



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 06 369 T2 2007.06.21

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 504 309 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 06 369.1

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US03/10927

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 721 598.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2003/093906

(86) PCT-Anmeldetag: 08.04.2003

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.11.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 09.02.2005

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 21.06.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 21.06.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: G03G 7/00 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

135142 30.04.2002 US

(73) Patentinhaber:

3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

(72) Erfinder:

CARLS, C., Joseph, Saint Paul, MN 55133-3427, US; ANDERSON, D., Dennis, Saint Paul, MN 55133-3427, US

(54) Bezeichnung: BILDAUFLZEICHNUNGSBLATT MIT KONTROLIERTEM ELEKTRISCHEM WIDERSTAND

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen mit gesteuertem Widerstand zur Dissipation statischer Ladungen und insbesondere Tonerbildaufzeichnungsblätter für Kopiermaschinen und Drucker, die die elektrofotografische Technik nutzen. Die Steuerung des Oberflächenwiderstands einer Bildaufnahmeschicht in einem engen Bereich von etwa  $10^{11}$   $\Omega$ /Quadrat bis etwa  $10^{13}$   $\Omega$ /Quadrat fördert die Tonerübertragung von einer Zwischeneinrichtung für die fotografische Bilderstellung auf ein Bildaufzeichnungsblatt zur Bereitstellung von in Bezug auf Bildauflösung und Farbsättigung hochwertigen Bildern. Die vorliegende Erfindung stellt außerdem hoch transparente Bildaufzeichnungsblätter für Overhead-Projektor-Anwendungen bereit.

**[0002]** Seit der Einführung von elektrofotografischen Kopier- und Druckmaschinen, die Tonerpulverteilchen zur Entwicklung von elektrostatischen Ladungsmustern verwenden, konzentriert sich die Entwicklung weiter auf die Bildübertragung mittels Toner für eine getreue hochwertige Bildwiedergabe auf der Oberfläche eines Aufnahmeblatts. Seit der ersten Entwicklung von Bilderstellungssystemen mit schwarzem Tonerpulver, das auf normales Papier übertragen wird, hat sich die elektrofotografische Bilderstellungstechnik inzwischen zur Abscheidung von Farbbildern auf Papier und transparenter Folie entwickelt. Auf transparente Folien aufgebrachte Bilder erzeugen Farbbildfolien, die für die Abbildung mithilfe von Overhead-Projektoren geeignet sind. Mit jedem Entwicklungsschritt dieser Technik entstand der Bedarf einer Neubeurteilung der Probleme in Verbindung mit der Bildqualität, wobei zuletzt Transparenz, Farbsättigung, Bildkontrast, scharfe Kanten, Tonerverschmelzung und anderen Eigenschaften mit einem möglichen negativen Einfluss auf die Schärfe und den visuellen Eindruck eines projizierten Bildes im Mittelpunkt standen.

**[0003]** Die Bildung eines Farbbildes verlangt die sequenzielle Übertragung von getrennten Farbschichten von mindestens drei Tonern, einschließlich Tonern in den Farben Gelb, Magenta und Cyan. Der Kontrast des Bilds wird verbessert, wenn die getrennten Farbschichten einen schwarzen Toner für die Vier-Farben-Bilderstellung enthalten. Der elektrische Zustand der Oberfläche einer Bildaufnahmeschicht übt während der Übertragung jeder Schicht Farbtoner von der Kopiertrommel auf ein Bildaufzeichnungsblatt einen wesentlichen Einfluss aus. Die Bildübertragung mittels Toner erfolgt unter Einfluss eines elektrischen Feldgradienten, was eine gewisse Regulierung verlangt, um die Qualität des fertigen Farbbilds zu verbessern. Elektrisch leitende Materialien, die auf eine oder beide Seiten der Toneraufnahmeblätter aufgebracht werden, haben sich zur Regelung des Oberflächenwiderstands als nützlich erwiesen.

