



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1584746 B

(45) 授权公告日 2011.01.05

(21) 申请号 200410057866.2

JP 2004126069 A, 2004.04.22, 参见附图 7,

(22) 申请日 2004.08.20

说明书第 10-13、37、92、101 段.

(30) 优先权数据

审查员 李珍珍

10/647055 2003.08.22 US

(73) 专利权人 施乐公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 J·吴 Y·童 L·-B·林 N·-X·胡

L·费拉雷斯 J·M·杜夫 Y·齐

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 卢新华 段晓玲

(51) Int. Cl.

G03G 5/06 (2006.01)

G03G 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2004142257 A1, 2004.07.22, 全文.

US 6322941 B1, 2001.11.27, 全文.

US 2004197686 A1, 2004.10.07, 权利要求  
1-40.

JP 63142362 A, 1988.06.14, 说明书第 2 页  
20 至 23 段及化学结构式 I.

权利要求书 3 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

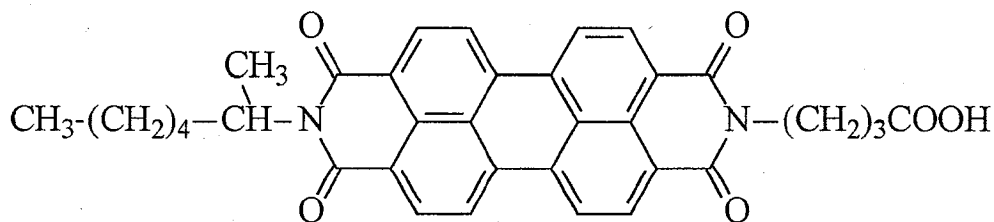
光导成像构件

(57) 摘要

一种光导成像构件,它包括支承底物,在底物上的空穴阻挡层,光生层,以及电荷传输层;并且其中的空穴阻挡层包含化学上结合在电子传输组分表面上的颗粒。一种电子传输分子(ETM)接枝的颗粒。

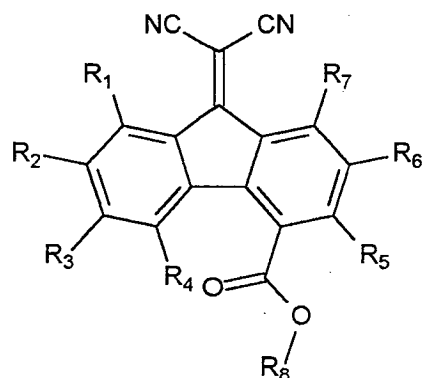
1. 一种光导成像构件,它包括支承底物,在底物上的空穴阻挡层,光生层,和电子传输层;并且其中空穴阻挡层含有化学上接枝在电子传输组分表面上的金属氧化物颗粒,该颗粒是钛、锡、锌、硅或锆的氧化物,所述电子传输组分选自

下式代表的 N-(1-甲基)己基-N'-丙基羧基-1,7,8,13-萘四羧酸双二酰亚胺:



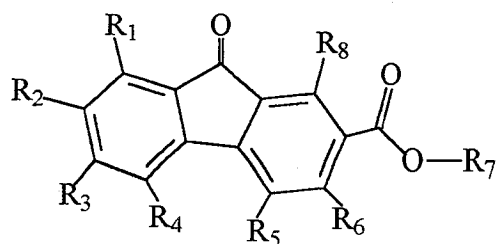
;

下式所代表的羧基茚酮丙二腈衍生物:



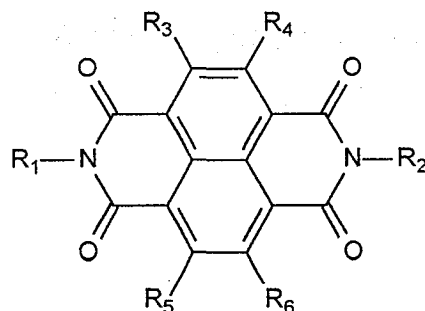
其中  $R_1 \sim R_8$  独立地选自氢、含 1 至 40 个碳原子的烷基、含有 1 至 40 个碳原子的烷氧基和卤素;

下式代表的硝化茚酮衍生物:

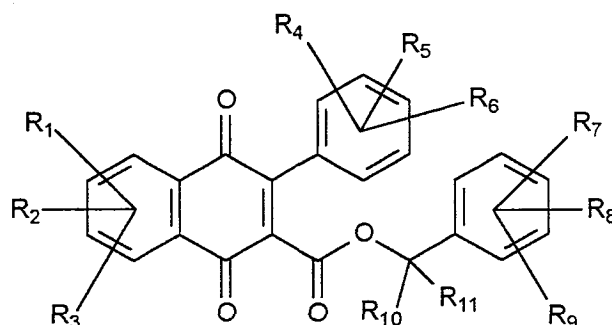


其中  $R_1 \sim R_8$  独立地选自氢、烷基、烷氧基、炭黑和卤素,并且  $R_1 \sim R_8$  基中至少有两个是硝基;

下面的通式/结构式表示的 N,N'-二取代-1,4,5,8-萘四羧酸双二酰亚胺:



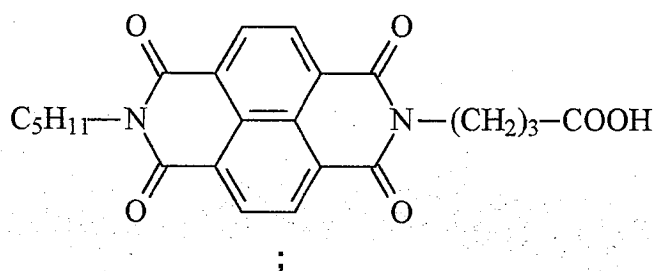
其中  $R_1$  是未取代的烷基、带支链的烷基、环烷基或烷氧基；其中  $R_2$  是烷基羧酸，带支链的烷基羧酸，环烷基羧酸； $R_1$  和  $R_2$  独立地具有 1 至 12 个碳原子， $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  可独立地是卤素；下式代表的羧苄基萘醌电子传输体：



