(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3594348号
(P3594348)
(45)発行日　平成16年11月24日(2004.11.24)　(24)登録日　平成16年9月10日(2004.9.10)

(51)Int.Cl.[7]　F I
G03G 5/14　G03G 5/14 101D
G03G 5/14 101F

請求項の数 9　(全 35 頁)

(21)出願番号　特願平7-19829
(22)出願日　平成7年1月12日(1995.1.12)
(65)公開番号　特開平7-219259
(43)公開日　平成7年8月18日(1995.8.18)
審査請求日　平成14年1月10日(2002.1.10)
(31)優先権主張番号　180750
(32)優先日　平成6年1月12日(1994.1.12)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　398038580
ヒューレット・パッカード・カンパニー
HEWLETT-PACKARD COMPANY
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト　ハノーバー・ストリート　3000
(74)代理人　100099623
弁理士　奥山　尚一
(74)代理人　100096769
弁理士　有原　幸一
(74)代理人　100107319
弁理士　松島　鉄男
(72)発明者　ケ・シー・グエン
アメリカ合衆国カリフォルニア州ミルピタス　カール・メサ・アルタ　2042
最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子写真用光導電体のバリア層及び電子写真用有機光導電体

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
電子写真に使用される光導電体のバリア層において、
架橋結合有機バインダ物質と、
正電荷注入阻害分子とを含み、
該正電荷注入阻害分子が、次の一般式（９）～（１２）を有するアミノ化合物の群から選択されているか、

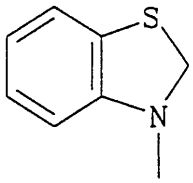
$NH_2-R_1-[N(R_2)]_n-R_3$　（９）
$NH_2-A-[N(R_2)]_n-R_3$　（１０）
$NH_2-R_1-[NH-R_2]_n-Si(OR_5)_3$　（１１）
$NH_2-A-Si(OR_5)_3$　（１２）

または次の一般式（１３）～（１８）を有するヒドロキシ又はメルカプト化合物の群から選択されるものであって、

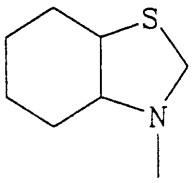
$HO-R_1-COOR_2$　（１３）
$HS-R_1-COOR_2$　（１４）
$R_1-R_2(OH)_n-R_3$　（１５）
$R_1-R_2(SH)_n-R_3$　（１６）
$NH_2-R_1(OH)_m-[N(R_2)]_n-R_3$　（１７）
$NH_2-A(OH)_m-[N(R_2)]_n-R_3$　（１８）

前記式（９）～（１８）において、

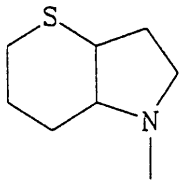
R_1、R_3、R_5は、置換基－NO_2、－CN、－OH、－SH、－SO_2、－$SOCl_2$、－S、＞C＝O、－COOR、－CHO、－Cl、－Br、－I、－Fを持つ、および／または持たないアルキル、アルコキシ、アリル、アリールであり、
R_2は、置換基－NO_2、－CN、－OH、－SH、－SO_2、－$SOCl_2$、＞C＝O、－CHO、－COOR、－Cl、－Br、－I、－Fを持つ、および／または持たない水素、アルキル、アルコキシ、アリールであり、
Aは、次の（１９）～（３２）からなる群から選択された複素環化合物であり、
【化１】



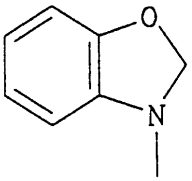
(19)



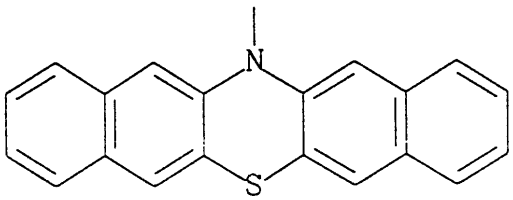
(20)



(21)

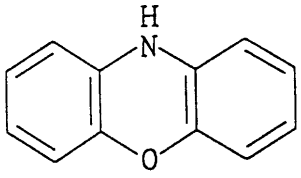


(22)

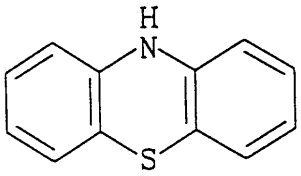


(23)

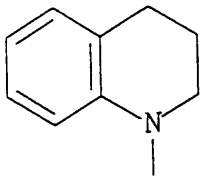
【化２】



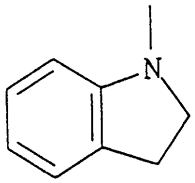
(24)



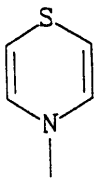
(25)



(26)

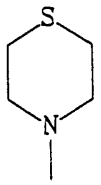


(27)

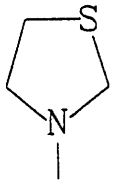


(28)

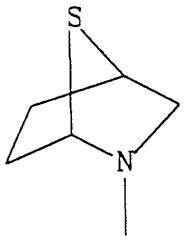
【化３】



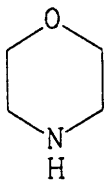
(29)



(30)



(31)



(32)

ｍ、ｎは０、１、２...５であることを特徴とするバリア層。

【請求項２】

前記架橋結合有機バインダがポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を含むことを特徴とする請求項１に記載のバリア層。

【請求項３】

前記架橋結合有機バインダがポリビニルアルコール（ＰＶＡ）と、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンおよびフルオロポリマーからなる群から選択されるポリマーとＰＶＡの共重合体とを含むことを特徴とする請求項２に記載のバリア層。

【請求項４】

前記架橋結合有機バインダがポリビニルブチラール（ＰＶＢ）を含むことを特徴とする請求項１に記載のバリア層。

【請求項５】

電子写真に使用される光導電体のバリア層において、

架橋結合有機バインダ物質と、
正電荷注入阻害分子と、
－Ｃ＝Ｏ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－Ｆ、－NO_2、－ＣＮ、－ＯＨ、－SO_2、及び－ＣＯＯＨからなる群から選択される少なくとも１つの官能基を有する電子求引性分子（ＥＷＭ）とを含むことを特徴とするバリア層。
【請求項６】
前記電荷注入阻害分子および前記電子求引性分子が同一分子内にあり、それの一般的な化学構造が、
Ａ－Ｒ－Ｄ　　（４３）
であり、
ここで、Ａは、電子求引性官能基－NO_2、－ＣＮ、＞Ｃ＝Ｏ、－SO_X、－Ｓ、－ＯＲからなる群から選択された分子の電子求引性部分を表し、Ｒはアルキル、アリル、アリールであり、またＤは分子の電荷注入阻害部分を表すことを特徴とする請求項５に記載のバリア層。
【請求項７】
前記電荷注入阻害分子および電子求引性分子が同一の被覆層内にあることを特徴とする請求項５に記載のバリア層。
【請求項８】
導電基板と、
前記導電基板の上面の有機光発生層であって、前記光発生層が有機バインダ物質内に均一に分散された光発生顔料成分と、前記有機バインダ物質内に均一に分散された電荷搬送成分とを含む有機光発生層と、
前記光発生層の上面の電荷注入バリア層であって、前記電荷注入バリア層が、
ａ．架橋結合有機バインダ物質と、
ｂ．正電荷注入阻害分子とを含み、
該正電荷注入阻害分子が、次の一般式（９）～（１２）を有するアミノ化合物の群から選択されているか、

$NH_2-R_1-[N(R_2)]_n-R_3$　　（９）

$NH_2-A-[N(R_2)]_n-R_3$　　（１０）

$NH_2-R_1-[NH-R_2]_n-Si(OR_5)_3$　　（１１）

$NH_2-A-Si(OR_5)_3$　　（１２）

または次の一般式（１３）～（１８）を有するヒドロキシ又はメルカプト化合物の群から選択されるものであって、

$HO-R_1-COOR_2$　　（１３）

$HS-R_1-COOR_2$　　（１４）

$R_1-R_2(OH)_n-R_3$　　（１５）

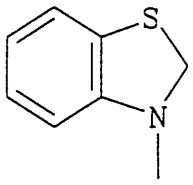
$R_1-R_2(SH)_n-R_3$　　（１６）

$NH_2-R_1(OH)_m-[N(R_2)]_n-R_3$　　（１７）

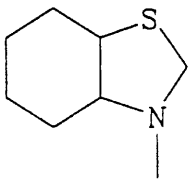
$NH_2-A(OH)_m-[N(R_2)]_n-R_3$　　（１８）

前記式（９）～（１８）において、
R_1、R_3、R_5は、置換基－NO_2、－ＣＮ、－ＯＨ、－ＳＨ、－SO_2、－$SOCl_2$、－Ｓ、＞Ｃ＝Ｏ、－ＣＯＯＲ、－ＣＨＯ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－Ｆを持つ、および／または持たないアルキル、アルコキシ、アリル、アリールであり、
R_2は、置換基－NO_2、－ＣＮ、－ＯＨ、－ＳＨ、－SO_2、－$SOCl_2$、＞Ｃ＝Ｏ、－ＣＨＯ、－ＣＯＯＲ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－Ｆを持つ、および／または持たない水素、アルキル、アルコキシ、アリールであり、
Ａは、次の（１９）～（３２）からなる群から選択された複素環化合物であり、

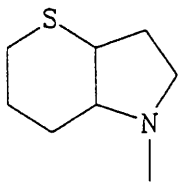
【化４】



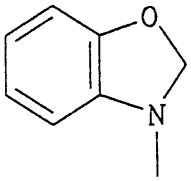
(19)



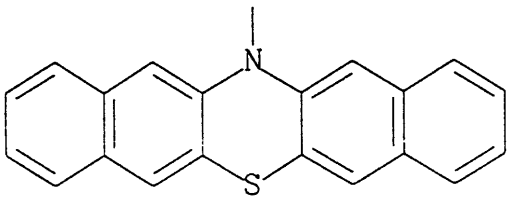
(20)



(21)

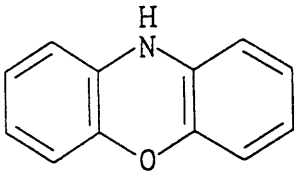


(22)