**[0004]** Eine Vielfalt von bekannten leitfähigen Mitteln wurde in Oberflächenbeschichtungen für Papierblätter und Folien für die Bilderstellung unter Verwendung von elektrofotografischen Farbkopierern und -druckern eingearbeitet. Zahlreiche Schriften beschreiben bestimmte Arten von leitfähigen Materialien, die die Dissipation von elektrostatischer Ladung unterstützen. Das Japanische Patent (offengelegt) Nr. 81539/1973 beschreibt beispielsweise die Verwendung von quartären Ammoniumsalzen zur Steuerung des Oberflächenwiderstands innerhalb eines gewünschten Bereichs. Diese Art von Material steuert den Oberflächenwiderstand über einen ionischen Mechanismus, der Feuchtigkeitsänderungen gegenüber empfindlich reagiert. Bestimmte Feuchtigkeitsbedingungen haben eine nachteilige Wirkung auf die Bildqualität. Andere Beschichtungsformulierungen, wie diejenigen, die in dem Japanischen Patent (offengelegt) Nr. 238576/1987 beschrieben sind, zeigen Veränderungen der Bildqualität auf der Grundlage von sowohl Feuchtigkeits- als auch Temperaturänderungen.

**[0005]** US-Patent Nr. 6,063,538 empfiehlt Materialien, die mittels eines elektronischen Mechanismus funktionieren, was bei der Steuerung der elektrischen Eigenschaften der Materialien ohne die Probleme mit Umweltfaktoren, wie Temperatur und Feuchtigkeit, wirksamer ist. Ferner enthält die Offenbarung die Herstellung eines Bildaufnahmeblatts mit guter Affinität für Tonerpulver. Das Bildaufnahmeblatt umfasst ein Substrat und eine Aufnahmeschicht aus thermoplastischem Harz und einem nichtionischen leitfähigen Material, das ein Metalloxid oder ein leitfähiges Polymermaterial enthält. Eine geeignete für Tonerpulver aufnahmefähige Schicht hat einen elektrischen Oberflächenwiderstand von  $10^8$   $\Omega$ /Quadrat bis  $10^{13}$   $\Omega$ /Quadrat, gemessen bei Temperaturen zwischen 10°C bis 30°C und relativen Feuchtigkeiten (RH) zwischen 30% und 80%.

**[0006]** Zwar werden Probleme mit einer durch Umwelteinflüsse hervorgerufenen variablen Bildqualität erfolgreich vermieden, die Metalloxid und leitfähiges Polymer enthaltenden Bildaufnahmeblätter mit Oberflächenwiderständen unter etwa  $10^{11}$   $\Omega$ /Quadrat sind jedoch nicht frei von Bildfehlern. Diese Fehler treten auf, da ein Material mit geringem Oberflächenwiderstand die langsame Ableitung von Ladungen von der Oberfläche eines Bildaufnahmeblatts zulässt. Ladungsableitungen stören den elektrischen Feldgradienten, aufgrund dessen geladene Tonerteilchen von einer Kopiertrommeloberfläche zur Oberfläche des Tonerbildaufnahmeblatts wandern. Wenn Tonerteilchen nicht ausreichend zum Bildaufnahmeblatt gezogen werden, haben die darauf erfassten Bilder ein verwaschenes Aussehen. Es liegen auch keine Beweise vor, die bestätigen, dass leitfähige Po-

lymre für Tonerpulver aufnahmefähige Schichten mit gleich bleibenden Eigenschaften des Oberflächenwiderstands bereitstellen. Es besteht ein Bedarf an Aufnahmeschichten für Tonerpulver mit gesteuerten elektrischen Oberflächeneigenschaften, die nicht nur die mit Umweltbedingungen verbundenen Probleme lösen, sondern auch durch Bereitstellen gleich bleibender elektrischer Feldgradienten auf das Anlegen eines elektrischen Felds reagieren. Gleichbleibende elektrische Feldgradienten fördern die wirksame Wanderung von Tonerbildern von der Kopiertrommel einer elektrofotografischen Einheit zu den Oberflächen von Bildaufnahmeflätttern zur Bereitstellung von Bildern mit gleich bleibender Qualität.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung stellt Bildaufzeichnungsblätter mit gleich bleibend wiederholfähigem Oberflächenwiderstand bereit, die den Bedarf an Tonerpulverbildern von gleich bleibender Qualität erfüllen. Ein kennzeichnendes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von trockenen pulverförmigen Antistatika, die mit leitfähigen Polymeren behandelte Pulver umfassen. Die fortschreitende Zugabe von Füllstoffmengen und die Optimierung der Konzentration an leitfähigem Polymer bei jedem Füllstoffanteil ergab Be- schichtungszusammensetzungen, die nach dem Trocknen gleich bleibende Werte für den Oberflächenwiderstand im Bereich von etwa  $10^{11}$   $\Omega/\text{Quadrat}$  bis etwa  $10^{13}$   $\Omega/\text{Quadrat}$  aufwiesen. Oberflächenwiderstände in diesem Bereich sind mit einer hochwertigen Bildwiedergabe bei elektrofotografischen Farbverfahren verbunden.