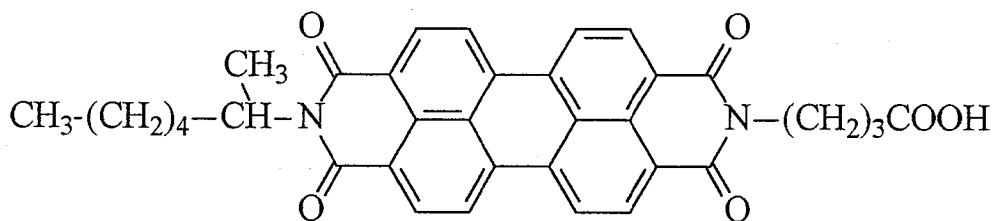
其中  $R_1 \sim R_{11}$  独立地选自氢、含有 1 至 40 个碳原子的烷基、含有 1 至 40 个碳原子的烷氧基以及卤素；

由这些组成的混合物构成的电子传输组分，其中这种混合物中可包含 1 至 99 重量%的一种电子传输组分以及 99 至 1 重量%的第二种或多种电子传输组分，并且该电子传输组分可被接枝到所述金属氧化物颗粒，其中电子传输组分的总量为 100%。

2. 权利要求 1 的成像构件，其中所述电子传输组分选自 9-二氰亚甲基芴-2-羧酸正丁酯；4,5,7-三硝基-9-芴酮-4-羧酸正丁酯；下式代表的 N-戊基-N'-丙基羧基-1,4,5,8-萘四羧酸双二酰亚胺：

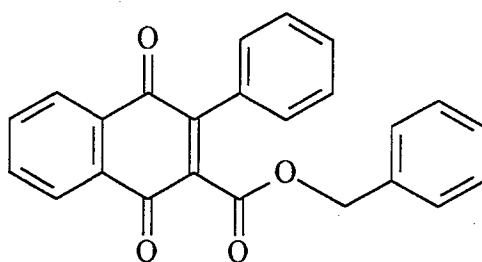


下式代表的 N-(1-甲基)己基-N'-丙基羧基-1,7,8,13-萘四羧酸双二酰亚胺：



;

下式代表的羧苄基萘醌的醌类：



3. 权利要求 1 的成像构件,其中所说的金属氧化物颗粒包括  $\text{TiO}_2$ 。

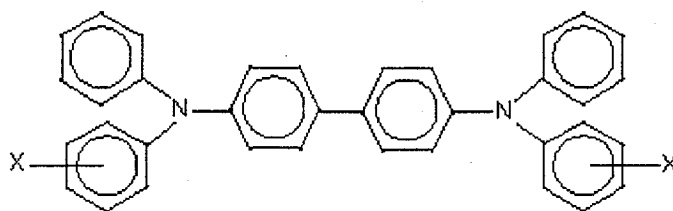
4. 权利要求 1 的成像构件,其中所说的电子传输组分是 9-二氰亚甲基芴-4-羧酸正丁酯。

5. 权利要求 1 的成像构件,其中所说的电子传输组分选用的量为 0.5 至 20 重量%。

6. 权利要求 1 的成像构件,它按以下顺序包含所说的支承底物,所说的空穴阻挡层,粘合层,所说的光生层,所说的电荷传输层,并且其中所说的电荷传输层是空穴传输层。

7. 权利要求 1 的成像构件,其中的光生层包含分散在树脂粘合剂中的光生颜料,其供选择的用量为按重量计 5 至按重量计 95%,并且供选择地,其中的树脂粘合剂是选自聚酯类、聚乙烯基醇缩丁醛类、聚碳酸酯类、聚苯乙烯-b-聚乙烯基吡啶类和聚乙烯基醇缩甲醛类。

8. 权利要求 1 的成像构件,其中的电荷传输层包含芳胺类,并且该芳胺类具有下列式子：



其中 X 是选自烷基和卤素。

9. 权利要求 1 的成像构件,其中的光生层包含金属酞菁类,或不含金属的酞菁类。

10. 权利要求 9 的成像构件,其中金属酞菁类选自羟基镓酞菁类和氯代镓酞菁类。

11. 权利要求 1 的成像构件,其中在所述 N, N' - 二取代 -1,4,5,8- 萘四羧酸双二酰亚胺的通式中,其中  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  是等价的基团。

## 光导成像构件

[0001] 本发明一般涉及成像构件,更具体地说,本发明涉及带有空穴阻挡层的多层光导成像构件,该空穴阻挡层包含,例如,合适的空穴阻挡层或,例如,电子传输组分的底衬层,后者是用诸如 9-二氰亚甲基芴-4-羧酸正丁酯(BCFM),2-乙基己基-9-二氰亚甲基芴-4-羧酸酯(2EHCFM),9-二氰亚甲基芴-4-羧酸(CFM)这类电子传输组分,经化学接枝在例如,诸如氧化钛如  $\text{TiO}_2$ 、氧化锡、氧化锌、硫化锌、氧化锆和类似的金属氧化物或硫化物等的颗粒上,并且其中电子传输组分对颗粒物的重量比率可以在约 1/1000 至约 30/100 之间变化。这种阻挡层能够,例如,开创另外的电子传输途径,从而允许组件具有优良的电子传输能力和低的残余电压,  $V_r$ ; 具有较厚的空穴阻挡层或底衬层,这种较厚的层允许组件对于电荷欠缺斑点或不符合需要的粘合板具有优良的耐受力,并且增加了涂层的稳健性;具有可接受的循环性质和环境稳定性;并且其中支承底物的表面磨光可被略去,从而允许,例如,产生经济的成像构件。这种空穴阻挡层优选与支承底物接触,并优选处于支承底物和光生层之间,后者包含光生颜料,诸如那些说明于美国专利 5,482,811 中的,其公开内容全部在此引入作为参考,特别是 V 型羟基镓酞菁。

