[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G03G 5/06 (2006.01)
G03G 5/04 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410043223.2

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100538533C

[22] 申请日 2004.5.14
[21] 申请号 200410043223.2
[30] 优先权
[32] 2003.5.15 [33] US [31] 10/439065
[73] 专利权人 施乐公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 H·B·古德布兰德 N·-X·胡
A·-M·候 C·-K·肖
Y·加弄 C·翁
[56] 参考文献
JP62242958A 1987.10.23
JP2002003213A 2002.1.9
CN1335539A 2002.2.13
US5008167A 1991.4.16
US2002/0115005A1 2002.8.22
JP2000131866A 2000.5.12
JP2000-131866A 2000.5.12
JP62018569A 1987.1.27
JP2002154820A 2002.5.28
审查员 何莉莉
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邰 红 孟凡宏

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

具有纳米尺寸填料的光敏元件

[57] 摘要

本发明提供了成象元件，具有基底、其中分散有电荷传输材料的电荷传输层，和罩面层，其中电荷传输层和罩面层中至少一层包含纳米尺寸的填料，所述填料具有约 1 到约 250 纳米的颗粒度。

1. 成象元件，包括

基底；

电荷传输层，其包含分散于其中的电荷传输材料；以及

罩面层，其中所述电荷传输层和罩面层中的至少一个包含球形的或晶体形状的金属氧化物纳米填料，所述的填料颗粒度为约 1～约 250 纳米，并且该纳米尺寸填料是使用等离子合成或气相合成而制备的。

2. 权利要求 1 的成象元件，其中所述颗粒度为约 1～约 199 纳米。

3. 权利要求 1 的成象元件，其中所述纳米填料的表面积为约 0.1-约 75m^2/g。

具有纳米尺寸填料的光敏元件

技术领域

本发明涉及光敏元件或光电导体，其可用于静电照相设备，包括打印机、复印机、其它复制设备，和数字设备。在具体的实施方案中，本发明涉及光敏元件，在光敏元件的一层或多层中分散或包含着纳米尺寸的填料。纳米填料在实施方案中提供了光敏元件，它具有透明、光滑、和更低摩擦倾向的表面。另外，在许多实施方案中，纳米填料提供了寿命更长的光敏元件，它具有降低了刮伤、划伤、磨蚀和磨耗的表面。进一步地，受光体在实施方案中减少了缺失或消除了缺失（deletion）。而且，受光体提供改进的填料，它在所选择的粘合剂中具有好的分散性质，并且具有降低的颗粒孔隙率。

背景技术

在本领域存在着需求，需求增加光敏元件耐磨耗性的改进的方法。另外，需求具有对刮伤、划伤、微裂纹和磨蚀的易感性降低的受光体表面。另外，本领域需求具有透明、更光滑和更低摩擦倾向的表面的受光体。进一步，需求减少了缺失或消除了缺失的受光体。而且，本领域需求改进的填料，所述填料在所选择的粘合剂中具有好的分散性质，并且具有降低的颗粒孔隙率。

发明内容

本发明的具体实施方案包括成象元件，所述成象元件包括基材；包含其中分散有电荷传输材料的电荷传输层；和罩面层，其中电荷传输层和罩面层中至少一层包含纳米尺寸的填料，所述填料具有约 1 到约 250 纳米的颗粒度。

具体实施方案进一步包括成象元件，所述成象元件包括基底；包含其中分散有电荷传输材料的电荷传输层；和罩面层，其中所述罩面层包含氧化铝纳米填料，所述填料具有约 1 到约 250 纳米的颗粒度。

另外，具体实施方案包括在记录介质上成象的成象设备，它包括 a）具有电荷保持表面的受光体元件，以在其上接受静电潜象，其中所述的受光体元件包括基底，其中包含有电荷传输材料的电荷传输层，和罩面层，其中电荷传输层和罩面层中至少一层包含纳米尺寸的填

