

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3801712号

(P3801712)

(45) 発行日 平成18年7月26日(2006.7.26)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl.

F I

G03G 5/06 (2006.01)

G03G 5/06 380

G03G 5/14 (2006.01)

G03G 5/14 101D

G03G 5/05 (2006.01)

G03G 5/14 102Z

G03G 5/05 101

請求項の数 1 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平9-869

(22) 出願日 平成9年1月7日(1997.1.7)

(65) 公開番号 特開平9-197687

(43) 公開日 平成9年7月31日(1997.7.31)

審査請求日 平成16年1月7日(2004.1.7)

(31) 優先権主張番号 08/586470

(32) 優先日 平成8年1月11日(1996.1.11)

(33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 596170170

ゼロックス コーポレーション

XEROX CORPORATION

アメリカ合衆国 コネチカット州 スタン

フォード、ロング・リッジ・ロード 80

O

(74) 代理人 100059959

弁理士 中村 稔

(74) 代理人 100067013

弁理士 大塚 文昭

(74) 代理人 100065189

弁理士 穴戸 嘉一

(74) 代理人 100096194

弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電荷欠損スポットに耐性のフォトレセプター

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタンを含む層の上にジルコニウムを含む層を含む二層の導電性のアースされた平面層を有する支持体、正孔ブロッキング層、熱可塑性ポリウレタンフィルム形成樹脂を含む接着剤層、ポリカーボネートまたはポリビニルブチラルコポリマーフィルム形成バインダーに分散されたベンゾイミダゾールペリレン粒子を含む電荷発生層、及び正孔輸送層を含む電子写真画像形成部材であって、前記正孔輸送層は電荷発生層が光生成された正孔を発生し、放出するスペクトル領域で実質的に非吸収性であるが、前記電荷発生層からの光生成された正孔の放出を支持することができ、かつ前記正孔を前記電荷輸送層中に輸送することができる電子写真画像形成部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は一般に電子写真、更に詳しくは、熱可塑性ポリウレタン接着剤層を有する改良された電子写真画像形成部材及び画像形成部材の使用方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

電子写真画像形成部材は通常支持体、導電性層、任意の正孔ブロッキング層、接着剤層、電荷発生層、及び可撓性ベルト形態またはリジッドドラム形態の電荷輸送層を含む多層フォトレセプターである。多層フォトレセプターの一つの型は電気絶縁有機樹脂バインダー

中に分散された光導電性無機化合物の微細な粒子の層を含む。無機または有機の光導電性材料は連続の均一な光生成層として形成されてもよい。

更に進歩した、高速電子写真複写機、デュープリケータ及びプリンターが開発されるにつれて、画像品質の低下が延長されたサイクル中に見られた。更に、複雑な、高度に洗練された複写系及び印刷系は非常に高速で運転する可撓性フォトレセプターベルトを使用し、また同様にフォトレセプターに関して厳しい機械上の要件及び狭い運転限界を課していた。例えば、多くの最新の多層フォトレセプターベルトの層は高度に可撓性であり、互いに良く接着し、かつ狭い運転限界内で予測可能な電気特性を示して何千ものサイクルにわたって優れたトナー画像を与える必要がある。

【0003】

正孔ブロッキング層と隣接の光生成層の間に接着剤界面層を含んで接着性を改良し、または電気バリヤー層として作用する典型的な従来技術の多層可撓性フォトレセプター形態が開示されている。典型的な接着剤界面層はフィルム形成ポリマー、例えば、ポリエステル、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、これらの混合物等を含む。特定のポリエステル接着剤として、例えば、エチレングリコールと4つのランダムに配列されたジ酸の交互のモノマー単位からなる線状飽和コポリエステル並びにジ酸とジオールのコポリエステル（この場合、ジ酸はテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、及びこれらの混合物からなる群から選ばれ、またジオールはエチレングリコール、2,2-ジメチルプロパンジオール及びこれらの混合物からなる群から選ばれる）が挙げられる。

近年に現れた電子写真画像形成に見られる進歩は、優れた容量性帯電特性、格別の光感度、低電位暗減衰、及び長期電気サイクル安定性を示す可撓性画像形成部材の成功した加工である。ベルト形態で使用されるこの画像形成部材は通常支持体、導電性層、溶液被覆された正孔ブロッキング層、溶液被覆された接着剤層、昇華付着されたペリレンもしくはフタロシアニン有機色素または選択されたバインダー樹脂中のこれらの色素の一つの分散物を含む薄い電荷発生層、溶液被覆された電荷輸送層、溶液被覆されたカール防止層、及び任意のオーバーコーティング層を含む。

【0004】

真空昇華付着された純粋な有機色素または樹脂バインダー中のペリレンもしくはフタロシアニンの有機色素分散物を含む、電荷発生層を含む多層フォトレセプターは最後のハードコピープリント中に目視できる電荷欠損スポットを形成するような望ましくない特性を有することが頻繁に判明した。電荷発生層、特にベンゾイミダゾールペリレン分散電荷発生層中のペリレン色素を含むフォトレセプターは720 ナノメートルまでのスペクトル感度を有し、可視レーザーダイオードを使用する露出系と高度に適合性であり、低い暗減衰電気特性及び減少されたバックグラウンド/残留電圧を示す。これらの特性は電荷発生層中に三方晶系セレン分散物を含むフォトレセプター相対品よりも優れている。不運なことに、これらの多層ベンゾイミダゾールペリレンフォトレセプターはまた重大な電荷欠損スポット問題、特にビスフェノールZ型ポリカーボネートフィルム形成バインダーのマトリックス中のペリレン色素の分散を発生することがわかった。本明細書に使用される“電荷欠損スポット”という表現は帯電領域現象を使用する時にトナー欠損スポットとして現れる暗減衰の局在化領域、例えば、画像形成されたハードコピーの黒色トナーバックグラウンド上の約0.2 ~ 約0.3 ミリメートルの平均サイズを有する小さい白色のスポットの出現と定義される。放電領域現象系において、電荷欠損スポットは白色バックグラウンド上の小さい黒色トナースポットとしてアウトプットコピー中に現れる。更に、多層ベンゾイミダゾールペリレンフォトレセプターはまた電荷発生層と接着剤界面層の間の接触表面で低い接着結合強度を生じ、複写機、デュープリケータ及びプリンター中のフォトレセプター画像形成サイクル中に望ましくない早期のフォトレセプター層離層を生じることが観察された。顧客の使用環境中で、早期のフォトレセプター層離層は当業者による費用がかかり、かつ頻繁なフォトレセプターベルト交換を必要とする。

【0005】

典型的には、可撓性フォトレセプターベルトは、光活性被覆物の種々の層を長いウェブに付着し、その後これらをシートに切断することにより加工される。夫々のフォトレセプターシートの両端が重ねられ、一緒に超音波溶接されて画像形成ベルトを形成する。ウェブ被覆操作中の処理量を増大するために、被覆すべきウェブは最終ベルトの幅の2倍の幅を有する。被覆後に、ウェブが長さ方向にスリットされ、その後所定の長さに横に切断されて正確な寸法のフォトレセプターシートを形成し、最終的にこれらがベルトに溶接される。電荷発生層中にペリレン色素分散物を含む多層フォトレセプターがベルト加工プロセス中に長さ方向にスリットされる時、フォトレセプターの一部が離層し、使用不能になることがわかった。加工されたベルト形態において、動的疲労フォトレセプターベルト曲げ/機械ベルト支持ロール上の曲げ中に二倍の厚さの重なり領域における応力集中発生のために、溶接シームにおけるフォトレセプター層離層が、ベルトの実用的な適用価値を低下する。低い層接着結合強度により示される、上記の欠陥の全てが、端部離層を見ないで電荷発生層によるフォトレセプターウェブのスリッティングを妨害する。スリッティングはウェブをベルトに溶接するためのシートに横に切断し、また二倍の幅の被覆されたフォトレセプターウェブを多数の狭い電荷発生層に長さ方向にスライスするのに使用される。

