

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ G03G 5/147	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년07월21일 10-0503072 2005년07월14일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0065517 2002년10월25일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0036844 2004년05월03일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 삼성전자주식회사
 경기도 수원시 영통구 매탄동 416

(72) 발명자 이남정
 서울특별시강남구도곡동965중명하나빌아파트101호

 요코다사부로
 경기도수원시팔달구영통동963-2진흥아파트554-1202

 연경열
 경기도성남시분당구서현동291호자촌동아아파트207동501호

 이환구
 경기도수원시장안구신흥동147-2

 주혜리
 서울특별시강서구화곡2동859-16호

 김범준
 경기도성남시분당구서현동시범단지우성아파트212동202호

(74) 대리인 리엔목특허법인
 이혜영

심사관 : 이재형

(54) 오버코트층 형성용 조성물 및 이를 채용한 유기감광체

요약

본 발명은 유기감광체용 오버코트 조성물 및 이를 채용한 유기감광체에 관한 것으로 전기적 특성 및 내마모성이 개선되어 전자사진 현상 시스템에 사용하기 적합한 오버코트 조성물 및 이를 채용한 유기 감광체에 관한 것이다.

본 발명은 음이온성 폴리우레탄 수분산체를 포함하는 것을 특징으로 하는 오버코트층 형성용 조성물을 제공한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 정대전형 다층구조 유기감광체의 모식적인 단면도를 나타낸다.

도 2는 유기 감광체의 대전/노광/제전 평가장치의 일례를 나타낸다.

도 3은 유기 감광체의 내마모성 평가장치의 일례를 나타낸다.

* 도면에 사용된 부호의 간단한 설명

1: 전도성 지지체, 2: 전하수송층(CTL), 3: 전하발생층(CGL), 4: 오버코트층(OCL)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 유기감광체용 오버코트층 형성용 조성물 및 이를 채용한 유기감광체에 관한 것으로 전기적 특성 및 내마모성이 개선되어 전자사진 현상 시스템에 사용하기 적합한 오버코트층 형성용 조성물 및 이를 채용한 유기 감광체에 관한 것이다.

최근 습식토너를 이용한 전자사진방식의 프린터에 대한 개발이 진행되고 있는 상황에서 습식토너용 유기감광체의 개발이 필수적으로 요구되고 있다.

정대전형 유기감광체는 표면을 양전하(+)로 대전시키고, 레이저 빔을 조사시키면 전하발생층에서 양, 음전하가 발생하고 걸려있는 전기장에 의해 전하수송층으로 양전하(정공, hole)가 주입되어, 양전하가 전도성지지체로 이동하고 음전하(전자, electron)가 표면층으로 이동하여 표면전하를 중화시키게 되면, 노광된 부분의 표면전위가 낮아져 잠상이 형성되며, 이 잠상영역에 토너가 현상되게 된다.

상기 유기감광체로서는 다층구조의 유기감광체 및 단층형 유기감광체가 있으며, 상기 다층구조 유기감광체는 한개의 층에서 일련의 전기적 성질을 모두 만족시켜야 하는 일층형 유기감광체에 비해 각 층의 역할이 분리되어 있기 때문에 대전전위, 노광전위 등 각각의 전기적 성질을 설계하기 용이하며, 특히 얇게 코팅된 상태로 안정하게 전기장을 걸어줄 수 있기 때문에 같은 전기장의 세기에서도 많은 전하량을 보유하게 되어 다량의 토너를 현상할 수 있는 장점이 있어 특히 입자크기가 작고 전하량이 큰 습식토너의 현상에 용이하게 사용될 수 있다.

상기 다층구조 정대전형 유기감광체의 기본적인 구성은 도 1 과 같이 전도성지지체(1) 상에 전하수송층(CTL, charge transport layer, 2) 및 전하발생층(CGL, charge generation layer, 3)이 코팅된 형태이다. 또한 상기 전하발생층(3)의 두께가 얇아서 야기되는 토너, 클리닝블레이드와의 마찰에 의해 쉽게 마모되는 단점을 보완하기 위해 상기 전하발생층 상에 오버코트층(OCL, overcoat layer, 4)이 도입된다.

일반적으로 유기감광체는 프린팅이 진행됨에 따라 반복적인 대전,노광,제전 등의 전기적 피로 및 기계적 피로에 의하여 대전전위가 감소하거나, 노광전위 및 잔류전위 등이 상승하여 화상에 영향을 주지 않아야 한다. 상기 오버코트층이 존재할 경우에 코팅되지 않은 경우에 비하여 상기와 같은 현상이 심해지는 문제점이 있다. 이 문제를 해결하기 위해서 오버코트층의 두께에는 한계가 있을 수 밖에 없다.

그러나 전기적인 특성을 만족시키기 위해 오버코트층이 얇게 코팅되면 습식토너 존재시 클리닝 블레이드와의 마찰에 의해 쉽게 마모되거나 토너나 이물질에 의해서 국부적으로 스크래치가 발생하여 화상에 나타나는 문제점이 발생하게 된다.

또한 유기감광체의 상업적인 대량생산을 위해서는 오버코트층의 딥코팅(dip coating)이 가능해야 하는데, 일반 유기용제를 사용할 경우 딥코팅시 감광층을 파괴하거나, 유기용제에 용출된 감광층의 구성물질로 인하여 오버코트층 코팅액 조성물이 오염될 수 있으며, 코팅액에 접촉하는 시간의 차이로 인한 감광층의 길이방향으로의 물성이 불균일해지는 문제점이 있을 수 있다. 특히 전도성지지체, 전하수송층, 전하발생층, 오버코트층으로 구성되어 있는 다층구조 정대전형 유기감광체의 경우에 있어서 전하발생층의 두께가 매우 얇기 때문에 오버코트층 코팅시 파괴될 가능성이 더욱 클 수 있다.

그러나 기존 유기감광체의 오버코트층 조성물은 주로 건식 토너용 유기감광체의 수명 연장만을 목적으로 한 것이 대부분으로 습식토너에 적합한 오버코트층 조성물에 대한 개발내용은 거의 없는 실정이다.

