(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1896878 B
(45)授权公告日 2010.12.01

(21)申请号 200610101538.7

(22)申请日 2006.07.11

(30)优先权数据
11/179943 2005.07.12 US

(73)专利权人 施乐公司
地址 美国康涅狄格州

(72)发明人 N·-X·胡 J·F·格拉哈姆
A·-M·霍尔 Y·加农 C·-K·肖

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 郭广迅 林森

(51)Int.Cl.
G03G 5/04(2006.01)
G03G 13/08(2006.01)
G03G 13/16(2006.01)

(56)对比文件
US 20040086794 A1,2004.05.06, 全文.
US 20030134209 A1,2003.07.17, 说明书第9,20,66段.
US 4996125 A,1991.02.26, 说明书第2栏第36-68行).

审查员 吴松江

权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 1 页

(54)发明名称

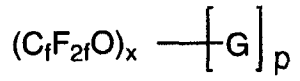
成像元件

(57)摘要

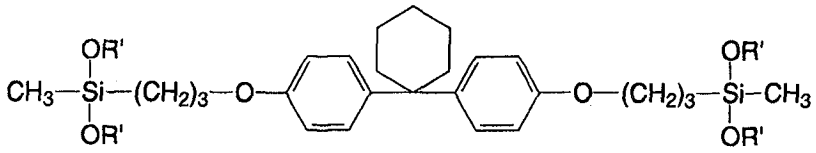
公开了具有交联聚硅氧烷组合物的硅氧烷外涂层(SOC),该组合物包括全氟聚醚链段。聚硅氧烷组合物是SOC配制剂的水解和缩合产物,该配制剂包括全氟聚醚化合物、芳族含硅化合物和含硅空穴传输化合物。具有这种SOC层的电子照相成像元件具有改进的性能。

CN 1896878 B

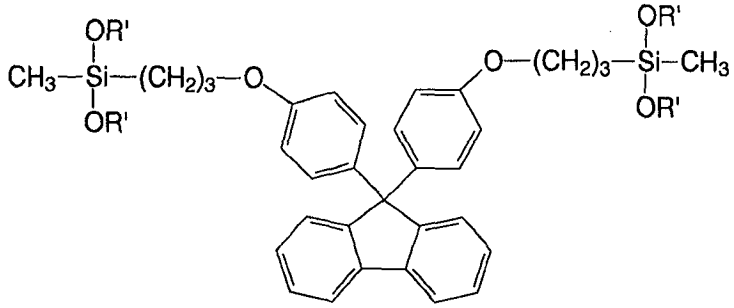
1. 一种具有硅氧烷外涂层的电子照相成像元件，该硅氧烷外涂层包括交联聚硅氧烷组合物，该组合物包括全氟聚醚链段，其中交联聚硅氧烷组合物是硅氧烷外涂层配制剂的水解和缩合产物，该配制剂包括由通式 (I) 表示的全氟聚醚化合物、选自通式 (II-1)、(II-2) 和 (II-3) 的芳族含硅化合物和由通式 (III) 表示的含硅空穴传输化合物：



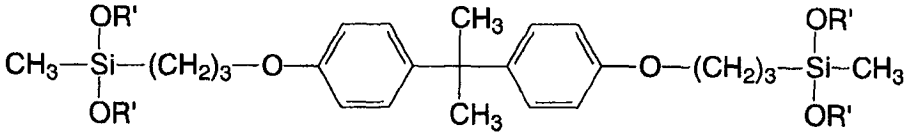
通式(I)



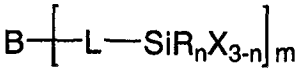
通式(II-1)



通式(II-2)



通式(II-3)

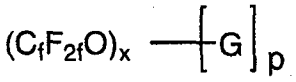


通式(III)

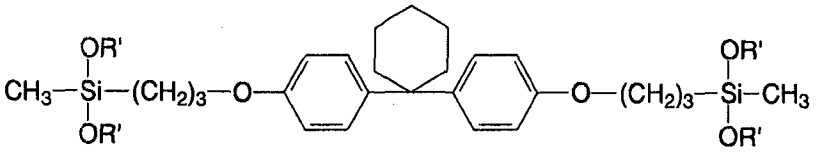
其中 f 是 1-6 的整数；x 是 2-500 的整数；G 是连接到全氟聚醚链末端或接枝到其聚合物主链的官能团；p 是 1-100 的整数；和 G 选自 -OH、$-CH_2OH$、$-CH_2(OCH_2CH_2)_kOH$、$-CH_2OCH_2CH(OH)-CH_2OH$、$-CO_2H$、$-SiE_q(Y)_{3-q}$ 和 $-(CH_2)_dSiE_q(Y)_{3-q}$，其中 E 是具有 1-6 个碳原子的烷基，q 是 0-2 的整数，d 是 1-6 的整数，和 Y 选自羟基、乙酰氧基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基和卤根；R' 是具有 1-4 个碳原子的烷基；B 是空穴传输部分；L 是二价键；R 选自烷基、芳烷基、芳基和烷芳基；X 是水解基团；m 是 1-6 的整数；n 是 0-2 的整数。

2. 一种具有硅氧烷外涂层的电子照相成像元件，该硅氧烷外涂层包括交联聚硅氧烷组合物，该组合物包括全氟聚醚链段，其中交联聚硅氧烷组合物是硅氧烷外涂层配制剂的水解和缩合产物，该配制剂包括由通式 (I) 表示的全氟聚醚化合物、选自通式 (II-1)、(II-2)

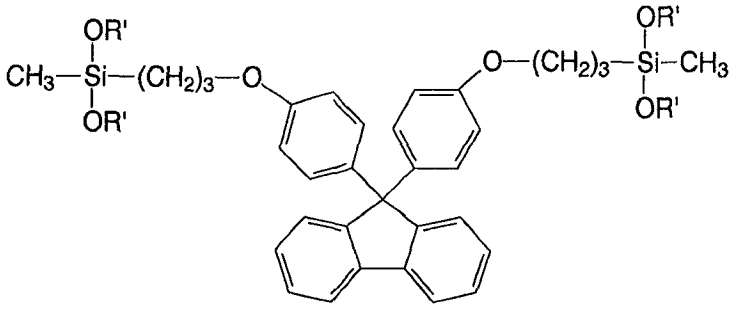
和 (II-3) 的芳族含硅化合物和由通式 (III) 表示的含硅空穴传输化合物 :



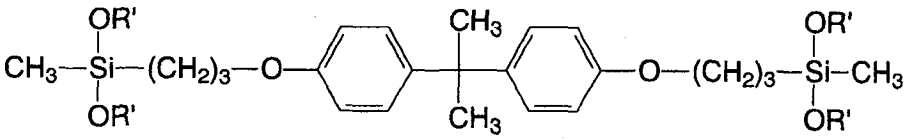
通式(I)



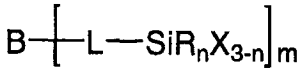
通式(II-1)



通式(II-2)



通式(II-3)



通式(III)

其中 f 是 1-6 的整数 ;x 是 2-500 的整数 ;G 是连接到全氟聚醚链末端或接枝到其聚合物主链的官能团 ;p 是 1-100 的整数 ;和 G 选自 $-SiE_q(Y)_{3-q}$ 和 $-(CH_2)_dSiE_q(Y)_{3-q}$,其中 E 是具有 1-6 个碳原子的烷基,q 是 0-2 的整数,d 是 1-6 的整数,和 Y 是具有 1-6 个碳原子的烷氧基 ;R' 是具有 1-4 个碳原子的烷基 ;B 是空穴传输部分 ;L 是二价键 ;R 选自烷基、芳烷基、芳基和烷芳基 ;X 是水解基团 ;m 是 1-6 的整数 ;n 是 0-2 的整数。

3. 一种成像方法,包括 :

在权利要求 1 的电子照相成像元件上产生静电潜像 ;

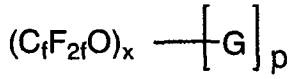
显影该潜像 ;和

将显影的静电图像转印到合适的衬底。

4. 一种电子照相成像元件,包括衬底、生电层、输电层和硅氧烷外涂层 ;

其中硅氧烷外涂层包括交联聚硅氧烷组合物,该组合物是硅氧烷外涂层配制剂的水解和缩合产物,该配制剂包括 :

由通式 (I) 表示的全氟聚醚化合物：

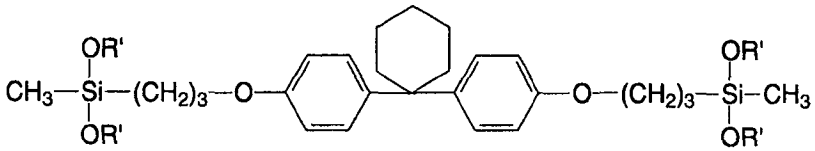


通式(I)

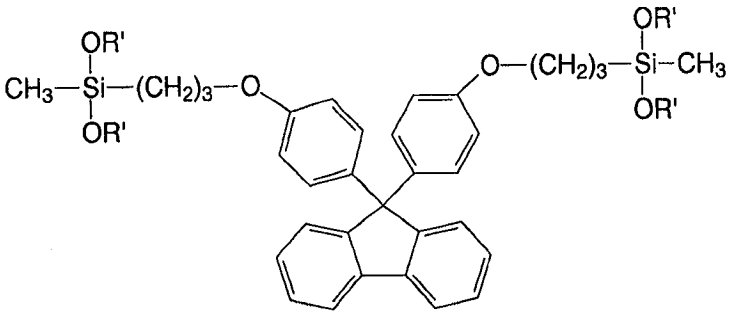
其中 f 是 1-6 的整数；x 是 2-500 的整数；G 是连接到全氟聚醚链末端或接枝到其聚合物主链的官能团；p 是 1-100 的整数；和 G 选自 $-SiE_q(Y)_{3-q}$ 和 $-(CH_2)_dSiE_q(Y)_{3-q}$，其中 E 是具有 1-6 个碳原子的烷基，q 是 0-2 的整数，d 是 1-6 的整数，和 Y 是具有 1-6 个碳原子的烷氧基；

其中全氟聚醚化合物存在的数量为 0.1-3wt%，基于交联聚硅氧烷组合物的总重量；

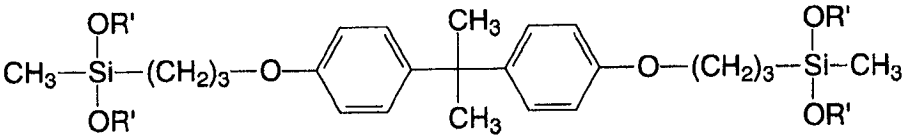
选自以下通式 (II-1)、(II-2) 和 (II-3) 的芳族含硅化合物：



通式(II-1)



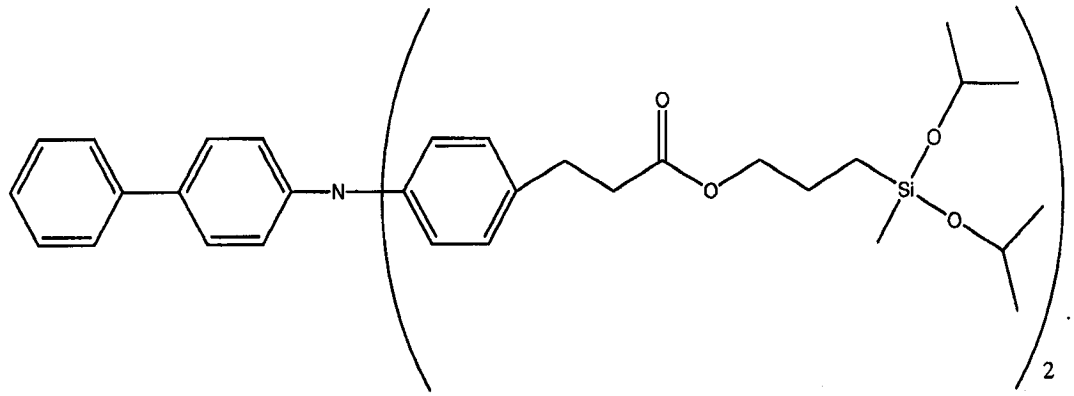
通式(II-2)



通式(II-3)

其中 R' 是具有 1-4 个碳原子的烷基；和芳族含硅化合物存在的数量为 30-70wt%，基于交联聚硅氧烷组合物的总重量；和

由通式 (III-1) 表示的含硅空穴传输化合物：



其中含硅空穴传输化合物存在的数量为 40-60wt%，基于交联聚硅氧烷组合物的总重量。

成像元件

技术领域

[0001] 本公开内容在各种实施方案中总体上涉及成像元件和/或其组件。更具体地，本公开内容涉及交联聚硅氧烷组合物的各种实施方案，该组合物包括全氟聚醚链段，形成包括全氟聚醚链段的交联聚硅氧烷组合物的硅氧烷外涂层 (SOC) 配制剂，由该配制剂制备的 SOC 层，和包括这种交联聚硅氧烷组合物的电子照相成像元件。