【0006】

一般に、バインダー樹脂または混合樹脂バインダー中の80容量%の光導電性色素配合量が優れた光感度を与えるために光生成層中で高度に望ましい。しかしながら、これらの分散物は押出被覆条件に対し高度に不安定であり、ポリマーバインダーの有機溶液中の色素の分散液の押出被覆を使用する時にこすり落とされる必要がある多数の許容できない物質を生じる多数の被覆欠陥をもたらす。更に安定な分散物が色素配合量を30~40容量%に減少することにより得られるが、多くの場合、得られる“希釈された”光生成層は十分な光感度を与えることができなかった。また、最高の色素配合量の分散物は、ポリビニルブチラールバインダーが電荷発生層中に使用される時に、下層のアースされた平面もしくは接着剤層、または上にある輸送層に不十分に接着した発生層を一般に与えた。これらの有機分散物の多くは色素凝集に関して非常に不安定であり、分散物沈降及び被覆プロセス中の色素の暗い縞及びスポットの形成をもたらす。通常、最良の(最も安定な、それ故、最も製造し易い)分散物を生じるポリマーバインダーはゼログラフィー特性または機械的性質の欠陥に問題があり、一方、最も安定ではない分散物は最良の可能な機械的性質及びゼログラフィー特性を与えた。生産性とゼログラフィー/機械的性能の最良の折衷は、ビスフェノールZ型ポリカーボネートフィルム形成バインダー中に分散されたベンゾイミダゾールペリレン色素を含む光生成層の使用により得られる。しかしながら、ポリエステル接着剤層がビスフェノールA型またはビスフェノールZ型ポリカーボネートフィルム形成バインダー中に分散されたベンゾイミダゾールペリレン色素を含む光生成層と組み合わせてフォトレセプター中に使用される時、電荷発生層と接着剤層の間の不十分な接着が或るスリッティング操作中、加工中、または小さい直径の機械ベルト支持ロール上の徹底的なフォトレセプターベルトサイクル中に自然なフォトレセプター離層を生じ得る。

【0007】

加えて、電荷発生層中にビスフェノールZポリカーボネートフィルム形成バインダー中に分散されたベンゾイミダゾールペリレン色素を含む多層ベルト画像形成部材が画像形成シートの両端を一緒に超音波溶接することにより加工される場合、溶接スプラッシュ物質の一部を粉碎して除こうと試みる時に離層が見られる。溶接スプラッシュ物質の除去は特に重要である。何となれば、それは電子写真画像形成プロセス及びトナー粒子トラッピングの開始を生じるベルト機能の洗浄プロセス中にフラップを形成し、その後それらを画像形成ベルト表面上に望ましくない汚れとして放出してコピー黒色スポットプリント欠陥をもたらすシームの排除を可能にするからである。また、溶接シームを粉碎し、パフ磨きし、または研磨することができないことは、短縮された洗浄ブレード寿命を生じるだけでなく、トナー画像超音波転写補助サブシステムとのシーム干渉を生じる。

米国特許第5,322,755号明細書に、支持体、少なくとも2種のポリマーを含む樹脂バインダー混合物中に分散されたペリレン光導電性色素を含む光生成層、及び電荷輸送層を含む

10

20

30

40

50

層状光導電性画像形成部材が開示されている。樹脂バインダーは、例えば、ポリビニルカルバゾールとポリカーボネートホモポリマーの混合物もしくはポリビニルカルバゾール、ポリビニルブチラールとポリカーボネートホモポリマーの混合物またはポリビニルカルバゾールとポリビニルブチラールの混合物或いはポリビニルカルバゾールとポリエステルの混合物であってもよい。光感度及び接着性の改良が得られるが、電荷欠損スポットプリント欠陥が依然として問題であり得る。

こうして、電荷欠損スポットからの自由度を示し、かつスリッティング、粉碎、パフ磨き、研磨、及び動的ベルト画像形成サイクル中の層離層に一層耐性である改良されたフォトレセプターに対する絶え間ない要望がある。

それ故、本発明の目的は上記の欠点を解消する改良されたフォトレセプター部材を提供することである。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

以上の目的及びその他の目的は、本発明に従って、チタンを含む層の上にジルコニウムを含む層を含む二層の導電性のアースされた平面層を有する支持体、正孔ブロッキング層、熱可塑性ポリウレタンフィルム形成樹脂を含む接着剤層、ポリカーボネートフィルム形成バインダーに分散されたペリレンまたはフタロシアニン粒子を含む電荷発生層、及び正孔輸送層を含む電子写真画像形成部材であって、前記正孔輸送層は電荷発生層が光生成された正孔を発生し、放出するスペクトル領域で実質的に非吸収性であるが、前記電荷発生層からの光生成された正孔の放出を支持することができ、かつ前記正孔を前記電荷輸送層中に輸送することができる電子写真画像形成部材を提供することにより達成される。このフォトレセプターは電子写真画像形成方法に使用される。

20

【0009】

【発明の実施の形態】

支持体は不透明または実質的に透明であってもよく、かつ必要とされる機械的性質を有する多数の好適な材料を含んでいてもよい。それ故、この支持体は電氣的に非導電性または導電性の材料、例えば無機または有機の組成物の層を含んでいてもよい。電氣的に非導電性の材料として、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン等を含むこの目的に知られている種々の熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂、または金属、例えば、アルミニウム、ニッケル、鋼、ステンレス鋼、チタン、クロム、銅、黄銅、スズ等が使用し得る。支持体はあらゆる好適な形状、例えば、可撓性ウェブ、リジッドシリンダー、シート等を有していてもよい。支持体はエンドレス可撓性ベルトの形態であることが好ましい。

30

可撓性支持体の厚さは、経済的な考慮を含む多くの因子に依存し、こうして可撓性ベルトのためのこの層は、例えば、200 μm 以上のかかなりの厚さ、または50 μm 未満の最小厚さのものであってもよいが、但し、最終光導電性装置に悪影響がないことを条件とする。一つの可撓性ベルト実施態様において、この層の厚さは小さい直径のロール、例えば、12mmの直径のロールのまわりにサイクルされる時に最適の可撓性及び最小の伸びのために約65 μm ~ 約150 μm 、好ましくは約75 μm ~ 約125 μm の範囲である。

【0010】

40

ジルコニウム及び/またはチタン層は真空蒸着の如きあらゆる好適な被覆技術により形成されてもよい。典型的な真空蒸着技術として、スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、RFスパッタリング、等が挙げられる。金属化支持体へのジルコニウムまたはチタンのマグネトロンスパッタリングは、高純度のジルコニウムまたはチタンターゲットを使用してアルゴン、ネオン、または窒素の如き不活性雰囲気下で真空条件で通常の型のスパッタリングモジュールにより行い得る。真空条件は特に重要ではない。一般に、連続のジルコニウムまたはチタンフィルムがマグネトロンスパッタリングにより好適な支持体、例えば、デュボン社から入手し得るマイラーの如きポリエステルウェブ支持体上で得られる。真空蒸着条件は所望のジルコニウムまたはチタンの厚さを得るために全て変化されてもよいことが理解されるべきである。ジルコニウム層及びチタン層を形成するのに典型的な技

50

術が米国特許第4,780,385号及び同第4,588,667号明細書に記載されており、これらの全開示がそのまま本明細書に含まれる。

導電性層は少なくとも50重量%のジルコニウムを含む最も外側の金属層（即ち、電荷ブロッキング層に最も近い層）を有する複数の金属層を含む。少なくとも70重量%のジルコニウムが更に良好な結果のために最も外側の金属層中にあることが好ましい。多数の層は、例えば、全て真空蒸着されてもよく、または薄層がキャストリングによるような異なる技術により調製された厚い層の上に真空蒸着し得る。こうして、例示として、ジルコニウム金属層はチタン金属層を先に蒸着するのに使用された装置とは別の装置中で形成されてもよく、または多数の層がチタン層を蒸着するのに使用されるチャンバとジルコニウムを蒸着するのに使用されるチャンバの間の好適な仕切りにより同じ装置中で蒸着し得る。チタン層はジルコニウム金属層の蒸着の直前に蒸着されてもよい。一般に、後消去露出のために、少なくとも約15%の導電性層光透明度が望ましい。二層の導電性層の合計の厚さは約120 ~ 約300 であるべきである。典型的なジルコニウム/チタン二重導電性層は約200 の合計の厚さを有する。厚い層が使用されてもよいが、経済性及び透明度の考慮が選択される厚さに影響し得る。

10

【0011】

ジルコニウム及び/またはチタン層を形成するのに使用される技術にかかわらず、ジルコニウムまたはチタンの酸化物の薄層が空気への暴露後に金属の外表面に形成する。こうして、ジルコニウム層の上にあるその他の層が“隣接した”層として特徴づけられる時、これらの上にある隣接した層は、実際に、金属層の外表面に形成した薄いジルコニウムまたはチタンの酸化物の層と接触してもよいことが意図される。ジルコニウム及び/またはチタン層が十分に厚くて自立性である場合、付加的な下にある部材は必要とされず、ジルコニウム及び/またはチタン層は支持体及び導電性のアースされた平面層の両方として機能し得る。ジルコニウムを含むアースされた平面は電流の通過により生じた陽極酸化のためにゼログラフィーサイクル中に連続的に酸化する傾向があり、この酸化物層の存在はゼログラフィーサイクルによる電荷欠損スポットのレベルを減少する傾向がある。一般に、少なくとも約100 のジルコニウム層の厚さがゼログラフィーサイクル中に電荷欠損スポットに対する最適の耐性を維持するのに望ましい。低速複写機における電子写真画像形成部材の導電性層に典型的な導電率は約 $10^2 \sim 10^3$ / である。