料，所述填料具有约 1 到约 250 纳米的颗粒度；b）显影部件，以将显影材料施用于所述的电荷保持表面，以将所述的静电潜象显影而在所述的电荷保持表面上形成显影图象；c）转移部件，用来将所述显影图象从所述电荷保持表面转移到另一个元件或复印基底上；和 d）熔合元件，以将所述的显影图象熔融到所述的复印基底上。

附图说明

图 1 为一个采用受光体元件的普通静电照相设备的示意图。

图 2 为展示各层和填料分散的具体实施方案的受光体的具体实施方案的示意图。

具体实施方式

本发明涉及纳米尺寸填料的应用，用于光敏元件的一层或多层，用来增加光敏元件耐磨耗性和延长光敏元件的寿命。另外，在实施方案中，所述纳米尺寸的填料提供了更光滑、透明和更低摩擦倾向的表面。而且，所述纳米尺寸的填料在实施方案中提供了降低了划伤、微裂纹、刮伤和磨蚀的光敏元件。进一步，受光体在实施方案中减少了缺失或消除了缺失。而且，受光体提供了改进的填料，所述填料在所选择的粘合剂中具有良好的分散性质，并且具有降低的颗粒孔隙率。

参考图 1，在一个典型的静电照相复印设备中，要被复印的原件的光影象以静电潜象的方式记录在光敏元件上，然后通过施用验电热塑性树脂颗粒将潜象变成为可见的，所述颗粒通常称为调色剂。具体地，受光体 10 通过充电器 12 在其表面充电，电源 11 向充电器 12 提供电压。然后受光体由来自于光学体系或影象输入设备 13 的光成影象曝光，以在其上形成静电潜象，例如来自激光器和发光二极管的光。通常，通过使来自显影站 14 的显影混合物与其接触，静电潜象被显影。可通过应用磁刷、粉末云或其它已知的显影方法实现显影。

当调色剂颗粒以影象的构型沉积到光电导体表面后，通过转移手段 15 转移到复印片材 16 上，可以是压力转移或静电转移。在实施方案中，显影图象转移到中间转印元件上，然后转移到复印片材上。

显影图象转移完成后，复印片材 16 前进到熔合站 19，图 1 中描述为熔合和压力辊，其中通过把复印片材 16 从熔合元件 20 和压力元件 21 之间通过，把显影的影象熔融到复印片材 16 上，因此形成一个永久的影象。熔合可通过其它熔合元件完成，如与压力辊压力接触的熔合

带，与压力带接触的熔合辊，或其它类似体系。转移之后，受光体 10 前进到清洁站 17，在这里通过用刮刀 22（如图 1 所示）、刷子或其它清洁设备，从其上清除掉任何遗留在受光体 10 上的调色剂。

本领域公知电子照相成象元件，可通过任何合适的技术制备电子照相成象元件。参考图 2，典型地，柔性或刚性基底 1 被提供以电子导电表面或涂层 2。

基底可以是不透明的或基本上透明的，和基底可包括任何具有所需机械性能的合适的材料。因此，基底可包括一层非电子导电的或电子导电的材料，如无机或有机成分。作为非电子导电材料，可用已知用于达到此目的的各种树脂，包括聚酯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚氨酯等，它们是柔性的如薄卷材。电子导电基底可以是任何金属，如铝、镍、钢、铜等，或聚合物材料，如上所述的，被填充以电子导电物质如碳、金属粉等，或有机电子导电材料。电子电绝缘或导电基底可以是无限长的柔性带、卷材、刚性圆筒、片材等形式。基底层的厚度依靠多种因素，包括所希望的强度和经济的考虑。这样，对于鼓，该层厚具有相当的厚度，如多至几厘米，或极小厚度，低于 1 毫米。类似地，柔性带具有相当的厚度，如约 250 微米，或极小厚度，低于 50 微米，条件是对最终的电子照相设备没有负面的影响。