背景技术

[0002] 在静电复印，或电子照相印刷/复印领域中，电子照相成像元件，如感光体是带静电荷的。为产生最佳图像，感光体应当在它的整个表面上均匀带电。然后将感光体暴露于输入图像的光图案以根据图像将感光体的表面选择性放电。在感光体上充电和放电区域所形成的图案形成符合输入图像的静电图案（即潜像）。通过使它与称为调色剂的细分可静电吸引粉末接触而显影潜像。调色剂由静电力保持在图像区域上。然后将调色剂图像转印到衬底或载体元件，和然后通过熔凝工艺将图像附加到衬底或载体元件以在其上形成永久图像。在转印之后，从它的表面清洁在感光体上留下的过量调色剂，并从感光体擦除残余电荷。

[0003] 电子照相感光体可以以许多形式提供。例如，感光体可以是单一材料，如玻璃状硒的均匀层，或它可以是包含光电导层和另一种材料的复合层。此外，感光体可以是层状的。目前的层状感光体通常含有至少柔性衬底载体层和两个活性层。这些活性层通常包括含有光吸收材料的生电层，和包含给电子分子的输电层。这些层可以采用任何顺序，并且有时可以在单一或混合层中组合。柔性衬底载体层可以由导电材料形成。或者，可以在非导电柔性衬底载体层上形成导电层。

[0004] 感光体可以为刚性转鼓构造或柔性带构造。带可以是无缝或有缝的。

[0005] 典型的感光体转鼓包括在刚性导电衬底载体转鼓上涂覆的输电层和生电层。例如，许多先进的成像系统基于小直径感光体转鼓的使用。小直径转鼓的使用对感光体寿命提供保险。限制复印机和打印机中感光体寿命的主要因素是磨损。由于要求例如 3-10 转以将单字母尺寸页成像，所以小直径转鼓感光体的使用恶化了磨损问题。为复制小字母尺寸页的小直径转鼓感光体的多倍转数可要求来自感光体转鼓的至多 1 百万循环以获得 100,000 个印刷物，这是商业系统的需求目标。

[0006] 对于低体积复印机和打印机，由于在图像循环期间产生较少或不产生臭氧，所以偏压带电辊 (BCR) 是理想的。然而，在充电期间由 BCR 产生的微电晕损害感光体，导致成像表面如输电层的暴露表面快速磨损。例如，磨损速率可以高至约 16μm 每 100,000 成像循环。采用偏压转印辊 (BTR) 系统遇到相似的问题。达到更长感光体转鼓寿命的一个方法是在成像表面上形成保护外涂层，如感光体的输电层。此外涂层必须满足许多要求，包括传输空穴、抵抗图像删除、抗磨损和避免在涂覆期间下面层的扰动。

[0007] 对于柔性感光体带，在柔性衬底载体层的顶部上涂覆输电层和生电层。为保证感光体带显示足够的平直度，可以将防卷曲背层涂覆到柔性衬底载体层的背侧以抵消向上卷

曲和保证感光体平直度。柔性感光体带可以重复循环以达到高速成像。由于此重复循环，感光体的最外层经历与在每个循环期间用于清洁和 / 或制备成像用感光体的其它机器子系统组件的高摩擦接触程度。当重复经历相对机器子系统组件的循环机械相互作用时，感光体带可以在最外有机感光体层表面经历严重的摩擦磨损，它可极大地降低感光体的有用寿命。最终，获得的磨损损害感光体性能和因此损害图像质量。

[0008] 硅外涂层 (SOC) 是在感光体设备顶部上涂覆的保护层。SOC 展示了感光体的外部寿命延长的可能性。由于它的交联硅氧烷结构，SOC 提供良好的耐磨损、擦划和划痕性。典型地通过固化包括含硅烷的空穴传输分子和有机硅烷基体基料的溶胶 - 凝胶型涂料溶液制备 SOC。尽管具有 SOC 保护层的感光体提供初始令人满意的图像质量，但它的图像质量可在重复印刷之后劣化，特别是在高潮湿环境下。因此，需要新的硅外涂层组合物以制造具有改进图像质量的电子照相成像元件如感光体。

发明内容

[0009] 在一个例示实施方案中，提供用于电子照相成像元件的硅氧烷外涂层 (SOC) 配制剂。SOC 配制剂包括全氟聚醚化合物、芳族含硅化合物和含硅空穴传输化合物。

[0010] 在另一个例示实施方案中，提供用于电子照相成像元件的硅氧烷外涂层 (SOC)。SOC 层包括交联聚硅氧烷组合物，该组合物包含全氟聚醚链段。在一个实施方案中，SOC 层包括 SOC 配制剂的水解和缩合产物。SOC 配制剂包括全氟聚醚化合物、芳族含硅化合物和含硅空穴传输化合物。

[0011] 在另一个例示实施方案中，提供电子照相成像元件，如感光体。电子照相成像元件包括衬底、生电层、输电层和 SOC 层。SOC 层包括交联聚硅氧烷组合物，该组合物包含全氟聚醚链段。

[0012] 在具体的实施方案中，含硅空穴传输化合物包括叔芳族胺。

[0013] 在另一个例示实施方案中，提供电子照相成像设备。该设备包括具有 SOC 层的成像元件。

[0014] 就以下所列的附图和详细描述更具体地描述这些和其它非限制性实施方案。

附图说明

[0015] 图 1 是根据本公开内容的光电导成像元件的横截面示意图。

具体实施方式

[0016] 本公开内容涉及包括最外保护层（或外涂层）的光电导成像元件，该层包含全氟聚醚链段。成像元件可具有各种构造。在说明性实施方案中，本公开内容涉及光电导成像元件，该元件包括衬底、生电层、输电层和在输电层上布置的最外保护层（或外涂层）。外涂层是 SOC 层，该层是包括全氟聚醚链段的交联聚硅氧烷组合物。本公开内容也涉及用于形成光电导成像元件和外涂层的方法。

[0017] 也包括在本公开内容范围内的是采用在此举例说明的光响应设备的成像和印刷方法。这些方法通常涉及在成像元件上形成静电潜像，随后采用调色剂组合物显影图像，该组合物由例如热塑性树脂、着色剂如颜料、电荷添加剂和表面添加剂组成，参考美国专利

4,560,635 ;4,298,697 ;和 4,338,390，该文献的公开内容在此完全引入作为参考，随后将图像转印到合适的衬底，并将图像永久粘贴于其上。

[0018] 可以通过参考附图获得在此公开的方法和设备的更完全理解。这些图仅是为了方便和易于展示目前发展情况的示意图，因此不拟指出成像元件或其组件的相对大小和尺寸。

[0019] 尽管为清楚起见在如下描述中使用具体的术语，但这些术语希望仅表示选择用于附图中说明的实施方案的特定结构，而不希望限定或限制本公开内容的范围。在附图和以下描述中，应理解为同样的数字名称表示同样功能的组件。

[0020] 参考图 1，显示根据本公开内容的光电导成像元件。光电导成像元件 10 包括衬底 12、生电层或光生层 14、输电层 16 和外涂层 18。外涂层 18 是 SOC 层，它是包括全氟聚醚链段的交联聚硅氧烷组合物。

[0021] 在此应理解，如果关于本公开内容的特定特征，例如百分比、化学物质和温度等提及“范围”或“组”，则它涉及和在此明确引入每个具体组元和其中任何亚范围或亚组的组合。因此，任何规定的范围或组要理解为表示范围或组的每个组元以及其中包括的每个可能的亚范围或亚组的简捷方式 ;并且对于其中的任何亚范围或亚组是相似的。

[0022] 在此方面，在此公开了包括全氟聚醚链段的交联聚硅氧烷组合物或 SOC 组合物。全氟聚醚链段包括具有 $-(C_nF_{2n}O)-$ 的重复单元的聚合物组分，其中 n 是 1- 约 6 的整数。将全氟聚醚链段均匀地与外涂层组合物的其它部分共混。全氟聚醚链段通常以物理或化学方式，如通过氢键或化学键合结合到交联聚硅氧烷组合物中。

[0023] 在例示实施方案中，全氟聚醚链段可以由 $-(C_nF_{2n}O)_x-$ 或由其构成的共聚物表示，其中 n 是 1- 约 6 的整数，和 x 是约 2- 约 500 的重复单元数。全氟聚醚链段的例子可以选自聚（二氟亚甲基氧化物）、聚（四氟乙烯氧化物）、聚（六氟丙烯氧化物）、（四氟乙烯氧化物 - 二氟亚甲基氧化物）共聚物、（六氟丙烯氧化物 - 二氟亚甲基氧化物）共聚物和（四氟乙烯氧化物 - 六氟丙烯氧化物 - 二氟亚甲基氧化物）共聚物。全氟聚醚链段的数均分子量典型地为约 100- 约 50,000，或在具体的实施方案中为约 500- 约 10,000，和在一个实施方案中为约 2,000。在另外的实施方案中全氟聚醚链段通过氢键或共价键化学结合到交联聚硅氧烷组合物上。全氟聚醚链段在交联聚硅氧烷组合物中的数量可以为约 0.01- 约 10wt%，包括约 0.05- 约 5wt% 和约 0.1- 约 3wt%，基于交联聚硅氧烷组合物的总重量。交联聚硅氧烷组合物可以包括在成像元件上的 SOC 层中。

[0024] 在具体的实施方案中，交联聚硅氧烷组合物是 SOC 配制剂的水解和缩合产物，该配制剂包括三种化合物 :全氟聚醚化合物、芳族含硅化合物和含硅空穴传输化合物。应当理解聚硅氧烷组合物自身不包含这三种化合物，而是其产物包括 ;然而，为有效和清晰起见，将聚硅氧烷组合物描述为包括这三种化合物。

[0025] 全氟聚醚化合物可以由如下通式 (I) 表示 :

[0026] $$(C_fF_{2f}O)_x-\left[G\right]_p$$

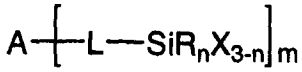
[0027] 通式 (I)

[0028] 其中 f 是 1- 约 6 的整数 ;x 是约 2- 约 500 的整数 ;G 是连接到全氟聚醚链末端或接枝到其聚合物主链上的官能团 ;p 是 1- 约 100 的整数 ; 和 G 是选

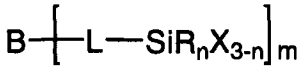
自 -OH、$-CH_2OH$、$-CH_2(OCH_2CH_2)kOH$、$-CH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$、$-CO_2H$、$-SiE_q(Y)_{3-q}$ 和 $-(CH_2)_dSiE_q(Y)_{3-q}$ 的结合基团，其中 E 是具有 1-6 个碳原子的烷基，q 是 0-2 的整数，d 是 1- 约 6 的整数，和 Y 选自羟基、乙酰氧基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基和卤根。

[0029] 在具体的实施方案中，通式 (I) 和全氟聚醚化合物是 FLUOROLINK S-10，购自 Solvay Solexis，Inc。FLUOROLINK S-10 是带有乙氧基硅烷端基的全氟聚醚。这可对应于由通式 (I) 表示的化合物，其中 G 是 $-SiE_q(Y)_{3-q}$ 或 $-(CH_2)_dSiE_q(Y)_{3-q}$ 和 Y 是乙氧基。在另一个具体的实施方案中，Y 是具有 1-6 个碳原子的烷氧基。

[0030] 芳族含硅化合物可以由通式 (II) 表示和含硅空穴传输化合物可以由通式 (III) 表示：

[0031] 

[0032] 通式 (II)

[0033] 

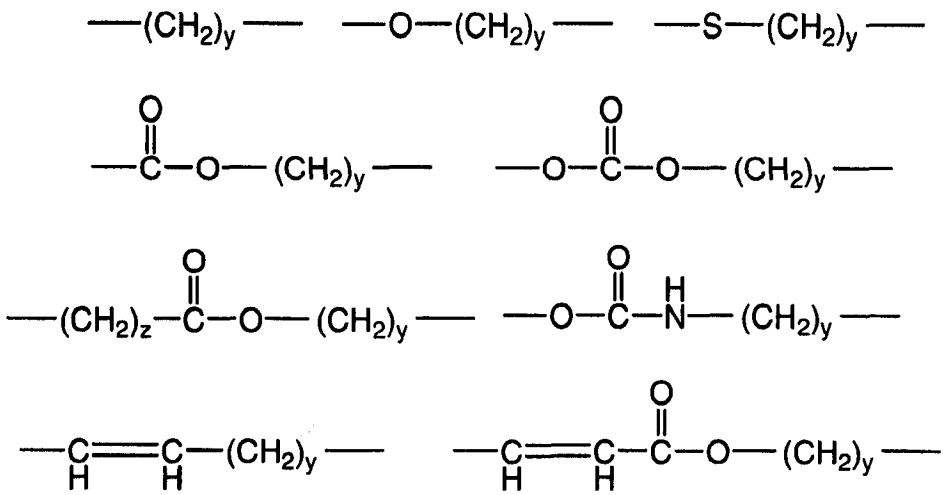
[0034] 通式 (III)