**[0008]** Ein erfindungsgemäßes Tonerbildaufzeichnungsblatt kann durch Aufbringen einer fluiden Beschichtung, umfassend ein Bindemittel, ein pulverförmiges Antistatikum und verschiedene Zusätze, gebildet werden. Die Wechselwirkung eines Pulvers mit kolloidem Charakter mit einem leitfähigen Polymer erzeugt das erforderliche pulverförmige Antistatikum. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können als wässrige Dispersio- nen hergestellt werden, die unter Verwendung herkömmlicher Beschichtungsverfahren auf transparente oder undurchsichtige Substrate aufgetragen werden.

**[0009]** Insbesondere stellt die vorliegende Erfindung ein Bildaufzeichnungsblatt bereit, das ein Substrat mit einer ersten Oberfläche gegenüber einer zweiten Oberfläche umfasst. Eine Toneraufnahmeschicht, die auf mindestens die erste Oberfläche des Substrats aufgetragen ist, enthält ein Bindemittel in einer Konzentration von etwa 19 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% Trockenmasse, bezogen auf die Aufnahmeschicht. Das Bindemittel hält ein leitfähiges Polymer und einen Füllstoff in einer Konzentration von etwa 19 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% Trockenmasse, bezogen auf die Aufnahmeschicht. Der Füllstoff wechselwirkt mit dem leitfähigen Polymer zur Bereitstellung eines Antistatikums, welches der Toneraufnahmeschicht einen Oberflächenwiderstand im Bereich von  $10^{11}$   $\text{Ohm}/\text{Quadrat}$  bis  $10^{13}$   $\text{Ohm}/\text{Quadrat}$  verleiht. Das Bildaufzeichnungsblatt verwendet leitende Polymere, ausgewählt aus Polyanilinen und Polythiophenen, in einer Konzentration von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 3,0 Gew.-% Trockenmasse, bezogen auf die Aufnahmeschicht. Geeignete Füllstoffe weisen eine durch- schnittliche Teilchengröße von etwa 5 nm bis etwa 100 nm auf.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung stellt ferner eine Tonerpulveraufnahme bereit, die ein Bindemittel in einer Konzentration von etwa 19 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% Trockenmasse, bezogen auf die Aufnahmeschicht, umfasst. Das Bindemittel hält ein leitfähiges Polymer und einen Füllstoff in einer Konzentration von etwa 19 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-% Trockenmasse, bezogen auf die Aufnahmeschicht. Der Füllstoff wechselwirkt mit dem leitfähigen Polymer zur Bereitstellung eines Antistatikums, welches der Tonerpulveraufnahme einen Oberflächenwiderstand im Bereich von  $10^{11}$   $\text{Ohm}/\text{Quadrat}$  bis  $10^{13}$   $\text{Ohm}/\text{Quadrat}$  verleiht.