在基底层不导电的具体实施方案中，可通过电子导电涂层 2 赋予其表面电子导电性。导电涂层的厚度可依据光学透明性、希望的柔韧度和经济因素在相当宽的范围变化。因此，对于一个柔性的光敏成象设备，导电涂层的厚度可为约 20 埃至约 750 埃，或约 100 埃至约 200 埃，以获得电子导电性、柔韧度和光透射的最佳结合。柔性导电涂层可以是，如，在基底上形成的电子导电金属层，可通过任何合适的涂布技术形成，如真空沉积技术或电沉积法。典型的金属包括铝、锆、铌、钽、钒和铪、钛、镍、不锈钢、铬、钨、钼等。

可以将任选的空穴阻挡层 3 应用于基底 1 或涂层。可以使用任何合适的和常规的阻挡层，其能够在基底 1 上相邻的光导层 8 和其下导电表面 2 之间形成空穴的电阻挡体。

任选的粘合层 4 可以应用于空穴阻挡层 3。可以使用本领域已知的任何合适的粘合层。代表性的粘合层材料包括例如：聚酯、聚氨酯等。当粘合层厚度为约 0.05 微米～约 0.3 微米时，可以获得令人满意的结

果。用于向空穴阻挡层应用粘合层涂料混合物的常规技术包括喷涂、浸涂、辊涂、绕线棒涂、凹版涂布、伯德涂布器涂布等。沉积涂层的干燥可以通过任何合适的常规技术例如烘箱干燥、红外线辐射干燥、空气干燥等进行。

至少一个电子照相成象层 8 是在粘合层 4、阻挡层 3 或基底 1 上形成的。电子照相成象层 8 可以是单层（图 2 中 7），其如本领域众所周知的，同时起到电荷产生和电荷传输的作用，或其可以包含多层例如电荷产生层 5 和电荷传输层 6 以及罩面层 7。

该电荷产生层 5 可以应用于电子导电表面或在基底 1 和电荷产生层 5 之间的其它表面上。电荷阻挡层或空穴阻挡层 3 可以任选地，在应用电荷产生层 5 之前应用于电子导电表面。如果需要，在电荷阻挡层或空穴阻挡层 3 与电荷产生层 5 之间，可以使用粘合层 4。通常，电荷产生层 5 应用于阻挡层 3 上面，而电荷传输层 6 是在电荷产生层 5 上面形成的。该结构可以使电荷产生层 5 在电荷传输层 6 之上或之下。

电荷产生层可以包含以下的非晶薄膜，硒和硒与砷、碲、锗等的合金，氢化非晶硅和硅与锗、碳、氧、氮等的混合物，其通过真空蒸发或沉积而制造。该电荷产生层还可以包含晶体硒及其合金的无机颜料；II-VI 族化合物；和有机颜料例如喹吖啶酮、多环颜料例如二溴三苯并[cd，jk]芘-5，10-二酮颜料、苝和 perinone 二胺、多核芳族醌、偶氮颜料包括双、三和四偶氮；等，其分散于薄膜形成聚合物粘合剂中，并通过溶剂涂布技术制造。

酞菁已经作为光产生材料应用于使用红外曝光系统的激光印刷机中。受到低成本半导体激光二极管曝光装置曝光的受光体需要感红外性。酞菁的吸收光谱和光敏性取决于化合物的中心金属原子。已经报道了许多金属酞菁，包括氧化钒酞菁、氯化铝酞菁、铜酞菁、氧化钛酞菁、氯化镓酞菁、羟基镓酞菁、酞菁镁和不含金属的酞菁。酞菁以许多结晶形式存在，并对光产生有很强的影响。

任何合适的聚合物薄膜形成粘合剂材料可以作为在电荷产生（光产生）粘合层中的基体应用。典型的聚合物薄膜形成材料包含描述于例如美国专利３１２１００６的那些，其全部内容在此引入作为参考。因此，典型的有机聚合物薄膜形成粘合剂包含热塑性和热固性树脂例如聚碳酸酯、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚苯乙烯、聚芳醚、聚芳砜、