[0035] 其中 A 是多价有机基团；B 是空穴传输部分；L 独立地是二价键；R 独立地选自烷基、芳烷基、芳基和烷芳基；X 独立地是水解基团；m 独立地是 1-6 的整数；n 独立地是 0-2 的整数。通式 (II) 和 (III) 的 m、n、L、R 和 X 独立地选择；然而，由于它们每个选自相同的范围或组，所以它们一起描述。

[0036] 在实施方案中，通式 (II) 和 (III) 的 X 独立地选自羟基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、乙酰氧基和卤根。在具体的实施方案中 X 独立地选自甲氧基、乙氧基、丙氧基或异丙氧基。

[0037] 在实施方案中，通式 (II) 和 (III) 的 R 独立地选自具有 1- 约 6 个碳原子的烷基和苯基。在具体的实施方案中，R 独立地是甲基或乙基。

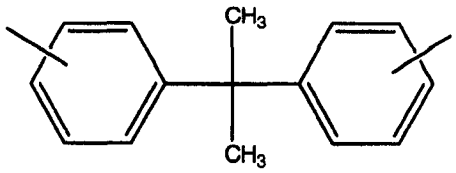
[0038] 在例示实施方案中，通式 (II) 和 (III) 的二价键 L 独立地选自：

[0039] 

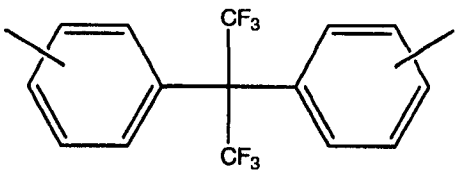
[0040] 其中 y 是 1- 约 6 的整数和 z 是 1- 约 6 的整数。

[0041] 通式 (II) 的 A 是具有至少一个键合部位以键合通式 (II) 的甲硅烷基组分的多价有机基团。在实施方案中，A 具有 m 个键合到 m 种甲硅烷基组分的键合部位。在例示实施方案中，A 选自：

[0042]

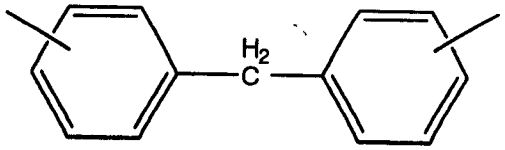


,

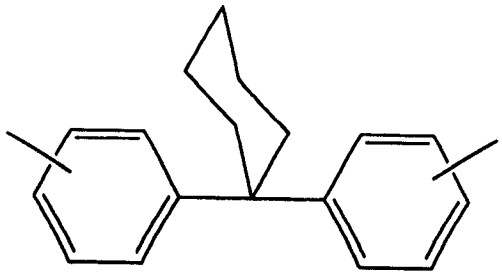


,

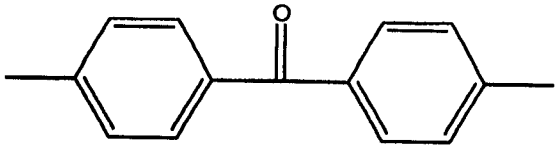
[0043]



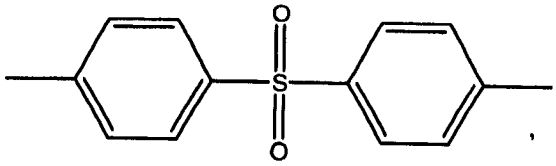
,



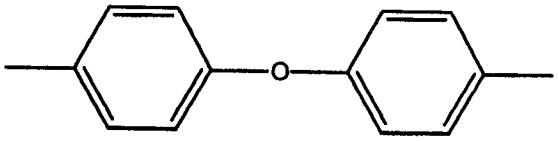
,



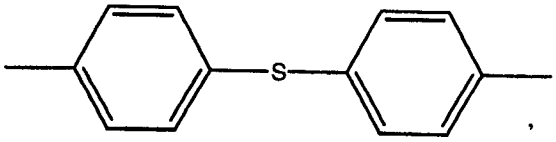
,



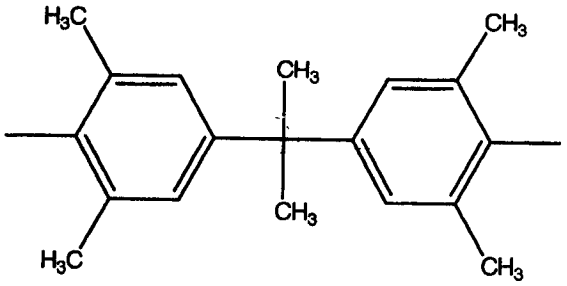
,



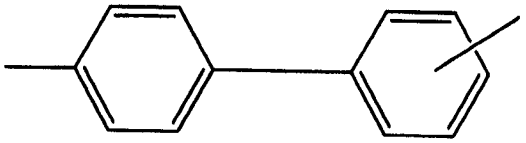
,



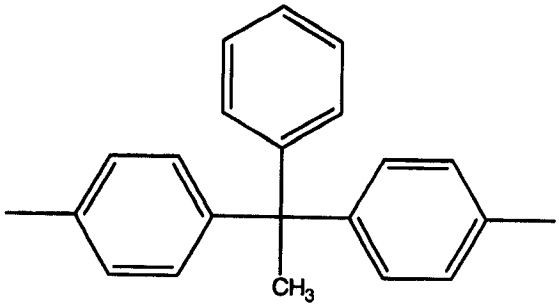
,



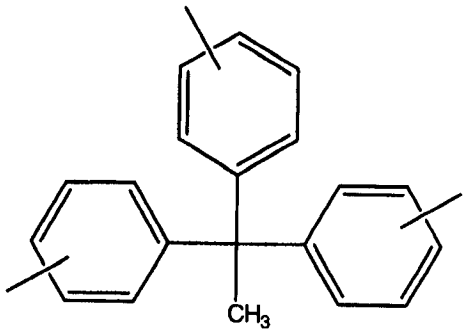
,



,

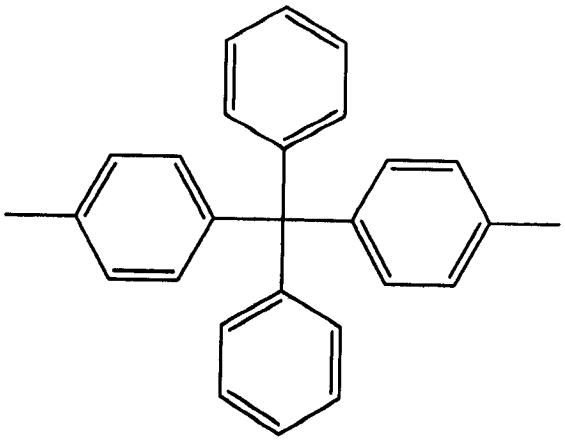
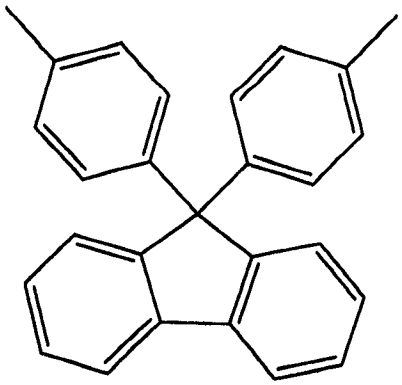
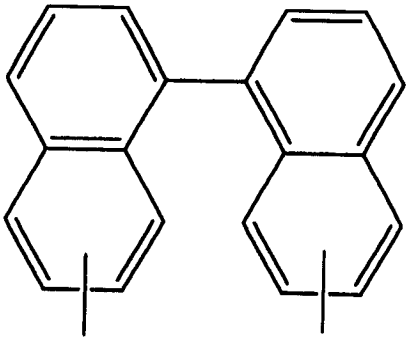
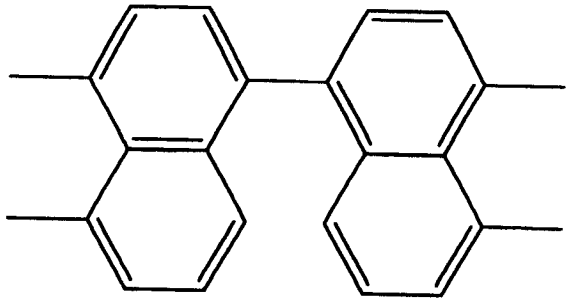
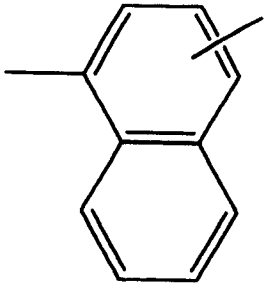
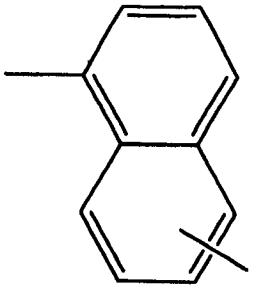
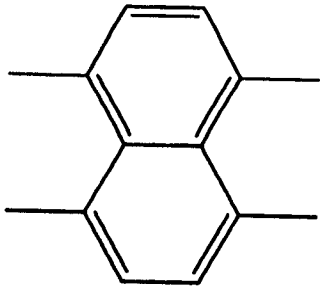
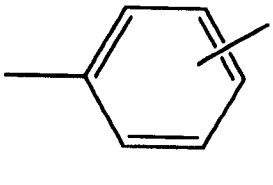
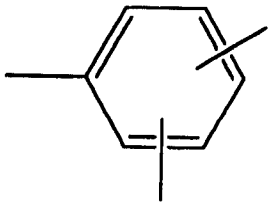
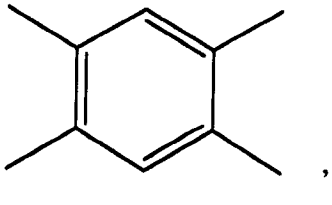