[0002] 本发明的成像构件在实施方案中,呈现出优良的循环/环境稳定性,并且在延伸存放期间对它们的性能基本上没有造成负面的变化,因为这种成像构件可包含机械上稳健、对溶剂浓稠的耐受性空穴阻挡层,它使得随后在它上面涂布的光生层没有结构上的损害,并且该阻挡层可通过各种涂布技术容易地涂布在支承底物上,例如,浸涂或窄缝挤压涂布。后一种叙述的是感光性或光导性成像构件在光生层位于空穴传输层和沉积在底板上的空穴阻挡层之间时,可被充以负电荷。

[0003] 成像工艺、特别是静电复印成像和印刷,包括数字化的工艺,也被包括在本发明中。更具体地说,本发明的分层光导成像构件可被选用于一些不同的已知成像和印刷工艺中,包括,例如,电子照相成像工艺,特别是静电复印成像和印刷工艺,其中带电荷的潜像用具有适当电荷极性的有机调色剂组合物使之成为可见的图像。如这里所指出的,这种成像构件在实施方案中、在约 500 至约 900 纳米波长区域内、特别是在约 650 至约 850 纳米波长区域内对光是敏感的,从而使二极管激光可被选作光源。还有,本发明的成像构件可用于彩色静电复印方面的应用中,特别是高速彩色复印和印刷工艺中。

[0004] 美国专利 4,921,769,其公开内容全部在此引入作为参考,说明了包括由某些聚氨基甲酸酯类组成的阻挡层的光导成像构件。

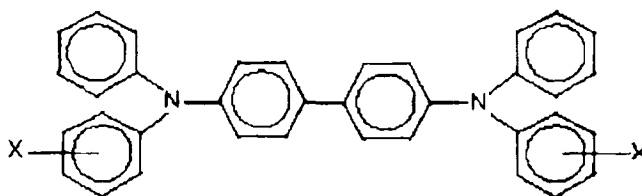
[0005] 本发明的一个特色是提供具有这里已说明的许多优点的成像构件,诸如厚的空穴阻挡层,它可防止或减少暗注入,并且其中得到的光导构件具有,例如,优良的光诱导放电特性,循环和环境的稳定性以及可接受的由于载荷子的暗注入而导致的电荷欠缺斑点水平。

[0006] 本发明还有另一个特色是提供对可见光敏感的分层光敏性成像构件,并且该构件具有改进的涂布特性,其中电荷传输分子不会扩散、或只有很少经扩散而进入光生层。

[0007] 这里公开的一些方面涉及光导成像构件,它包括支承底物,在其上的空穴阻挡层,光生层,电荷传输层;并且其中空穴阻挡层包含在表面上化学连接着电子传输组分的颗粒;

一种光导成像构件,它包括支承部件,在它上面的空穴阻挡层,光生层,和电荷传输层,并且其中空穴阻挡层包含一种分散在聚合物粘合剂中的组分,并且其中这种组分是化学连接在电子传输组分的表面上;一种光电导体,它包括空穴阻挡层,光生层,电荷传输层,并且其中空穴阻挡层包括一种电子传输组分。它被连接到金属氧化物上;一种光导成像构件,它包括支承底物,在其上的空穴阻挡层,光生层和电荷传输层,并且其中的空穴阻挡层包括,例如,一种粘合剂如一种酚类树脂,和一种金属氧化物诸如氧化钛,后者是化学连接在电子传输组分的表面上,电子传输组分有,例如,9-二氰亚甲基芴-4-羧酸正丁酯(BCFM),N,N'-二取代-1,4,5,8-萘四羧酸双二酰亚胺,N,N'-二取代-1,7,8,13-萘四羧酸双二酰亚胺等;一种光导成像构件,它包括底物,在它上面的空穴阻挡层,光生层,电荷传输层,并且其中的空穴阻挡层包括,例如,氧化钛如  $\text{TiO}_2$ 、氧化硅如  $\text{SiO}_2$  的颗粒分散物和一种合适的树脂,并且在颗粒上化学连接或接枝了一种电子传输组分;一种成像构件,其中颗粒上被接枝的电子传输组分的数量为约 0.1 至约 30 重量%;一种构件,其中的颗粒是,例如,二氧化钛,并且聚合物或树脂粘合剂,诸如酚类树脂,其存在的量为空穴阻挡层的约 20 至约 80 重量%;一种光导装置,它包含用电子传输组分如 BCFM、N,N'-二取代-1,4,5,8-萘四羧酸双二酰亚胺、或 N,N'-二取代-1,7,8,13-萘四羧酸双二酰亚胺接枝的颗粒;一种光导成像构件,其中的空穴传输层包含 3-氨基丙基三甲氧基甲硅烷,3-氨基丙基三乙氧基甲硅烷,或它们的混合物;一种光导成像构件,其中的空穴阻挡层的厚度为约 1 至约 30 微米,或厚度为约 3 至约 15 微米,或约 3 至约 8 微米;一种光导成像构件,它按顺序包括支承的底物,空穴阻挡层,粘附层,光生层和电荷传输层;一种光导成像构件,其中的粘附层包含,例如  $M_w$  为大约 70,000、 $M_n$  为大约 35,000 的聚酯;一种光导成像构件,其中的支承底物包括导电性金属底物;一种光导成像构件,其中的导电性底物是铝、镀铝的聚对苯二甲酸乙二酯或镀钛的聚乙烯;一种光导成像构件,其中的光生层厚度为约 0.05 至约 12 微米;一种光导成像构件,其中的电荷-诸如空穴传输层厚度为约 10 至约 55 微米;一种光导成像构件,其中的光生层包含光生颜料,所选择的量为按分散在树脂粘合剂中的重量计约 10% 至约 95%;一种光导成像构件,其中的光生树脂粘合剂是选自聚酯类,聚乙烯基醇缩丁醛类,聚碳酸酯类,聚苯乙烯-b-聚乙烯基吡啶和聚乙烯基醇缩甲醛类;一种光导成像构件,其中的电荷传输层包含芳基胺分子以及别的已知的电荷、特别是空穴传输;一种光导成像构件,其中的电荷传输芳基胺类具有下式:

[0008]

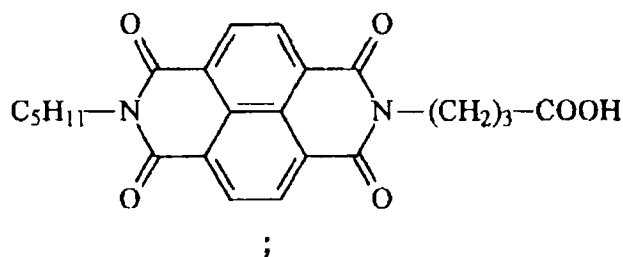


[0009] 其中 X 是烷基、烷氧基、卤化物,并且其中这种芳基胺是分散在树脂粘合剂中;一种光导成像构件,其中芳基胺中的烷基是甲基,卤素是氯化物,并且其中的树脂粘合剂是选自聚碳酸酯和聚苯乙烯;一种光导成像构件,其中的芳基胺是 N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺;一种光导成像构件,其中的光生层包含金属酞菁类,不含金属的酞菁类,花类,羟基镓酞菁类,氯代镓酞菁类,钛氧基酞菁类,钒氧基酞菁类,硒,硒合金,三角硒等;一种光导成像构件,其中的光生层含有钛氧基酞菁类,花类,或羟基镓酞菁

类；一种光导成像构件，其中的光生层含有 V 型羟基镓酞菁；以及一种成像方法，它包括在这里说明的成像构件上产生静电潜像，将潜像显色，并把已显色的静电图像转移到一种合适的底物上。

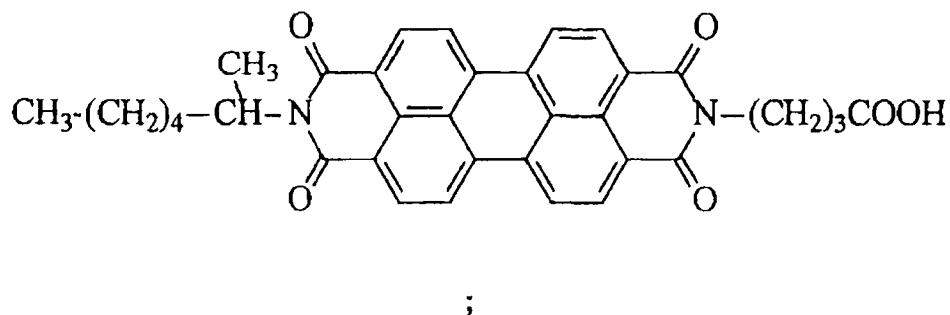
[0010] 用于本发明成像构件的空穴阻挡层，包含化学连接到电子输送组分表面的颗粒，其中这种电子输送组分是选自，例如，具有下式的 BCFM，即 9-二氰亚甲基芴-2-羧酸正丁酯；具有下式的 BTNF，即 4,5,7-三硝基-9-芴酮-4-羧酸正丁酯；N-戊基-N'-丙基羧基-1,4,5,8-萘四羧酸双二酰亚胺 (PPCNTDI)，后者可用下式代表：

[0011]



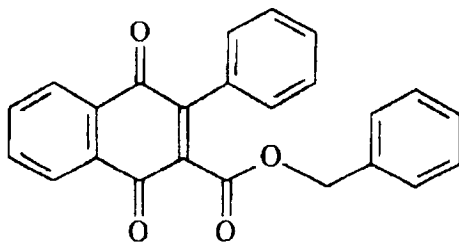
[0012] N-(1-甲基)己基-N'-丙基羧基-1,7,8,13-芘四羧酸双二酰亚胺 (1-MHPCPTDI)，后者可用下式代表：

[0013]



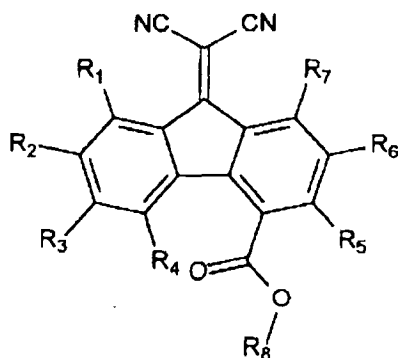
[0014] 以及选自可用下式代表的羧苄基萘醌 (CBNQ) 的醌类：

[0015]



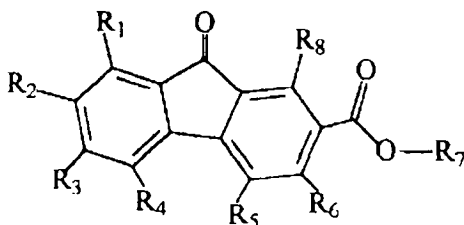
[0016] 在实施方案中，这种电子传输组分可被化学连接到金属氧化物、诸如  $\text{TiO}_2$  上，同时形成酯键。下面的电子传输组件，它一般具有功能性的羧酸基或羧酸酯基，可被选择用于随后的化学连接：下式所代表的羧基芴酮丙二腈衍生物：

[0017]