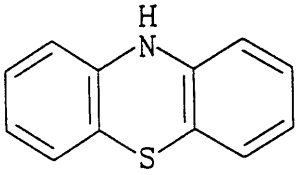


(23)

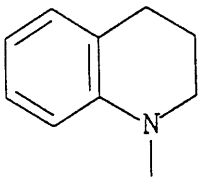
【化５】



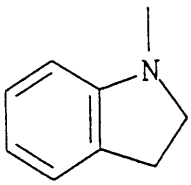
(24)



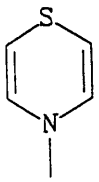
(25)



(26)

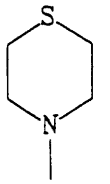


(27)

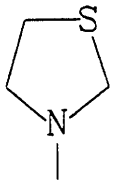


(28)

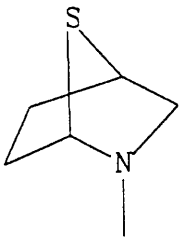
【化６】



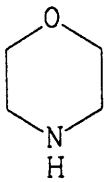
(29)



(30)



(31)



(32)

ｍ、ｎは０、１、２...５であることを特徴とする電子写真用の有機光導電体。

【請求項９】

前記注入バリア層の上面に保護層をさらに含むことを特徴とする請求項８に記載の光導電体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、一般的には、電子写真用光導電体に関する。より詳しくは、液体トナー電子写真用の良好なスピードと改善された安定性を備えた、正帯電の有機の光導電体に関する。安定性の改善は、有機光導電性物質の最上面に施した正電荷注入バリア（ｂａｒｒｉｅｒ）層の結果である。

【０００２】

【技術背景】

電子写真では、帯電表面領域を選択的に露光して光導電性物質の表面上に潜像が創られる。露光された表面領域と露光されない領域との間に、静電荷密度の差ができる。可視像は、顔料成分と熱可塑性成分とを含む帯電トナーによって現像される。そのトナーは、光導電体表面、現像用電極及びトナーの相対的静電荷に依存して、露光又は非露光のどちらかの光導電体表面に付着する。光導電体は、正又は負のどちらに帯電されてもよく、トナー系も同様に正負何れかに帯電した粒子を含む。レーザプリンタでは、好ましい実施態様は、光導電体及びトナーは、同じ極性を有するが、電荷レベルが異なっていることである。

【０００３】

次に、紙又は中間転写媒体にトナーのそれとは反対の静電荷を与え、それを光導電体表面に密着して通過させ、その光導電体表面からトナーを、現像された画像のパターンのままで、紙又は中間媒体上に写し取る。１組の融解用ローラによりそのトナーを紙に固定し、続いて直接転写、又は中間転写媒体使用の場合は間接転写で、印刷画像を作り出す。

【０００４】

それ故、電子写真技術においては、重要な光導電体表面は、多くの研究・開発のテーマとなってきた。数多くの光導電性物質が、電子写真用光導電体表面に適しているとして開示されている。例えば、アモルファスシリコン（Ｓｉ）、亜セレン酸ヒ素（As_2Se_3）、硫化カドミウム（ＣｄＳ）、セレン（Ｓｅ）、酸化チタン（TiO_2）及び酸化亜鉛（ＺｎＯ）のような無機化合物は、光導電体として機能する。しかし、これらの無機物質は、低生産コスト、レーザダイオード又は他の発光ダイオード（ＬＥＤ）に対する高速応答、及び非毒性による安全性が求められる電子写真技術の現代の要請を満足していない。

【０００５】

故に、電子写真技術についての最近の進展は、有機光導電体（ＯＰＣ）としての有機物質に関してなされている。代表的には、現在市販されているＯＰＣは、通常厚さ１ミクロン（μｍ）未満の薄い電荷発生物質の層と、電荷発生層の最上面に付着されたそれより厚い電荷搬送物質の層とを有する２層構造で、負に帯電する方式のものである。しかし、正帯電ＯＰＣ（（＋）ＯＰＣ）は、レーザプリンタの場合のような放電領域に現像される（ＤＡＤ《ｄｉｓｃｈａｒｇｅｄ　ａｒｅａ　ｄｅｖｅｌｏｐｅｄ》）画像には望ましいものである。

【０００６】

特有の形態をしたフタロシアニン顔料（Ｐｃ）の粉末は、優れた光導電性を示すことが知られている。これらのフタロシアニン顔料は、電子写真用光導電体中の高分子バインダマトリックスの混合物として用いられ、導電性物質上に付着されている。

【０００７】

フタロシアニン顔料の光導電性は、（＋）ＯＰＣを作り出すのに利用することができる。現在、知られている（＋）ＯＰＣは、次のように分類できよう：

【０００８】

１．単層（＋）ＯＰＣ－タイプＩ（図１参照）。Ｐｃは、導電性物質上の比較的厚いバインダ層の全体にわたって均一に分布されている。その層の上面を叩く光子によって、そこに正及び負の電荷が発生される。発生した負電荷は、層表面にバイアスコロトロンにより生じた正電荷を中和し、それらを放出する。発生した正電荷は、層固体中を、導電性物質のところでバイアスコロトロンによって生じた負電荷の方へ移動する。

【０００９】

従って、これらタイプＩの単層光導電体では、電荷搬送分子を付加する必要もないし、或いは別の電荷搬送層を設ける必要もない。フタロシアニン顔料の含量は、バインダ含量が約９５～７０ｗｔ％であるのに対して、電荷発生と電荷搬送の両機能を実行するのに十分な約５～３０ｗｔ％の範囲でよい。

【００１０】

２．電荷搬送分子を備えた単層（＋）ＯＰＣ－タイプＩＩ（図２参照）。これもまた、このＯＰＣ中のＰｃは、導電性物質上の比較的厚いバインダ層の全体にわたって均一に分布されている。加えて、増感分子と呼ばれる電荷搬送分子も、バインダ層の全体にわたって

均一に分布されている。電荷搬送分子の１例は、アリール－アミン基の化合物のどれか１つである。このＯＰＣでは、光子は、バインダ層中により深く浸透し、そこで正負の電荷を発生させる。電荷搬送分子は、それらの発生電荷がそれぞれのバイアス方向へ移動するのを補助する。

【００１１】

３．最上層として電荷発生層を備えた多層（＋）ＯＰＣ－タイプＩＩＩ（図３参照）。このＯＰＣでは、電荷搬送層（ＣＴＬ）と呼ばれる比較的厚い層の最上部に、電荷発生層（ＣＧＬ）と呼ばれる比較的薄い最上層がある。ＣＧＬには、バインダ全域に均一に分布したＰｃ顔料が含まれている。ＣＴＬには、やはりバインダ全域に均一に分布したホール搬送分子が含まれている。

【００１２】

タイプＩＩＩのＯＰＣでは、光子はより薄い最上層（ＣＧＬ）の上面を叩き、そこで正負の電荷を発生する。発生した負電荷は、ＣＧＬの表面に生じた正電荷を中和し、それらを放出する。発生した正電荷は、ＣＧＬ中及びより厚い底層（ＣＴＬ）中を通って、導電性物質のところで生じた負電荷の方へ移動する。

【００１３】

４．最上層として電荷搬送分子を含む電荷発生層を備えた多層（＋）ＯＰＣ－タイプＩＶ（図４参照）。このＯＰＣは、上方のＣＧＬ中に更に電荷搬送分子があり、その上Ｐｃもバインダ全域に均一に分布されていることを除いて、上述のタイプＩＩＩのＯＰＣと同様に構成される。

【００１４】

５．底層として電荷発生層を備えた多層（＋）ＯＰＣ－タイプＶ（図５参照）。このＯＰＣは、ＣＧＬとＣＴＬの相対的位置が逆転している－即ち、このＯＰＣでは、より薄いＣＧＬが底になり、より厚いＣＴＬが最上部である－ことを除いて、上述のタイプＩＩＩのＯＰＣと同様に構成される。

【００１５】

他の層をＯＰＣに付加してよい。トナーの転写効率を改善するためには、例えば、ＯＰＣの最上面を、低い表面接着性物質でオーバコートしてよい。この種のオーバコートは、剥離層として知られている。例えば、米国特許Ｎｏ．４，９２３，７７５参照。

【００１６】

光導電体の帯電特性は、在来のゼログラフィ複写機又はプリンタで高品質の画像を得るための最も重要な要素である。不運にも、光導電体の帯電特性は、電気的又は化学的汚染によって、及び／又は印刷工程中に受ける表面の物理的損傷によって、容易に影響を受ける。従って、帯電特性の低下は、しばしば印刷品質欠如の原因となる。市販の光導電体の多くは、機械的摩耗の影響による表面帯電の劣化が経験されている。しかし、正帯電方式の光導電体において、電荷の不安定さに関する最も一般的な原因は、機械的摩耗もしくは損傷だけではない。それよりも、表面帯電の不安定さは、繰返し使用後の、光導電体の暗減衰電気特性の増加に伴って起こる電荷受入れ能力の減少として現れてくる。帯電の不安定さは、室温より高い動作温度でもまた大きくなる。

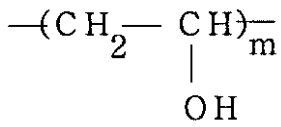
【００１７】

現在のところ、（＋）ＯＰＣにおける帯電不安定性のメカニズムは、よく解っていない。（＋）ＯＰＣの表面は、より化学的に、コロナ放電、オゾン侵食、湿度、熱等々の動作条件によって損傷を受け易いものと思われる。特に、この現象は、上述のタイプＩ、ＩＩ、ＩＩＩ及びＩＶに分類された（＋）ＯＰＣについては、より顕著である。これらの（＋）ＯＰＣの構成では、顔料もしくはホール搬送分子のようなホール搬送成分は、帯電中、コロナに直接曝される。これらの上記（＋）ＯＰＣ（タイプＶを除く、タイプＩ、ＩＩ、ＩＩＩ及びＩＶ）は、（＋）ＯＰＣ固体への表面電荷注入に起因して帯電特性の劣化をより起こし易いと想像される。この現象は、アモルファスセレン、ＣｄＳ等よく知られた幾つかの無機光導電体においてよりも、（＋）ＯＰＣにより顕著である。