한편, 폴리우레탄은 그 종류 및 물성의 다양성으로 인해 여러 분야에서 널리 사용되고 있는 고분자이로서, 폴리우레탄을 유기감광체의 오버코트층으로 응용한 예는 많지 않으나 폴리우레탄 수분산체를 응용한 예는 거의 없으며, 또한 경화반응을 위주로 하는 폴리우레탄의 경우 코팅액의 안정성이 열악하여 유기감광체의 대량생산시 문제를 발생시킬 수도 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전기적 특성 및 내마모성이 향상된 오버코트층을 제조하기 위한 조성물을 제공한다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 조성물을 채용한 유기 감광체를 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 유기감광체를 채용하는 전자사진적 화상 형성방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

음이온성 폴리우레탄 수분산체를 포함하는 것을 특징으로 하는 오버코트층 형성용 조성물을 제공한다.

상기 음이온성 폴리우레탄 수분산체는, 이중결합을 갖거나 갖지 않는 산무수물 1종 이상과, 트리올 또는 테트라올 유도체 1종 이상을 반응시켜 카르복실기를 포함하거나, 카르복실기와 이중결합을 동시에 포함하는 디올 또는 트리올 단량체, 또는 이들의 혼합물을 제조한 다음, 이들을 폴리올, 및 디이소시아네이트 또는 디이소시아네이트 중합체와 반응시켜 폴리우레탄 프리폴리머를 얻은 후, 수득된 폴리우레탄 프리폴리머의 카르복실산기를 중화제로 중화 및 물에서 분산시키고 가지연장제로 가지연장시켜 얻을 수 있다.

상기 중화제는 수용성 3차 아민, 알칼리 금속 수소화물 또는 이들의 혼합물에서 선택된다.

상기 가지연장제로서는 활성화된 수소를 갖는 분자량 18 내지 250의 디올, 트리올, 디아민, 트리아민, 히드라진, 및 디히드라지드로 이루어진 군에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.

상기 폴리우레탄 프리폴리머의 NCO 함량이 0.1 내지 30%인 것이 바람직하다.

상기 분산시 물의 양은 전체 고형분이 5 내지 80%가 되도록 하는 양으로 사용되고, 물의 온도는 5 내지 80℃인 것이 바람직하다.

상기 조성물은 중합개시제를 더 포함할 수 있다.

상기 조성물은 희석을 위해 물, 또는 물과 알코올의 혼합용매를 더 포함할 수 있으며, 전체 고형분이 1 내지 10%가 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다.

상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

상기 조성물을 채용한 오버코트층이 형성된 감광층을 포함하는 유기 감광체를 제공한다.

상기 오버코트층의 두께는 0.1 내지 5 μ m로 할 수 있다.

상기 감광층은 전하 발생 물질과 전하 수송물질을 포함하는 단일층 구조이거나, 또는 전하 발생물질을 포함하는 전하 발생층과 전하 수송 물질을 포함하는 전하 수송층을 포함하는 2층 적층구조일 수 있다.

상기 또 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

습식현상제 및 전자사진용 유기감광체를 사용하는 전자사진적 화상 형성 방법에 있어서, 상기 유기감광체로서 상기 조성물을 채용한 오버코트층이 형성된 감광층을 포함하는 유기 감광체를 사용할 수 있다.

상기 습식현상제는 지방족 탄화수소계 용매를 포함할 수 있다.

이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

본 발명은 유기감광체의 감광층 상에 형성되는 오버코트층용 조성물을 제공하며, 상기 조성물은 음이온성 폴리우레탄 수분산체를 포함한다.

상기 음이온성 폴리우레탄 수분산체를 포함하는 조성물을 사용하여 감광층 상에 전기적 특성 및 기계적 물성이 우수한 오버코트층을 형성함으로써 유기 감광체의 수명을 향상시킬 수 있으며, 특히 습식토너에 대한 내용제성 및 내마모성이 우수하여 습식토너 현상용 유기감광체로서 사용할 수 있게 된다.

상기 본 발명에 따른 오버코트층 형성용 조성물을 감광층 상에 도포시 감광층으로의 영향으로 최소화되고, 또한 상기 조성물의 안정성이 우수하여 대량생산시 용이하게 사용할 수 있다는 장점도 갖게 된다.

본 발명에 따른 오버코트층에 포함되는 음이온성 폴리우레탄 수분산체는 미국특허 5863980호(출원인: 헵스켄)에 상세히 개시되어 있으며, 그 전체적인 내용이 인용에 의해 본 발명에 통합되어 있다. 상기 미국특허는 코팅제, 접착제, 섬유처리제, 종이가공제, 가죽처리제, 합판접착제, 시멘트혼화제 등에 사용하기 위한 폴리우레탄 수분산체를 개시하고 있으나, 유기 감광체의 구성 성분, 특히 오버코트층 성분으로 사용한 예는 아직 알려진 바 없다.

상기 폴리우레탄 수분산체는,

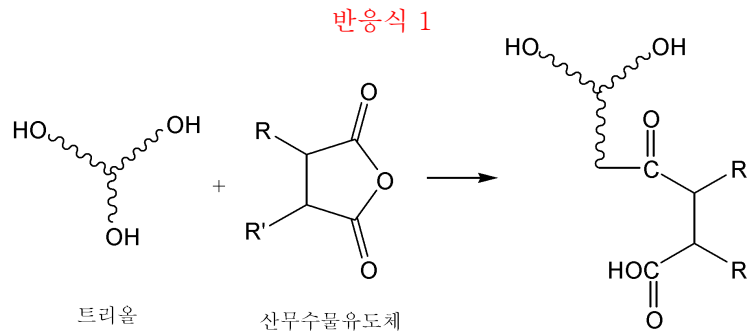
(1) 카르복실산기 또는 카르복실산기와 이중결합을 동시에 포함하는 디올, 트리올 단량체 또는 이들의 혼합물을 제조하는 단계;

(2) 얻어진 디올, 트리올 단량체 또는 이들의 혼합물과 폴리올을 혼합한 후 디이소시아네이트 단량체 또는 폴리이소시아네이트를 반응시켜 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계; 및

(3) 상기 폴리우레탄 프리폴리머의 카르복실산기를 중화제로 중화 및 물로 분산시키고 가지연장시켜 폴리우레탄 수분산체를 제조하는 단계를 거쳐 얻어질 수 있다.