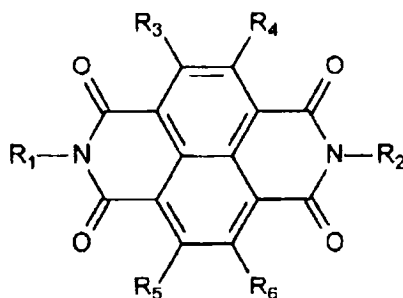
[0018] 其中每个 R 独立地选自氢、含 1 至约 40 个碳原子的烷基（例如打算遍及有关的碳原子数目）、含有 1 至约 40 个碳原子的烷氧基、苯基、取代的苯基、较高级的芳香基诸如萘和蒽基、含有约 6 至约 40 个碳原子的烷基苯基、含有约 6 至约 40 个碳原子的烷氧基苯基、含有约 6 至约 30 个碳原子的芳基、含有约 6 至约 30 个碳原子的取代的芳基和卤素；或可被下式代表的硝化茚酮衍生物：

[0019]



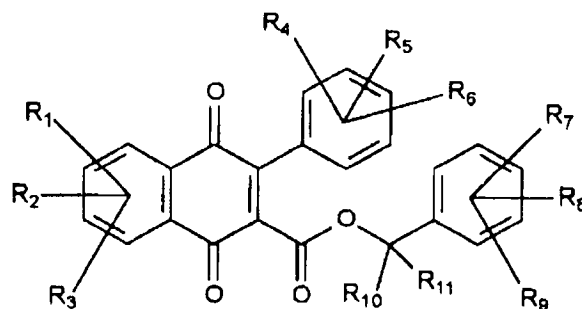
[0020] 其中每个 R 独立地选自氢、烷基、烷氧基、芳基诸如苯基、取代的苯基、较高级的芳香基诸如萘或蒽基、烷基苯基、烷氧基苯基、炭黑、取代的芳基和卤素，并且其中至少有两个 R 基是硝基；一种可用下面的通式 / 结构式表示的 N, N' - 二取代 -1, 4, 5, 8- 萘四羧酸双二酰亚胺：

[0021]



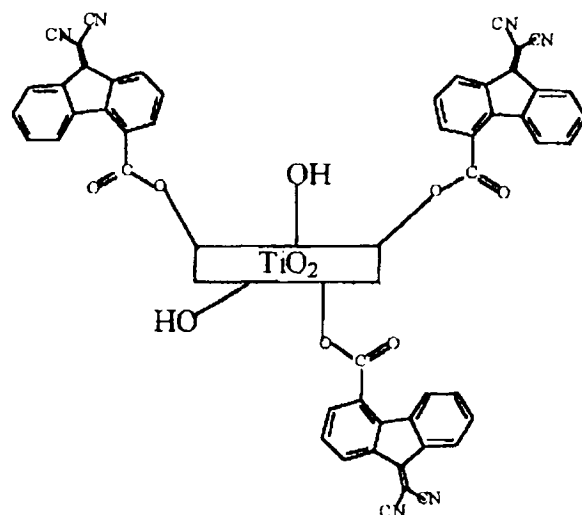
[0022] 其中 R<sub>1</sub> 是例如取代或未取代的烷基、带支链的烷基、环烷基、烷氧基或芳基，诸如苯基、萘基、多环芳基如蒽基；其中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是等价的基团；R<sub>2</sub> 是烷基羧酸或它的酯衍生物，带支链的烷基羧酸或它的酯衍生物，环烷基羧酸或它的酯衍生物，芳基羧酸或它的酯衍生物，诸如苯基羧酸或它的酯衍生物、萘基羧酸或它的酯衍生物、或多环芳香基羧酸或它的酯衍生物，如蒽羧酸或它的酯衍生物；R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 可独立地具有 1 至约 50 个碳原子，并且更具体地，具有 1 至大约 12 个碳原子。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 可独立地是，例如，烷基、带支链的烷基、环烷基、烷氧基或芳基，诸如苯基、萘基、多环芳基、诸如蒽基，或卤素等；可用下式代表的羧苄基萘醌电子传输体：

[0023]



[0024] 其中每个 R 独立地选自氢、含有 1 至约 40 个碳原子的烷基、含有 1 至约 40 个碳原子的烷氧基、苯基、取代的苯基、较高级的芳基诸如萘基和蒽基、含有约 6 至约 40 个碳原子的烷基苯基、含有约 6 至约 40 个碳原子的烷氧基苯基、含有约 6 至约 30 个碳原子的芳基、含有约 6 至约 30 个碳原子的取代芳基,以及卤素;由这些组成的混合物构成的电子传输组分,其中这种混合物中可包含 1 至大约 99 重量%的一种电子传输组分以及约 99 至约 1 重量%的第二种或多种电子传输组分,并且该电子传输组分可被接枝到颗粒物诸如  $\text{TiO}_2$  上,其中电子传输组分的总量为大约 100%。在其上被接枝的、直径大小为约 20 纳米至约 10 微米,优选约 50 纳米至约 1 微米的颗粒实例有这里说明的金属氧化物,诸如氧化钛,供选择地可用碳、氮掺杂,并且其中化学连接到 BCFM 表面上的二氧化钛可用下式来表示:

[0025]



[0026] 这种金属氧化物可以化学连接在电子传输组分的表面;并且其中的酯键可直接通过存在于金属氧化物表面的羟基和电子传输组分诸如 CFM、PPCNTDI、1-MHPCPTDI 中的羧基之间的酯化反应在加热活化的条件下形成。当电子传输组分具有功能性羧酸酯基,诸如 BCFM、BTNF、CBNQ 时,金属氧化物的表面通常用一种碱性催化剂诸如叔丁氧锂来活化,然后酯化反应在已活化的金属氧化物,诸如,例如,  $\text{M}_x\text{O}_y\text{Li}^+$ , 其中 M 是一个金属原子、和电子传输组分之间完成。一般,活化反应涉及在室温把碱性催化剂和金属氧化物进行混合。不过,电子传输组分和金属氧化物之间的连接并不限于一种酯键,在它们之间还可以插入其它间隔基诸如,例如,氨基硅烷诸如 3-氨基丙基三甲氧基甲硅烷。一般,间隔基的氨基可以和电子传输组分的羧酸酯基反应并形成酰胺键,同时间隔基的硅烷部份可以化学连接到金属氧化物上并形成了  $\text{Si-O-M}$  (M 是金属原子) 连接。