,

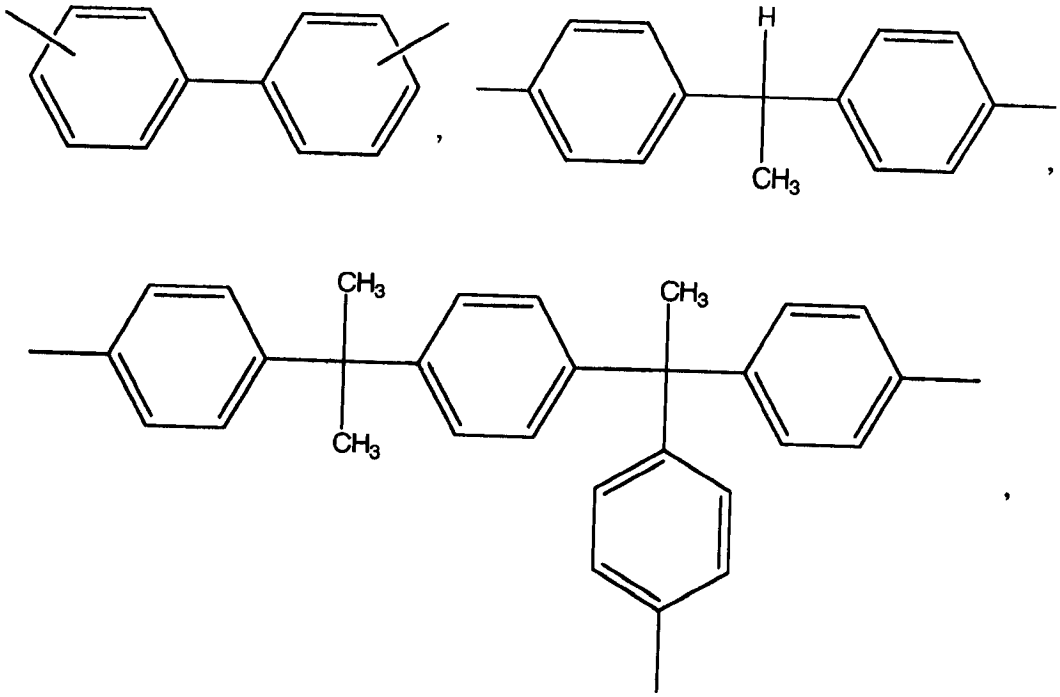


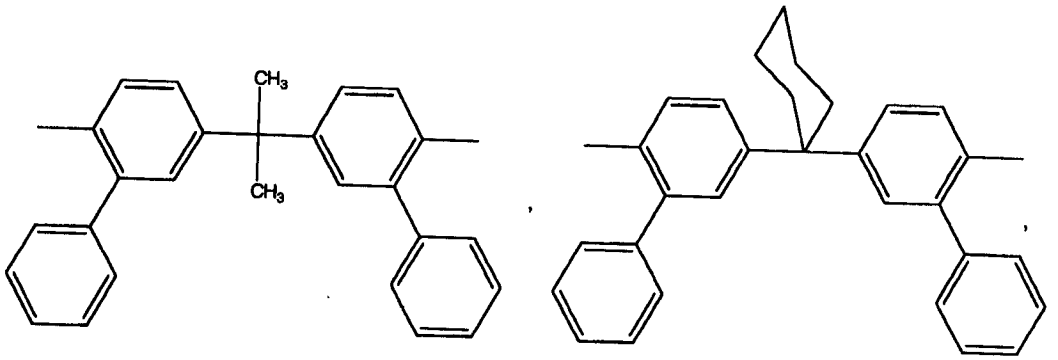
,

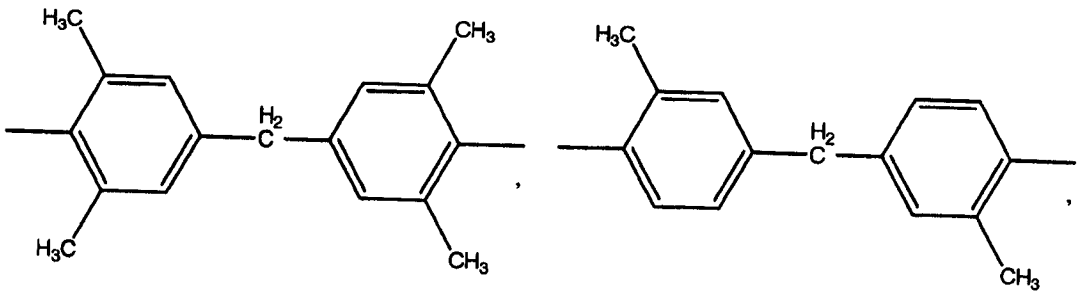
[0044]


,

,

,

,

,

,

,

,

,

.

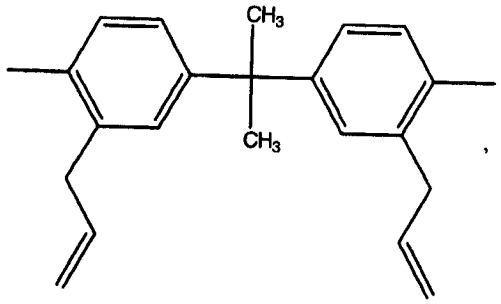
[0045]

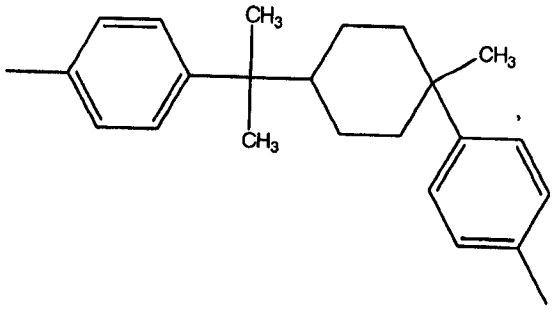


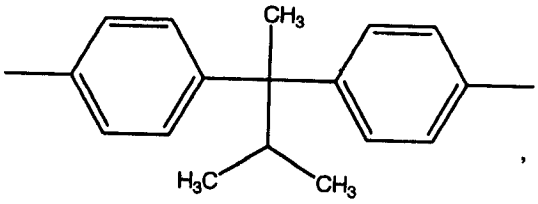


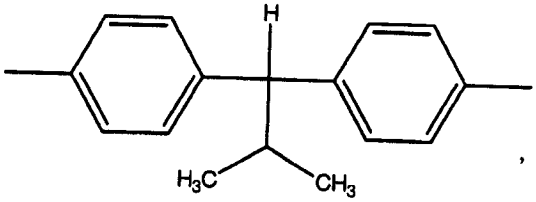


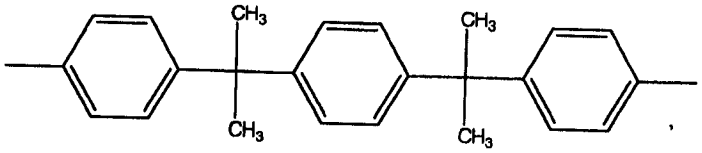
[0046]

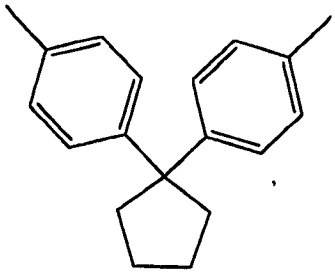


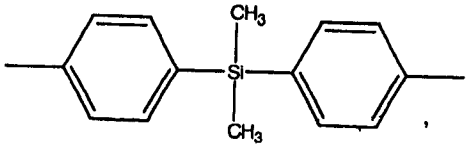


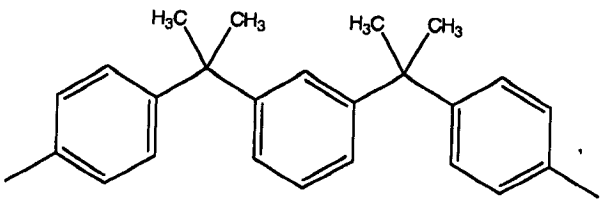


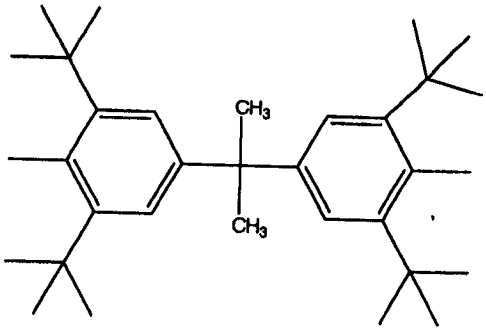


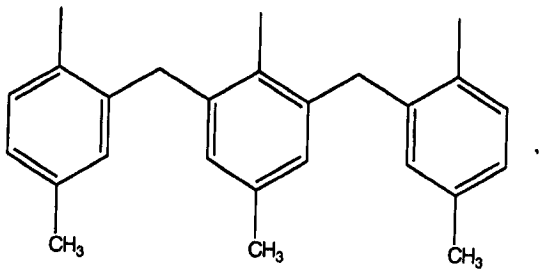




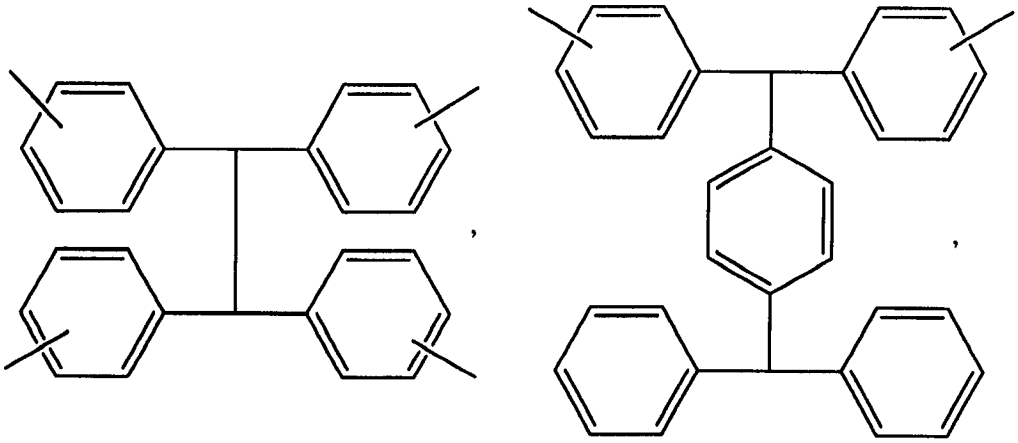


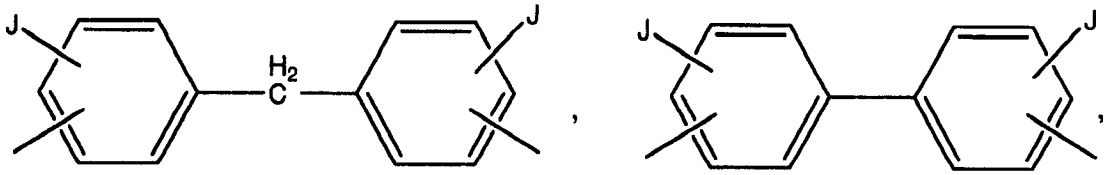






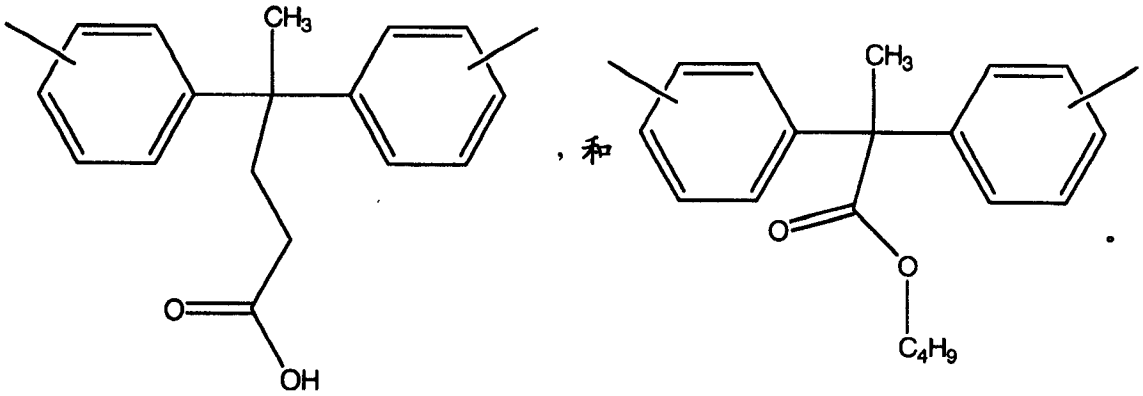
[0047]





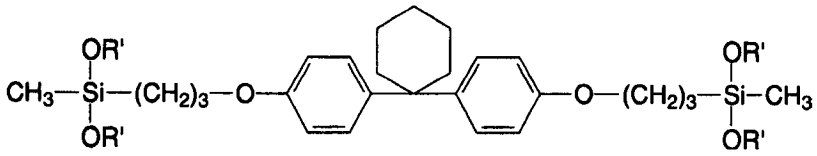
[0048] （其中 J 是 F，Cl，Br 或 NO_2） （其中 J 是 F，Cl，Br 或 NO_2）

[0049]



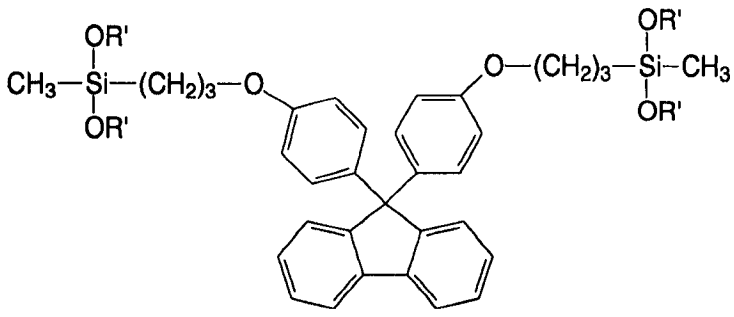
[0050] 在具体的实施方案中，通式（II）的芳族含硅化合物选自如下通式（II-1）、（II-2）和（II-3）：

[0051]



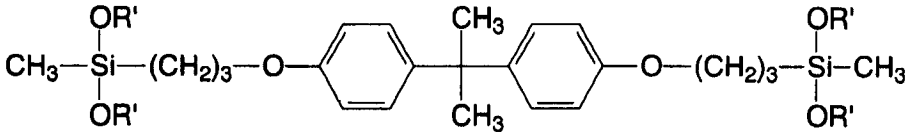
[0052] 通式（II-1）

[0053]



[0054] 通式 (II-2)

[0055]