聚丁二烯、聚砜、聚醚砜、聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺、聚甲基戊烯、聚苯硫、聚乙酸乙烯酯、聚硅氧烷、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇缩醛、聚酰胺、聚酰亚胺、氨基树脂、亚苯基氧化物树脂、对苯二甲酸树脂、苯氧基树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚苯乙烯和丙烯腈共聚物、聚氯乙烯、氯乙烯和乙酸乙烯酯共聚物、丙烯酸酯共聚物、醇酸树脂、纤维素膜形成剂、聚（酰胺酰亚胺），丁苯共聚物、偏1，1-二氯乙烯-氯乙烯共聚物、乙酸乙烯酯-偏1，1-二氯乙烯共聚物、苯乙烯-醇酸树脂，聚乙烯基咔唑等。这些聚合物可以是嵌段、无规或交替共聚物。

光产生组合物或颜料在树脂状的粘合剂组合物中以不同的量存在。但是通常，约5～约90体积%的光产生颜料被分散于约10～约95体积%树脂状粘合剂中，或约20～约30体积%的光产生颜料分散于约70～约80体积%树脂状粘合剂组合物中。在一个实施方式中，约8体积%的光产生颜料分散于约92体积%树脂状粘合剂组合物中。光产生层也可以使用真空升华制造，在该情况中没有粘合剂。

任何合适的和常规的技术可以用来混合，之后涂布光产生层涂料混合物。典型的涂布技术包括喷涂、浸涂、辊涂、绕线棒涂、真空升华等。对某些应用，产生层可以以点或线的图案形式制造。可以使用任何合适的常规技术例如烘箱干燥、红外线辐射干燥、空气干燥等，除去溶剂涂布层中的溶剂。

电荷传输层6可以包含电荷传输小分子23，其溶解于或分子分散于薄膜形成用电惰性的聚合物例如聚碳酸酯中。这里使用的术语“溶解”定义为形成溶液，其中小分子溶解在聚合物中而形成均相。这里使用的术语“分子分散”定义为电荷传输小分子分散在聚合物中，这些小分子以分子水平分散在聚合物中。任何合适的电荷传输或电活性的小分子可以在本发明的电荷传输层中使用。这里使用的术语电荷传输“小分子”定义为单体，其使得在传输层中光产生的自由电荷能沿着传输层传输。典型的电荷传输小分子包括例如：吡唑啉，例如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，二胺例如N，N'-二苯基-N，N'-双（3-甲基苯基）-（1，1'-联苯基）-4，4'-二胺，腙例如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，以及噁二唑例如2，5-双（4-N,N'-二乙基氨基苯基）-1，2，4-噁二唑，芘等。但是，为避免高通过量下机器cycle-up，电荷传输层应该基本上不含（小于约2%）二或三氨基三苯基甲烷。如上所述，合适的电活性小分子电荷传输化合物是溶解或分子分散在电惰性聚合物薄膜形成材料中的。小分子电荷传输化合物是N，N'-二苯基-N，N'-双（3-甲基苯基）-（1，1'-联苯基）-4,4'-二胺，其允许来自颜料的空穴高效率地注入电荷产生层，并在非常短的传输时间内将其沿电荷传输层传输。如果需要，在电荷传输层中的电荷传输材料可以包含聚合物电荷传输材料或小分子电荷传输材料和聚合物电荷传输材料的结合。

任何合适的电惰性树脂粘接剂可以应用于本发明的电荷传输层中，其在用来应用罩面层7的醇溶剂中不溶。典型的惰性树脂粘接剂包含聚碳酸酯树脂、聚酯、聚丙烯酸酯、聚醚、聚砜等。分子量可以变化，例如约20000～约150000。粘接剂的例子包括聚碳酸酯例如聚（4，4'-亚异丙基-二亚苯基）碳酸酯（也称作双酚-A-聚碳酸酯）、聚（4，4'-亚环己基二亚苯基）碳酸酯（称作双酚-Z-聚碳酸酯）、聚（4，4'-亚异丙基-3,3'-二甲基-二苯基）碳酸酯（也称作双酚-C-聚碳酸酯）等。任何合适的电荷传输聚合物也可以用于本发明的电荷传输层。该电荷传输聚合物应该在醇溶剂中不溶，该醇溶剂用于施用本发明的罩面层。这些电活性电荷传输聚合物材料应该能够支持来自电荷产生材料的光生空穴的注入，并能够使得这些空穴通过那里传输。