【００１８】

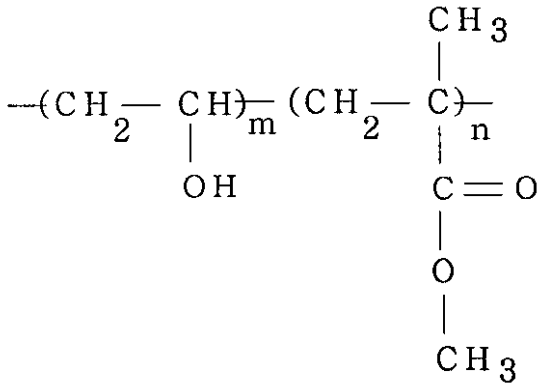
【発明の目的】
それ故、本発明の主目的は、多サイクルで非常に厳しい電子写真工程において、電荷受入れ能力、暗減衰及び光放電を含む電気特性に安定さを示す（＋）ＯＰＣ用電荷注入バリアを提供することにある。
【００１９】
ポリマーマトリックスに埋込まれたSiO_2（シリカ）の層のような（＋）ＯＰＣに対する電荷注入防止層を施すことは知られている。しかし、そうした異種相の埋込み方式では、それによって露光源からの光が散乱され、書込み用入射エネルギが弱められることが見い出された。更に、そうした種類の異種バリア物質を使っていると、酷いゴースト（ｇｈｏｓｔ）現象がしばしば観察される。そのゴースト画像現象は、光導電性デバイスの光疲労効果に関係している。この現象によって先行の画像サイクルからの残像が新規プリントに現れる。それ故、本発明の別の目的は、ゴースト及び低コントラスト画像の原因とならない電荷注入防止層を提供することにある。
【００２０】
現在、トナーの転写効率を向上させるために、上述の剥離層が付加された（＋）ＯＰＣは、１つの実行用途に使われているだけである。ＯＰＣの外側の層に剥離層を組込んでも、表面電荷の安定性に寄与するとは思われない。幾つかの場合、剥離層がＯＰＣの電荷の安定性に逆効果さえ与えることが指摘されている。この逆効果は、ＯＰＣ固体に剥離層を架橋結合するために用いられる触媒の漏出の結果であると思われる（米国特許Ｎｏ．４，９２３，７７５参照）。
【００２１】
本発明の更に他の目的は、ポリシロキサン及びその他の種類の架橋結合バインダを含む架橋結合可能な最上面被覆としての有機コーティングバリアについての解を提供することにある。この場合、有機コーティングバリアは、ポリシロキサンの最上面コーティングからの触媒または化学薬品の漏出による光導電体の汚染を停止させるものと期待される。
【００２２】
従って、本発明の（＋）ＯＰＣ表面に対するバリア層は、基本的には、光導電体表面から光導電体固体への好ましくない正電荷の注入を、光導電体固体から表面に向かう負電荷の移動を止めないで、阻害することができる精選された分子又はその部分（ｍｏｉｅｔｙ）から構成される。そのような種類の高機能化学種は、精選された架橋結合性ポリマーマトリックスに均一に埋込まれなければならない。精選された物質及びプロセスは、光導電体の光応答処理に対し何等の光学的な混乱を起こしてはならず、また、動作環境に十分耐え、高湿度高温によく耐えなければならない。
【００２３】
【発明の概要】
このＯＰＣの安定性の問題を解決するために、電荷注入バリア層がＯＰＣの最上部に施される。そのバリアは、２層を有してよい－１．ＯＰＣの最上面上の電子引出し層；－２．電子引出し層の最上面上の電子供与層。この構成は、非常に過酷な試験条件でも、５０，０００回を越える良好サイクルという長寿命ＯＰＣを得ることができる。
【００２４】
バリア層は、１．架橋結合された高分子バインダ；２．電荷注入阻害分子、及び、自由選択として；３．電子引出し分子、で構成される。
【００２５】
バリア層用架橋結合性バインダ材料は、下記から選択してよい：
ａ．下記の特性を示すポリマーを含有する反応性ヒドロキシ基：
１．－ＳｉＯＨ，－ＳｉＨ，－Ｓｉ（ＯＲ）$_3$との反応性；
２．熱硬化による自己架橋結合性；
３．メラミン樹脂、ポリジイソシアネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、アルキド樹脂、ポリシロキサン、ポリフルオロシロキサン等を含む熱硬化バインダとの反応性；及び

４．アルデヒド、ジアルデヒド、ポリオール、アルコール、無水物等のような官能基との反応性；
ｂ．スチレン－無水マレイン酸のようなポリマーを含む反応性無水物：及び
ｃ．上記（ａ）と（ｂ）との混合物：
【００２６】
正電荷注入阻害（ＣＩＰ）分子は、例えば、フタロシアニン顔料成分のＮ原子の孤立電子対と水素結合を形成する官能基を持つ電子供与分子である。この方法では、阻害分子は、特に熱又は電場の存在下で、フタロシアニン顔料からの自由正電荷の発生を制止する。阻害分子に関するこれらの官能基は、－ＯＨ（ヒドロキシ）、－NH_2、－ＮＨ、又は－Ｎ＜（アミノ）である。
【００２７】
好ましくは、バリア層は、電子アクセプタ及び／又は電子引出し分子（ＥＷＭ）として知られる電子搬送分子を含んでもよい。これらの分子は、－Ｃ＝Ｏ（カルボニル）、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－Ｆ（ハロゲン）、－NO_2（ニトロ）、－ＣＮ（シアノ）、－ＯＨ（ヒドロキシ）、－SO_2（スルフリル／スルフォニル）又は－ＣＯＯＨ（カルボキシル）官能基を持つ。
【００２８】
本発明を実行することにより、連続使用での長寿命を有する上、長期保管寿命と長期オンアゲン／オフアゲン動作寿命をも有するＯＰＣを製作することができる。
【００２９】
【実施例】
図６及び７について、本発明の幾つかの実施態様の概略断面図を説明する。ＯＰＣは、導電性基板を備えており、光導電体層はその基板の最上面にある。電荷注入バリア層は、その光導電体層の最上面に位置される。電荷注入バリア層は、単独の電子引出し層をＯＰＣの最上面上に、及び単独の電子供与層を電子引出し層の最上面上に含んでよい。また、自由選択の剥離層は、注入バリア層の最上面上に配置してよい。また、ＯＰＣに通常用いられるもので図示されていないその他の層、例えば、帯電防止層、抗カール層、オーバコート層、及びそれに類似のものを用いてよい。
【００３０】
導電性基板及びその最上面上の光導電体層は、在来材料で作成し、且つ従来技術で組立てることができる。
【００３１】
一般的に、電荷注入バリア用の架橋結合性高分子バインダは、下記から選択される：
ａ．下記の特性を示すポリマーを含有する反応性ヒドロキシ基：
１．－ＳｉＯＨ，－ＳｉＨ，－Ｓｉ（ＯＲ）$_3$との反応性；
２．熱硬化による自己架橋結合性；
３．メラミン樹脂、ポリジイソシアネート、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド、アルキド樹脂、ポリシロキサン、ポリフルオロシロキサン等を含む熱硬化バインダとの反応性；及び
４．アルデヒド、ジアルデヒド、ポリオール、アルコール、無水物等のような官能基との反応性；
【００３２】
本発明では、電荷注入バリア層用のバインダ樹脂は、好ましくは、架橋結合ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）及びその共重合体である。
【００３３】
ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）は、次の式を持つ：
【化１】



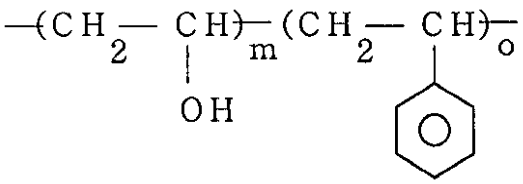
(1)

【００３４】
ＰＶＡの共重合体及びポリメチルメタクリレートは、次の式を持つ：
【化２】



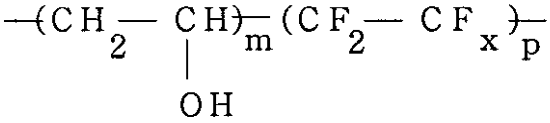
(2)

【００３５】
ＰＶＡの共重合体及びポリスチレンは、次の式を持つ：
【化３】



(3)

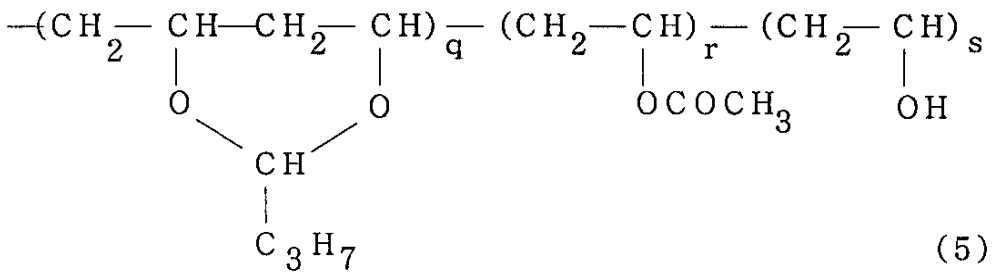
【００３６】
ＰＶＡの共重合体及びフルオロ重合体は、次の式を持つ：
【化４】



(4)

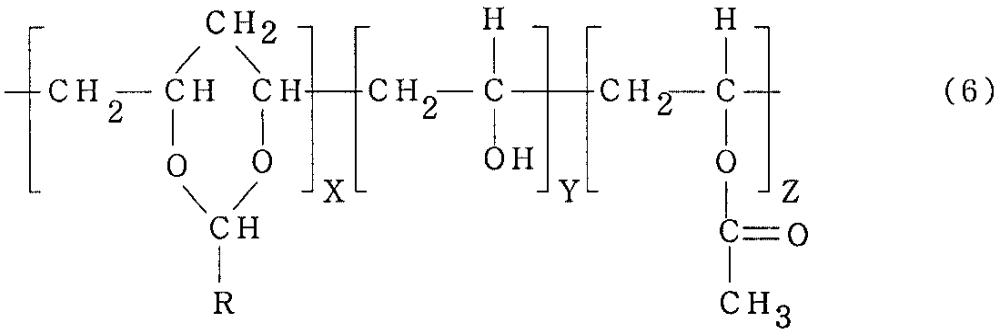
【００３７】
ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）は、次の式を持つ：