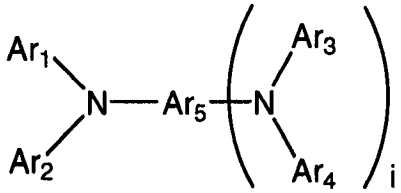
[0056] 通式 (II-3)

[0057] 其中 R' 是具有 1- 约 4 个碳原子的烷基。在更具体的实施方案中，R' 是异丙基。

[0058] 通式 (II) 的芳族含硅化合物在交联聚硅氧烷组合物中存在的数量为约 10- 约 80wt%，包括约 30- 约 70wt%，基于交联聚硅氧烷组合物的总重量。

[0059] 通式 (III) 的 B 表示空穴传输部分。现有技术中已知的任何空穴化合物可选择用于 B。在例示实施方案中，空穴传输部分是由通式 (IV) 表示的叔芳族胺：

[0060]

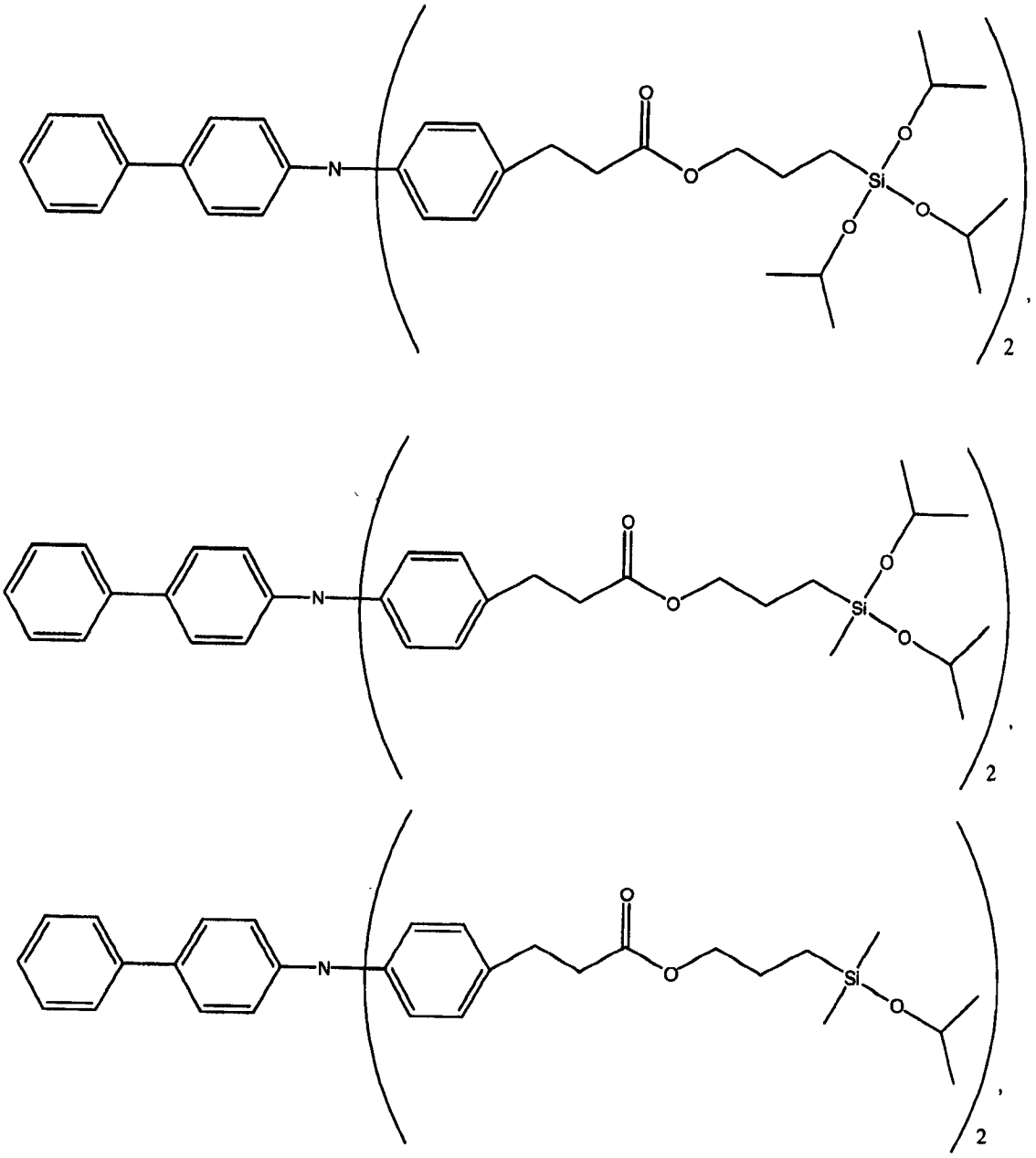


[0061] 通式 (IV)

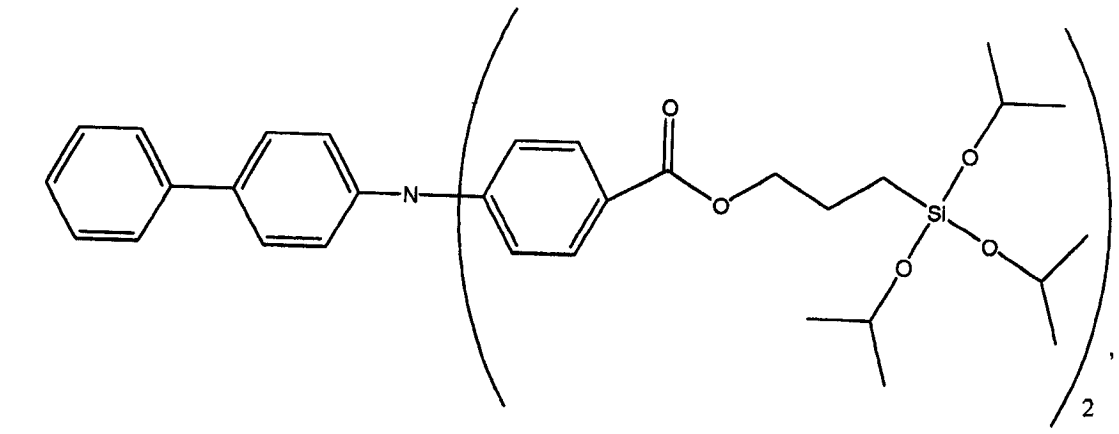
[0062] 其中 Ar_1、Ar_2、Ar_3 和 Ar_4 独立地是任何取代或未取代芳基；Ar_5 是取代或未取代芳基或亚芳基；i 是 0 或 1；并且 Ar_1、Ar_2、Ar_3、Ar_4 和 Ar_5 中的至少一个提供与通式 (III) 的甲硅烷基组分连接的键合部位。在实施方案中，Ar_1、Ar_2、Ar_3、Ar_4 和 Ar_5 一起含有与 m 种甲硅烷基组分连接的 m 个键合部位。

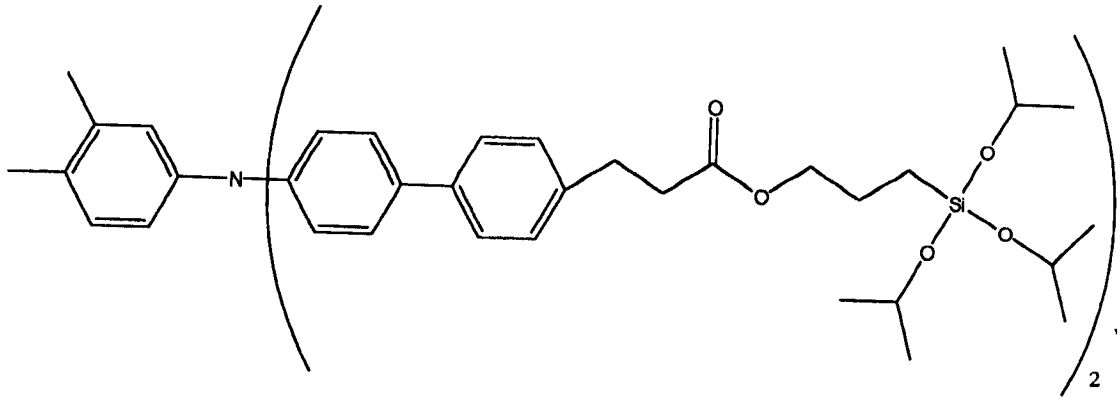
[0063] 在具体的实施方案中，通式 (III) 的含硅空穴传输化合物选自：

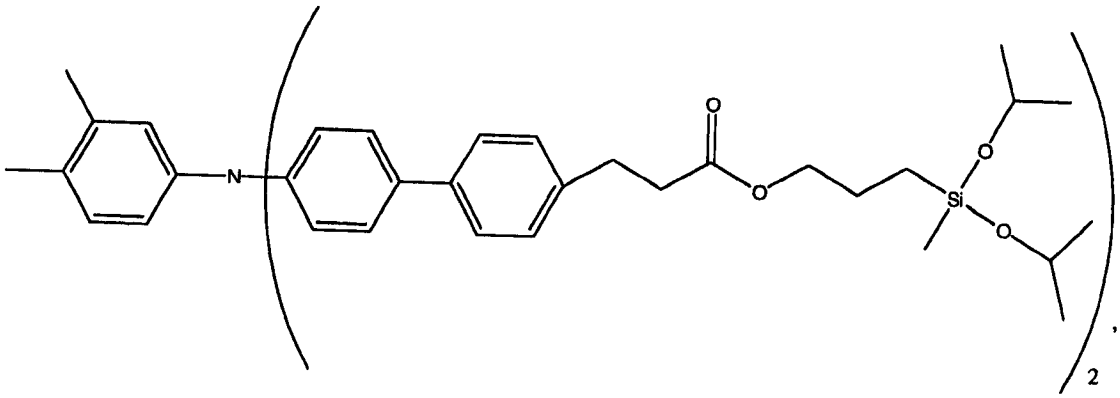
[0064]



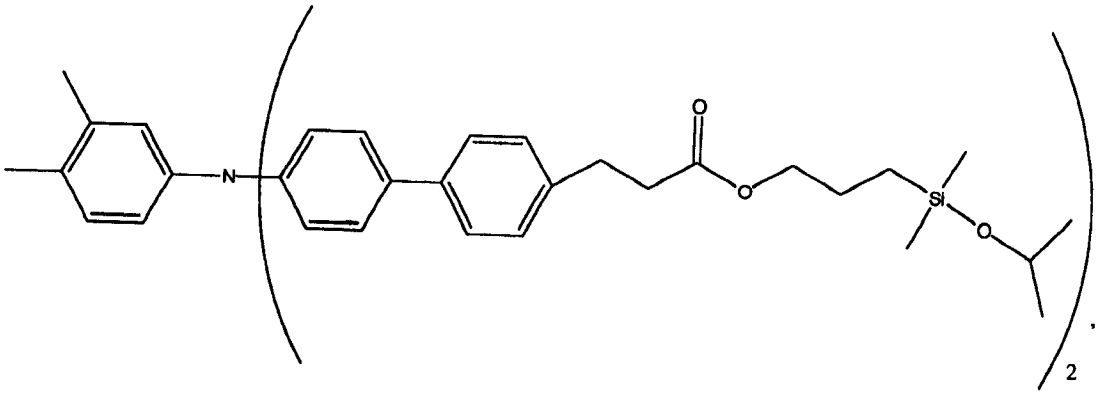
[0065]