**[0011]** Die hier verwendeten Begriffe haben die folgende Bedeutung.

1. Der Begriff "Antistatikum" oder "antistatisches Mittel" oder "festes Antistatikum" oder "pulverförmiges Antistatikum" und dergleichen beziehen sich auf trockene Zusammensetzungen, die einen Füllstoff und ein leitendes Polymer enthalten. Ein erfindungsgemäßes Antistatikum hat einen Oberflächenwiderstand im Bereich von etwa  $10^{11}$   $\text{Ohm}/\text{Quadrat}$  bis etwa  $10^{13}$   $\text{Ohm}/\text{Quadrat}$ .
2. Der Begriff "Bildaufnahmeschicht" oder "Toneraufnahme" oder "Aufnahmeschicht" und dergleichen beziehen sich auf getrocknete Beschichtungen, die ein Bindemittel und ein erfindungsgemäßes Antistatikum enthalten.
3. Ein "Bildaufzeichnungsblatt" enthält ein Substrat mit einer Bildaufnahmeschicht auf mindestens einer Oberfläche davon. Elektrofotografische Kopierer und Drucker verwenden Bildaufzeichnungsblätter zur Er- fassung von Tonerpulverbildern, die von Kopiertrommeloberflächen übertragen werden.
4. Der Begriff "Haftvermittler" bedeutet ein Material, das in der aufgetragenen Aufnahmeschicht enthalten ist, zur Herabsetzung der Lichtstreuung von Bildern, die durch das Schmelzen von Farbtonerpulvermustern auf der Oberfläche der Aufnahmeschicht gebildet werden.

**[0012]** Konzentrationen von Materialien, die in den getrockneten Beschichtungen enthalten sind, sind in Gew.-% ausgedrückt.

**[0013]** Es ist üblich, in die Oberflächenschicht oder Aufnahmeschicht eines Bildaufzeichnungsblatts, das zum Erfassen von Tonerpulverbildern verwendet wird, ein Antistatikum aufzunehmen. Antistatische Mittel bremsen die Bildung und das Zurückhalten geladener Arten in einer Aufnahmeschicht, sodass diese einen Oberflächenwiderstand für eine gute Übertragung von Tonerpulver und eine hoch getreue Bildwiedergabe erhält. Die Übertragung von Tonerpulver von einer Oberfläche auf eine andere unter Einfluss eines elektrischen Feldgradienten ist ein wichtiger Schritt von elektrofotografischen Bilderstellungsverfahren in modernen computergesteuerten Kopierern und Druckern. Eine Anforderung beim elektrofotografischen Bilderstellungsverfahren ist der Bedarf an Steuerung des Oberflächenwiderstands der Aufnahmeschichten innerhalb eines bestimmten Bereichs. Diese Anforderung ist schon bei der Verwendung von Kopier- und Druckausrüstung, die ein Bilderstellungsvermögen mit nur einer Farbe, üblicherweise schwarz, zeigen, wichtig. Die Komplexität der Mehr-Farben-Elektrofotografie erhöht nur die Bedeutung dieser Anforderung. Bei Farbkopierern und -laserdruckern läuft eine Folge von Tonerübertragungsschritten ab, wobei mehrere Schichten farblich getrennter Tonerbilder unter dem Einfluss eines elektrischen Feldgradienten von einer Kopiertrommeloberfläche, wo das Bild gebildet wird, zu einer Bildaufnahme, auf der das Bild mittels Hochtemperaturschmelzen des Tonerpulvers fixiert wird, wandern. Das Übertragungsverfahren verlangt ein Gleichgewicht der Oberflächenwiderstände, die die Übertragung aufeinander folgender Schichten Farbtoner ohne Störung der zuvor übertragenen Pulver ermöglicht.

**[0014]** Es wurde bereits erwähnt, dass zuvor auf die Oberfläche von Papier oder Overhead-Folien aufgetragene leitfähige Materialien die statische Ladung über ionische Materialien, die Feuchtigkeit gegenüber empfindlich sind, steuern. Mit unterschiedlicher Feuchtigkeit schwankt auch der elektrische Oberflächenwiderstand der ionisch modifizierten Oberflächen um zahlreiche Größenordnungen. Wenn elektrofotografische Bildkopierausrüstung während der Belichtung Feuchtigkeitsschwankungen ausgesetzt war, traten Bilderstellungsfehler in einem verhältnismäßig großen Bereich auf. Die Qualität von Tonerbildern leidet bei geringer Feuchtigkeit, wenn elektrische Oberflächenwiderstände üblicherweise hoch sind, sowie bei hohen Feuchtigkeiten, wenn Oberflächenwiderstände gering sind. Bildprobleme können sich bei extremen Feuchtigkeiten unterscheiden, nichtsdestotrotz verursachen sie einen Verlust an Bildqualität.