[0027] 在实施方案中空穴阻挡层可以通过一些已知的方法来制备,工艺参数是依赖于,例如,所需的构件。这种空穴阻挡层可作为溶液或分散物被涂布到选定的底物上,可使用喷

雾涂布器、浸涂器、挤涂器、辊涂器、绕线棒控涂器、窄缝挤压涂布器、刮涂器、照相凹板涂布器等,并在静态条件下或空气流中、在大约 40℃至大约 200℃干燥适当的时间,诸如约 10 分钟至约 10 小时。涂布可以完成以提供在干燥以后约 1 至约 30 微米、优选约 3 至约 15 微米的涂层厚度。

[0028] 选择用于本发明成像构件的底物层的说明性实例,可以是不透明的或基本上透明的,并可以包含任何合适的具有必要机械性质的材料。这样,这种底物可包含一层绝缘材料,后者包括无机或有机聚合物材料,诸如市售的高聚物**MYLAR®**, **MYLAR®**中含有钛,一层具有半导体表面层的有机或无机材料,诸如氧化铟锡或在其上安排铝,或电导性材料包括铝、铬、镍、黄铜等。这种底物可以是有柔韧性的、无缝的、或刚性的,并可具有多种构型,诸如例如,平板、圆柱形筒、涡管、环形柔韧性带等。在一个实施方案中,底物是环形条韧性带的形状。在某些情况下,可能希望涂布在底物的背面上,特别是当底物是柔韧性有机聚合物材料,一种防蠕缩层,诸如例如以商品名称**MAKROLON®**市售的聚碳酸酯材料时。还有,这种底物可能在它上面有一层底衬层,包括已知的底衬层,诸如合适的酚类树脂、酚类化合物、酚类树脂和酚类化合物的混合物、氧化钛、氧化硅混合物和像  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ , 和共同未决的专利申请 U. S. Serial No. 10/144, 147 中描述的组分,该专利申请是 2002 年 5 月 10 日提交的。

[0029] 底物层的厚度依赖于许多因素,包括经济考虑,这样,这一层可以有很大的厚度,例如超过 3,000 微米,也可以具有很小的厚度前提是对于构件不会造成明显的负面的影响。在一些实施方案中,这一层的厚度为大约 75 微米至大约 300 微米。

[0030] 光生层,它可以包含这里已指出的组分,诸如羟基氯代镓酞菁,在一些实施方案中含有,例如,大约 50 重量%的羟基镓或其它合适的光生颜料,以及大约 50 重量%的树脂粘合剂如聚苯乙烯 / 聚乙炔基吡啶。这种光生层可包含已知的光生颜料诸如金属酞菁类、不含金属的酞菁类、羟基镓酞菁类、花类,具体地是双(苯并咪唑)花、钛氧基酞菁类等,更具体地说,有钒氧基酞菁类、V 型氯代羟基镓酞菁类以及无机组分诸如硒,特别是三角硒。光生颜料可被分散于类似选用于电荷传输层的树脂粘合剂的树脂粘合剂中,或者供选择地也可不用树脂粘合剂。一般,光生层的厚度依赖于一些因素,包括其它层的厚度以及包含在光生层中的光生剂材料的数量。按此,这一层的厚度可以是,例如,约 0.05 微米至约 15 微米,并且更具体地说,当,例如,光生剂组合物存在的量为按体积计约 30 至约 75%时,光生层厚度为约 0.25 微米至约 2 微米。这一层的最大厚度在一些实施方案中主要依赖于诸如光敏性、电学性质和机械性能方面的考虑等因素。光生层粘合树脂可以各种合适的数量存在,例如由约 1 至约 50 重量%,更具体地说,由约 1 至约 10 重量%,它们可选自一些已知的聚合物,诸如聚(乙烯醇缩丁醛)、聚(乙烯基咪唑)、聚酯类、聚碳酸酯类、聚(氯乙烯)、聚丙烯酸酯类、聚甲基丙烯酸酯类、氯乙烯和醋酸乙烯基酯的共聚物、苯氧树脂类、聚氨基甲酸酯类、聚(乙烯基醇)、聚丙烯腈、聚苯乙烯等。希望能选择一种涂布溶剂,它基本上不会拉动或负面地影响本装置此前已涂布的各层。可被选择用于光生剂层涂布溶剂的一些溶剂的实例有酮类、醇类、芳香烃类、卤代脂肪烃类、醚类、胺类、酰胺类、酯类等。具体实例有环己酮、丙酮、丁酮、甲醇、乙醇、丁醇、戊醇、甲苯、二甲苯、氯苯、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、三氯乙烯、四氢呋喃、二噁烷、二乙醚、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、醋酸丁酯、醋酸乙酯、醋酸甲氧基乙酯等。

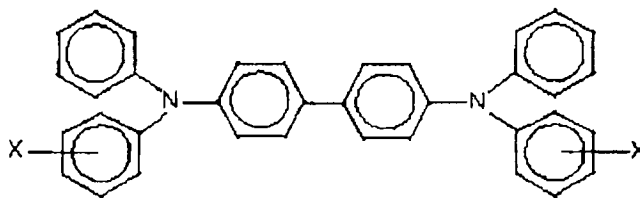
[0031] 在本发明的一些实施方案中,光生层的涂布可用喷雾、浸涂或绕线棒控涂等方法来实施,使光生层最终干燥后的厚度为例如,约 0.01 至约 30 微米,更具体地,是在例如约 40℃至约 150℃干燥约 15 至约 90 分钟以后,厚度为约 0.1 至约 15 微米。