상기 각 제조단계에 대하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

상기 제조과정중 (1)단계는 산무수물, 이들의 유도체들, 또는 이들의 혼합물에 작용기가 3개 또는 4개이고 분자량이 작은 트리올 또는 테트라올 유도체 또는 이들의 혼합물을 첨가 반응시켜 카르복실산기 또는 카르복실산기와 이중결합을 동시에 포함하는 디올, 트리올 단량체 또는 이들의 혼합물을 제조하는 단계이다. 상기 제조 과정은 장치나 제조기술에 아무런 제한이 없다. 제조방법은 1단계 반응으로 하기 반응식 1에 나타난 바와 같다.



여기서 사용되는 트리올, 테트라올 유도체는 OH 작용기가 3개 또는 4개인 에테르 폴리올 또는 에스테르 폴리올이며 분자량이 100 내지 4,000인 것이 바람직하다. 특히 트리올 유도체의 경우 분자량이 100 내지 1000 (TMP, castor oil, 한국 폴리올사 제품의 GP-250, GP-400, GP-280)인 것이, 테트라올 유도체의 경우 분자량이 200-1500인 것이 더욱 바람직하다.

사용가능한 산무수물 유도체로는 먼저 카르복실산기만 포함하는 것으로서, 숙신산 무수물, 글루타르산 무수물, 메틸숙신산 무수물, 헥사히드로 -4-메틸프탈산 무수물, 시스-1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물, 디글리콘 산무수물, 3-에틸-3-메틸글루콘산 무수물, 프탈산 무수물, 3-니트로프탈산 무수물, 4-니트로프탈산 무수물, 1,2,4-벤젠트리카르복실산 무수물, 호모프탈산 무수물, 2,3-피리딘디카르복실산 무수물, 3,4-피리딘디카르복실산 무수물, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

카르복실산기와 이중결합을 동시에 포함하는 산무수물의 예로서는 말레산 무수물, 푸마르산 무수물, 이타콘산 무수물, 브로모말레산 무수물, 3,4,5,6-테트라히드로프탈산 무수물, 2-도데센-1-일-숙시산 무수물, 시스-아코니트산 무수물, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들은 폴리올과 반응한 후 카르복실산기와 이중결합을 동시에 형성하며, 특히 이렇게 형성된 이중결합은 수용성 폴리우레탄 분산체의 경화 시스템에서 UV경화, 열경화 방법을 도입함으로써 물성을 유효히 상승시켜주는 역할을 한다.

상기 단계의 반응장치는 질소분위기하, 상압에서 실시하며 특별한 장치가 요구되지 않는다.

반응물의 양은 트리올 1몰에 대해 산무수물 유도체 0.5몰에서 1몰까지, 테트라올 1몰에 대해 산무수물유도체 0.5몰에서 2몰까지가 바람직하다.

반응시 용제는 사용되지 않으며, 산무수물 유도체에 따라 점도에 변화가 있을 수 있다. 특히 점도가 높아 반응이 곤란한 경우는 용제를 사용하나 이는 반응종료후 제거하면 된다.

반응온도는 50℃에서 200℃까지가 바람직하며 100℃에서 150℃까지가 더욱 바람직 하다.

반응시간은 반응온도에 따라 달라지기는 하나 적합한 시간은 60분에서 180분까지가 적합하다.

이와 같은 반응에 의해 얻어진 생성물들은 일반적으로 물에 녹지 않는다. 그러나 이들은 일반적인 중화제(무기염기 또는 유기 염기)에 의한 중화에 의해 카르복실산기의 일부 또는 전체를 이온기로 전환시켜 물에 분산될수 있는 형태로 바꾸어 물에 분산시킬 수 있으며 이러한 방법은 일반적으로 알려진 방법이다.

상기 제조방법중 (2) 단계는 카르복실산기 또는 카르복실산기와 이중결합을 동시에 포함하는 디올 단량체와 폴리올을 혼합한 후 여기에 디이소시아네이트 단량체 또는 폴리이소시아네이트를 통상의 반응 조건 하에서 반응시켜 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하는 단계이다.

폴리올로는 폴리에테르 폴리올과 폴리에스테르 폴리올 그리고 이들의 혼합물이 바람직하게 사용된다.

폴리에테르 폴리올은 히드록시기를 2개에서 8개까지 가지는 여러 종류의 폴리옥시알킬렌 폴리올과 이들의 혼합물이 바람직하며, 분자량이 300에서 6,500인 것이 바람직하다. 이들의 제조는 알킬렌 옥사이드 또는 알킬렌 옥사이드의 혼합물과 폴리히드릭 개시제 또는 폴리히드릭 개시제의 혼합물과의 축합에 의해 랜덤 또는 단계적 첨가에 의해 제조하는 공지의 방법에 따라 제조한다. 상기 방법에서 알킬렌 옥사이드로서는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 부틸렌 옥사이드, 아밀렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드와 같은 아르알킬렌 옥사이드, 클로로부틸렌 옥사이드와 같은 할로겐화 알킬렌 옥사이드류, 테트라히드로푸란, 에피클로로히드린 등이 포함된다. 특히 상기 방법 등에 의해 제조한 폴리에테르 폴리올로는 한국폴리올사의 PP-750, PP-950, PP-1000, PP-2000, PP-3000, PP-4000, GP-400, GP-280, GP-1000, GP-3000, GP-4000, GL-3000 등이 적합하다.

폴리에스테르 폴리올은 폴리카르복실산과 다가 알코올의 반응에 의해 합성된다. 폴리카르복실산의 예로서는 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디핀산, 피멜릭산, 수버직산, 아제라이산, 세바시닉산, 브라실릭산, 타프식산, 말레산, 푸마르산, 글루타콘산, α -하드로부콘산, β -하이드로부콘산, 이소프탈산, 테레프탈산, 헤미펠릭산, 1,4-사이클로헥산-디카르복실산 또는 이들의 혼합물이 바람직하고, 다가 알코올의 예로서는 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,3-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 글리세롤, 1,1,1-트리메틸프로판, 1,1,1-트리에틸로에탄, 헥산-1,2,6-트리올, α -에틸글루코사이드, 펜탄에리스리톨, 소비톨 또는 이들의 혼합물이 바람직하다.

다이소시아네이트 단량체와 폴리이소시아네이트로는 방향족, 지환족 및 지방족 다이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트 등이 바람직하다.