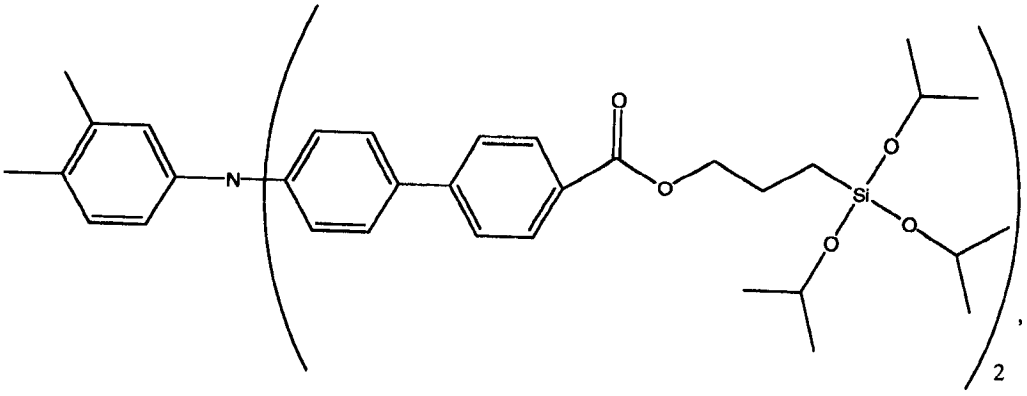


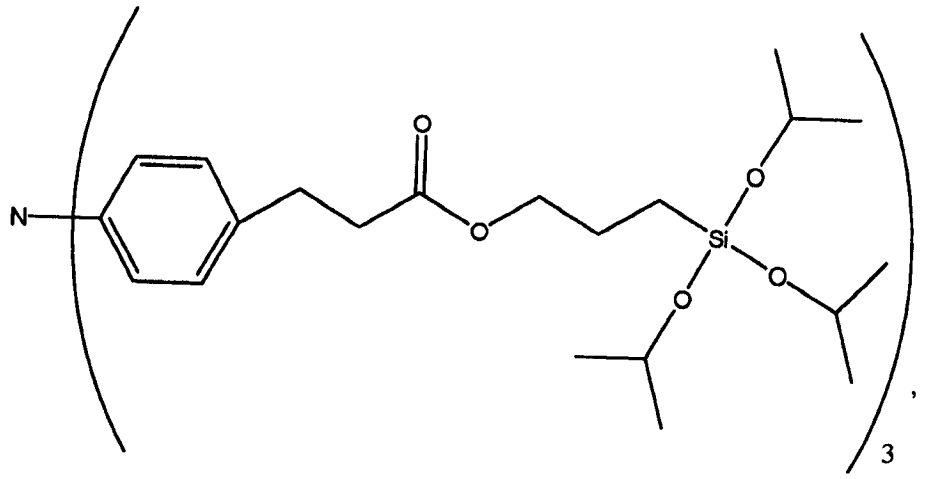




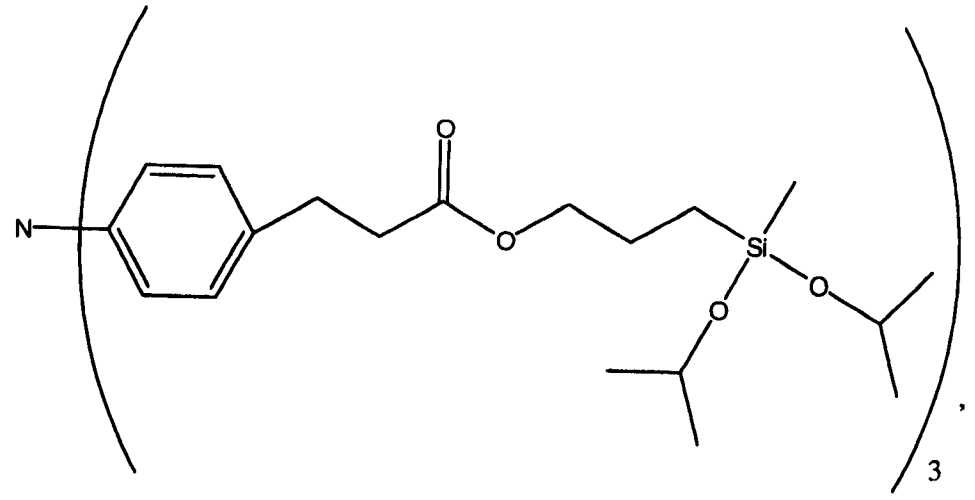
[0066]

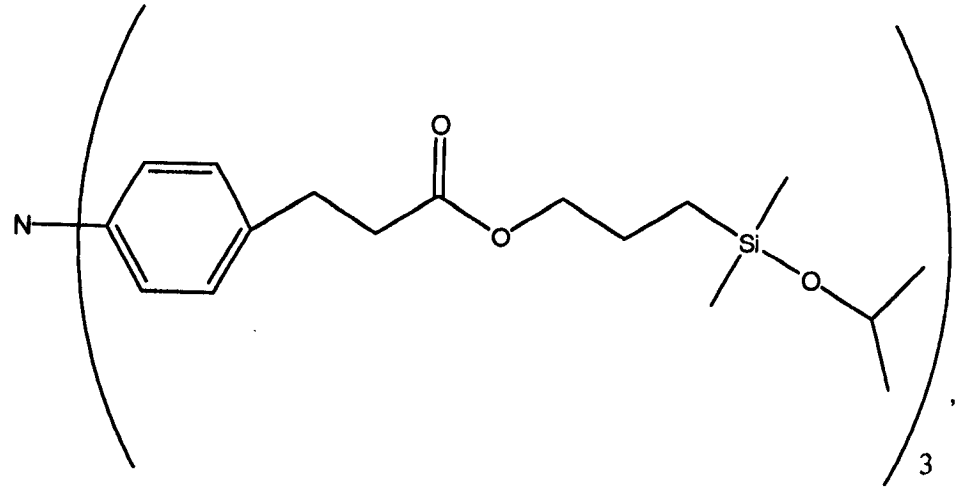


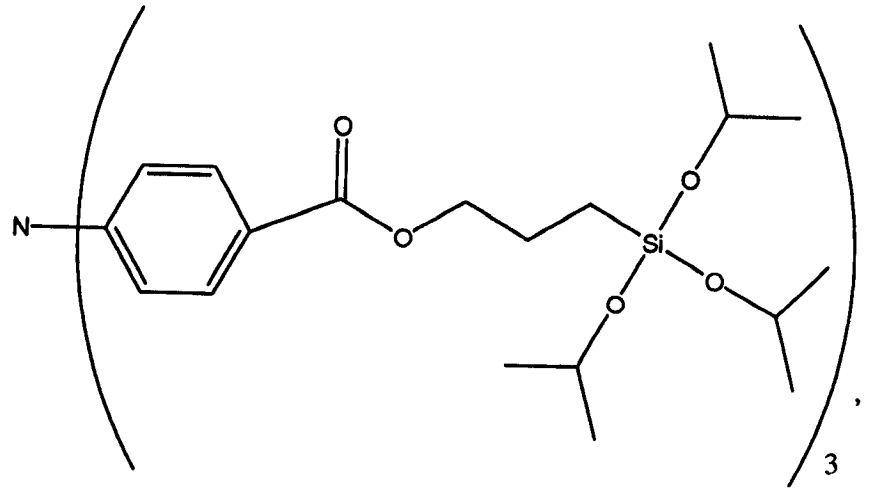




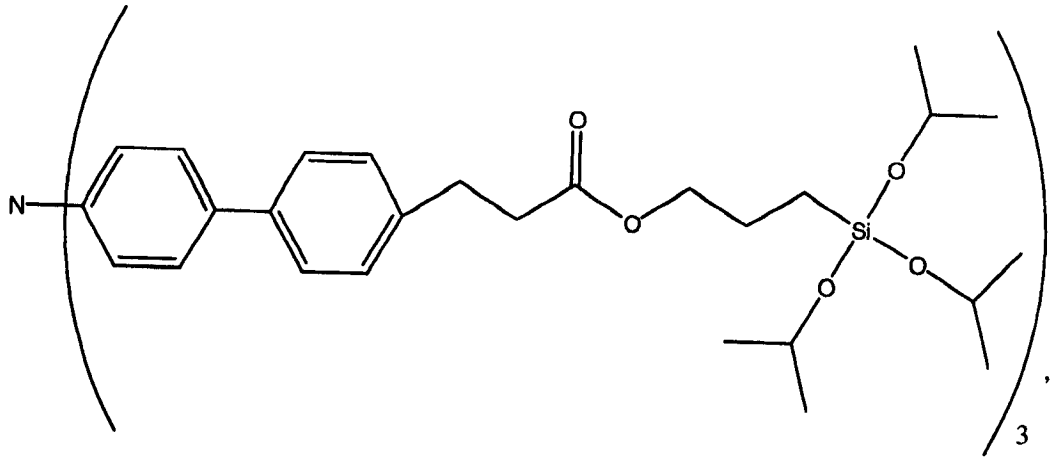
[0067]

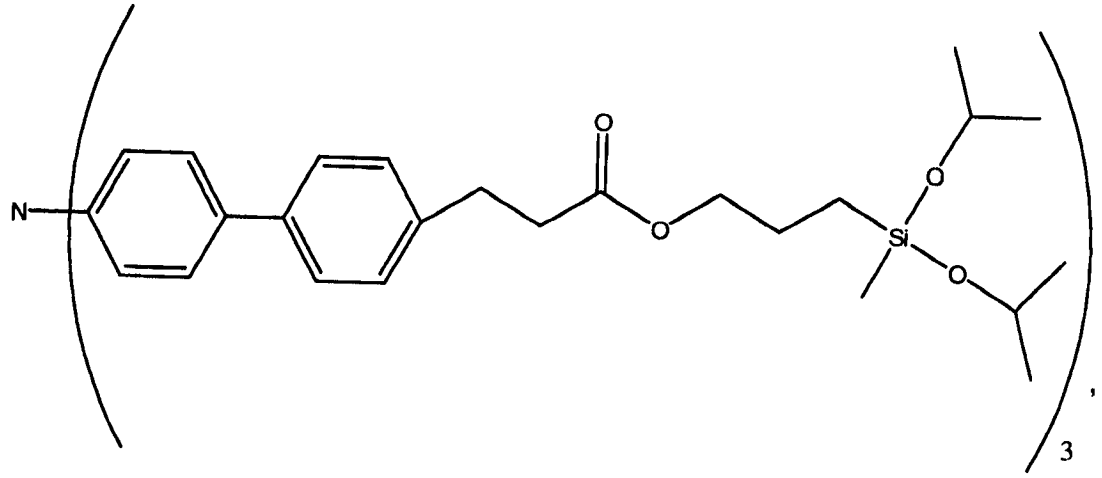


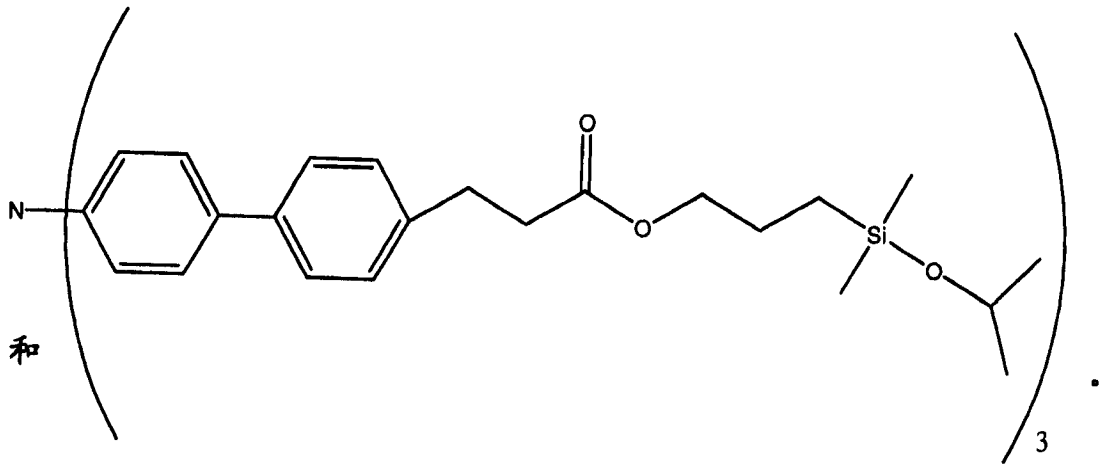




[0068]



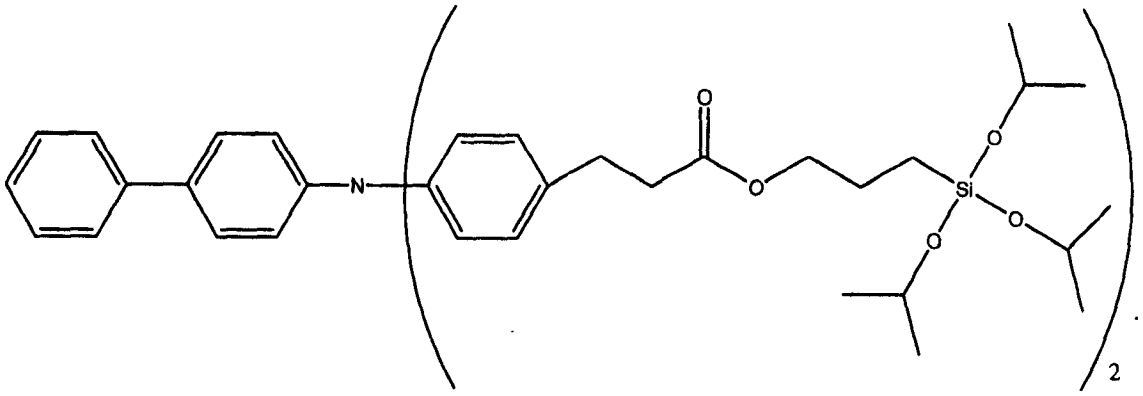




和

[0069] 在例示实施方案中，通式（III）的含硅空穴传输化合物是以下所示的化合物有时记作 Ae-93，并且由通式（III-1）表示：

[0070]