【化５】



(5)

【００３８】
ここで、ｑ＝５０～９５ｍｏｌ％、ｒ＝０．５～１５ｍｏｌ％、及びｓ＝５～３５ｍｏｌ％である。
【００３９】
ＰＶＡ又はＰＶＢの架橋結合は、約１５０～３００℃の間で約２時間の加熱により、簡単に影響を受ける。他の架橋結合法、例えば、電子ビーム、ＵＶ又はＸ－線照射も、熱で得られるものと同様の結果となる。架橋結合反応は、同じＰＶＡ又はＰＶＢの重合体鎖の、又は別のＰＶＡ又はＰＶＢ鎖の異なった位置からの－ＯＨ基及び－Ｏ－基により行われ、相互作用して架橋結合を形成する。
【００４０】
ＰＶＡ又はＰＶＢの他に、これらの架橋結合性ポリマーには、フェノール樹脂とその共重合体、シラノール終端ポリシロキサン及びその誘導体、ヒドロキシル化ポリスチレン及びその誘導体、ヒドロキシル化ポリエステル、ヒドロキシル化ポリカーボネート、セルロース及びその誘導体：例えば、ニトロセルロース、ブチルセルロース及びエチルセルロース、及びポリビニルアセタール、が含まれ、これらは次の式を持つ：
【化６】



(6)

【００４１】
ここで、Ｒ＝アルキル、アルコキシ、アミノ基、アミノアルキル、シアノ－ＣＮ、ハロゲン（Ｃｌ，Ｂｒ，Ｉ，Ｆ）、ニトロ－NO_2、ヒドロキシ－ＯＨ、アリール、及び置換基－NO_2、－ＣＮ、－ＯＨ、ハロゲン、アミノ、複素環基等を有するアリールアルキルである。
【００４２】
ｂ．スチレン－無水マレイン酸のようなポリマーを含む反応性無水物：及び
【００４３】

ｃ．上記（ａ）と（ｂ）との混合物：
【００４４】
上述のポリマーの架橋結合反応は、一般に、熱硬化工程、電子ビーム硬化、ＵＶ硬化、又はＸ－線硬化を含む照射線硬化工程、及び加湿硬化によって実施してよい。架橋反応は、何等の架橋結合促進剤も加えずに、ポリマー自体の部分間で生じ得る（自己架橋結合と呼ばれる）。あるいは、架橋結合反応を加速するために、架橋結合促進剤を加えてもよい。これらの架橋結合促進剤は、橋かけ剤（ｃｒｏｓｓｌｉｎｋｅｒ）と呼ばれる。この場合、望ましい橋かけ剤は、下記から選択してよい：
【００４５】
・下記の一般的な化学構造を有するアルコキシシラン：
$R1-Si(OR2)_3$．．．（７）又は
$Si(OR3)_4$．．．．．．（８）
【００４６】
ここで、Ｒ１，Ｒ２，Ｒ３＝在来の置換基を有するか又は有していないアルキル、アリル、アリールである。
【００４７】
・アルデヒド、アルコール、無水カルボン酸：及び
【００４８】
・上述のような熱硬化バインダ：
【００４９】
第２の架橋結合バインダを上記の架橋結合性バインダに付加してよい。これらの第２のバインダは、共橋かけ剤（ｃｏ－ｃｒｏｓｓｌｉｎｋｅｒ）と呼ばれ、エポキシ、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、ポリジイソシアネート、アルキド樹脂、ポリイミド等のような在来の熱硬化バインダから選択してよい。バインダとしての分子量は、約２０，０００～約１，５００，０００の幅があってよい。
【００５０】
また、正電荷注入バリアは、正電荷注入阻害（ＣＩＰ）分子を含む。その正電荷注入阻害分子は、例えば、フタロシアニン顔料成分のＮ原子の孤立電子対と水素結合を形成する官能基を持つ電子供与分子である。この方法では、阻害分子は、特に熱又は電場の存在下で、フタロシアニン顔料からの自由正電荷の発生を制止する。阻害分子に関するこれらの官能基は、－ＯＨ（ヒドロキシ）、$-NH_2$、－ＮＨ又は－Ｎ＜（アミノ）である。フタロシアニン顔料のほか、他の顔料に対しても、作用するメカニズムは同様と思われる。
【００５１】
正電荷注入阻害化合物は、下記一般式の特定アミノ化合物：
$NH_2-R_1-[N(R_2)]_n-R_3$．．．．．．．．．．．．．．．．．（９）
$NH_2-A-[N(R_2)]_n-R_3$．．．．．．．．．．．．．．．（１０）
$NH_2-R_1-[NH-R_2]_n-Si(OR_5)_3$．．．（１１）
$NH_2-A-Si(OR_5)_3$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１２）
【００５２】
又は下記一般式の特定ヒドロキシ又はメルカプト化合物：
$HO-R_1-COOR_2$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１３）
$HS-R_1-COOR_2$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１４）
$R_1-R_2(OH)_n-R_3$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１５）
$R_1-R_2(SH)_n-R_3$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１６）
$NH_2-R_1(OH)_m-[N(R_2)]_n-R_3$．．．．．（１７）
$NH_2-A(OH)_m-[N(R_2)]_n-R_3$．．．．．．（１８）
から選択してよい、
【００５３】
ここで、上記式（９）～式（１８）において、Ｒ１，Ｒ３，Ｒ５＝次の置換基：$-NO_2$，－ＣＮ，－ＯＨ，－ＳＨ，$-SO_2$，$-SOCl_2$，－Ｓ，＞Ｃ＝Ｏ，－ＣＯＯＲ，－

ＣＨＯ，－Ｃｌ，－Ｂｒ，－Ｉ，－Ｆを持つか及び／又は持たないアルキル、アルコキシ、アリル、アリール；

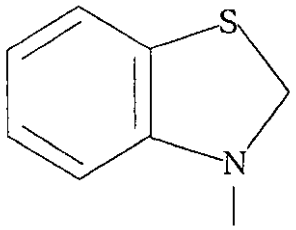
【００５４】

Ｒ２＝次の置換基：－NO_2，－ＣＮ，－ＯＨ，－ＳＨ，－SO_2，－$SOCl_2$，＞Ｃ＝Ｏ，－ＣＨＯ－ＣＯＯＲ，－Ｃｌ，－Ｂｒ，－Ｉ，－Ｆを持つか及び／又は持たないハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール；

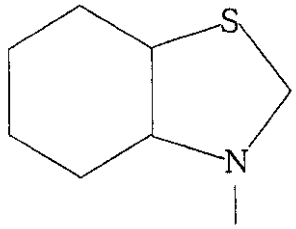
【００５５】

Ａ＝下記の基から選択される複素環化合物；

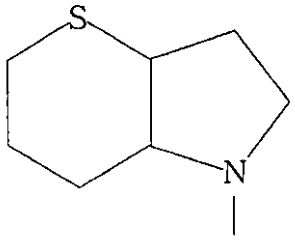
【化７の１】



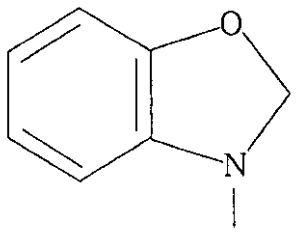
(１９)



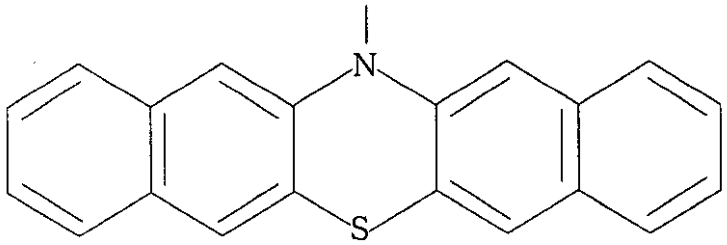
(２０)



(２１)

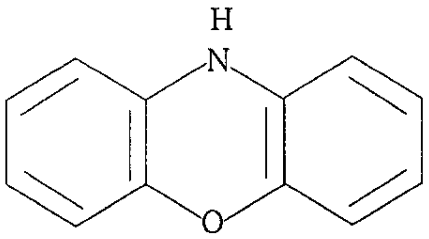


(２２)

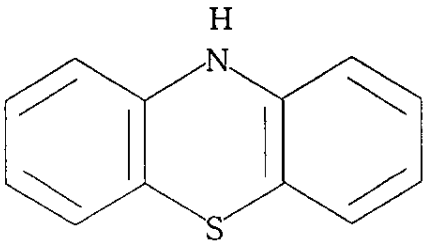


(２３)

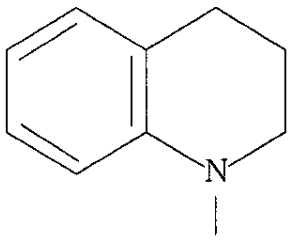
【化７の２】



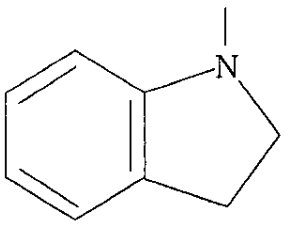
(24)



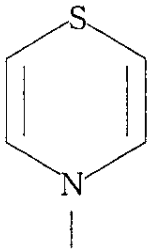
(25)



(26)

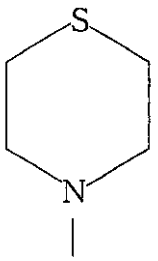


(27)

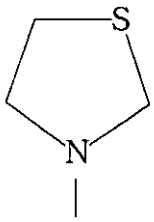


(28)

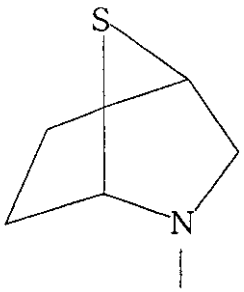
【化７の３】



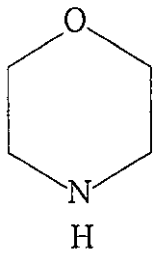
(２９)



(３０)



(３１)