지방족 다이소시아네이트의 예로서는 헥사메틸렌다이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄 다이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌 다이소시아네이트, 1,10-데카메틸렌 다이소시아네이트, 이소포론 다이소시아네이트, 1,4-시클로헥산 다이소시아네이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있고, 방향족 다이소시아네이트로는 톨루엔-2,4-다이소시아네이트, 톨루엔-2,6-다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 다이소시아네이트, 4-메톡시-1,3-페닐렌 다이소시아네이트, 4-클로로-1,3-페닐렌 다이소시아네이트, 2,4-디메틸-1,3-페닐렌 다이소시아네이트, 4,4'-다이소시아네이트 디페닐에테르, 벤지딘 다이소시아네이트, 4,4'-다이소시아네이트 디벤질, 메틸렌-비스(4-페닐이소시아네이트)-1,3-페닐렌 다이소시아네이트 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

상기 반응은 용제 없이 수행될 수도 있으나, 반응성을 가진 수소가 없는 수산화성 용제가 반응계의 30 중량%까지 존재하는 상태에서 수행될 수도 있다.

본 발명에서 수득되는 프리폴리머의 NCO함량은 0.5 내지 30%인 것이 바람직하다. 이러한 경우에 상기 NCO-프리폴리머의 분자량은 약 200 내지 8,000이다. 상기 반응물의 이소시아네이트(NCO)기와 히드록시(OH)기의 비율은 0.5:1에서 5:1이 바람직하며, 약 1.1:1에서 2:1이 더욱 바람직하다. 반응온도는 25°C에서 150°C까지가 바람직하며 25°C에서 100°C까지가 더욱 바람직하다. 여기에서 NCO와 카르복실산기와는 반응이 일어나기는 하나 NCO와 OH의 반응속도보다는 느리다. 따라서 이러한 반응조건에서는 NCO와 COOH가 반응하여 형성하는 아마이드 결합에 의해 약간의 가교가 형성될 수 있다. 실제로 폴리우레탄 프리폴리머 형성단계에서 약간의 가교가 일어남을 알 수 있다.

상기 제조방법 중 (3) 단계는 폴리우레탄 수분산체를 제조하는 과정으로서, 위에서 제조한 폴리우레탄 프리폴리머를 쉽게 수용성 폴리우레탄 분산체로 만들 수 있다. 이 과정은 (a) 먼저 카르복실산기를 중화제로 중화시키고; (b) 물을 가해서 중화된 프리폴리머를 분산시킨 다음; (c) 이 분산된 프리폴리머를 물로 가지연장을 시키거나 또는 질소원자 하나당 활성화된 수소를 적어도 1개 이상 갖는 아민기를 갖는 디아민, 디올, 트리올, 트리아민 또는 이들의 혼합물을 이용하여 가지 연장을 시켜서 제조하는 것이 일반적이나, 상기 과정은 동시에 수행될 수도 있다.

상기 중화 반응에는 통상적인 중화제도 사용가능하나, 보다 바람직한 중화제로, 물에 녹는 3차 아민, 알칼리 금속 수산화물, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 즉, 트리에틸아민, 수산화 나트륨 및 수산화 칼륨 등이 중화제로서 바람직하다. 중화제의 첨가량은 프리폴리머에 포함된 카르복실산기를 모두 중화시킬 수 있는 양이 가장 적합하나 전체 카르복실산기량의 50%만 중화시킬 수 있어도 가능하다. 즉 카르복실산기 대 중화제의 몰비는 1:0.5에서 1:1.2까지가 바람직하다.

물의 사용량은 상기 수분산체를 사용하는 응용분야에 따라 다르나 일반적으로 최종 분산체의 고형분이 5%에서 80%까지 되도록 하는 것이 바람직하다. 물의 온도는 5내지 80°C가 적당하다.

가지 연장은 일정시간 동안 수용액 안에 존재할 수 있는 NCO-프리폴리머에 가지연장제를 넣어서 가지연장을 시키는 것으로서, 가지연장제로는 2개의 활성화된 수소를 갖는 화합물이면서 그 분자량이 18에서 250인 것이 바람직하다. 즉, 물, 디올, 트리올, 디아민, 트리아민, 히드라진, 디히드라지드 등이 바람직하다. 디아민으로는 에틸렌 디아민이 적합하고 기타 다른 화합물로는 이소포론 디아민, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 멜라민, 디에틸렌 트리아민(DETA), 트리에틸렌 테트라아민(TETA) 등이 바람직하다.

상기 폴리우레탄 수분산체를 제조하기 위하여 사용된 중화제 및 가지연장제 외의 기타 첨가제로서 증점제(thickeningagents), pH 조절제, 소포제 등이 사용될 수 있다. 증점제의 예로서는 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 폴리아크릴 에멀전과 알칼리, 검류 등이 적합하다.

또한 본 발명의 수분산체에는 충전제, 가소제, 안료, 카본블랙, 실리카졸, 알루미늄 클레이, 석면 분산체 등이 분산되어 사용될 수도 있다.

특히 카르복실산기와 이중결합을 동시에 포함하는 디올 단량체를 사용한 폴리우레탄 수분산체의 경우는 여기에 열경화성 또는 UV 경화성 중합개시제, 그리고 이들의 혼합물을 첨가할 수도 있으며, 필요에 따라서 열경화성 가지연장제 또는 UV경화성 가지연장제를 첨가할 수도 있다.

열경화성 개시제는 50℃에서 200℃사이에서 개시가 일어나는 유기 또는 무기 퍼옥시드, 아조 화합물, 히드로퍼옥시드류, 유기금속 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하며, 개시제의 첨가량은 이중결합을 포함하는 카르복실산기와 첨가한 가지연장제의 전체물체에 대해 0.01몰%에서 1몰%까지가 바람직하다.