任何合适的和常规的技术可以用来混合以及之后将电荷传输层涂料混合物施用至电荷产生层。典型的施用技术包括喷涂、浸涂、辊涂、绕线棒涂等。沉积涂层的干燥可以使用任何适合的常规的技术例如烘箱干燥、红外辐射干燥、空气干燥等实现。

通常，电荷传输层的厚度为约10～约50微米，但在此范围外的厚度也可以使用。空穴传输层应该在以下程度上是绝缘体：在没有照明时，置于空穴传输层上的静电荷不会以足以防止在其上面的静电潜象的形成和保持的速度传导。通常，空穴传输层的厚度对电荷产生层的厚度比可以保持在约2：1～200：1，在某些情况下大至400：1。电荷传输层基本上对可见光或目标应用范围内的射线不吸收，但是电“活性“的，其允许来自光导层即电荷产生层的光生空穴的注入，而且允

许这些空穴通过其自身传输，从而选择性地释放在活性层表面上的表面电荷。

交联剂可以与罩面层结合使用，以促进聚合物的交联，由此提供强结合。合适的交联剂的例子包括草酸、对-甲苯磺酸、磷酸、硫酸等，及其混合物。交联剂的用量为聚合物总含量的约 1～约 20 重量%，或约 5～约 10 重量%，或约 8～约 9 重量%。

所选择的连续的罩面层的厚度取决于在应用的系统中充电(例如偏压充电辊)、清洁（例如刮刀或卷材）、显影（例如刷子）、转移（例如斜转移辊（bias transfer roll））等的磨耗性，并可高达约 10 微米。在许多实施方案中，厚度为约 1～约 5 微米。任何合适的和常规的技术可以用来混合以及之后将罩面层涂料混合物施用至电荷产生层。典型的施用技术包括喷涂、浸涂、辊涂、绕线棒涂等。沉积涂层的干燥可以使用任何适合的常规的技术例如烘箱干燥、红外线干燥、空气干燥等实现。本发明干燥的罩面层应该在成象过程中传输空穴，并不应具有太高的自由载流子浓度。在罩面层中的自由载流子浓度增加暗衰变。在许多实施方案中，罩面涂布层的暗衰变应该与未罩面涂布的器件大致相同。

在光敏元件中，纳米尺寸填料可以加入单或多层中。在许多实施方案中，纳米尺寸填料可以以填料 18 添加到电荷传输层 6，或以填料 24 添加到罩面层 7 中。

在许多实施方案中，纳米尺寸填料的分散相当简单，具有极高的表面积/单位体积比，具有与分散介质较大的相互作用区域，其是非多孔的、和/或化学纯的。另外，在许多实施方案中，纳米尺寸填料是高度结晶的、球形的、和/或具有高表面积。

在许多实施方案中，纳米尺寸填料是球形的或晶体形状的。在许多实施方案中，纳米尺寸填料是使用等离子合成或气相合成而制备的。该合成使得这些颗粒状填料与使用其它方法（特别是水解法）制备的那些区别在于，使用气相合成制备的填料是非多孔的，其通过它们的相当低的 BET 值得到了证明。如此制备的填料的优点的例子为，球形的或晶体形状的纳米尺寸填料不易于吸收和截留气态的电晕流出气。

在许多实施方案中，纳米尺寸填料的表面积为约 0.1～约 75，或约 20～约 40，或约 42m^2/g。

在许多实施方案中，纳米尺寸填料在光敏元件的单或多层中的添加量为固体总量的约 0.1～约 30 重量%，约 3～约 15 重量%或约 5～约 10 重量%。

纳米尺寸填料的例子包括平均颗粒度在约 1～约 250 纳米，或约 1～约 199 纳米，或约 1～约 195 纳米，或约 1～约 175 纳米，或约 1～约 150 纳米，或约 1～约 100 纳米，或约 1～约 50 纳米的填料。