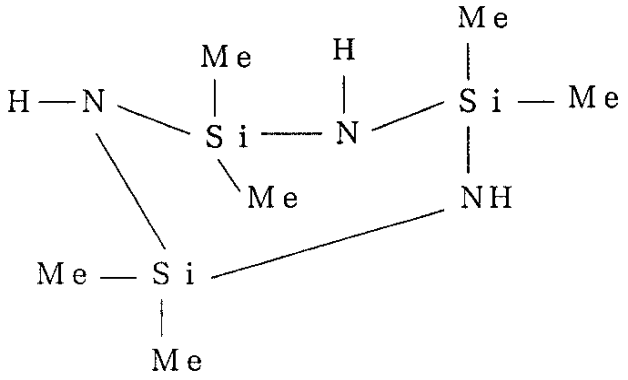


(３２)

【００５６】
ｍ，ｎ＝０，１，２，．．．５である。
【００５７】
例えば、幾つかのＣＩＰ分子は、下記のものであってよい：
１．アミノベンズイミダゾール
２．４－アミノ－１－ベンジルピペリジン
３．１－アミノ－２－（ジメチルアミノ）フルオレン
４．１－アミノ－２，６－ジメチルピペリジン
５．２－アミノ－４，６－ジメチルピリジン
６．３－アミノ－５，６－ジメチル－１，２，４－ジアジン
７．４－アミノ－３，５－ジ－２－ピリジル－４Ｈ，－１，２，４－トリアゾール

８．３－アミノ－９－エチルカルバゾール
９．２－（２－アミノエチル）－１－メチルピロール
１０．２－（２－アミノエチル）－１－メチルピロリジン
１１．１－（２－アミノエチル）ピリジン
１２．１－（２－アミノエチル）ピペラジン
１３．１－（２－アミノエチル）ピペリジン
１４．１－アミノ－４－（２－ヒドロキシエチル）ピペリジン
１５．２－アミノ－９－ヒドロキシフルオレン
１６．３－アミノ－５－ヒドロキシピラゾール
１７．２－アミノ－３－ヒドロキシピリジン
１８．５－アミノイソキノリン
１９．４－アミノ－２－メルカプトピリミジン
２０．２－アミノ－５－メルカプト－１，２，４－トリアゾール
２１．６－アミノ－５－ニトロソ－２－チオウラシル
２２．３－アミノプロピルトリエトキシシラン
２３．３－アミノプロピルトリメトキシシラン
２４．（シクロヘキシルアミノメチル）メチルジエトキシシラン
２５．（シクロヘキシルアミノメチル）ジメチルエトキシシラン
２６．Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノトリメチルシラン
２７．２，２，４，４，６，６－ヘキサメチルシクロトリシラザン

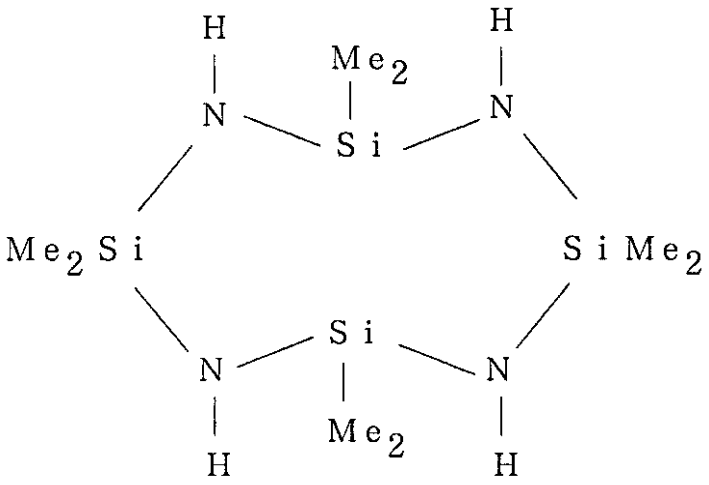
【化８】



(33)

２８．オクタメチルシクロテトラシラザン

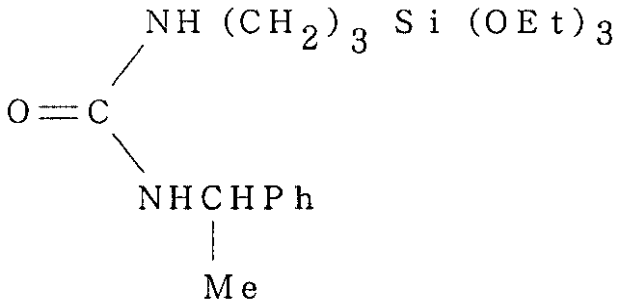
【化９】



(34)

２９．（Ｒ）－Ｎ$_1$－フェネチル－Ｎ′－トリエトキシシリルプロピル尿素

【化１０】



(35)

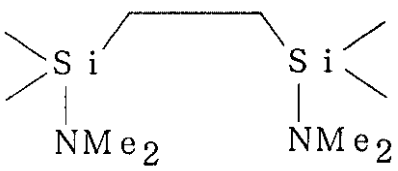
３０．テトラキス（ジメチルアミノ）シラン

【化１１】

（Ｍｅ$_2$Ｎ）$_4$－Ｓｉ　　（３６）

３１．１，１，４，４－テトラメチル－１，４－ビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）ジシルエチレン

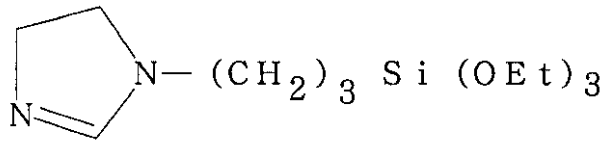
【化１２】



(37)

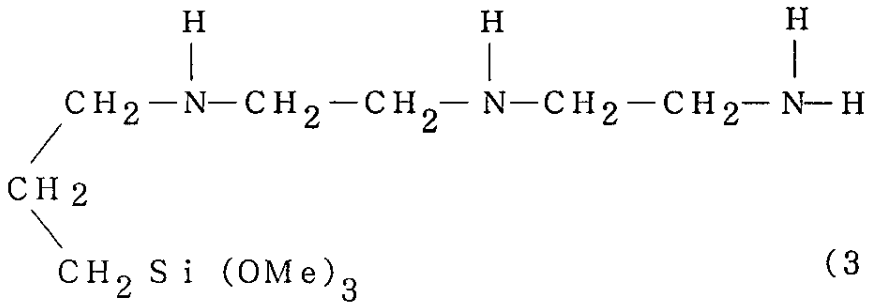
３２．Ｎ－〔３－（トリエトキシシリル）プロピル〕－４，５－ジヒドロイミダゾール

【化１３】



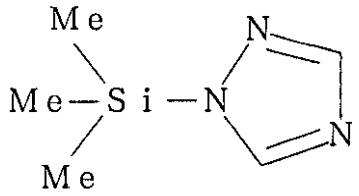
(38)

３３．トリエトキシシリルプロピルジエチレントリアミン
【化１４】



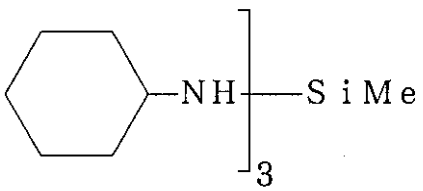
(39)

３４．１－トリメチルシリル－１，２，４－トリアゾール
【化１５】



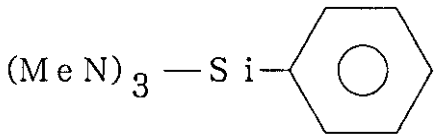
(40)

３５．１，３，５－トリメチル－１，３，５－トリビニルシクロトリシラザン
３６．トリス（シクロヘキシルアミノ）メチルシラン
【化１６】



(41)

３７．トリス（ジメチルアミノ）フェニルシラン
【化１７】



(42)

３８．Ｎ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）ヒドロキシルアミン
３９．Ｎ－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン
４０．ジエチル（トリメチルシリルメチル）ホスホネート
４１．（Ｔｉｎｕｖｉｎ３２８－商標）
２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔｅｒｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール
４２．（Ｔｉｎｕｖｉｎ７７０－商標）
ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート
４３．（Ｔｉｎｕｖｉｎ１４４－商標）
ビス（１，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ブチルプロパンジオエート
４４．（Ｔｉｎｕｖｉｎ２９２－商標）
ビス（１，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート
４５．（Ｉｒｇａｎｏｘ２５９－商標）
１，６－ヘキサメチレンビス（３，５，－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ）シンナメート
４６．（Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０－商標）
テトラキス〔メチレン（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロ）シンナメート〕メタン
４７．（Ｉｒｇａｎｏｘ１０３５－商標）
チオジエチレンビス（３，５，－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロ）シンナメート
４８．（Ｉｒｇａｎｏｘ１０７６－商標）
オクタデシル３，５，－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシヒドロシンナメート
４９．ＡｇｅＲｉｔｅ　Ｒｅｓｉｎ　Ｄ（商標）粉末
重合１，２－ジヒドロ－２，２，４－トリメチルキノリン

【００５８】
上記１～４９のＣＩＰ分子のうち、請求項１、８に記載の一般式に該当するものは、上記２２、２３のＣＩＰ分子のみであり、これら分子は一般式（１１）に該当する。なお、好ましくは、正電荷注入バリア層は、電子アクセプタ及び／又は電子引出し分子（ＥＷＭ）として知られている電子搬送分子を含んでもよい。

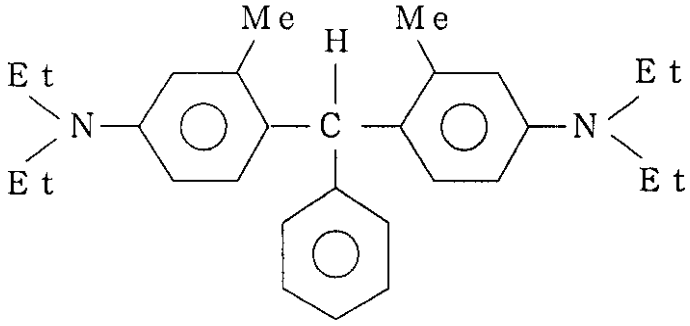
【００５９】
電子引出し分子の例としては：
１）無水フタル酸
２）ジニトロフェノール
３）２－メチルアントラキノン
４）２，７－ジニトロフルオレン
５）２，７－ジニトロフルオレノン
６）（２Ｒ）－（＋）－グリシジルトシラート
がある。