**[0015]** Die Erkenntnis der Feuchtigkeitsempfindlichkeit von ionischen Materialien führte zur Suche nach Materialien oder Zusammensetzungen zur Dissipation statischer Ladungen, die Feuchtigkeitsänderungen gegenüber im Wesentlichen unempfindlich waren. Man ging davon aus, dass die Verwendung von im Wesentlichen feuchtigkeitsunempfindlichen Antistatika die mit elektrofotografischer Bilderstellungsausrüstung verbundene Bildqualität verbessern würde.

**[0016]** Als Alternative zur Verwendung von ionischen Antistatika schlägt die amerikanische Patentschrift US-Patent Nr. 6,063,538 die Verwendung von leitfähigen Materialien vor, die Elektrizität mittels eines elektronischen Mechanismus leiten. Diese zitierte Schrift verwendet ein Bildaufnahmeblatt, das ein Substrat mit einer aufnahmefähigen Schicht auf mindestens einer Seite umfasst. Die aufnahmefähige Schicht umfasst ein thermoplastisches Harz und ein elektronisch leitfähiges Material. Bildaufnahmeblätter dieser Art weisen Eigenschaften hinsichtlich der Dissipation elektrostatischer Ladungen und der elektrischen Oberflächenwiderstände auf, die Temperatur- und Feuchtigkeitsschwankungen gegenüber im Wesentlichen unempfindlich sind. Das bevorzugte elektronisch leitfähige Material umfasst ein Metalloxid oder ein leitfähiges Polymermaterial. Das Metalloxid umfasst vorzugsweise mit Antimon dotiertes Zinnoxid. Das Zinnoxid weist vorzugsweise eine Faserlänge von 0,1 bis 2 Mikron auf und umfasst einen nadelförmigen Kristall mit einem Geometrieverhältnis von 10 zu 50. Bevorzugte leitfähige Polymermaterialien haben eine  $\pi$ -Elektronenkonjugatstruktur. Zu spezifischen Beispielen für leitfähige Polymermaterialien gehören sulfonierte Polyanilin und Polythiophen.

**[0017]** Die zitierte Schrift (US-Patent Nr. 6,063,538) erkennt, dass der elektrische Oberflächenwiderstand der Bildaufnahmeblätter durch Konzentrationen des elektronisch leitfähigen Materials in dem thermoplastischen Harz und die Dicke der aufnahmefähigen Schicht, die vorzugsweise 0,5  $\mu\text{m}$  beträgt, beeinflusst wird. Sowohl Konzentration als auch Dicke beeinflussen den elektrischen Oberflächenwiderstand, der innerhalb einer Größenordnung im Bereich von  $10^8 \Omega/\text{Quadrat}$  bis  $10^{13} \Omega/\text{Quadrat}$ , gemessen bei Temperaturen zwischen 10°C und 30°C und relativen Feuchtigkeiten von 30% bis 80%, aufrechterhalten werden muss.

**[0018]** Erfindungsgemäße Antistatika wurden entwickelt, um die Probleme mit der Bildqualität zu lösen, die selbst bei der Verwendung der vorstehend genannten elektronisch leitfähigen Polymere weiterhin auftraten. Elektronisch leitfähige Polymere zeigen nicht nur eine Unempfindlichkeit gegenüber Temperatur- und Feuchtigkeitsänderungen, sondern können auch andere Eigenschaften, wie Farblosigkeit und Transparenz, aufweisen, die bei Bilderstellungsanwendungen wertvoll sind. Zu geeigneten elektronisch leitfähigen Polymeren gehören sulfonierte Polyanilin, chemisch dotiertes Polyacetylen, Polyparaphenylenvinyl, Polyparaphenylen-sulfid, chemisch polymerisiertes und dotiertes Polypyrrol, Polythiophen, Polyanilin, wärmebehandeltes Polya-

mid und wärmebehandeltes Perylensäureanhydrid, wobei Polythiophen und verwandte Materialien bevorzugt sind. BAYTRON P ist ein Polythiophen enthaltendes Produkt, das Eigenschaften aufweist, die für die Herstellung von erfahrungsgemäßen antistatischen Mitteln wünschenswert sind. Dieses polymere Material ist transparent und kann in geringen Konzentrationen zu Beschichtungszusammensetzungen gegeben werden, die auf geeignete Substrate aufgetragen Bildaufnahmeschichten mit verhältnismäßig geringen Oberflächenwiderständen erzeugen.