UV개시제는 자외선의 파장범위가 약 180에서 460nm에서 개시가 되는 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤조인옥틸에테르등의 벤조인 화합물, 벤질, 디아세틸, 디에톡시아세토페논, 2,2-디에톡시-2-페닐아세토페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 4'-이소프로필-2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 메틸아드라퀸논, 아세토페논, 벤조페논, 벤조일포름산메틸, 벤질디메틸케탈, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노-프로펜-1 등의 카르보닐 화합물, 디페닐디술파이드, 디티오카바메이트등의 황화합물, 알파-염화메틸나프탈렌등의 나프탈렌계 화합물, 안트라센등의 축합방향족 탄화수소, 및 염화철과 같은 금속염 등이 바람직하며, 이들의 첨가량은 이중결합을 포함하는 카르복실산기와 필요에 따라 첨가한 가지연장제의 전체중량부를 100으로 할 때 약 0.01에서 20중량부가 바람직하다. 또한 180에서 460nm의 UV빛을 방출할 수 있는 자외선 발생원으로는 저압수은등, 중압수은등, 고압수은등, 초고압수은등, 크세논수은등, 자외선형광등, 탄소아크(arc)등, 무전극 마이크로파 방식의 자외선 램프 등이 바람직하다.

열경화성 또는 UV경화성 가지연장제로는 아크릴레이트 유도체, 스티렌, 아크릴로니트릴, 비닐클로라이드 또는 이들의 혼합체를 물을 제외한 전체 고형분의 0.01 중량%에서 1중량%까지 사용하는 것이 바람직하다.

상기 오버코트층 형성용 조성물은 물, 또는 물과 알코올의 혼합용매를 더 포함할 수 있으며, 그 함량은 상기 조성물의 전체 고형분이 1 내지 15중량%가 되도록 하는 양으로 포함할 수 있다. 상기 고형분의 함량이 1중량% 미만인 경우에는 오버코트층이 너무 얇게 형성되어 내마모성과 같은 오버코트층 본연의 역할을 하기가 곤란해지며, 15중량%를 초과하는 경우에는 오버코트층이 너무 두껍게 형성되어 노광전위가 높고 전자사진 사이클링시 노광전위가 상승하는 문제가 있어 바람직하지 않다.

상기 알콜로서는 해당 업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 아무 제한 없이 사용할 수 있으나, 메탄올, 부탄올, 프로판올, 이소 프로판올, 부탄올, t-부탄올 등을 사용할 수 있다.

본 발명은 또한 감광층 상에 상기 조성물을 채용한 오버코트층이 형성된 감광층을 포함하는 유기 감광체를 제공한다.

본 발명의 오버코트층은 감광층 위에 상기 폴리우레탄 수분산체를 포함하는 조성물을 도포 및 건조하여 얻어진다.

본 발명에 따른 상기 오버코트층의 두께는 0.1 내지 5 μ m인 것이 바람직하다. 상기 오버코트층의 두께가 0.1 μ m 미만인 경우에는 하부층의 보호기능이 약하고, 5 μ m를 초과하면 노광전위가 높아지는 등 전기적인 특성이 저하되어 바람직하지 않다.

상기 감광층은 전도성 지지체 상부에 전하 발생 물질과 전하 수송 물질을 동시에 포함하는 단일층 구조를 갖거나, 또는 전도성 지지체 상부에 형성된 전하 수송층 및 상기 전하 수송층 상부에 형성된 전하 발생층으로 구성되는 2층 적층 구조를 갖는 것일 수 있다.

이하, 본 발명의 오버코트층 형성용 조성물을 이용하여 전자 사진 유기 감광체를 제조하는 방법에 대하여 살펴보기로 한다.

먼저, 전도성 지지체 상에 감광층을 형성한다. 이 때 감광층은 전하 수송 물질을 포함하는 전하 수송층과, 전하 발생 물질을 포함하는 전하 발생층을 순차적으로 적층하여 형성할 수 있다. 또는 전하 수송 물질과 전하 발생 물질을 동시에 포함하는 단일 감광층을 형성하여도 좋다.

상기 전하 수송층은 전하 수송 물질, 결합제 및 유기용매를 포함하는 조성물을 코팅 및 건조하여 이루어지며, 전하 발생층은 전하 발생 물질, 결합제 및 유기용매를 포함하는 조성물을 코팅 및 건조하여 이루어진다.

여기서 상기 전하 수송 물질로는 피라졸린(pyrazoline) 유도체, 플루오렌(flourene) 유도체, 옥사디아졸(oxadiazole) 유도체, 스티벤 유도체, 히드라존 유도체, 카바졸 히드라존 유도체, 폴리비닐 카바졸, 폴리비닐피렌(polyvinylpyrene) 또는 폴리아세나프틸렌(polyacenaphthylene) 등을 사용할 수 있다.

상기 전하수송층의 결합제로서, 절연체이며 통상의 조건하에 또는 열 및/또는 광에 의해 경화(가교)되어 코팅을 형성할 수 있는 수지 (즉, 열경화성 수지 및 광경화성 수지)가 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들면, 실리콘 수지, 폴리이미드 수지, 폴리우레탄 수지, 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 폴리케톤 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리카보네이트 공중합체, 폴리에스테르카보네이트 수지, 폴리포르말 수지, 폴리(2,6-디메틸페닐렌옥사이드), 폴리비닐부티랄 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 스티렌-아크릴 공중합체, 폴리아크릴 수지, 폴리스티렌 수지, 멜라민 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트 수지, 폴리비닐클로라이드, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 비닐클로라이드-비닐아세테이트 공중합체, 폴리아크릴아미드 수지, 폴리비닐카르바졸, 폴리비닐피라졸린, 폴리비닐피렌 및 폴리에스테르 공중합체 등이다. 이들 결합제는 개별적으로 또는 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 유기감광체의 전하수송층 중의 상기 결합제의 함량은 약 40 내지 약 60 중량%일 수 있다.

본 발명에 따른 전하수송층 조성물에 사용되는 유기용매로서, 예를 들면, 방향족 용매(예를 들면, 톨루엔, 크실렌, 아니솔 등), 케톤 용매(예를 들면, 시클로헥산온, 메틸시클로헥산온 등), 탄화수소 할라이드 용매(예를 들면, 메틸렌 클로라이드, 테트라클로로카본) 및 에테르 용매(예를 들면, 테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥산 등) 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 개별적으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

전하 발생 물질로는 금속 프리 프탈로시아닌(예: Progen 1x-폼 메탈 프리 프탈로시아닌, Zeneca Inc.), 티타늄 프탈로시아닌, 구리 프탈로시아닌, 옥시티타늄 프탈로시아닌, 하이드록시갈륨 프탈로시아닌과 같은 금속 프탈로시아닌을 사용할 수 있다.