20

【0012】

ジルコニウム及び/またはチタン金属層の蒸着後に、正孔ブロッキング層がそれに適用される。一般に、正に帯電されたフォトレセプターのための電子ブロッキング層はフォトレセプターの上部にある電荷発生層中の光生成された正孔を下にある電荷（正孔）輸送層に向かって移動させ、電子写真画像形成プロセス中に下部の導電性層に到達させる。こうして、電子ブロッキング層は正に帯電されたフォトレセプター、例えば、電荷（正孔）輸送層の上の電荷発生層で覆われたフォトレセプター中で正孔をブロックしないと通常予想される。負に帯電されたフォトレセプターについて、隣接光導電性層と下にあるジルコニウム及び/またはチタン層の間で正孔に対する電気バリアーを形成することができるあらゆる好適な正孔ブロッキング層が使用し得る。正孔ブロッキング層はあらゆる好適な材料を含んでもよい。負に帯電されたフォトレセプターに使用される典型的な正孔ブロッキング層は、例えば、ラックアミド(Luckamide)、ヒドロキシアルキルメタクリレート、ナイロン、ゼラチン、ヒドロキシアルキルセルロース、オルガノポリホスファジン、オルガノシラン、オルガノチタネート、オルガノジルコネート、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム等を含んでもよい。正孔ブロッキング層は窒素含有シロキサンを含むことが好ましい。典型的な窒素含有シロキサンは加水分解されたシランを含む被覆溶液から調製される。典型的な加水分解性シランとして、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(N,N'-ジメチル3-アミノ)プロピルトリエトキシシラン、N,N'-ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン及びこれらの混合物が挙げられる。

30

40

【0013】

50

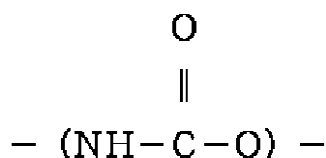
上記アミノシランの加水分解中に、アルコキシ基がヒドロキシル基で置換される。特に好ましいブロッキング層は加水分解されたシランとジルコニウム及び／またはチタン酸化物層（これは蒸着後に空気に暴露された時に金属層の表面に固有に形成する）の反応生成物を含む。この組み合わせは0時にスポットを減少し、かつ低RHで電気安定性を与える。画像形成部材は、約4～約10のpHの加水分解されたシランの水溶液の被覆物をジルコニウム及び／またはチタン酸化物層の上に付着し、その反応生成物を乾燥させてシロキサンフィルムを形成し、電気作用層、例えば、光生成層及び正孔輸送層をシロキサンフィルムに適用することにより調製される。

ブロッキング層はあらゆる好適な通常の技術、例えば、噴霧、浸漬被覆、ドローバーコーティング、グラビアコーティング、シルクスクリーニング、エアーナイフコーティング、反転ロールコーティング、真空蒸着、化学処理等により適用し得る。薄層を得る際の便宜上、ブロッキング層は希薄な溶液の形態で適用されることが好ましく、溶剤が通常の技術、例えば、真空、加熱等により被覆物の付着後に除去される。乾燥後、加水分解されたシランから形成されたシロキサン反応生成物フィルムは大きな分子を含む。加水分解されたシランの反応生成物は線状であってもよく、部分架橋されていてもよく、二量体、三量体等であってもよい。

シロキサンプロッキング層は連続であり、かつ約0.5 μm未満の厚さを有するべきである。何となれば、それより大きい厚さは望ましくない程高い残留電圧をもたらし得るからである。

【0014】

中間接着剤層は接着結合を与えるために下の正孔ブロッキング層と上の電荷発生層の間に置かれてもよい。あらゆる好適な線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂が本発明の接着剤層として使用し得る。典型的なフィルム形成熱可塑性ポリウレタンはポリマー鎖中の反復単位の間主としてウレタン構造の結合を含む。ウレタン構造の結合は下記の式：



により表し得る。ウレタン結合は有機イソシアネート基と有機ヒドロキシル基の付加反応により形成される。ポリマーを形成するために、有機イソシアネート及びヒドロキシル基含有化合物は二官能である必要がある。

一般に、ポリウレタンは熱硬化性型及び熱可塑性型に分けられる。熱硬化性ポリウレタンは、全てのポリマー分子がアロファネートにより互いに内部連結されて単一巨大分子の三次元網状構造を形成する架橋材料である。熱硬化性ポリウレタンを特徴づける典型的な性質は熱力学的に良好な溶剤中のその不溶性であり、一旦硬化されると、熱硬化性ポリウレタンは異なる形状または形態に成形し得ない。一方、熱可塑性ポリウレタンは通常直鎖分子であり、種々の熱力学的に良好な溶剤に易可溶性である。

【0015】

本発明の接着剤層適用に好ましい熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂は被覆溶液を生成するために選択された有機溶剤または溶剤混合物に易可溶性である必要があり、また支持体表面に一旦適用されると、被覆溶液は平滑な均一な一様な層を形成すべきである。更に、接着剤界面層適用に選択された熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂はその後適用される電荷輸送層被覆溶液に使用される溶剤に完全に不溶性であることが必要とされる。その後適用される電荷輸送層被覆物中に使用される溶剤への暴露後の乾燥された接着剤層中の選択された熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂の不溶性は、従来技術の電荷発生層のマッドクラッキング問題を解決する重要な性質である。本発明の接着剤層のための熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂は、鎖延長剤として利用できる低分子量ジオール、芳香族ジフェニルメタンジイソシアネートまたは脂肪族ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、及び線状二官能性ポリエーテルまたはポリエステルポリオールの反応生成物を

10

20

30

40

50

含む直鎖線状ポリマーである。

低分子量鎖延長剤は一般にジフェニルメタンジイソシアネートのイソシアネート基と反応性であるグリコールの二官能性脂肪族オリゴマーである。グリコールの典型的な二官能性脂肪族オリゴマーとして、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。低分子量二官能性アミンがグリコール鎖延長剤に代えて使用される場合、その二官能性アミンとして、例えば、エチレンジアミン、トルエンジアミン、アルキル置換（ヒンダード）トルエンジアミン等が挙げられる。

【0016】

熱可塑性ポリウレタンの合成に有益な典型的なジイソシアネートとして、ジフェニルメタンジイソシアネート、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。また、熱可塑性ポリウレタンの合成に適している脂肪族ジイソシアネートとして、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

好適な二官能性ポリエーテルポリオールは典型的にはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等による2価アルコール、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノール、アニリン及びその他の芳香族モノアミン、脂肪族モノアミン並びにグリセリンのモノエステルのオキシアルキル化により調製される。本明細書に使用される“二官能性”という表現は、熱可塑性ポリウレタン合成プロセス中にジイソシアネートと易反応性である二つの末端官能基を有する線状分子と定義される。

ポリウレタン合成のための二官能性ポリエステルポリオールは、ポリカルボキシルジ酸またはその誘導体（例えば、酸塩化物または酸無水物）をポリオールと単に重合することにより得られる。この目的に適した典型的なポリカルボン酸として、マロン酸、クエン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、テレフタル酸、フタル酸等が挙げられる。ポリエステルポリオールの調製に適した典型的なポリオールとして、例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、2-メチルグルコシド、ソルビトール、低分子量ポリオール、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール及びブロックヘテロポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール等が挙げられる。

ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリエステルは一般に低分子量ジオールで終端される。

【0017】

ポリウレタン合成反応において、イソシアネート基対鎖延長剤ジオール及びポリオール（ポリエーテルまたはポリエステル）の両方中の合計-OH官能基の比は1に等しい。

本発明の接着剤層中に使用される熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂は二つの基本的カテゴリー、即ち、ポリエーテルをベースとするポリウレタン及びポリエステルをベースとするポリウレタンに分類し得る。両方の熱可塑性ポリウレタンが分子骨格の構造中に硬質セグメント成分及び軟質セグメント成分を含む。硬質セグメントは典型的には、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと1,4-ブタンジオールの反応により生成され、一方、軟質セグメントは線状ポリエーテルグリコール、例えば、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートと反応させる結果物である。これらの硬質セグメント及び軟質セグメントが直鎖ポリエーテル熱可塑性ポリウレタンを形成し得る。ポリエステル熱可塑性ポリウレタンはポリエーテル熱可塑性ポリウレタンの骨格中のものと同じ硬質セグメント成分を含んでもよいが、それにもかかわらず、ポリエステル熱可塑性ポリウレタンの軟質セグメントは、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとポリエステルグリコール、例えば、ポリアジペートテトラメチレングリコールの反応から生成されるであろう。最良の結果のために、本発明の接着剤層に典型的な熱可塑性ポリウレタンのポリマー鎖中の硬質セグメントと軟質セグメ

10

20

30

40

50

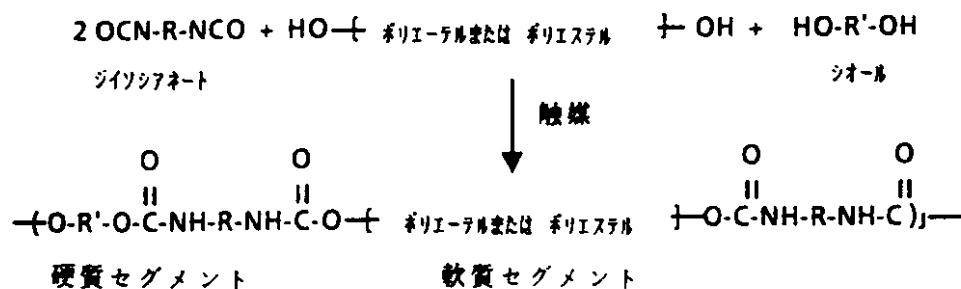
ントの重量比は約75/25 ~ 約15/85 である。75/25 を越える重量比は熱可塑性ポリウレタン中に過度の材料結晶性を生じ、それを被覆溶液調製に通常選択される溶剤または溶剤混合物に不溶性にするであろう。約15/85 より低い重量比は粘着性ポリウレタン接着剤界面層を生じ、これが適用された被覆層を被覆 / 乾燥後に支持体ウェブの裏面に粘着させ、電子写真画像形成部材の製造に使用される工程を終わりにするであろう。最適の結果が約60 / 40 ~ 約25/75 の硬質セグメントと軟質セグメントの重量比で得られる。

【0018】

硬質セグメントの形成、熱機械的安定性を与える結晶性ドメイン、及び低温挙動の原因である軟質セグメント、並びに線状熱可塑性ポリウレタン骨格中の化学的性質をもたらす特徴的な反応が、以下に示される。

【0019】

【化2】



【0020】

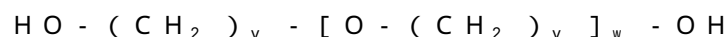
(式中、

Rはジフェニル置換メチレン基またはジシクロヘキシル置換メチレン基であり、

R'は2～6個の炭素原子を含む直鎖アルキル炭化水素であり、かつ

Jは90～500の重合度である)

好ましい低分子量ジオール鎖延長剤は下記の分子式により表し得る。



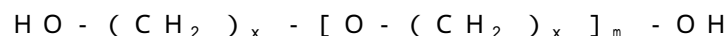
(式中、

vは1～6の数であり、かつ

wは1～4の数である)

本発明の接着剤界面層に使用するのに好ましいジイソシアネート熱可塑性ポリウレタン樹脂は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートまたは4,4'-ジシクロヘキシルジイソシアネートである。

二官能性ポリエーテルポリオールは下記の構造式により表される。



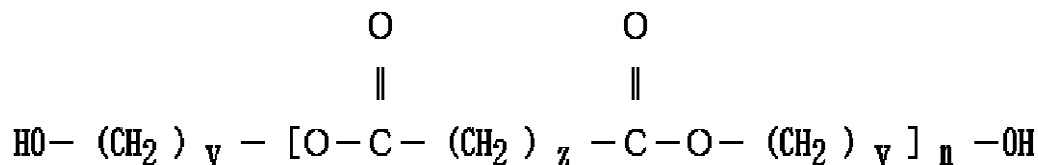
(式中、

xは2～10の数であり、かつ

wは10～20の数である)

【0021】

二官能性ポリエステルポリオールの一実施態様は下記の式により表される。



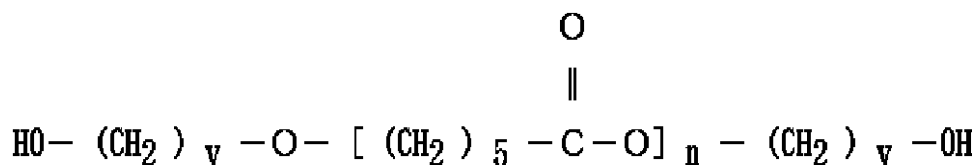
(式中、

yは2～10の数であり、

zは4～10の数であり、かつ

nは15～30の数である)

二官能性ポリエステルポリオール別の実施態様はポリエステル鎖の両端にジオール末端を有するポリカプロラクトンポリエステルである。このポリカプロラクトンポリエステルの分子構造は下記の式により表される。



(式中、

y は 2 ~ 10 の数であり、かつ

n は 15 ~ 30 の数である)

また、熱可塑性ポリウレタンフィルム形成樹脂はジイソシアネート、二官能性ジアミン、及びポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールからなる群から選ばれた線状二官能性ポリオールの反応から生成し得る。

【0022】

架橋を実質的に含まず、かつ本発明の電子写真画像形成部材の接着剤層に適した典型的な市販の線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂として、例えば、エラトラン(商標)(BASFコーポレーションから入手し得る)、テキシン及びデスモパン(商標)(バイエル・コーポレーションから入手し得る)、ペレタン(商標)及びイソプラスト(商標)(ダウ・ケミカル社から入手し得る)、並びにエスタン(商標)(BFグッドリッチ・スペシャルティ・ケミカルズから入手し得る)が挙げられる。これらの熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂は、単独またはブレンド中で、本発明の接着剤界面層に使用し得る。線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂は満足な結果のために約70,000~約170,000の重量平均分子量を有することが好ましい。重量平均分子量が約70,000未満である場合、被覆された接着剤界面層は、ウェブが巻き取られる時に支持体の裏面に粘着しすぎる傾向がある。約170,000を越える重量平均分子量では、ポリウレタンは被覆溶液の調製に通常選択される有機溶剤または溶剤混合物に不溶性である傾向がある。本発明の接着剤層中に使用される線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂は、付着の前後に種々の選択された溶剤に可溶性である。あらゆる好適な溶剤がポリウレタン接着剤層被覆溶液の調製に使用し得る。線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂の被覆溶液の調製に典型的な溶剤として、例えば、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、酢酸エチル、ピリジン、m-クレゾール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノン等及びこれらの混合物が挙げられる。本発明の線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂で生成された被覆溶液は架橋性ポリウレタン樹脂を含まない。何となれば、溶剤に不溶性である架橋性ポリウレタン樹脂は得られる界面層中でゲル粒子を形成し、それにより望ましくない表面不規則性及び突起を生じるからである。

【0023】

選択された線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂は、真空昇華蒸着された電荷発生層で既に見られたマッドクラッキング問題の発生を防止するために、電荷輸送層被覆溶液を適用するのに使用された溶剤に完全に不溶性であるべきである。線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂が不溶性であるが、電荷輸送層適用に使用される典型的なポリマーが可溶性である典型的な溶剤として、例えば、塩化メチレン、トルエン、ベンゼン、キシレン、プロパン、ヘキサン、シクロヘキサン、デカリン、エーテル、クロロエタン、塩化エチレン、ペルクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、四塩化炭素等及びこれらの混合物が挙げられる。本明細書に使用される“不溶性”という表現は、熱可塑性ポリウレタン樹脂が過剰の溶剤と接触して置かれる時にポリマー及び溶剤の混合のための自由エネルギーの低下が分子内及び分子間の相互作用から生じる二次結合力を解消するのに不十分であり、それにより溶剤へのポリマー溶解が起こらない熱力学的状態と定義される。本発明の適用に選択される線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂は実質的に架橋を含まない。何となれば、鎖間化学結合、例えば、アロファ