【００６０】
もし電荷注入バリア層自体が分離した層なら、電子アクセプタ／搬送分子（ＥＷＭ）は主

に感光層中にある。
【００６１】
電子供与分子に対する電子アクセプタ分子の比は、約１００／１～１／１００である。もし電荷注入バリア層が１つの結合層にあれば、電子受取り及び電子供与分子は、１つの双極分子、例えば、メチルヒダントイン、ジーニトロアニリン、ジーニトローフルオロアニリン、ジーニトロービフェニルアミン、中に結合されてよい。電荷注入阻害分子と電子引出し分子が同一の分子内にあるときは、その分子の一般的な化学構造は
【化１８】
Ａ－Ｒ－Ｄ．．．．．．．．．．（４３）
となり、ここでＡは、電子引出し官能基：－NO_2，－ＣＮ，＞Ｃ＝Ｏ，－ＳＯｘ，－Ｓ，－ＯＲから選択された分子の電子引出し部分を表し；Ｒ＝アルキル、アリール；及びＤは、その分子の電荷注入阻害部分を表す。
【００６２】
Ａ－Ｒ－Ｄ分子の例は、下記の通りである：
１）２，３－ピリジンジ無水カルボン酸
２）ジニトロフルオロアニリン
３）４，５－ジシアノイミダゾール
４）２，６－ジクロロプリン
５）マレイミド
６）メチルヒダントイン
７）Ｏ－ベンゾイックスルフイミド
８）２－（－４－アミノフェニル）－６－メチルベンゾチアゾール
９）２－アミノ－５－（４－ニトロフェニルスルホニル）チアゾール
１０）Ｎ，Ｎ－ジメチルインドアニリン
【００６３】
自由選択の被覆用剥離層は、ポリジメチルシロキサン（ＰＤＭＳ）のような有機重合体、及びフルオロアルキル置換ＰＤＭＳ、シラノール終端ＰＤＭＳ、メチル水素シロキサン終端ＰＤＭＳ、ビニル終端ＰＤＭＳ等を含むその誘導体、又は電気的に絶縁しているか又はややセミ導電性の無機重合体を包含してよい。この被覆層の厚さは、約０．１～８μｍの範囲、好ましくは約３～６μｍの範囲に入ればよい。厚さの最適範囲は約３～５μｍである。
【００６４】
本発明に関するバリア層を作成する工程は、所要化合物：反応性ヒドロキシバインダ、電荷注入阻害剤、自由選択の橋かけ剤、自由選択の第２の橋かけ剤（共架橋結合バインダ）、及び自由選択の電子引出し分子を、適当な溶媒に均一に混合し、次にその溶液を光導電体最上面上にコーティングすることで定義される。コーティング工程は、ディップコーティング、リングコーティング、スプレーコーティング、又はホッパーコーティング等を含む種々の方法で行ってよい。
【００６５】
バリア層の乾燥工程は、基本的に２段階：即ち、室温もしくは使用溶媒の沸点で実行できる溶媒除去段階、及び架橋結合性バインダの架橋結合反応を引起こす架橋結合段階からなる。架橋結合段階は、例えば加湿硬化には室温を含む種々の温度で、又は例えば熱硬化には８０～２００℃の高温度で行ってよい。
【００６６】
コーティングの厚さは、０．００１～２０μｍで変化してもよい。厚さの最も望ましい範囲は、０．０１～５μｍの範囲である。
【００６７】
光導電体に対するこの種の表面保護材は、ＺｎＯ、ＣｄＳ、フタロシアニン－バインダを含む高分子バインダに埋め込まれた光導電性顔料からなる光導電体、又はＳｅ、アモルファスＳｉのような薄膜光導電体、又は多層ＯＰＣ、特に正帯電光導電体等々どのような方

式の光導電体にも適用することができる。
【００６８】
次の具体例により、本発明のユニークさが明かとなろう。
【００６９】
具体例１
〔光導電体の作成〕
１６ｇのｘ－H_2Ｐｃ、８４ｇのポリカーボネート（Ｍｏｂａｙ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ，Ｍａｋｒｏｌｏｎ）、９００ｇのジクロロメタン、２０００ｇのＺｒビーズ（３ｍｍ径）を一緒にセラミック容器に入れ、ボールミルを使って４８時間摩砕した。摩砕媒体から分離した後、そのブルーの懸濁液をドクターブレードを使ってＡｌ／マイラ基板に塗布した。コーティング厚は、８０℃で４時間乾燥後で、約７μｍであった。
【００７０】
具体例２
〔バリア層の作成〕
ポリビニルブチラール（Ｂ９８，Ｍｏｎｓａｎｔｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）６５ｗｔ％、アミノプロピルトリエトキシシラン（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍ．）２５ｗｔ％、無水フタル酸１０ｗｔ％を、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）に、固形分が５ｗｔ％となるように溶解した。その溶液を、コーティング厚が１μｍとなるように、ドクターブレードを使って、具体例１で作成したＯＰＣの表面に塗布した。コーティング層は、室温で１時間乾燥し、続いて更に１時間１４０℃のオーブン中で焼付けた。
【００７１】
具体例３
〔最上面被覆（トップコート）の作成〕
１００部のポリジメチルシロキサン（Ｓｙｌｏｆｆ　２３，Ｄｏｗ　Ｃｏｒｎｉｎｇ）、１部の触媒２３Ａ、１９００部のヘプタンを、一緒に溶解した。その溶液を、１３５℃で１０分間乾燥後のコーティング厚３μｍが得られるように、ドクターブレードを使って、具体例１で作成したＯＰＣの最上面に塗布した。
【００７２】
具体例４
〔バリア層とトップコートの両方を有するＯＰＣの作成〕
具体例２のバリア層をコーティングしたＯＰＣに具体例３で記述した溶液を上塗りし、具体例３と同じ方法で、ＯＰＣ層、バリア層及びトップコートからなる３層のＯＰＣを形成した。
【００７３】
これらの全てのＯＰＣは、十分アースした直径１８０ｍｍのＡｌドラムの周りに巻き付けて試験した。Ａｌドラムは、Ｈｅｗｌｅｔｔ－Ｐａｃｋａｒｄ社で開発したレーザプリンティング試験機に挿入した。寿命試験では、ＯＰＣサンプルは、各サイクル毎に、コロナ放電器に、次いで２ｍＷ出力を生ずるポリゴンミラーで走査される７８０ｎｍのレーザに、続いてＬＥＤ消去器に、曝した。コロナ放電は、グリッド電圧＋６００Ｖ、及びコロナ電流４５０μＡに設定した。ＯＰＣの表面電位は、コロナ放電器とレーザ露光領域の間に配置した静電チャージプローブ（Ｔｒｅｋ　Ｍｏｄｅｌ　３６２）を使って検出した。ドラムの回転速度は、３インチ／秒に設定した。高温度におけるＯＰＣの性能を試験するために、ドラム内部にシートヒータを挿入し、ドラムは、光導電体に密着して配置し且つヒータに接続した熱電対により監視・制御した。
【００７４】
試験１〔暗減衰〕：
光導電体の暗減衰特性は、コロナ電源停止後２分間の表面電位減衰を測定して試験した。
【００７５】
試験２〔寿命試験〕：
光導電体の寿命試験は、各サイクル（放電、レーザ露光、ＬＥＤ消去）スタート時の表面

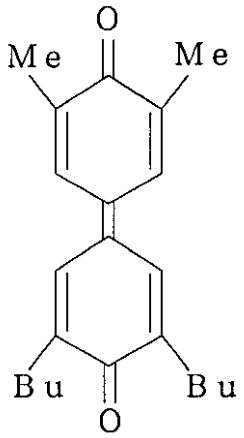
電位を測定して行った。
【００７６】
結果：
図８は、具体例１、２、３及び４のそれぞれの室温における暗減衰を示し、図９は、具体例１、２、３及び４のそれぞれの７０℃における暗減衰を示し、図１０は、具体例１、２、３及び４のそれぞれの室温における１０Ｋサイクル寿命を示し、図１１は、具体例１、２、３及び４のそれぞれの７０℃における１０Ｋサイクル寿命を示す。
【００７７】
図８と図９からは、バリア層によって暗減衰が著しく減少し、特に例えば７０℃の高温では顕著であり、表面電荷の注入が効果的に抑えられていることが分かる。
【００７８】
図１０と図１１からは、また、光導電体の寿命は、ポリシロキサンのトップコートがある場合と無い場合のどちらの場合についても、バリア層が用いられた時に著しく改善されることが観察される。例えば、ポリシロキサンのトップコートは、従来技術において保護層コーティングとして知られていることは注目すべきである。しかし、これらの実験では、ポリシロキサンのトップコートを施した光導電体のサンプルに表面電荷の劣化が観察された。この場合、表面電荷の不安定さ（具体例３）は、光導電層の化学薬品汚染であると説明でき、おそらくポリシロキサンコーティングからＯＰＣ固体へ架橋反応の触媒が漏出することに起因するものであろう。具体例４の表面電荷の安定性の改善では、具体例２のバリアコーティングにより、ポリシロキサンのトップコートからの触媒の漏出が効果的に抑えられていることが示される。
【００７９】
具体例５
〔電子引出し層の作成〕
ポリビニルブチラール（Ｂ９８，Ｍｏｎｓａｎｔｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）６０部、ジニトロフェノール（電子引出し分子（ＥＷＭ））２０部、ピリジンジ無水カルボン酸（橋かけ剤）２０部、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）４０００部を混合し、攪拌して完全に溶解し、具体例１のようにして作成したＯＰＣの最上面上にドクターブレードを使って塗布した。コーティング厚は、１３５℃で１時間乾燥後で約０．５μｍであった。
【００８０】
具体例６
〔電荷注入阻害層の作成〕
ポリビニルブチラール（Ｂ９８，Ｍｏｎｓａｎｔｏ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ）１部、アミノプロピルアルコキシシラン（Ｚ６０２０，Ｄｏｗ　Ｃｏｒｎｉｎｇ）２０部、イソプロピルアルコール（ＩＰＡ）８１９部を混合し、攪拌して完全に溶解し、具体例５のようにして作成したＯＰＣの最上面上にドクターブレードを使って塗布した。コーティング層は、空気中で３０分間及び８０℃で２０分間乾燥した。コーティング厚は約０．５μｍであった。
【００８１】
具体例７
具体例３で説明したトップコート溶液を、具体例３での方法と同じコーティング法により具体例６で作成したＯＰＣの最上面上に塗布した。この４層ＯＰＣは、図１２に示すように、７０℃で６０，０００サイクルを越える優れた寿命を示した。
【００８２】
具体例８
〔多層正帯電光導電体（Ｉ）の作成〕
下記の式（４４）を有するホール搬送分子４ｇと、ポリカーボネート（Ｍａｋｒｏｌｏｎ）６ｇとを、９０ｇのジクロロメタン（ＤＣＭ）に溶解した。
【００８３】
【化１９】