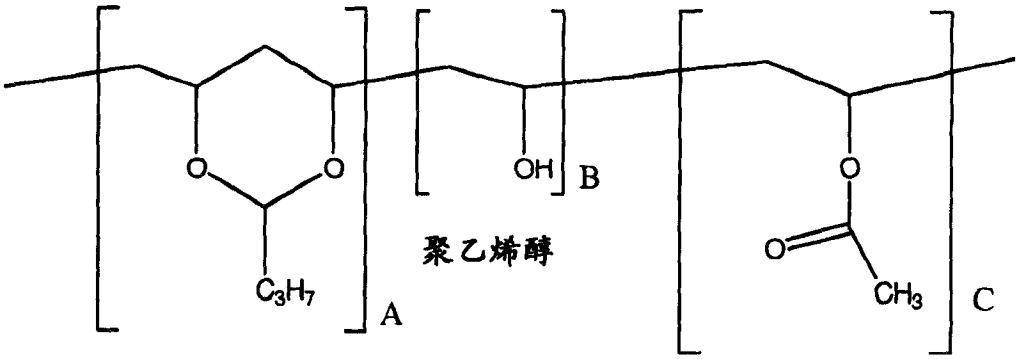
[0071] 通式 (III-1)

[0072] 通式 (III) 的含硅空穴传输化合物在交联聚硅氧烷组合物中存在的数量为约 20- 约 90wt%，包括约 30- 约 70wt%或约 40- 约 60wt%，基于交联聚硅氧烷组合物的总重量。

[0073] 在根据本公开内容的其它实施方案中，交联聚硅氧烷组合物进一步包括聚合物树脂。这种聚合物树脂的说明性例子包括聚乙烯醇缩醛树脂如聚乙烯醇缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩甲醛树脂或部分缩醛化聚乙烯醇缩醛树脂，其中缩丁醛由缩甲醛或乙酰缩乙醛部分改性、聚酰胺树脂、纤维素树脂如乙基纤维素、蜜胺 - 甲醛树脂、和酚树脂。这些树脂可以单独或组合使用。

[0074] 典型地，可用于本公开内容的交联聚硅氧烷组合物的聚合物树脂包括聚乙烯醇缩丁醛 (PVB)。在此采用的表述“聚乙烯醇缩丁醛”定义为由聚乙酸乙烯酯的水解形成聚乙烯醇获得的共聚物或三元共聚物，或聚乙烯醇与残余乙酸乙烯酯基团的共聚物，获得的聚乙烯醇聚合物在酸性条件下与丁醛反应形成含有变化数量乙酸酯、醇和丁醛缩酮基团的聚乙烯醇缩丁醛聚合物。这些聚乙烯醇缩丁醛聚合物从例如 Solutia Inc. 采用商品名 :BMS、BLS、BL1、B79、B99 等购得。这些聚合物中包含的乙酸酯、羟基和丁醛缩酮基团的数量不同。通常，聚乙烯醇缩丁醛的重均分子量为约 36,000- 约 98,000。典型的醇溶性聚乙烯醇缩丁醛聚合物可以由如下通式表示 :

[0075]



[0076] 聚乙烯醇缩丁醛 聚乙酸乙烯酯。

[0077] 在以上通式中，A 是使得聚合物中的聚乙烯醇缩丁醛含量是约 50- 约 88mol%的数字 ;B 是使得聚合物中的聚乙烯醇含量是约 12- 约 50mol%的数字 ;和 C 是使得聚合物中的聚乙酸乙烯酯含量是约 0- 约 15mol%的数字。这些 PVB 聚合物是市售的和包括例如聚乙烯醇缩丁醛含量为约 70mol%、聚乙烯醇含量为 28mol%和聚乙酸乙烯酯含量小于约

2mol％、重均分子量为约 50,000- 约 80,000 的 ButvarB-79 树脂（购自 Monsanto Chemical Co.）；聚乙烯醇缩丁醛含量为 56mol％、聚乙烯醇含量为 42mol％和聚乙酸乙烯酯含量小于约 2mol％、重均分子量为约 170,000- 约 250,000 的 Butvar B-72 树脂（购自 Monsanto Chemical Co.）；和 BXL 聚乙烯醇缩丁醛树脂（购自 Sekisui Chemical）。

[0078] 聚合物树脂在交联聚硅氧烷组合物中存在的数量可以为约 1- 约 30wt％，包括约 2- 约 20wt％，和约 5- 约 10wt％，基于交联聚硅氧烷组合物的总重量。

[0079] 熟练技术人员会知道 SOC 层中存在的任何空穴传输化合物或部分的氧化可能由于例如电晕管流出物的效应而发生。通常将抗氧剂引入到交联聚硅氧烷组合物中。合适的抗氧剂包括例如受阻酚如丁基化羟基甲苯 (BHT)、胺阻胺等。

[0080] 交联聚硅氧烷组合物（或 SOC 层）可以方便地制备。形成 SOC 层的方法包括从包括通式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物的配制剂制备涂料溶液，然后将该涂料溶液涂覆到光电导元件的表面和固化涂覆层。

[0081] 具体地，涂料溶液可以从包括通式 (I)、(II) 和 (III) 的化合物的配制剂在有机溶剂中的聚合制备。本公开内容的典型有机溶剂包括但不限于水、丁醇、丙醇、异丙醇、乙醇、甲醇等及其混合物。可以在催化剂存在下加速涂料溶液的聚合。例如，催化剂可包括无机酸如盐酸、磷酸或硫酸；有机酸如甲酸、乙酸、丙酸、草酸、对甲苯磺酸、苯甲酸、邻苯二甲酸或马来酸；和碱催化剂如氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钙、氨或三乙胺等。

[0082] 这样制备的涂料溶液可以与上述聚合物树脂和抗氧剂共混。为改进例如涂料溶液的贮存期的目的，可以加入稳定剂如多齿配体。

[0083] 也可以将固化剂加入到涂料溶液中以促进固化过程。合适的固化剂包括金属螯合物化合物。

[0084] 任何合适和方便的涂覆方法可用于将涂料溶液涂覆到表面上。合适的涂覆方法包括喷涂、浸涂、辊涂、绕丝棒涂等。可以使涂覆的聚硅氧烷层在约 50- 约 200℃，包括 80- 约 150℃的高温下经历进一步的固化。交联聚硅氧烷组合物或 SOC 层的厚度可以为约 0.5-10 微米。典型的厚度是约 1 微米 - 约 5 微米。

[0085] 本公开内容进一步提供包括衬底、生电层、输电层和由上述 SOC 配制剂制备的 SOC 层的电子照相成像元件如感光体。

[0086] 电子照相成像元件可以由本领域公知的任何合适技术制备。典型地，向柔性或刚性衬底提供导电表面。然后将生电层施加到导电表面。可以在施加生电层之前将阻电层或中间涂层任选地施加到导电表面，例如当要制造有机感光体时。如所需，可在阻电层的顶部上采用粘合层。通常将生电层施加到阻挡层上而输电层在生电层上形成；然而，生电层可以放置在输电层顶部上或以下。

[0087] 衬底可以是不透明或基本透明的并且可包括具有要求的机械性能的任何合适的材料。因此，衬底可包括非导电或导电材料如无机或有机组合物的层。

[0088] 衬底层的厚度依赖于许多因素，包括所需的强度和经济考虑。对于电子照相成像元件如转鼓，此层的基本厚度可以为例如至多许多厘米或最小厚度小于一毫米。相似地，柔性带的基本厚度可以为例如约 250 微米，或最小厚度小于约 50 微米，条件是对最终的电子照相设备没有不利的影响。

[0089] 可以将任选的空穴阻挡层或中间涂层施加到衬底。可以采用能够在相邻光电导层

和衬底之下的导电表面之间形成对空穴的电子屏蔽的任何合适和常规的阻挡层。

[0090] 可以任选将本领域公知的任何合适粘合层施加到空穴阻挡层或中间涂层。典型的粘合层材料包括例如聚酯、聚氨酯等。采用约 0.05 微米 (500 埃) - 约 0.3 微米 (3,000 埃) 的粘合层厚度可以获得令人满意的结果。

[0091] 至少一个电子照相成像层在粘合层、阻挡层或衬底上形成。电子照相成像层可以是进行生电和输电两种功能的单一层，如本领域公知的那样或它可包括多个层如生电层和输电层。

[0092] 生电层可包括硒及硒和砷、碲、镓等的合金、氢化无定形硅及硅和镓、碳、氧、氮等的化合物由例如真空蒸发或沉积制造的无定形膜。生电层也可包括结晶硒和它的合金的无机颜料；II-VI 族化合物；及有机颜料和染料如喹吖啶酮、多环颜料如二溴二苯并 [cd, jk] 芘 -5,10- 二酮颜料、芘和芘酮二胺、多核芳族醌、包括双 -、三 - 和四 - 偶氮类的偶氮颜料；喹啉颜料、靛蓝颜料、硫靛蓝颜料、双苯并咪唑颜料、酞菁颜料、喹吖啶酮颜料、色淀颜料、偶氮色淀颜料、噁嗪颜料、二噁嗪颜料、三苯基甲烷颜料、甘菊环鎓染料、squalium 染料、吡喃鎓染料、三烯丙基甲烷染料、咕吨染料、噻嗪染料、花青染料等，它们分散在成膜聚合物基料中和由溶剂涂覆技术制造。

[0093] 在实施方案中，酞菁可以用作采用红外曝光系统的激光打印机中的光生材料。对于暴露于低成本半导体激光二极管曝光设备的感光体要求红外灵敏性。酞菁的吸收光谱和感光性依赖于化合物的中心金属原子。许多金属酞菁已经报导过和包括例如氧钒酞菁、氯铝酞菁、铜酞菁、氧钛酞菁、氯镓酞菁、羟基镓酞菁、镁酞菁和无金属酞菁。酞菁以许多晶型存在，该晶型对光生具有强烈的影响。

[0094] 任何合适的聚合物成膜基料材料可以用作生电 (光生) 层中的基体。典型的聚合物成膜材料包括描述于例如美国专利 3,121,006 的那些，该文献的整个公开内容在此引入作为参考。

[0095] 光生组合物或颜料可以在树脂基料组合物中以各种数量存在。然而，通常按体积约 5％ - 约 90％的光生颜料分散在按体积约 10％ - 约 95％的树脂基料中。

[0096] 任何合适和常规的技术可用于混合和其后施加生电层涂料混合物。

[0097] 输电层可包括溶解或分子分散在成膜电惰性聚合物如聚碳酸酯中的输电分子，典型地为小分子。术语“溶解”在此定义为形成其中分子溶于聚合物以形成均匀相的溶液。在此使用的表述“分子分散”定义为在聚合物中分散的输电小分子，小分子在聚合物中在分子规模上分散。

[0098] 任何合适的输电或电活性小分子可用于本公开内容的输电层。表述输电“小分子”在此定义为允许传输层中光生的自由电荷经过传输层传输的单体。

[0099] 典型的输电分子包括但不限于芘、咔唑、腙、噁唑、噁二唑、吡唑啉、芳基胺、芳基甲烷、联苯胺、噻唑、芪和丁二烯化合物：吡唑啉如 1。苯基 -3-(4' - 二乙基氨基苯乙烯基)-5-(4'- 二乙基氨基苯基) 吡唑啉；二胺如 N,N'- 二苯基 -N,N'- 双 (3- 甲基苯基)-(1,1,- 联苯)-4,4,- 二胺：腙如 N- 苯基 -N- 甲基 -3-(9- 乙基) 咔唑基腙和 4- 二乙基氨基苯甲醛 -1,2- 二苯基腙；噁二唑如 2,5- 双 (4-N,N' - 二乙基氨基苯基)-1,2,4- 噁二唑：聚 -N- 乙烯基咔唑、聚 -N- 乙烯基咔唑卤化物、聚乙烯基芘、聚乙烯基蒽、聚乙烯基吖啶、芘 - 甲醛树脂、乙基咔唑 - 甲醛树脂、三苯基甲烷聚合物和聚硅烷等。

[0100] 在本公开内容的实施方案中，为避免具有高产量的机器中的向上循环(cycle-up)，输电层可能基本没有（小于约 2%）三苯基甲烷。如上所示，合适的电活性小分子输电化合物溶解或分子分散在非电活性聚合物成膜材料中。允许高效将空穴从颜料注入到生电层和采用非常短的通行时间传输它们经过输电层的例示小分子输电化合物是 N,N'- 二苯基 -N,N'- 双 (3- 甲基苯基)-(1,1'- 联苯)-4,4,- 二胺。如需要，输电层中的输电材料可包括聚合物输电材料或小分子输电材料和聚合物输电材料的组合。