10

20

30

40

50

ネット結合がポリウレタン合成の時点、被覆溶液調製中、被覆物の適用中、被覆物の乾燥中、または電子写真画像形成部材のその他の層の加工中に形成されないからである。

驚くことに、線状熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂を含む本発明の接着剤層は、ベンゾイミダゾールペリレンの薄い均一な蒸着されたフィルムから実質的になる薄い真空昇華蒸着された電荷発生層と組み合わせて使用される時に著しく優れた電気特性及び接着性を与える。また、その他の普通の型の接着剤樹脂、例えば、モートン・ケミカルズから入手し得るポリエステル樹脂49000 が接着剤層中に使用される時に見られるマッドクラッキングの不在が予想されない。ベンゾイミダゾールペリレンの薄い均一な真空昇華蒸着されたフィルムと4900ポリエステル樹脂接着剤層の間の接着結合はまたマッドクラッキングの程度により変化し、しかも広範囲のマッドクラッキングが起こる時にのみ良好な結合強度が得られることが観察された。

10

【0024】

本発明の接着剤層中に使用される熱可塑性フィルム形成ポリウレタン樹脂はまた正孔をブロックできるので、その層は、好ましい実施態様において、電子写真画像形成部材に普通使用される別の異なる接着剤層及び正孔ブロッキング層の置換として使用し得るとともに、優れた光電結果を依然として与えることができる。これはコポリエステル接着剤界面層とシロキサン正孔ブロッキング層の典型的な組み合わせの如き二つの別個の層に対する必要性をなくす。これはまた二つの別の被覆工程のうちの一つを省く。

あらゆる好適かつ通常の技術が熱可塑性ポリウレタン樹脂を選択された溶剤または溶剤混合物と混合して接着剤界面層被覆溶液を生成し、その後その溶液を被覆物として適用するのに使用し得る。典型的な適用技術として、例えば、噴霧、浸漬被覆、ロールコーティング、ワイヤ巻付けロッドコーティング等が挙げられる。付着された被覆物の乾燥はあらゆる好適な通常の技術、例えば、オープン乾燥、赤外線乾燥、空気乾燥等により行い得る。一般に、乾燥後の熱可塑性ポリウレタン接着剤界面層の厚さは約 $0.01\mu\text{m}$ ~ 約 $2\mu\text{m}$ であるが、この範囲外の厚さがまた使用し得る。約 $0.03\mu\text{m}$ ~ 約 $1\mu\text{m}$ の乾燥厚さが好ましく、最適の結果が約 $0.05\mu\text{m}$ ~ 約 $0.5\mu\text{m}$ の厚さで得られる。

20

【0025】

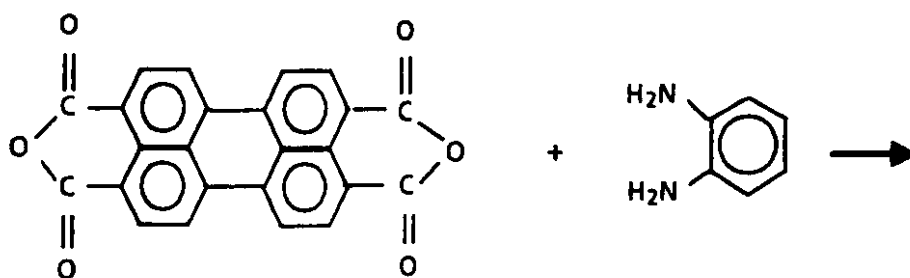
本発明のフォトレセプターの電荷発生層は、フィルム形成樹脂バインダー中に分散された色素を含む溶液被覆層として適用されたペリレンまたはフタロシアニン色素を含む。ペリレン電荷発生層を使用するフォトレセプターについて、ペリレン色素はビス(ベンゾイミダゾール)とも称されるベンゾイミダゾールペリレンであることが好ましい。この色素はシス形態及びトランス形態で存在する。シス形態はまたビス-ベンゾイミダゾール(2, 1-a-1', 1'-b)アントラ(2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f')ジイソキノリン-6, 11-ジオンと称される。トランス形態はまたビスベンゾイミダゾール(2, 1-a-1', 1'-b)アントラ(2, 1, 9-def: 6, 5, 10-d'e'f')ジイソキノリン-10, 21-ジオンと称される。この色素は下記の式に示されるようにペリレン3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸ジ無水物を1, 2-フェニレンと反応させることにより調製し得る。

30

【0026】

【化3】

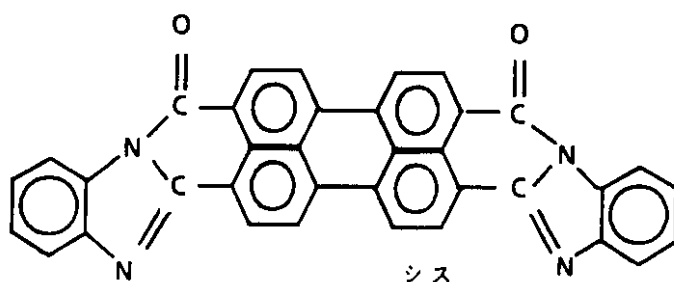
40



ペリレン 3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸
ジ無水物

1, 2-フェニレン

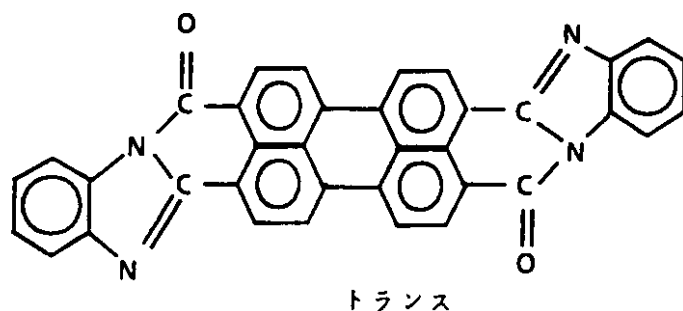
10



20

ビスベンゾイミダゾール (2, 1-a-1', 1'-b) アントラ (2, 1,
9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f') ジイソキノリン-6, 11-ジオン

+



30

ビスベンゾイミダゾール (2, 1-a-1', 1'-b) アントラ (2, 1,
9-d e f : 6, 5, 10-d' e' f') ジイソキノリン-10, 21-ジオン

【0027】

ベンゾイミダゾールペリレンは約 1 μm 未満の平均粒径を有する微粒子に粉碎され、ポリ (4, 4'-ジフェニル-1, 1'-シクロヘキサンカーボネート) の好ましいポリカーボネートフィルム形成樹脂バインダー中に分散される。最適の結果が約 0.2 μm ~ 約 0.3 μm の色素粒径で得られる。

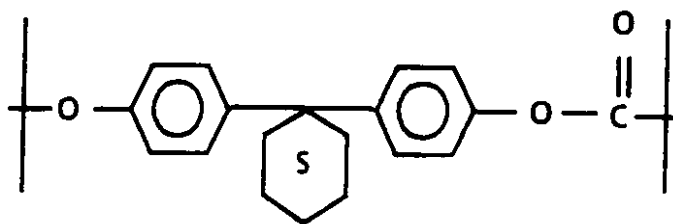
40

種々の型の樹脂バインダー中に分散されたベンゾイミダゾールペリレンを含む電荷発生層で調製されたフォトレセプター実施態様はかなり良好な結果を生じるが、そのフォトレセプターの電気寿命は特にポリ (4, 4'-ジフェニル-1, 1'-シクロヘキサンカーボネート) 中に分散されたベンゾイミダゾールペリレンの使用により著しく改良されることがわかる。ポリ (4, 4'-ジフェニル-1, 1'-シクロヘキサンカーボネート) は下記の式により表される反復単位を有する。

【0028】

50

【化 4】



【0029】

(式中の“S”は飽和を表す)

電荷発生層のためのフィルム形成ポリカーボネートバインダーは約20,000～約80,000の分子量を有することが好ましい。乾燥された電荷発生層が乾燥された電荷発生層の合計体積を基準としてポリ(4,4'-ジフェニル-1,1'-シクロヘキサンカーボネート)中に分散された約20容量%～約90容量%のベンゾイミダゾールペリレンを含む時に、満足な結果が得られる。ペリレン色素は約30容量%～約80容量%の量で存在することが好ましい。最適の結果が約35容量%～約45容量%の量で得られる。電荷発生バインダーとしてのポリ(4,4'-ジフェニル-1,1'-シクロヘキサンカーボネート)の使用が好ましい。何となれば、それは光感度の極度の損失を生じないでペリレン色素配合量の減少を可能にするからである。