合适的纳米尺寸填料的例子包括使用气相合成或等离子体反应所制备的纳米尺寸填料。纳米尺寸填料具体的例子包括金属氧化物例如氧化硅、氧化铝、氧化铬、氧化锆、氧化锌、氧化锡、氧化铁、氧化镁、氧化锰、氧化镍、氧化铜、导电性五氧化二锑和氧化铟锡等，及其混合物。

在许多实施方案中，可以使用填料的等离子反应，或使用气相合成，而制备纳米尺寸填料，导致非常高的纯度和非常低的孔隙率。在许多实施方案中，使用纳米尺寸填料的等离子反应来制备填料。在该方法中，在高真空流动反应器中，辐照金属棒或丝以产生强烈加热产生类似等离子体条件。金属原子因沸腾而脱离并被携带到下游，在这里它们被骤冷并被反应物气体迅速冷却，最显然的是氧气，以制备球状低孔隙率纳米尺寸金属氧化物。通过反应器中的温度分布以及骤冷气的浓度来控制颗粒性质和尺寸。

在许多实施方案中，将纳米尺寸填料进行表面处理，从而使得它们更容易分散。用适宜长度的时间通过大功率声波振荡将金属氧化物纳米颗粒分散于惰性溶剂中。然后加入一种或多种表面活性剂（例如有机氯硅烷、有机硅烷酯或其钛类似物），将混合物加热以使得与金属氧化物表面反应并钝化之。除去溶剂，然后获得了经表面处理的颗粒。可使用热重分析确定获得的表面处理的量。通常，发现 1～10％的重量增量表明成功的表面处理。

实施例 1

具有分散于电荷传输层中的纳米尺寸填料的受光体的制备和测试

使用在单氯苯中的聚碳酸酯粘合剂（PcZ400）和 m-TBD（N，N'-二苯基-N，N'-双（3-甲基苯基）-（1，1'-联苯基）-4,4'-二胺）浸涂铝鼓形成电荷传输层来制备电子照相成象元件。加入不同量的纳米尺寸氧化铝填料，其具有 39 纳米的平均粒径和 42m^2/g 的比表面积

（BET）。纳米尺寸填料的量为固体总量的 0 重量%（对照）、5 重量%和 10 重量%。纳米尺寸填料加入到电荷传输层（25 微米）中。

测试了 25 微米传输层。使用磨耗代用装置器来试验器件，它是通过在旋转鼓上连续洒落单组分显影剂，接着使用刮刀清洁器除去调色剂来模拟磨耗的装置。该装置器表现出内在的前后一致性，并能够对潜在的侯选者进行彼此分级。

磨耗结果示于下表 1 中。这些结果表明使用纳米尺寸填料的良好结果。

表 1

在传输层中 Al_2O_3 的百分比	磨耗结果
10 重量% Al_2O_3	7.2nm/千次循环（2.0nm/千次循环标准偏差）
5 重量% Al_2O_3	16.8nm/千次循环（2.0nm/千次循环标准偏差）
0 重量% Al_2O_3	43nm/千次循环（6.5nm/千次循环标准偏差）

实施例 2

具有分散于罩面层中的纳米尺寸填料的受光体的制备和测试

重复上述实施例 1 中的步骤，但是将纳米尺寸的氧化铝加入 5 微米的罩面层中。正如前面的实施例，使用了聚碳酸酯、m-TBD 空穴传输小分子和氧化铝。

下表 2 给出了测试结果。结果清楚地表明使用纳米尺寸填料增加了耐磨耗性。

表 2

在罩面层中 Al_2O_3 的百分比	磨耗结果
10 重量% Al_2O_3	7.9nm/千次循环（1.5nm/千次循环标准偏差）
5 重量% Al_2O_3	12.1nm/千次循环（2.0nm/千次循环标准偏差）
0 重量% Al_2O_3	42nm/千次循环（4nm/千次循环标准偏差）