[0032] 可被选择用于光生层的聚合物粘合剂材料的说明性实例有这里指出的那些,包括公开于美国专利 3,121,006 中的那些聚合物。一般,用于光生层中的聚合物粘合剂的有效数量为按光生层重量计算的约 0 至约 95% 范围内,优选约 25 至约 60%。

[0033] 作为供选择的粘附层通常是和空穴阻挡层接触的,它们可选自各种已知的物质,包括聚酯、聚酰胺、聚(乙烯醇缩丁醛)、聚(乙烯醇)、聚氨基甲酸酯和聚丙烯腈。这一层的厚度为,例如,约 0.001 微米至约 3 微米,更具体化为大约 1 微米。供选择地,这一层可以包含有效合适数量、例如约 1 至约 10 重量%的导电性和非导电性的颗粒,诸如氧化锌、二氧化钛、氮化硅、碳黑等,以提供,例如,在本发明的某些实施方案中进一步所需的电学和光学性质。

[0034] 各种合适的已知的电荷传输化合物、分子等均可选择用于电荷传输层,诸如具有下式的芳基胺类:

[0035]



[0036] 并且其中该层厚度为,例如约 5 微米至约 75 微米,或者约 10 微米至约 40 微米,分散在聚合物粘合剂中;其中 X 是一个烷基或卤素,或它们的混合物,具体是那些选自  $\text{C}_1^-$  和  $\text{CH}_3$  的取代基。

[0037] 具体芳基胺类的实例有 N,N'-二苯基-N,N'-双(烷基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺,其中的烷基是选自甲基、乙基、丙基、丁基、己基第 i 和 N,N'-二苯基-N,N'-双(卤代苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺,其中的卤取代基优选为氯取代基。也可选用其它已知的电荷传输层分子、参考,例如,美国专利 4,921,773 和 4,464,450,其公开内容全部在此引入作为参考。

[0038] 选作传输层的粘合剂材料的实例包括那些被描述于美国专利 3,121,006 中的组分。聚合物粘合剂材料的具体实例包括聚碳酸酯类、丙烯酸酯聚合物、乙烯基聚合物、纤维素聚合物、聚酯类、聚硅氧烷类、聚酰胺类、聚氨基甲酸酯类和环氧化物,以及它们的嵌段、无规或交替共聚物。一种具体的电非活性粘合剂是分子量为约 20,000 至约 100,000 的聚碳酸酯树脂,特别优选分子量为约 50,000 至约 100,000 的。一般,这种传输层包含按重量计算约 10 至约 75% 的电荷传输材料以及优选约 35% 至约 50% 的粘合剂材料。

[0039] 像这里所说明的,阻挡层也可包含合适的粘合剂,更具体地说,是酚类树脂诸如甲醛和苯酚、对位叔丁基苯酚、甲苯酚等形成的聚合物,诸如 VARCUM™ 29159 和 29101 (Oxy Chem 公司)、以及 DURITE™ 97 (Borden 化学品公司),甲醛和氨、甲苯酚和苯酚的聚合物诸如 VARCUM™ 29112 (Oxy Chem 公司)、甲醛与 4,4'-(1-甲基亚乙基)双酚的聚合物诸如 VARCUM™ 29108 和 29116 (Oxy Chem 公司),甲醛与甲苯酚和苯酚的聚合物诸如 VARCUM™

29457(Oxy Chem 公司), DURITE™ SD-423A, SD-422A(Borden 公学品公司),或甲醛与苯酚和对位叔丁基苯酚的聚合物,诸如 DURITE™ ESD 556C(Borden 化学品公司)。在一些实施方案中,化学连接到电子传输组分表面上的颗粒对聚合物粘合剂的重量比率可以在,例如,约 20/80 至约 80/20 范围内变化,优选在约 40/60 至约 70/30 范围内变化;或者其中,例如,电子传输组分对金属氧化物的重量比率由大约 1/1000 至大约 30/100、优选约 1/100 至约 10/100 范围内变化。

[0040] 也包括在本发明范围以内的是用这里说明的易感光装置进行成像和印刷的方法。这些方法一般地涉及在成像构件上形成静电潜像,接着用由热塑性树脂、色料诸如颜料、电荷添加剂和表面活性剂所组成的有机调色剂组合物将图像显色,参照美国专利 4,560,635; 4,298,697 和 4,338,390,这些专利的公开内容全部在此引入作为参考,随后把图像转移到合适的底物上并在那里使图像永久性地粘上。在这种装置被用于印刷模式的那些环境中,成像方法涉及同样的步骤,除了曝光一步可以用激光装置或成像栅来实施。

## 实施例

### [0041] 化学连接在电子传输组件表面上 ETM 接枝的金属氧化物的制备

#### [0042] (1)BCFM- 接枝的 TiO<sub>2</sub>

[0043] 在氩气流保护下用注射器将 10 毫升叔丁氧锂(1M 在己烷中)注射到 1,000 毫升圆底烧瓶中。然后把 100 克干燥的(在 120℃干燥三天)二氧化钛(STN-60,Sakai)和 500 毫升己烷一起加入圆底烧瓶中。悬浮物在室温约 22℃至约 25℃剧烈搅拌三天并迅速过滤。得到的白色粉末在减压(350 毫米汞柱)条件下 40℃干燥 2 小时。获得的活化二氧化钛与 3.28 克 9-二氰亚甲基芴-4-羧酸正丁酯(BCFM)以及 300 毫升二氯甲烷一起重新加入圆底烧瓶中。在氩气流保护下,把混合物在室温搅拌 24 小时。然后过滤混合物,并用 3×100 毫升二氯甲烷和 3×150 毫升甲醇洗涤。此后,得到的稍带黄色的粉末与 1,000 毫升水混合,剧烈搅拌 1 小时,并过滤。最后,在减压(350 毫米汞柱)条件下于 80℃干燥 24 小时。得到的 BCFM- 接枝的 TiO<sub>2</sub> 产物带黄色。BCFM 已连结到 TiO<sub>2</sub> 上可通过 FTIR(博利叶变换红外光谱)证实,BCFM/TiO<sub>2</sub> 的重量比率可用元素分析测定为约 3/100。