(44)

【００８４】
上記の溶液を、ドクターブレードを使って、１００℃で２時間乾燥後のコーティング厚が約１５μｍになるように、アルミニウム／マイラ基板上に塗布した。このコーティング層は、ホール搬送層（ＣＴＬ）として機能するものである。
【００８５】
次に、ｘ－H_2Ｐｃ３ｇ、上述のホール搬送分子（４４）２７ｇ、ポリカーボネート（Ｍａｋｒｏｌｏｎ）７０ｇ及びジクロロメタン（ＤＣＭ）５００ｇを、摩砕媒体として５ｍｍのセラミックボールを用いるボール摩砕法により一緒に摩砕した。摩砕時間は４０時間であった。摩砕後、その溶液は、上述の電荷搬送層の最上面上にドクターブレードを使って、１３０℃で２時間乾燥後で６μｍの厚さとなるように塗布した。この層は、電荷発生層（ＣＧＬ）としての働きをするものである。
【００８６】
具体例９
〔具体例８の多層光導電体用バリア保護層の作成〕
先ず、具体例５で記述した電子引出し層を、具体例８の多層光導電体最上面上に上塗りした。
【００８７】
次に、電荷注入阻害層を、具体例６で説明したのと同じ方法で、電子引出し層に上塗りした。
【００８８】
最後に、具体例３で記述したトップコート溶液を、具体例３で説明したのと同じ方法で、電荷注入阻害層の最上面に塗布した。比較のため、具体例８（裸の光導電体）と具体例９（保護層光導電体）の寿命試験結果を図１３に示す。
【００８９】
具体例１０
〔多層正帯電（＋）光導電体（ＩＩ）の作成〕
ｘ－H_2Ｐｃ顔料３ｇ、ポリエステル（Ｖｙｌｏｎ　２００　Ｔｏｙｏｂｏ）１．５ｇ及びジクロロメタン（ＤＣＭ）１００ｇを、セラミックポット内でロール摩砕機により、摩砕媒体として５ｍｍのセラミックボールを用いて一緒に摩砕した。その系は４８時間摩砕した。
【００９０】
その溶液は、ドクターブレードを使って、アルミニウム／マイラ基板上に、１００℃で４０分間乾燥後で０．１μｍの厚さとなるように塗布した。これにより電荷発生層（ＣＧＬ）を形成した。
【００９１】
次に、Ｆ．ＭｅｂｇｅｒとＤ．ＣａｒｎａｈａｎによるＪ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，５０，３２９７（１９８５）に記述された方法によって作成した次の式（４５）を有する電子搬送分子４ｇと、ポリカーボネート（ｌｅｘａｎ－Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｅｌｅｃｔｒｉｃ）６ｇと、ジクロロメタン９０ｇとを、完全に溶解した溶液が得られるまで攪拌して混合した

。
【００９２】
【化２０】



(４５)

【００９３】
この溶液を、ドクターブレードを使って、１００℃で４時間乾燥後のコーティング厚が約１５μｍになるように、上述の電荷発生層最上面上に塗布した。
【００９４】
具体例１１
〔具体例１０の多層光導電体用バリア層の作成〕
具体例１０に記述された（＋）ＯＰＣは、
・先ず、（具体例６記述の）バリア層で；そして
・次に、（具体例３記述の）ポリジメチルシロキサンのトップコートで、
上塗りされた。
【００９５】
裸の光導電体（具体例１０）と完全構造の光導電体（具体例１１）とについての結果の比較を図１４に示す。
【００９６】
上に本発明の好ましい実施例を示し且つ説明したが、本発明は、これに限定されるものではなく、特許請求の範囲内で種々変更して実施されるものである。
【００９７】
以上のように、本発明の〔１〕電子写真用光導電体のバリア層は、
架橋結合有機バインダ物質と、
正電荷注入阻害分子と
を含むことを特徴とし、次のような好ましい実施態様を有する。
【００９８】
〔２〕架橋結合バインダが、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）を含む〔１〕のバリア層。
【００９９】
〔３〕架橋結合バインダが、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）と、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン及びフルオロ重合体からなる群から選択されたＰＶＡの共重合体とを含む〔２〕記載のバリア層。
【０１００】

〔４〕架橋結合バインダが、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）を含む〔１〕記載のバリア層。

【０１０１】

〔５〕電荷注入阻害化合物が、下記一般式を有するアミノ化合物の群：

$NH_2-R_1-[N(R_2)]_n-R_3$．．．．．．．．．．．．．．．．．．（９）

$NH_2-A-[N(R_2)]_n-R_3$．．．．．．．．．．．．．．．．（１０）

$NH_2-R_1-[NH-R_2]_n-Si(OR_5)_3$．．．（１１）

$NH_2-A-Si(OR_5)_3$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１２）

【０１０２】

又は下記一般式を有するヒドロキシ又はメルカプト化合物の群：

$HO-R_1-COOR_2$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１３）

$HS-R_1-COOR_2$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１４）

$R_1-R_2(OH)_n-R_3$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１５）

$R_1-R_2(SH)_n-R_3$．．．．．．．．．．．．．．．．．．．．（１６）

$NH_2-R_1(OH)_m-[N(R_2)]_n-R_3$．．．．．（１７）

$NH_2-A(OH)_m-[N(R_2)]_n-R_3$．．．．．．（１８）

【０１０３】

（上記式（９）～式（１８）中：

Ｒ１，Ｒ３，Ｒ５＝次の置換基：$-NO_2$，－ＣＮ，－ＯＨ，－ＳＨ，$-SO_2$，$-SOCl_2$，－Ｓ，＞Ｃ＝Ｏ，－ＣＯＯＲ，－ＣＨＯ，－ＣＬ，－Ｂｒ，－Ｉ，－Ｆを持つか及び／又は持たないアルキル、アルコキシ、アリル、アリール；

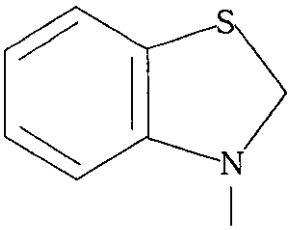
【０１０４】

Ｒ２＝次の置換基：$-NO_2$，－ＣＮ，－ＯＨ，－ＳＨ，$-SO_2$，$-SOCl_2$，＞Ｃ＝Ｏ，－ＣＨＯ－ＣＯＯＲ，－ＣＬ，－Ｂｒ，－Ｉ，－Ｆを持つか及び／又は持たないハロゲン、アルキル、アルコキシ、アリール；

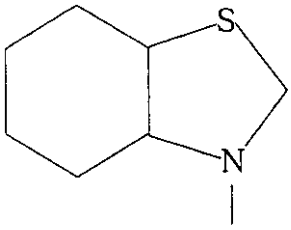
【０１０５】

Ａ＝下記の基から選択される複素環化合物：

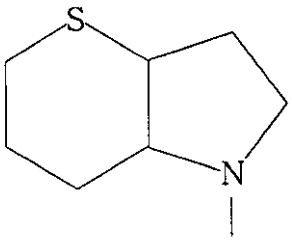
【化２１の１】



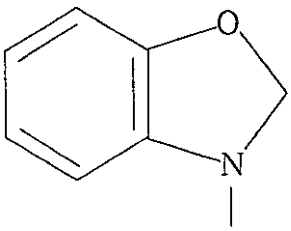
(19)



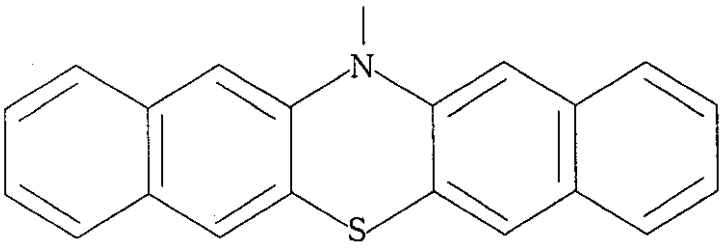
(20)



(21)

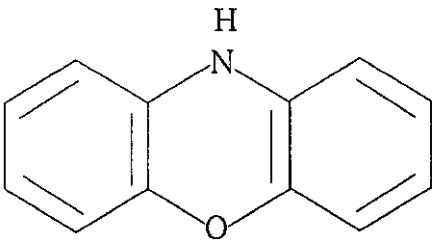


(22)

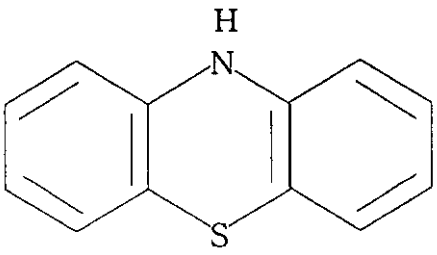


(23)

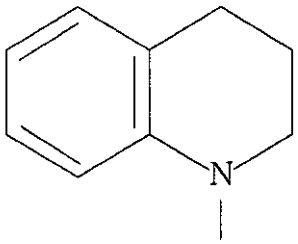
【化２１の２】



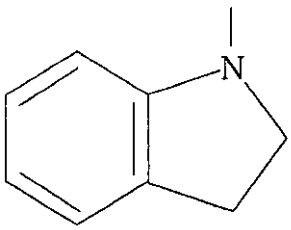
(２４)



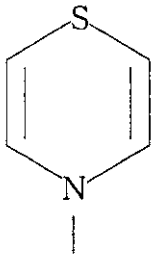
(２５)



(２６)

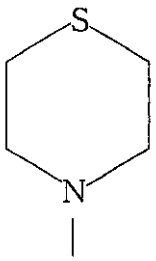


(２７)

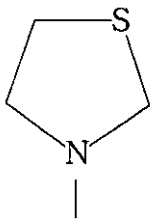


(２８)