あらゆる好適な有機溶剤がポリカーボネートバインダーを溶解するのに使用し得る。典型的な溶剤として、テトラヒドロフラン、トルエン、塩化メチレン等が挙げられる。テトラヒドロフランが好ましい。何となれば、それはゼログラフィーに認められる悪影響を与えず、しかも典型的なスロットコーティングプロセス中に発生層の十分な乾燥を可能にするのに最適の沸点を有するからである。電荷発生層のための被覆分散液は、例えば、アトリッター、ボールミル、ダイノミル、ペイントシェーカー、ホモジナイザー、微流動化装置等を使用するあらゆる好適な技術により生成し得る。

【0030】

あらゆる好適な被覆技術が被覆物を適用するのに使用し得る。典型的な被覆技術として、スロットコーティング、グラビアコーティング、ロールコーティング、噴霧被覆、スプリング巻付けバーコーティング、浸漬被覆、ドローバーコーティング、反転ロールコーティング等が挙げられる。

あらゆる好適な乾燥技術が付着された被覆物を固化し、乾燥させるのに使用し得る。典型的な乾燥技術として、オープン乾燥、強制空気乾燥、赤外線乾燥等が挙げられる。

満足な結果が約0.3 μm～約3 μmの乾燥電荷発生層の厚さで得られる。光生成層の厚さはバインダー含量に関係する。これらの範囲外の厚さは、本発明の目的が達成されることを条件にして選択し得る。典型的な電荷発生層の厚さは約1.7～約2.1の光学濃度を有する。

あらゆる好適な電荷輸送層が使用し得る。活性な電荷輸送層は電荷発生層からの光生成された正孔及び電子の放出を支持することができ、かつ表面電荷を選択的に放電するために有機層中のこれらの正孔または電子の輸送を可能にすることができる非ポリマー物質のあらゆる好適な透明な有機ポリマーを含んでいてもよい。本発明において発生層と協力する電荷輸送層は、輸送層に置かれた静電荷が照明の不在下で導電されない程度に絶縁体である材料である。こうして、活性な電荷輸送層は発生層からの光生成された正孔の放出を支持する実質的に非光導電性材料である。

【0031】

本発明の多層フォトコンダクター中の二つの電気作用層の一つに使用される特に好ましい輸送層は、約25重量%～約75重量%の少なくとも一種の電荷輸送芳香族アミン化合物と、約75重量%～約25重量%のポリマーフィルム形成樹脂(その中に芳香族アミンが可溶性で

10

20

30

40

50

ある)を含む。乾燥された電荷輸送層の合計重量を基準として約40重量%～約50重量%の小分子の電荷輸送分子を含む乾燥された電荷輸送層が好ましい。

電荷輸送層形成混合物は芳香族アミン化合物を含むことが好ましい。典型的な芳香族アミン化合物として、トリフェニルアミン、ビストリアリールアミン及びポリトリアリールアミン、ビスアリールアミンエーテル、ビスアルキルアリールアミン等が挙げられる。

電荷発生層の光生成された正孔の放出を支持することができ、かつ正孔を電荷輸送層中に輸送することができる電荷輸送層のための電荷輸送芳香族アミンの例として、例えば、不活性樹脂バインダー中に分散されたトリフェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミン-2-メチルフェニル)フェニルメタン、4',4''-ビス(ジエチルアミノ)-2',2''-ジメチルトリフェニルメタン、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(そのアルキルは、例えば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル等である)、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(クロロフェニル)-[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'-ジアミン等が挙げられる。

10

【0032】

塩化メチレンまたはその他の好適な溶剤に可溶性のあらゆる好適な不活性樹脂バインダーが本発明の方法に使用し得る。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、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、ポリアリーレート、ポリアクリレート、ポリエーテル、ポリスルホン等が挙げられる。分子量は約20,000から約1,500,000まで変化し得る。

20

好ましい電氣的に不活性な樹脂材料は、約20,000～約120,000、更に好ましくは約50,000～約100,000の分子量を有するポリカーボネート樹脂である。電氣的に不活性な樹脂材料として最も好ましい材料は、ゼネラル・エレクトリック社からレキサン145として入手し得る約35,000～約40,000の分子量を有するポリ(4,4'-ジプロピリデン-ジフェニレンカーボネート)、ゼネラル・エレクトリック社からレキサン141として入手し得る約40,000～約45,000の分子量を有するポリ(4,4'-イソプロピリデン-ジフェニレンカーボネート)、ファルベンファブリケン・バイエルA.G.からマクロロンとして入手し得る約50,000～約100,000の分子量を有するポリカーボネート樹脂及びモベイ・ケミカル社からマーロンとして入手し得る約20,000～約50,000の分子量を有するポリカーボネート樹脂である。

30

【0033】

あらゆる好適かつ通常の技術が電荷輸送層被覆混合物を混合し、その後それを電荷発生層に適用するのに使用し得る。典型的な適用技術として、噴霧、浸漬被覆、ロールコーティング、ワイヤ巻付けロッドコーティング等が挙げられる。付着された被覆物の乾燥はあらゆる好適な通常の技術、例えば、オープン乾燥、赤外線乾燥、空気乾燥等により行い得る。一般に、輸送層の厚さは約5 μm～約100 μmであるが、この範囲外の厚さがまた使用し得る。

電荷輸送層はポリカーボネート中に溶解または分子的に分散されたアリールアミン小分子を含むことが好ましい。

40

例えば、フィルム形成バインダー中に配置された導電性粒子を含む通常の粉碎ストリップの如きその他の層が、ジルコニウム及び/またはチタン層、ブロッキング層、接着剤層または電荷発生層と接触してフォトレセプターの一端に適用されてもよい。

必要により、オーバーコート層がまた耐磨耗性を改良するのに使用されてもよい。或る場合には、平坦さ及び/または耐磨耗性を与えるために、裏被覆物がフォトレセプターの反対側に適用されてもよい。これらのオーバーコート層及び裏被覆層は電気絶縁性またはわずかに半導電性である有機ポリマーまたは無機ポリマーを含んでいてもよい。

【0034】

例1(比較例)

3ミルの厚さを有するチタン及びジルコニウム被覆ポリエステル(ICI アメリカズ社から

50

入手し得るメリネックス) 支持体のウェブを用意し、3 - アミノ - プロピルトリエトキシシラン50g、酢酸15g、200 ブルーフ変性アルコール684.8g及びヘプタン200gを含む溶液をグラビアアプリアケーターでそれに適用することにより、光導電性画像形成部材を調製した。次いでこの層をコーターの強制空気乾燥機中で135 で約5分間乾燥させた。得られるブロッキング層は500 の乾燥厚さを有していた。

次いでテトラヒドロフラン/シクロヘキサノンの70:30の容積比の混合物中の溶液の合計重量を基準として3.5重量%のコポリエステル接着剤(デュボン社から既に入手し得る、モートン・ケミカル社から入手し得る、49,000)の溶液を含む湿潤被覆物を、グラビアアプリアケーターを使用してブロッキング層に適用することにより、接着剤界面層を調製した。次いで接着剤界面層をコーターの強制空気乾燥機中で135 で約5分間乾燥させた。得られる接着剤界面層は620 の乾燥厚さを有していた。

10

【0035】

次いで9インチ×12インチのサンプルをウェブから切断し、その後接着剤界面層を、40容量%のベンゾイミダゾールペリレン及び60容量%のポリ(4,4'-ジフェニル-1,1'-シクロヘキサノカーボネート)を含む光生成層(CGL)で被覆した。三菱ガス化学から入手し得るポリ(4,4'-ジフェニル-1,1'-シクロヘキサノカーボネート)PCZ-200 0.3g及びテトラヒドロフラン48mlを4オンスの褐色びんに導入することにより、この光生成層を調製した。この溶液に、ベンゾイミダゾールペリレン1.6g及び1/8インチの直径のステンレス鋼ショット300gを添加した。次いでこの混合物を96時間にわたってボールミルに入れた。得られる分散物10gを、ポリ(4,4'-ジフェニル-1,1'-シクロヘキサノカーボネート)PCZ-200 0.547g及びテトラヒドロフラン6.14gを含む溶液に添加した。その後、得られるスラリーを1/2ミルのギャップのバードアプリアケーターで接着剤界面に適用して、0.5ミルの湿潤厚さを有する層を形成した。その層を強制空気オープン中で135 で5分間乾燥させて約1.2 µmの厚さを有する乾燥厚さの光生成層を形成した。