#### [0044] (2)1-MHPCPTDI- 接枝的 ZnO

[0045] 把 100 克氧化锌(SMZ-017N,Tayca)和 1 克 N-(1-甲基)己基,N'-丙基羧基-1,7,8,13-萘四羧酸双二酰亚胺(1-MHPCPTDI)加到 500 克四氢呋喃(THF)并用超声波处理 30 分钟。然后把获得的分散物在 50℃搅拌加热 12 小时。此后,蒸发掉 THF,把固体在 80℃干燥 12 小时。得到的 1-MHPCPTDI- 接枝的 ZnO 为暗红色颜料。1-MHPCPTDI 已接枝在 ZnO 上可通过 FTIR 证实,1-MHPCPTDI/ZnO 的重量比率可通过元素分析来测定,约为 1/100。

[0046] 为用于光导性构件,要使用两种 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒,分别是未处理的 TiO<sub>2</sub>(STR-60N,Sakai)和 BCFM- 接枝的 TiO<sub>2</sub>(如上所述)。混合 30 克 TiO<sub>2</sub>、40 克 VARCUM™29159(在比例为 50/50 的丁醇/二甲苯中的 50%固体,Oxy Chem 生产)和 30 克比例为 50/50 的丁醇/二甲苯;然后加入 300 克洗净的 ZrO<sub>2</sub> 珠粒(0.4 至 0.6 毫米粒径),分散物以 55rpm 转速轧制 7 天。分散物的颗粒大小用 Horiba 颗粒分析计测定。结果测得 BCFM- 接枝的 TiO<sub>2</sub>/VARCUM™分散物的粒径为 0.07±0.06 微米,表面积为 24.9 米<sup>2</sup>/克,而未处理的 TiO<sub>2</sub>/VARCUM™分散物的粒径为 0.06±0.13 微米,表面积为 26.1 米<sup>2</sup>/克。

[0047] 用已知的 Tsukiage 涂布工艺,用上述两种分散物、即未处理的  $\text{TiO}_2/\text{VARCUM}^{\text{TM}}$  和 BCFM-接枝的  $\text{TiO}_2/\text{VARCUM}$  空穴阻挡层涂布两个 30 毫米的铝转筒底物。在  $145^\circ\text{C}$  干燥 45 分钟以后,通过控制提拉速率来改变阻挡层或衬底层 (UCL) 的厚度。对于未处理的  $\text{TiO}_2/\text{VARCUM}^{\text{TM}}$  UCL,厚度可从 3.9、6.1 变化到 9.4 微米;对于 BCFM 接枝的  $\text{TiO}_2/\text{VARCUM}$  UCL,厚度可从 3.9、6 变化到 9.6 微米。随后在每层由氯代镓酞菁 (0.60 克) 和聚氯乙烯-醋酸乙烯基酯-马来酸三元共聚物 (0.40 克) 的粘合剂在 20 克 1 : 2 醋酸正丁酯 / 二甲苯溶剂混合物中形成的分散物制成的空穴阻挡层的顶部涂布 0.2 微米光生层。然后,在光生层顶部涂布 22 微米的电荷传输层 (CTL),后者是由 N, N' - 二苯基 -N, N- 双 (3- 甲基苯基) -1, 1' 联苯 -4,4' - 二胺 (8.8 克) 和一种可从 Mitsubishi 气体化学有限公司买到的聚碳酸酯 [聚 (4,4' - 二羟基 - 二苯基 -1,1- 环己烷,  $M_w = 40,000$ )] ,在 55 克四氢呋喃 (THF) 和 23.5 克甲苯形成的混合物中的溶液所产生的。CTL 层在  $120^\circ\text{C}$  干燥 45 分钟。

[0048] 成像构件的静电复印的电学性质可以用已知的方法来测定,包括,像这里指出的,用电晕放电源使其表面静电充电,直到其表面电位用连接在静电计上的电容耦合的探头测量时达到最初的  $V_0$  值,大约是 -500 伏特为止。每个构件然后被暴露于 670 纳米波长激光照射下,曝光能量  $> 100$  尔格 / 厘米<sup>2</sup>,用以诱发光致放电,从而导致表面电位降低到  $V_r$  值,即残余电位值。下表概括了这些装置的电学性能,该表的数据说明,本发明的供说明的光导性构件具有对电子传输的增进作用。具体地说,虽然层中的主体传输作用是通过  $\text{TiO}_2$  发生的,但通过包含这里的说明的化学接枝在  $\text{TiO}_2$  上的特别电子传输组件,使另外的电子传输途径成为可能。电子迁移率方面的增进可以通过具有相同 UCL 层厚度  $V_r$  值的降低得到证实。这些参数指示更大量的电荷已从光感受器搬走,导致含有化学接枝组件的光导体具有更低的残余电势。

[0049]

|                                                      | UCL<br>厚度 | VR<br>(V) |
|------------------------------------------------------|-----------|-----------|
|                                                      | 3.9 微米    | 33        |
| BCFM-g- $\text{TiO}_2/\text{VARCUM}^{\text{TM}}$ UCL | 6.0 微米    | 57        |
|                                                      | 9.6 微米    | 118       |
|                                                      | 3.9 微米    | 42        |
| $\text{TiO}_2/\text{VARCUM}^{\text{TM}}$ UCL         | 6.1 微米    | 79        |
|                                                      | 9.4 微米    | 174       |