상기 전하발생층 형성용 조성물에 사용되는 결합제는 전하 발생 물질을 분산시킬 수 있어야 하며, 이의 구체적인 예로는 폴리비닐부티랄, 폴리카보네이트, 폴리비닐알콜, 폴리스티렌-Co-부타디엔, 개질 아크릴 폴리머, 폴리비닐아세테이트, 스티렌-알키드 수지, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리카보네이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 스티렌 폴리머, 알키드 수지, 폴리아미드, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리술폰, 폴리에테르 및 이들의 혼합물 등이 있다.

상기 전하발생층 형성용 조성물에 있어서, 전하 발생 물질의 함량은 전하발생층 형성용 조성물의 고형분을 기준으로 하여 55 내지 85 중량%이고, 결합제의 함량은 전하발생층 형성용 조성물의 고형분을 기준으로 하여 15 내지 45 중량%이다. 만약 전하 발생 물질의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전하 발생 능력면에서 바람직하지 못하고, 결합제의 함량이 15 중량% 미만인 경우에는 전하수송층에 대한 전하발생층의 결합력이 저하되고, 45 중량%를 초과하는 경우에는 전하발생층에서 전하 발생 물질의 함량이 상대적으로 저하되어 전하 발생 능력이 저하되는 경향이 있다.

본 발명에 따른 전하발생층 조성물에 사용되는 유기용매로서, 예를 들면, 알코올류(예를 들면 메탄올, 에탄올, 부탄올 등), 아세테이트계 용매(예를 들면, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트 등) 등이 사용될 수 있다. 이들 용매는 개별적으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

상기 전하 발생층 형성용 조성물과 전하 수송층 형성용의 코팅방법은 특별히 제한되지는 않으나, 전도성 지지체가 드럼 형태를 갖고 있는 경우에는 링 코팅(ring coating)법 또는 딥 코팅(dip coating)법을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

상술한 바와 같이, 전도성 지지체 상부에 감광층을 형성한 후, 상기 감광층 상부에 본 발명의 오버코트층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하여 오버코트층을 형성함으로써 본 발명의 전자 사진 감광체가 완성된다. 여기에서 건조 온도는 80 내지 140°C, 특히 100 내지 130°C인 것이 보다 바람직하다.

상기 오버코트층 형성용 조성물의 코팅방법으로는 스핀코팅법, 딥 코팅법, 링 코팅법 등을 사용할 수 있고, 전도성 지지체가 드럼 형태를 갖는 경우에는 링 코팅법 또는 딥 코팅법을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 유기 감광체에서 감광층의 총두께는 5.2 내지 31 μ m이다. 그 중에서도, 전하 발생층의 두께는 0.1 내지 1.0 μ m이고, 전하 수송층의 두께는 5 내지 25 μ m이고, 전도성 지지체 특히 드럼 기관은 일반적으로 0.5 내지 2mm 두께를 가진다. 그리고 오버코트층은 상술한 바와 같이 0.1 내지 5 μ m의 두께를 가진다.

본 발명의 유기 감광체는 부가층을 더 포함할 수도 있다. 이러한 층은 널리 공지되어 있고 예를 들어, 전하 저지층 등을 더 포함한다. 여기에서 전하 저지층은 전도성 지지체와 전하 수송층 사이에 형성되어 접착력을 향상시키는 역할을 한다.

상술한 유기 감광체를 이용하여 전자사진적으로 화상을 형성하는 경우, 건식 또는 습식 토너를 사용할 수 있다.

습식 토너를 이용한 전자 사진 방식에서, 종래 기술에 따른 건식 토너용 유기 감광체를 습식 토너에 그대로 적용하는 경우에는 습식 토너의 주요 구성 성분인 파라핀계 용제와 접촉되어 크랙이나 크레이징(crazing) 현상이 발생되거나 유기 감광체의 구성 성분이 일부 용출되는 문제점이 있다.

반면, 본 발명의 유기 감광체는 파라핀계 용제에 대한 저항성이 우수하여 습식 토너를 이용한 전자 사진 화상 형성 공정에 매우 유용하게 사용될 수 있고, 상술한 바와 같은 문제점을 미연에 예방할 수 있다. 또한 본 발명의 유기 감광체는 습식 토너 존재시 내마모성도 우수하다.

이하, 본 발명의 또다른 기술적 과제를 해결하기 위하여 상기 유기 감광체를 이용하여 전자 사진적 화상 형성 방법을 제시한다.

상기 과정에 따라 제조된 유기 감광체의 표면을 정전기적으로 균일하게 대전시킨 다음, 대전된 표면을 화상 패턴대로 광을 조사하여 노광하여 유기 감광체의 표면에 정전기적 잠상을 형성한다. 이어서, 정전기적 잠상이 형성된 유기 감광체 표면을 습식 토너와 직접적으로 접촉하여 현상시켜 임시 화상을 형성한 다음, 종이 또는 전사체와 같은 수용체 표면으로 전사하는 과정을 거치게 된다.

상기 습식 토너는 용매에 착색제, 대전제어제(charge control agent) 등을 분산시켜 제조된다.

상기 용매로는 지방족 탄화수소(n-펜탄, 헥산, 헵탄 등), 지환족 탄화수소(사이클로펜탄, 사이클로헥산 등), 방향족 탄화수소(벤젠, 톨루엔, 크실렌 등), 할로겐화된 탄화수소 용매(염소화된 알칸, 불소화된 알칸, 클로로플루오로카본 등), 실리콘 오일류 및 이들 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도 용매는 지방족 탄화수소계 용매 특히, 상품명 이소파르 G(Isopar G), 이

소파르 H, 이소파르 K, 이소파르 L, 이소파르 M, 이소파르 V(Exxon Corporation), 노르파르(Norpar) 12, 노르파르 13 및 노르파르 15(Exxon Corporation)와 같은 분지형 파라핀 용매 혼합물인 것이 바람직하다. 그리고 용매의 함량은 착색제 1 중량부를 기준으로 하여 5 내지 100 중량부인 것이 바람직하다.

상기 착색제는 당해 기술 분야에서 공지된 착색제라면 모두 다 유용하며, 염료, 스테인(stain), 안료와 같은 물질을 포함한다. 이와 같은 착색제의 비제한적인 예로서, 프탈로시아닌 블루(C.I. Pigment Blue), 모노아릴리드 옐로우(monoarylide yellow), 디아릴리드 옐로우, 아릴아미드 옐로우, 아조 레드, 퀴나크리돈(quinacridone) 마젠타, 미분화된 카본과 같은 블랙안료 등이 있다.