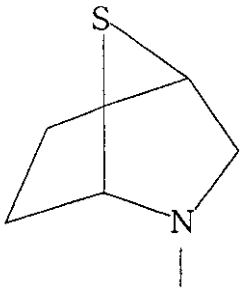
【化２１の３】



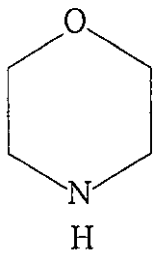
(２９)



(３０)



(３１)



(３２)

【０１０６】
ｍ，ｎ＝０，１，２，．．．５．）から選択される〔１〕記載のバリア層。
【０１０７】
〔６〕更に、－Ｃ＝Ｏ、－Ｃｌ、－Ｂｒ、－Ｉ、－Ｆ、－NO_2、－ＣＮ、－ＯＨ、－SO_2、又は－ＣＯＯＨからなる群から選択される少なくとも１つの官能基を有する電子引出し分子（ＥＷＭ）を包含する〔１〕記載のバリア層。
【０１０８】
〔７〕前記電荷注入阻害分子と前記電子引出し分子が、一般化学構造が
【化２２】
Ａ－Ｒ－Ｄ．．．．．．．．．．．．．．．（４３）
（ここで、Ａは、電子引出し官能基：－NO_2，－ＣＮ，＞Ｃ＝Ｏ，－ＳＯｘ，－Ｓ，－

ＯＲから選択された分子の電子引出し部分を表し；Ｒ＝アルキル、アリール；及びＤは、その分子の電荷注入阻害部分を表す）である同一の分子にある〔６〕記載のバリア層。

【０１０９】

〔８〕前記電荷注入阻害分子と前記電子引出し分子が、同一のコーティング層にある〔６〕記載のバリア層。

【０１１０】

また、本発明の〔９〕電子写真用有機光導電体は、・導電性物質と；

・前記導電性物質の最上面に位置し、且つ有機バインダに均一に分散された光発生顔料成分と、有機バインダに均一に分散された電荷搬送成分とを含む有機光発生層と；

・前記光発生層の最上面に位置し、且つ

ａ．架橋結合有機バインダ物質と；

ｂ．正電荷注入阻害分子と

を含む電荷注入バリア層

を含むことを特徴とし、次のような好ましい実施態様を有する。

【０１１１】

〔１０〕更に、注入バリア層の最上面に上塗り層を含む〔９〕記載の光導電体。

【０１１２】

【発明の効果】

本発明によれば、多サイクルで非常に厳しい電子写真工程において、電荷受入れ能力、暗減衰及び光放電を含む電気特性に対して優れた安定性を示すことができる。

また、本発明によれば、ゴースト現象及び低コントラスト画像を解消することができる。

更に、本発明によれば、光導電体を構成する各層からの触媒や化学薬品等の漏出に起因する光導電体の汚染を防止することができる。

そして、本発明によれば、基本的には、光導電体表面から光導電体固体への好ましくない正電荷の注入を、光導電体固体から表面に向かう負電荷の移動を止めないで、阻害することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】現在のＯＰＣ構造の一例を示す概略断面図である。

【図２】現在のＯＰＣ構造の他の例を示す概略断面図である。

【図３】現在のＯＰＣ構造の更に他の例を示す概略断面図である。

【図４】現在のＯＰＣ構造の他の例を示す概略断面図である。

【図５】現在のＯＰＣ構造の更に他の例を示す概略断面図である。

【図６】本発明の一実施例を示す概略断面図である。

【図７】本発明の他の実施例を示す概略断面図である。

【図８】具体例１～４の結果を示すグラフである。

【図９】具体例１～４の結果を示すグラフである。

【図１０】具体例１～４の結果を示すグラフである。

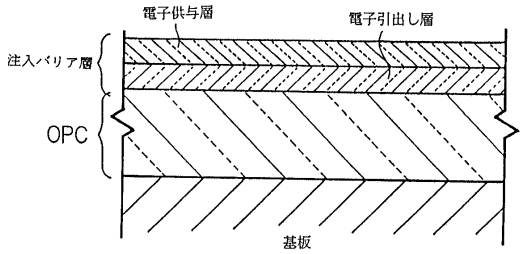
【図１１】具体例１～４の結果を示すグラフである。

【図１２】具体例７の結果を示すグラフである。

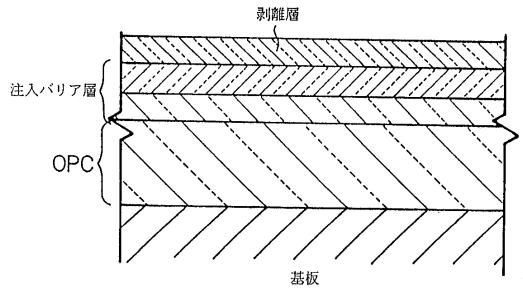
【図１３】具体例８，９の結果を示すグラフである。

【図１４】具体例１０，１１の結果を示すグラフである。

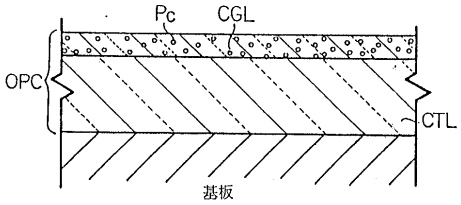
【図１】



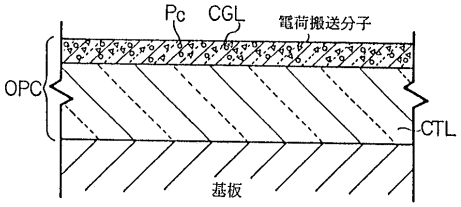
【図２】



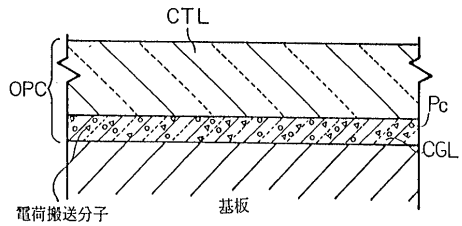
【図３】



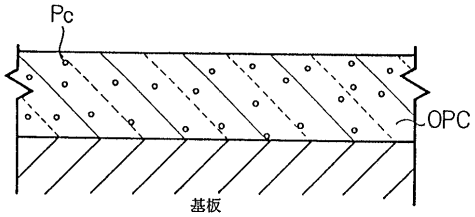
【図４】



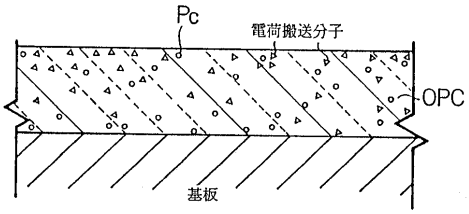
【図５】



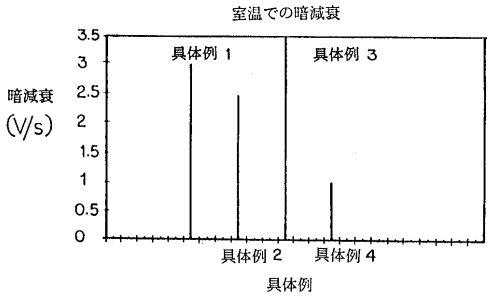
【図６】



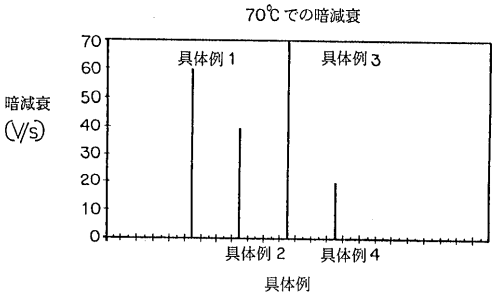
【図７】



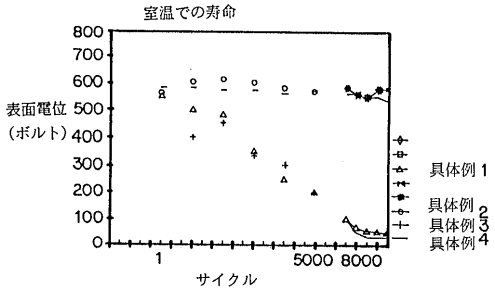
【図８】



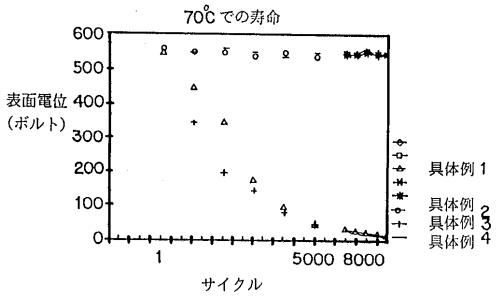
【図９】



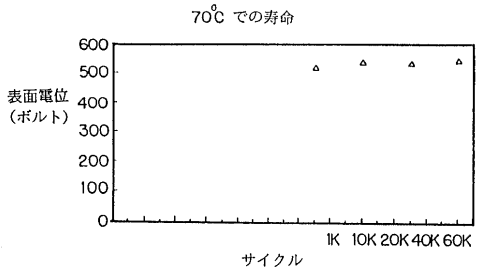
【図１０】



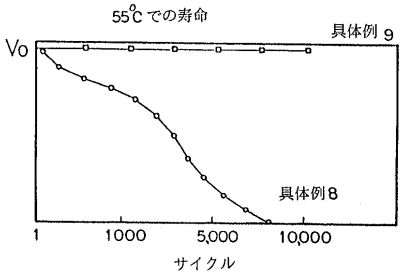
【図１１】



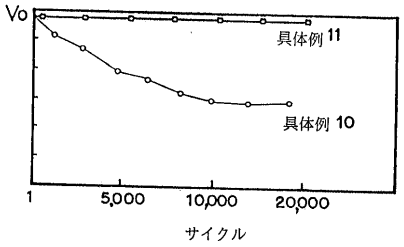
【図１２】



【図１３】



【図１４】



フロントページの続き

審査官　淺野　美奈

(56)参考文献　特開平０５－１８８６３１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２０１４６０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５７０４９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１２８３４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０５５５６２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５９１４９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５９１５１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－１００５５９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－１１３５４３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
G03G 5/00 - 5/16