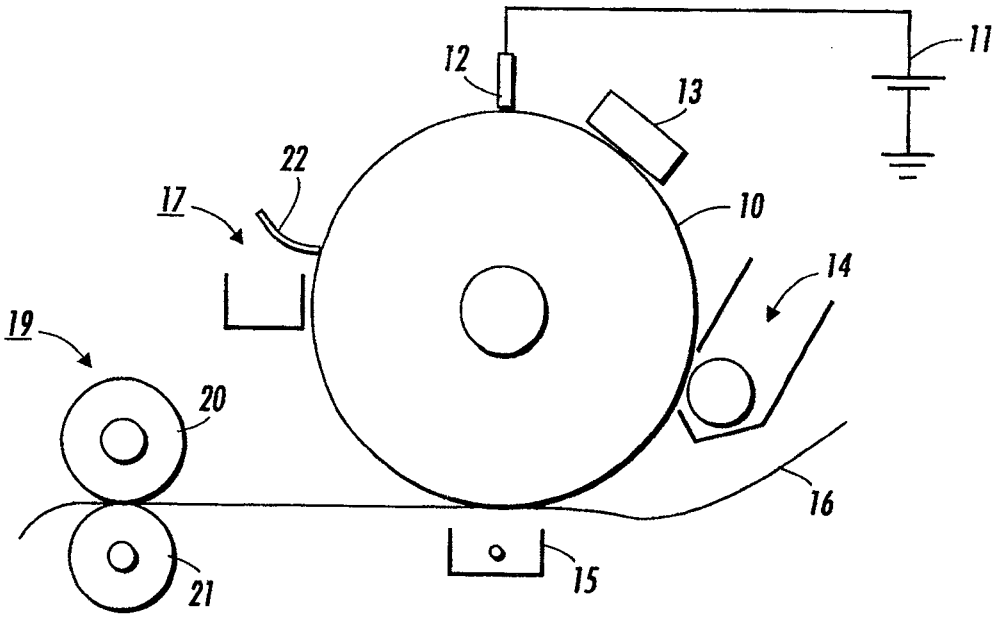


图 1

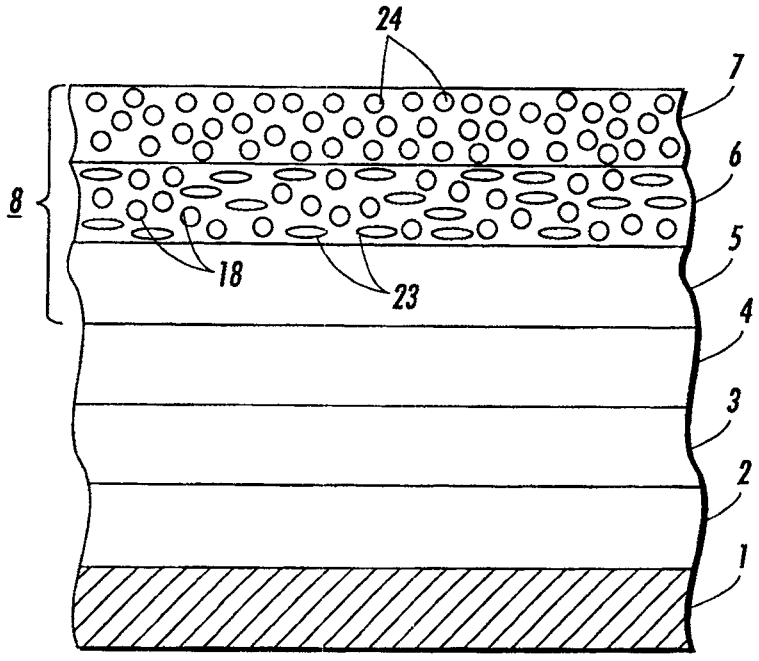


图 2