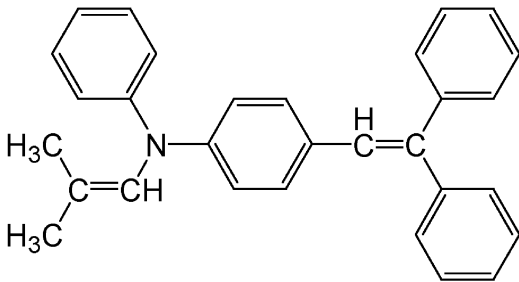
이하에서 실시예를 본 발명을 보다 상세히 설명하나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

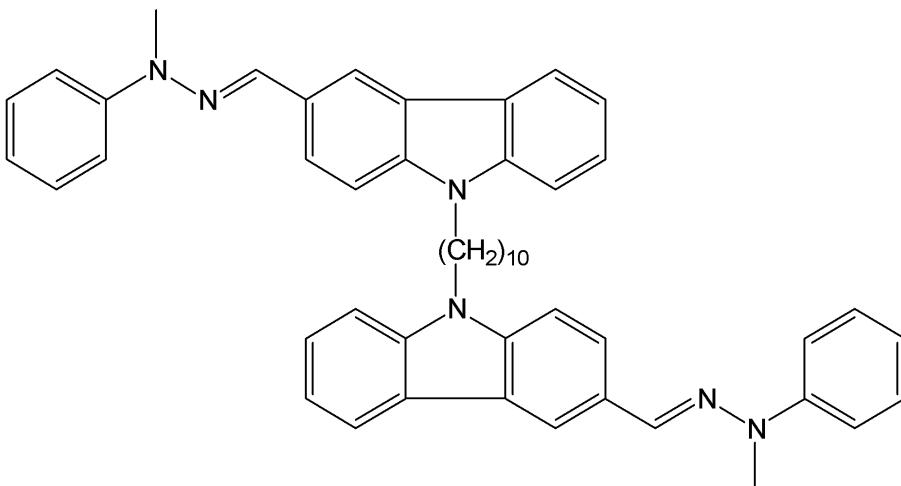
전하 수송층의 제조

제1 전하 수송물질인 하기 화학식 1의 스티벤계 화합물 1.15g, 제2 전하수송물질인 하기 화학식 2의 히드라존계 화합물 1.15g, 폴리에틸렌테레프탈레이트 공중합체(O-PET4-50, Kanebo, Japan) 0.23g과 폴리카보네이트(PCZ200, Mitsubishi Chemical, Japan) 2.07g을 테트라히드로퓨란(THF) 15.4g에 용해시키고 여과(pore size, 1 μ m)한 후 링코팅 장치에서 300mm/min의 속도로 알루미늄 드럼에 코팅하고 110°C에서 15분동안 건조하였다. 이 경우 전하수송층의 두께는 약 8 μ m정도였다.

<화학식 1>



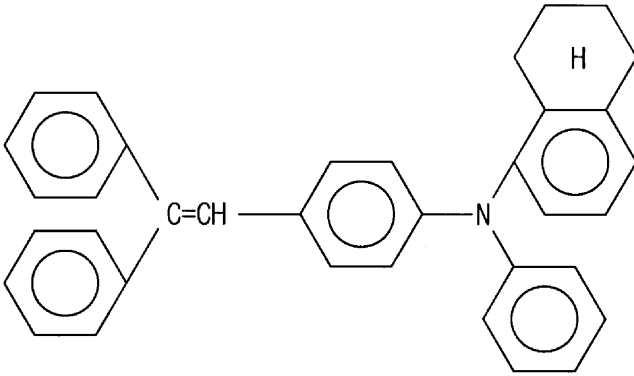
<화학식 2>



전하 발생층의 제조

폴리비닐부티랄(Polyvinylbutyral, BX-1, Sekisui, Japan), 0.84g을 에탄올, 17.2g에 용해시킨 용액에 전하 발생 물질인 TiOPc(티타닐옥시 프탈로시아닌, H.W.Sands) 1.96g을 넣어 혼합하였다. 아트리터 형태의 밀링장치에 이 혼합액을 넣고 1시간 동안 밀링하였다(14%). 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 전하수송물질 0.08g에 부틸아세테이트 7.68g과 에탄올, 6.61g을 넣어 용해시킨 후 밀링된 분산액 5.71g을 혼합하여 전하 발생층 코팅액을 제조하였다. 전하 발생층 코팅액을 여과(pore size, 5 μ m)한 후 역시 링코팅장치로 250mm/min의 속도로 코팅하고 110°C에서 15분동안 건조하였다. 이 경우 전하 발생층의 두께는 약 0.3 μ m였다.

<화학식 3>



오버코트층의 제조

폴리우레탄 수분산체인 HWU1123A(고형분 40%; 헵스캠주식회사, 한국) 0.75g, 증류수 9.63g, 이소프로필알콜 9.63g을 혼합하여 희석시키고, 1시간동안 초음파를 가하였다. 코팅액을 여과(pore size, 5um)한 후 링코팅장치로 200mm/min의 속도로 코팅하고, 120℃에서 30분동안 오븐에서 건조하였다.

실시예 2

폴리우레탄 수분산체인 HWU1123A 1.5g, 증류수 9.25g, 이소프로필알콜 9.25g을 혼합하여 희석시켜 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 유기 감광체를 제조하였다.

실시예 3

폴리우레탄 수분산체인 HWU305A(고형분 40%; Hepce Chem Co., Ltd, 한국) 0.75g, 증류수 9.36g, 이소프로필알콜 9.36g을 혼합하여 희석시켜 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 유기 감광체를 제조하였다.

실시예 4

폴리우레탄 수분산체인 HWU305A 1.5g, 증류수 9.25g, 이소프로필알콜 9.25g을 혼합하여 희석시켜 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 유기 감광체를 제조하였다.

비교예 1

오버코트층으로서 폴리우레탄 아크릴릭 하이브리드 분산액(urethane acrylic hybrid dispersion)인 Hybridur-580 (고형분 10%, Air Products and Chemicals, Inc., 미국) 3g, 증류수 8.5g, 에탄올 8.5g을 혼합하여 희석시켜 사용한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일한 과정을 수행하였다.