20

【0036】

この光生成層を電荷輸送層でオーバーコートした。褐色ガラスびんに1:1の重量比の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'-ジアミン及びマクロロン5705(ファルベンファブリケン・バイエルA.G.から市販されている約50,000~100,000の分子量を有するポリカーボネート樹脂)の正孔輸送分子を導入することにより、電荷輸送層を調製した。得られる混合物を塩化メチレンに溶解して15重量%の固形分を含む溶液を生成した。3ミルのギャップのバードアプリアケーターを使用して、この溶液を光生成層に適用して、乾燥後に24ミクロンの厚さを有する被覆物を形成した。この被覆プロセス中に、湿度は15%以下であった。上記の層の全てを含むフォトレセプター装置を強制空気オープン中で135 で5分間アニールし、その後周囲室温に冷却した。

30

電荷輸送層被覆物の適用後に、画像形成部材は上方に自然にカールした。カール防止層が画像形成部材に所望の平坦さを付与するのに必要とされた。ガラスびん中でポリカーボネート(バイエルAGから入手し得るマクロロン5705)8.82g及びコポリエステル接着促進剤(グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社から入手し得るバイテルPE-100)0.09gを塩化メチレン90.07gに溶解することにより、カール防止被覆溶液を調製した。次いでガラスピンをしっかりと覆い、ポリカーボネート及びコポリエステルの完全溶解が得られるまで約24時間にわたってロールミルに入れた。こうして得られたカール防止被覆溶液を、3ミルのギャップのバードアプリアケーターを使用して手動被覆により支持体の裏面(画像形成層の反対側)に適用した。被覆された湿潤フィルムを空気循環オープン中で135 で約5分間乾燥させて、乾燥した14 µmの厚さのカール防止層を得、かつ所望の画像形成部材の平坦さを得た。得られた光導電性画像形成部材を使用して対照として利用した。

40

【0037】

例2

コポリエステル4900接着剤界面層を熱可塑性ポリエーテルポリウレタン(BASFコーポレー

50

ションから入手し得るエラストラン1174A)で置換した以外は、比較例1に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。容積で70テトラヒドロフラン/30シクロヘキサノン溶剤混合物に溶解したエラストラン1174Aの1重量%溶液を使用して、この新しい接着剤界面層の被覆物をシランブロッキング層の上に1/2ギャップのボードアプリーケーターで適用した。次いで適用された湿潤被覆物を強制空気オープン中で135℃で5分間乾燥させて厚さ0.1 μmの乾燥した接着剤界面層を得た。

例3

別の熱可塑性ポリエーテルポリウレタン(BASFコーポレーションから入手し得るエラストラン1180A)を接着剤界面層適用に選択した以外は、例2に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。新しい接着剤界面層は約0.1 μmの乾燥厚さを有していた。

10

例4

別の熱可塑性ポリエーテルポリウレタン(BASFコーポレーションから入手し得るエラストラン1185A)を接着剤界面層適用に選択した以外は、例2に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。新しい接着剤界面層は約0.1 μmの乾燥厚さを有していた。

例5

熱可塑性ポリエステルポリウレタン(BASFコーポレーションから入手し得るエラストランC80A)を接着剤界面層適用に選択した以外は、例2に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。新しい接着剤界面層は約0.1 μmの乾燥厚さを有していた。

20

【0038】

例6

別の熱可塑性ポリエステルポリウレタン(BASFコーポレーションから入手し得るエラストランC98A)を接着剤界面層適用に選択した以外は、例2に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。新しい接着剤界面層は約0.1 μmの乾燥厚さを有していた。

例7(比較例)

使用した電荷発生層が60容量%のベンゾイミダゾールペリレン及び40容量%のポリビニルブチラルコポリマー(モンサント・ケミカル社から入手し得るB-79)を含む再配合された電荷発生層であった以外は、光導電性画像形成部材を比較例1に記載されたようにして調製した。ポリビニルブチラルコポリマー0.45g及びテトラヒドロフラン溶剤50mlを4オンスの褐色びんに導入することによりこの電荷発生層を調製した。この溶液に、ベンゾイミダゾールペリレン2.4g及び直径1/8インチのステンレス鋼ショット300gを添加した。次いでこの混合物を96時間にわたってボールミルに入れた。次いで得られる分散物30gを、ポリビニルブチラルコポリマーB-79 0.47g及びテトラヒドロフラン溶剤7.15gを含む溶液に添加した。その後得られるスラリーを1/2ミルのギャップのボードアプリーケーターで接着剤界面に適用して0.5ミルの湿潤厚さを有する層を形成した。その層を強制空気オープン中で135℃で5分間乾燥させて1.2 μmの厚さを有する乾燥厚さの電荷発生層を形成した。加工された画像形成部材を使用して第二対照として利用した。

30

40

【0039】

例8

コポリエステル4900接着剤界面層を熱可塑性ポリエーテルポリウレタン(BASFコーポレーションから入手し得るエラストラン1174A)で置換した以外は、比較例2に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。容積で70テトラヒドロフラン/30シクロヘキサノン溶剤混合物に溶解したエラストラン1174Aの1重量%溶液を使用して、この新しい接着剤界面層の被覆物をシランブロッキング層の上に1/2ギャップのボードアプリーケーターで適用した。次いで適用された湿潤被覆物を強制空気オープン中で135℃で5分間乾燥させて厚さ0.1 μmの乾燥した接着剤界面層を得た。

例9

50

別の熱可塑性ポリエーテルポリウレタン（BASFコーポレーションから入手し得るエラストラン1186A）を接着剤界面層適用に選択した以外は、例8に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。新しい接着剤界面層は約0.1 μmの乾燥厚さを有していた。

例10

別の熱可塑性ポリエーテルポリウレタン（BASFコーポレーションから入手し得るエラストラン1185A）を接着剤界面層適用に選択した以外は、例8に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。新しい接着剤界面層は約0.1 μmの乾燥厚さを有していた。

例11

熱可塑性ポリエーテルポリウレタン（BASFコーポレーションから入手し得るエラストランC80A）を接着剤界面層適用に選択した以外は、例8に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。新しい接着剤界面層は約0.1 μmの乾燥厚さを有していた。

【0040】

例12

別の熱可塑性ポリエステルポリウレタン（BASFコーポレーションから入手し得るエラストランC98A）を接着剤界面層適用に選択した以外は、例8に記載された操作に従って同じ材料を使用して、光導電性画像形成部材を調製した。新しい接着剤界面層は約0.1 μmの乾燥厚さを有していた。

例13

比較例1及び7並びに例2～5及び8～12の光導電性画像形成部材の電気特性を、24.26cm(9.55インチ)の直径を有する円筒形アルミニウムドラムを含むゼログラフィー試験スキャナーで調べてそれらの夫々の光電保全性を評価した。試験サンプルをドラムにテープでとめた。回転した時、サンプルを有するドラムは76.3cm(30インチ)/秒の一定の表面速度を生じた。直流ピンコロトロン、露光、消光、及び5つの電位計プローブを取り付けられたフォトレセプターサンプルの周囲に取り付けた。サンプル充電時間は33ミリ秒であった。露光及び消光の両方は広いバンドの白色光(400-700nm)出力であり、夫々を300ワットの出力のキセノンアークランプにより供給した。プローブ及び光の相対位置を下記の表1に示す。

【0041】

【表1】

要素	角度 (°)	位置 (mm)	フォトレセプターからの 距離(mm)
充電	0.0	0.0	18 (ピン) 12 (シールド)
プローブ1	22.50	47.9	3.17
露光	56.25	118.8	N.A.
プローブ2	78.75	166.8	3.17
プローブ3	168.75	356.0	3.17
プローブ4	236.25	489.0	3.17
消光	258.75	548.0	125.00
プローブ5	303.75	642.9	3.17

【0042】

試験サンプルを最初に少なくとも60分間にわたって暗所に置いて40%の相対湿度及び21

10

20

30

40

50

で試験条件との平衡の達成を確実にした。次いで夫々のサンプルを約900 ボルトの発生電位に対し暗所で負に帯電させた。夫々のサンプルの電荷受容及び400 エルグ/cm²への前消去露出による放電後のその残留電位を記録した。試験操作を繰り返して20エルグ/cm²までの異なる光エネルギーによる夫々のサンプルの光誘導放電特性(PIDC)を測定した。

また、比較例 1 及び 7 並びに例 2 ~ 6 及び 8 ~ 12の光導電性画像形成部材の二重反復試験の組を電荷欠損スポット(微小欠陥)レベルに関する暗減衰の示差増加(DIDD)測定技術により無運動スキャナー中で再度試験した。試験は下記の工程を伴っていた。