[0101] 在实施方案中，输电层可包含活性芳族二胺分子，它能够实现输电，在成膜基料中溶解或分子分散。输电层公开于美国专利 4,265,990，该文献的整个公开内容在此引入作为参考。

[0102] 不溶于用于施加外涂层的醇溶剂的任何合适的非电活性树脂基料可用于输电层。典型的非活性树脂基料包括聚碳酸酯树脂、聚酯、聚芳基化物、聚丙烯酸酯、聚醚、聚砜等。分子量可变化，例如约 20,000- 约 150,000。例示基料包括聚碳酸酯如聚 (4,4,- 异亚丙基 - 二亚苯基）碳酸酯（也称为双酚 -A- 聚碳酸酯）；聚碳酸酯；聚 (4,4'- 亚环己基二亚苯基）碳酸酯（称为双酚 -Z 聚碳酸酯）；聚 (4,4'- 异亚丙基 -3,3'- 二甲基 - 二苯基）碳酸酯（也称为双酚 -C- 聚碳酸酯）等。

[0103] 任何合适的输电聚合物也可用于本公开内容的输电层。输电聚合物应当不溶于用于施加外涂层的醇溶剂。这些电活性输电聚合物材料应当能够支持光生空穴从生电材料的注入和不能够允许这些空穴通过其间的传输。

[0104] 任何合适和常规的技术可用于混合和随后施加输电层涂料混合物到生电层。

[0105] 通常，输电层的厚度为约 10- 约 50 微米，但此范围以外的厚度也可以使用。空穴传输层应当是达到如下程度的绝缘体：在无照明存在下在足以防止静电潜像在其上形成和保留的速率下，在空穴传输层上布置的静电荷不传导。通常，空穴传输层与生电层的厚度比典型地保持在约 2:1-200:1 和在一些情况下高至 400:1。典型地，输电层基本不吸收可见光或在希望使用区域中的辐射，但是电“活性的”在于它允许光生空穴从光电导层即生电层的注入，和允许这些空穴通过自身传输以选择性将活性层表面上的表面电荷放电。

[0106] 根据本公开内容的电子照相成像元件如感光体可以引入到各种成像系统如通常已知为静电复印成像设备或电子照相成像设备的那些。另外，成像元件可以选择用于采用可见、近红外和 / 或红外光的成像和印刷系统。在此实施方案中，可以使成像元件带负电或正电，暴露于波长为约 700- 约 900，如由固态激光器，如砷化物型激光器产生的光，按顺序或同时，随后显影获得的图像和转印它到印刷衬底如透明物或纸。另外，成像元件可以选择用于采用可见光的成像和印刷系统。在此实施方案中，可以使成像元件带负电或正电，暴露于波长为约 400- 约 700 纳米的光，随后采用已知调色剂显影，和然后转印和在印刷衬底上定影图像。

[0107] 现在详细描述本公开内容的具体实施方案。这些实施例希望是说明性的，并且本公开内容不限于这些实施方案中说明的材料、条件或工艺参数。除非另外说明所有的份和百分比按重量计。

[0108] 实施例 1

[0109] 采用如下方式制备电子照相感光体。制备用于中间涂层的包括 100 份锆化合物（商品名：Orgatics ZC540）、10 份硅烷化合物（商品名：A110，由 Nippon Unicar Co.，Ltd

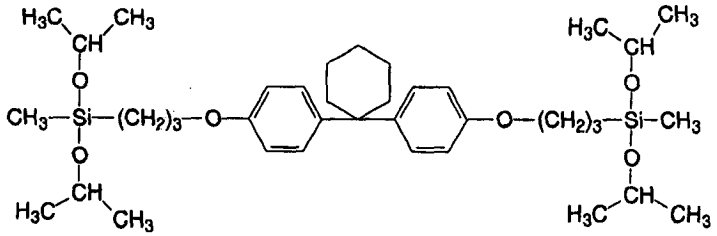
制造）、400 份异丙醇溶液和 200 份丁醇的涂料溶液。通过浸涂将涂料溶液施加到经珩磨处理的圆筒形 Al 衬底，并通过在 150℃下加热 10 分钟而干燥以形成膜厚度为 0.1 微米的中间涂层。

[0110] 随后由下列分散体在中间涂层的顶部上浸涂 0.5 微米厚生电层，所述分散体为 V 型羟基镓酞菁（12 份）、烷基羟基镓酞菁（3 份）和氯乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物、购自 Dow Chemical 的 VMCH(Mn ＝ 27,000，约 86wt％氯乙烯、约 13wt％乙酸乙烯酯和约 1wt％马来酸）（10 份）在 475 份乙酸正丁酯中的分散体。

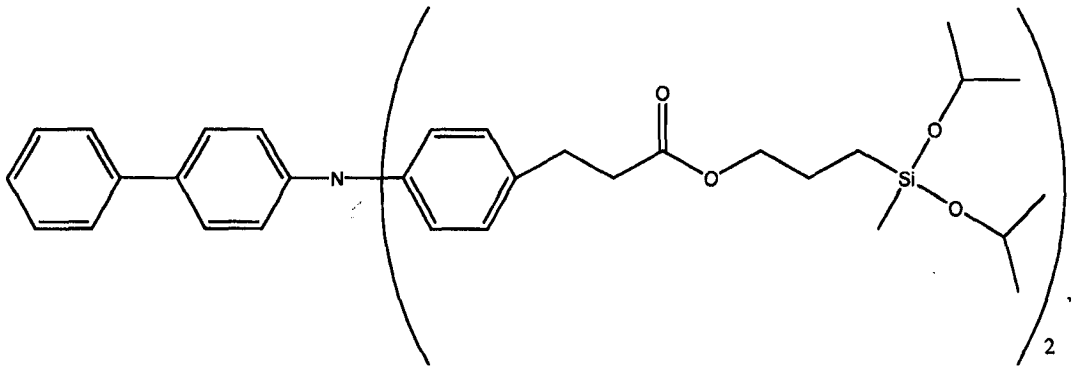
[0111] 随后，由下列溶液在生电层的顶部上浸涂 20μm 厚输电层（CTL），所述溶液为 N，N′ －二苯基 -N,N'- 双（3- 甲基苯基）-1,1′ －联苯 -4,4′ －二胺（82.3 份）、2.1 份来自 Aldrich 的 2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚（BHT）和聚碳酸酯、购自 Mitsubishi Gas Chemical Company,Ltd. 的 PCZ-400[聚（4,4′ －二羟基 - 二苯基 -1-1- 环己烷），M_w ＝ 40,000]（123.5 份）在 546 份四氢呋喃（THF）和 234 份单氯苯的混合物中的溶液。将 CTL 在 115℃下干燥 60 分钟。

[0112] SOC 配制剂制备如下：

[0113] 步骤 1. 混合 5.8 份如下所示的通式（II-1）的化合物、11 份如下所示的通式（III-1）的化合物和 11 份甲醇，并将 2 份离子交换树脂（AMBERLIST H15）加入其中，随后搅拌 2 小时。

[0114] 

[0115] 通式（II-1）的化合物

[0116] 

[0117] 通式（III-1）的化合物

[0118] 步骤 2. 将 32 份丁醇和 4.92 份蒸馏水加入到混合物中，随后在室温下搅拌 30 分钟。然后，将获得的混合物过滤以除去离子交换树脂 .

[0119] 步骤 3. 将 0.180 份三乙酰丙酮铝（$Al(AcAc)_3$）、0.180 份乙酰丙酮（AcAc）、2 份聚乙烯醇缩丁醛树脂（商品名 :BX-L，由 SekisuiChemical Co.,Ltd. 制造）、0.0180 份丁基化羟基甲苯（BHT）、0.261 份受阻酚抗氧剂（IRGANOX1010）和 0.06 份 FLUOROLINK S-10（全氟聚醚，购自 Solvay Solexis,Inc.）加入到步骤 2 中获得的滤液中并在其中充分溶解 2 小时

以获得用于SOC层的涂料溶液。将这样制备的涂料溶液由浸涂施加到电荷转移层上和通过在130℃下加热一小时而干燥以形成膜厚度为3μm的保护层，由此获得所需的电子照相感光体。

[0120] 实施例2-4

[0121] 根据实施例1的过程制备具有交联聚硅氧烷外涂层的电子照相感光体，区别在于将各种数量的FLUOROLINK S-10在制备外涂层涂料溶液期间在步骤1和步骤3加入。加入的数量总结于下表1。

[0122] 表1

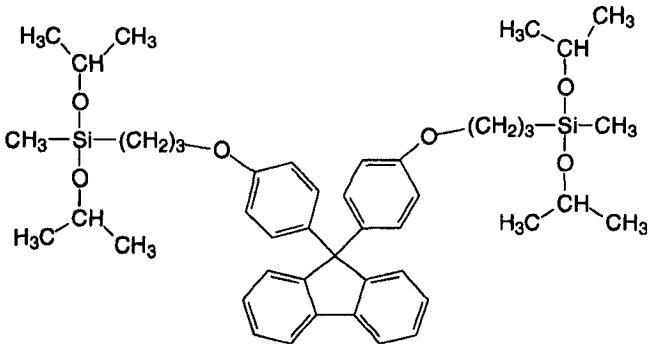
[0123]

	加入的 FLUOROLINK S-10 份数		
	步骤 1	步骤 3	总计
实施例 2	0.06	0	0.06
实施例 3	0	0.1	0.1
实施例 4	0.06	0.06	0.12

[0124] 实施例5-8

[0125] 根据实施例1的过程制备具有交联聚硅氧烷外涂层的电子照相感光体，区别在于通式(II-1)的化合物由如下所示的通式(II-2)的化合物替代，和将各种数量的FLUOROLINK S-10在制备外涂层涂料溶液期间在步骤1和步骤3加入。加入的FLUOROLINK S-10数量总结于下表2。

[0126]



[0127] 通式(II-2)的化合物

[0128] 表2.

[0129]

	加入的 FLUOROLINK S-10 份数		
	步骤 1	步骤 3	总计
实施例 5	0.06	0	0.06
实施例 6	0	0.06	0.06
实施例 7	0	0.1	0.1
实施例 8	0.06	0.06	0.12

[0130] 对比例 1 和 2

[0131] 根据实施例 1 的过程制备两个对比例，区别在于不使用 FLUOROLINK S-10。式 (II-1) 的化合物和式 (II-2) 的化合物分别用于对比例 1 和对比例 2。

[0132] 与对比例 1 和 2 比较，评价实施例 1-8 的电子照相感光体的图像质量。印刷测试在印刷机中在相同条件下进行（例如 28℃和 85％相对湿度）。分析初始图像质量和在 10,000 个印刷品之后的图像质量。结果见下表 3。

[0133] 表 3.

[0134]

	图像质量 (初始)	图像质量 (在 5,000 个印刷品之后)
对比例 1	良好	出现差图像
实施例 1	良好	良好
实施例 2	良好	良好
实施例 3	良好	良好
实施例 4	良好	良好
对比例 2	良好	出现差图像
实施例 5	良好	良好
实施例 6	良好	良好
实施例 7	良好	良好
实施例 8	良好	良好

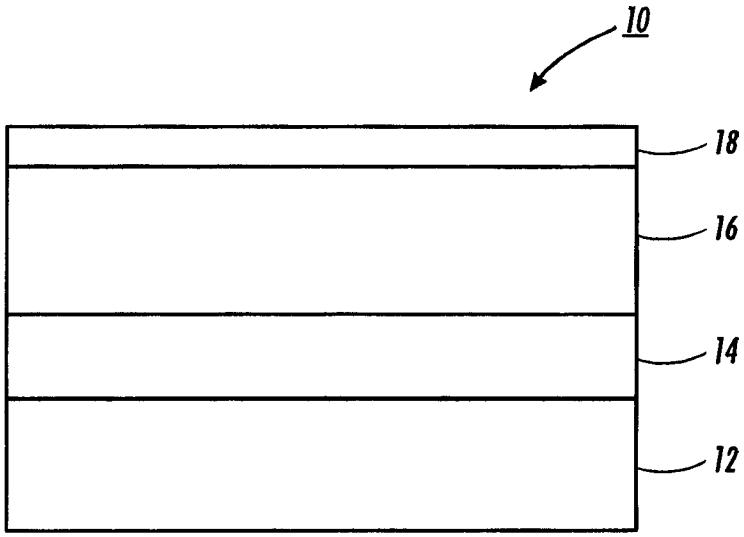


图 1