실험예 1: 전기적 특성 평가

도 2와 같은 전자사진 프로세스 사이클링(대전/노광/제전장치)를 이용하여 전자사진적인 기본적인 특성(대전전위, 노광전위)을 드럼의 선속도 = 5.83 inch per sec, Laser power = 1.2mW의 평가조건에서 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

실험예 2: 내마모성 평가

도 3과 같은 습식토너에 대한 내마모성 평가장치를 이용하여 일정선속도 (5.83inch/sec)로 6시간 동안 회전시키고 스크래치가 발생하는지 육안으로 확인하여 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1.
평가결과

평가항목	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	비교예1
대전전위 (V)	928 → 923	946 → 952	922 → 916	899 → 916	911 → 857
노광전위 (V)	56 → 126	99 → 142	80 → 137	97 → 130	91 → 155
마모성평가	스크래치	스크래치	스크래치	스크래치	스크래치

	소량발생	없음	소량발생	없음	다량발생
--	------	----	------	----	------

*: 전자사진 프로세스 사이클링 (대전-노광-제전 사이클) : (1회째) → (5000회째)

상기 비교예 1과 같이 폴리우레탄 아크릴릭 하이브리드 분산액을 오버코트층으로 코팅하였을 경우 습식토너에 의한 마모테스트시 다량의 스크래치가 발생하여 전하 발생층까지 벗겨진 것을 육안으로 확인할 수 있었으며, 전자사진 프로세스 사이클링시 대전전위가 많이 감소하며, 노광전위도 많이 증가하였다.

반면 실시예 1 및 3에서와 같이 음이온성 폴리우레탄 수분산체가 오버코트층으로 얇게 코팅되었을 경우 스크래치가 소량 발생하였고, 대전전위가 크게 감소하지 않았으며, 노광전위도 비교예 대비 상승폭이 크지 않음을 알 수 있다. 실시예 2 및 4에서와 같이 상대적으로 두껍게 코팅된 경우에 있어서도 대전전위 및 노광전위 등 전기적 특성이 우수하면서도 마모 평가에서도 스크래치가 발생하지 않은 우수한 결과를 나타냈다.

이러한 결과로 미루어 본 발명에 사용된 음이온성 폴리우레탄 수분산체가 유기감광체, 특히 오버코트층에 성공적으로 적용되었음을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명은 유기감광체의 최외각층을 구성하는 오버코트층 형성용 조성물에 관한 것으로, 이와 같은 조성물은 우수한 전기적 특성 및 기계적 물성으로 인하여 유기감광체에 적용시 그 수명을 연장시킬 수 있으며, 상기 유기 감광체는 습식토너에 대한 우수한 저항성으로 인해 습식토너용 전자사진 현상시스템에 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

음이온성 폴리우레탄 수분산체를 포함하는 것을 특징으로 하는 오버코트층 형성용 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 음이온성 폴리우레탄 수분산체가, 이중결합을 갖거나 갖지 않는 산부수물 1종 이상과, 트리올 또는 테트라올 유도체 1종 이상을 반응시켜 카르복실기를 포함하거나, 카르복실기와 이중결합을 동시에 포함하는 디올 또는 트리올 단량체, 또는 이들의 혼합물을 제조한 다음, 이들을 폴리올, 및 디이소시아네이트 또는 디이소시아네이트 중합체와 반응시켜 폴리우레탄 프리폴리머를 얻은 후, 수득된 폴리우레탄 프리폴리머의 카르복실산기를 중화제로 중화 및 물에서 분산시키고 가지연장제로 가지연장시켜 얻어지는 것임을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 중화제가 수용성 3차 아민, 알칼리 금속 수소화물 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4.

제2항에 있어서, 상기 가지연장제가 활성화된 수소를 갖는 분자량 62 내지 250의 디올, 트리올, 디아민, 트리아민, 히드라진, 및 디히드라지드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5.

제2항에 있어서, 상기 폴리우레탄 프리폴리머의 NCO 함량이 0.1 내지 30%인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6.

제2항에 있어서, 분산시 물의 양은 전체 고형분이 5 내지 80%가 되도록 하는 양으로 사용되고, 물의 온도는 5 내지 80℃인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 중합개시제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 회석을 위해 물, 또는 물과 알코올의 혼합용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 물, 또는 물과 알코올의 혼합용매의 함량이 전체 고형분이 1 내지 15중량%가 되도록 하는 양인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 채용한 오버코트층이 형성된 감광층을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 감광체.

청구항 10.

삭제

청구항 11.

제9항에 있어서, 상기 감광층이 전하 발생 물질과 전하 수송물질을 포함하는 단일층 구조이거나, 또는 전하 수송 물질을 포함하는 전하 수송층과 전하 발생물질을 포함하는 전하 발생층을 구비하는 2층 적층구조인 것을 특징으로 하는 유기 감광체.

청구항 12.

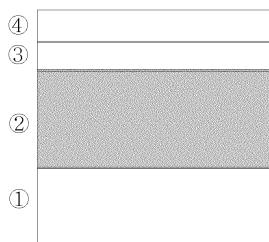
습식현상제 및 전자사진용 유기감광체를 사용하는 전자사진적 화상 형성 방법에 있어서, 상기 유기감광체가 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 채용한 오버코트층이 형성된 감광층을 포함하는 것을 특징으로하는 전자 사진적 화상 형성 방법.

청구항 13.

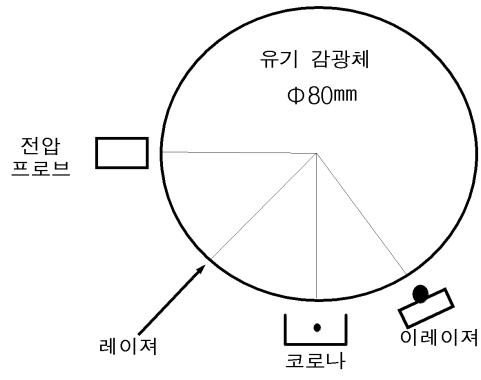
제12항에 있어서, 상기 습식현상제가 지방족 탄화수소계 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 화상 형성 방법.

도면

도면1



도면2



도면3