(a) 暗減衰値の既知の示差増加を有する第一電子写真画像形成部材を少なくとも用意し(その画像形成部材は導電性層と少なくとも一つの光導電性層を含む)、

(b) 少なくとも一つの電子写真画像形成部材を静電気充電工程及び光放電工程を含むサイクルに反復してかけ、

(c) 暗減衰の量がクレスト値に達するまで、少なくとも一つの光導電性層の暗減衰をサイクル中に測定し、

(d) 約24ボルト/μm ~ 約40ボルト/μm の初期適用電界で暗減衰クレスト値に関する第一基準データをクレスト値で確立し、

(e) 約64ボルト/μm ~ 約80ボルト/μm の最終適用電界で暗減衰クレスト値に関する第二基準データをクレスト値で確立し、

(f) 第一電子写真画像形成部材について第一基準データと第二基準データの間の暗減衰の示差増加を測定して暗減衰値の既知の示差増加を確立し、

【0043】

(g) 暗減衰の量がバージンに関するクレスト値(これは更なるサイクル中に実質的に一定に留まる)に達するまで、バージン電子写真画像形成部材を静電充電工程及び光放電工程を含む前記サイクルに反復してかけ、

(h) 工程(d) で使用したのと同じ初期適用電界で暗減衰クレスト値に関する第三基準データをバージン電子写真画像形成部材に関するクレスト値で確立し、

(i) 工程(e) で使用したのと同じ最終適用電界で暗減衰クレスト値に関する第四基準データをバージン電子写真画像形成部材に関するクレスト値で確立し、

(j) バージン電子写真画像形成部材について第三基準データと第四基準データの間の暗減衰の示差増加を測定して暗減衰値の示差増加を確立し、そして

(k) バージン電子写真画像形成部材の暗減衰値の示差増加を既知の暗減衰値の示差増加と比較してバージン電子写真画像形成部材の算出された微小欠陥レベルを確かめる。

無運動スキャナーは米国特許第5,175,503 号明細書に記載されている。上記のDIDD及び無運動スキャナーサイクル試験を行うために、フォトレセプターサンプルを最初に画像形成表面で金電極で被覆した。次いでサンプルを金電極に対する接点によりDC電力源に接続した。サンプルをDC電力源により所定電圧に充電した。リレーをサンプル及び電力供給源と直列に接続した。100 ミリ秒の充電後に、リレーを開放して電力供給源をサンプルから分離した。サンプルを所定時間にわたって暗所に置き、次いで露光して表面電圧をバックグラウンドレベルに放電し、その後更に露光して残留レベルまで更に放電した。暗減衰のクレスト値に達するまで、同じ暗所充電及び静止 - 消去サイクルを繰り返した。サンプル表面電圧をこのサイクル期間中に非接触電圧プローブで測定した。

【0044】

また、180 ° (裏面) 剥離試験技術を使用して、全ての上記の例の光導電性画像形成部材の追加の二重反復試験の組を接着性について更に評価した。これらの例の夫々からの最低5つの0.5 インチx6インチの画像形成部材サンプルを切断することにより、180 ° 剥離強度を測定した。夫々のサンプルについて、電荷輸送層をレーザーブレードの助けにより試験画像形成部材サンプルから部分的に剥離し、次いで一端から約3.5 インチまで手で剥離して下にある電荷発生層の一部を露出した。試験画像形成部材サンプルを3M社から入手し得る幅1.3cm(1/2 インチ)のスコッチ(商標)マジックテープ#810である両面接着テープの助けにより1インチx6インチx0.5インチのアルミニウム裏材プレートに向かってその電荷輸送層表面で固定する。この条件で、カール防止層/試験サンプルの剥離セグメントの

10

20

30

40

50

支持体をサンプルから180°で容易に剥離して接着剤層を電荷発生層から分離させることができる。電荷輸送層が剥離されない端部と反対の得られるアッセンブリーの端部をインストロン引張試験機の上部ジョーに挿入する。部分的に剥離されたカール防止/支持体ストリップの自由端部をインストロン引張試験機の下部ジョーに挿入する。次いでジョーを1インチ/分のクロスヘッド速度、2インチのチャート速度及び200gの負荷範囲で始動させてサンプルを少なくとも2インチで180°剥離する。チャートレコーダーで監視された負荷を計算して、支持体を有するカール防止層を剥離するのに必要とされる平均負荷を試験サンプルの幅で割ることにより剥離強度を求める。

二つの比較例及び全てのその他の例の光導電性画像形成部材について得られた電気特性はほぼ等しい光電気特性を示したが、ポリビニルブチラールコポリマー-B-79(PVB) バインダーを含む電荷発生層(CGL)を使用し、または49000 コポリエステル層に代えて熱可塑性ポリウレタン(TPU) 接着剤界面層を使用する、比較例7並びに例2~6及び8~12の画像形成部材は、下記の表2に示されるように、例1の対照画像形成部材相対品について得られる結果と較べてDIDD値の低下により反映されるように、減少された電荷欠損スポットを生じた。

【0045】

【表2】

例	CGL バインダー	ADH 層	DIDD (ボルト)	剥離強度 (g/cm)
1、対照	PCZ	49000	415	5.6
2	PCZ	エーテルTPU	172	6.8
3	PCZ	エーテルTPU	146	17.2
4	PCZ	エーテルTPU	192	12.6
5	PCZ	エステルTPU	48	18.9
6	PCZ	エステルTPU	188	17.3
7、対照	PVB	49000	162	1.3
8	PVB	エーテルTPU	102	5.8
9	PVB	エーテルTPU	68	23.1
10	PVB	エーテルTPU	65	19.1
11	PVB	エステルTPU	121	22.1
12	PVB	エステルTPU	69	15.7

【0046】

上記の表中のデータは、比較例7に記載されたように、比較例1の画像形成部材の電荷発生層からのポリマーバインダーポリ(4,4'-ジフェニル-1,1'-シクロヘキサカーボネート)PCZ-200をポリビニルブチラールコポリマー-B-79で置換することがかなりのDIDD低下を生じることができたが、不運なことに、得られる画像形成部材の接着結合強度が5.6g/cmからわずかに1.3g/cmの低い値に低下することが見られたことを示す。この画像形成部材の層接着結合強度低下は機械の使用条件下の電子写真画像形成サイクル中の画像形成部材ベルトの自然な離層を意味した。更にまた、上記の表中にリストされた結果は、電荷発生層適用のための混合バインダーを生成するためにポリビニルブチラールコポリマー-B-79とブレンドするためのコポリエステルバイタルPE-200の如き相溶性第二ポリマーの導入がまた強靱な機械的效果を与えて層接着結合強度をかなり改良することができたことを示す。

10

20

30

40

50

コポリエステル49000 接着剤界面層を、ポリエーテルまたはポリエステルベースである本発明のフィルム形成熱可塑性ポリウレタンで置換することが電荷欠損スポット抑制を生じ、かつ同様にかかなり増強された層接着結合強度に影響することができたことを指摘することは重要である。

フロントページの続き

- (74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (72)発明者 ロバート シー ユー ユ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 0 ウェブスター ヒーデン ヴァリー トレイル
1 1 6 9
- (72)発明者 サッチダナンド ミシュラ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 0 ウェブスター シャーボーン ロード 4 5 9
- (72)発明者 カサリーン エム カーマイケル
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 9 ウィリアムソン ピーズ ロード 5 6 8 9
- (72)発明者 エドワード エフ グラボウスキー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 0 ウェブスター シャーボーン ロード 4 7 9
- (72)発明者 アントニー エム ホーガン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 3 4 ピッツフォード ピン フック レーン 1
- (72)発明者 ウィリアム ダブリュー リンバーク
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 2 6 ベンフィールド クリアービュー ドライヴ
6 6
- (72)発明者 リチャード エル ポスト
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 2 6 ベンフィールド ゴルフストリーム ドライヴ
2 9
- (72)発明者 ドナルド ピー サリヴァン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 6 1 8 ロチェスター チャドウィック ドライヴ 2 0
- (72)発明者 ドナルド シー フォンヘーネ
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 4 5 0 フェアポート ネットルクリーク ロード 8 2
- (72)発明者 ニール エス パターソン
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 3 4 ピッツフォード カーリンズ ラン 4 8

審査官 磯貝 香苗

- (56)参考文献 特開平05 - 249717 (JP, A)
特開平05 - 265234 (JP, A)
特開平07 - 077818 (JP, A)
特開平04 - 248561 (JP, A)
特開平05 - 080571 (JP, A)
特開平05 - 134442 (JP, A)
特開昭49 - 010044 (JP, A)
特開昭64 - 056451 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G 5/14
G03G 5/05
G03G 5/06