**[0019]** Ausgehend von der Beschreibung von US-Patent Nr. 6,063,538 war die Feststellung, dass sich Beschichtungen mit BAYTRON P in einem geeigneten Harz nicht erwartungsgemäß verhielten, überraschend. Eine sorgfältige Untersuchung der Schrift ergab, dass die Zugabe von sulfoniertem Polyanilin (Beispiel 4 der Schrift) Aufnahmeschichten mit den niedrigsten Werten für den Oberflächenwiderstand ( $3 \times 10^9 \Omega/\text{Quadrat}$  bis  $5,5 \times 10^9 \Omega/\text{Quadrat}$ ) ergab. Diese Aufnahmeschichten zeigten auch ein "geringes Versagen" bei der Tonerübertragung (siehe Tabelle 1). Messungen des elektrischen Oberflächenwiderstands wurden für BAYTRON P (Beispiel 8 der Schrift) nicht durchgeführt.

**[0020]** Aufgrund der Schwierigkeiten, die erwarteten Ergebnisse zu erzielen, wurde geschlossen, dass der vorgeschlagene Bereich von  $10^8 \Omega/\text{Quadrat}$  bis  $10^{13} \Omega/\text{Quadrat}$  entweder falsch war oder elektronisch leitfähige Polymere bei der Erstellung von Bildaufnahmeschichten mit elektrischen Oberflächenwiderständen in dem vorgeschlagenen Bereich nicht zuverlässig waren. Weitere Untersuchungen mit BAYTRON P als leitfähigem Polymer führten zu höchst unterschiedlichen Ergebnissen. Versuche zur Optimierung von Harzbeschichtungsformulierungen mit BAYTRON P zur Bereitstellung von Bildaufnahmeschichten mit Oberflächenwiderständen im Zielbereich waren erfolglos. Aufnahmeschichten, die ein Harzbindemittel und ein leitfähiges Polymer enthielten, waren so instabil, dass Duplikatformulierungen, die zu verschiedenen Zeiten gemischt wurden, von Charge zu Charge Unterschiede des Oberflächenwiderstands in einem Bereich von mehreren Größenordnungen zeigten. Messungen des Oberflächenwiderstands mit Proben ergaben Werte außerhalb eines Bereichs von etwa  $10^{11} \Omega/\text{Quadrat}$  bis etwa  $10^{13} \Omega/\text{Quadrat}$ , der gemäß der vorliegenden Erfindung eine optimale Bildqualität ergibt. Wenn der Oberflächenwiderstand der Aufnahmeschicht unterhalb von etwa  $10^{11} \Omega/\text{Quadrat}$  liegt, tritt eine unvollständige Übertragung des Tonerpulvers auf. Das verursacht einen merkbaren Verlust der Bilddichte und der Farbsättigung. Eine Aufnahmeeoberfläche mit einem Oberflächenwiderstand von mehr als  $10^{13} \Omega/\text{Quadrat}$  neigt zu Restladungen. Dies führt zu dem ungünstigen Auftreten von Entladungseignissen, die bei der Papiertrennung nach der Übertragung von Tonerpulver oder beim Abstoßen oder Ausstoßen von Tonerpulver während der Übertragung von der Kopiertrommeloberfläche auf ein Bildaufzeichnungsblatt auftreten können. Entladungseignisse dieser Arten verursachen Bildverzerrungen und eine sich daraus ergebende Verschlechterung der Bildqualität.

**[0021]** Versuche zur Optimierung des Oberflächenwiderstands von Tonerbildaufzeichnungsblättern waren nur gelegentlich erfolgreich, beispielsweise wie in US-Patent Nr. 6,063,538 beschrieben. Bei dieser Schrift enthalten die Bildaufnahmeblätter eine trockene Schicht, die hauptsächlich ein Harz und ein elektronisch leitfähiges Metalloxid oder leitfähiges Polymer enthält. Abgesehen von der Eigenschaft "Transportfähigkeit", die der Zugabe von Füllstoffen mit verhältnismäßig großer Teilchengröße zugeschrieben wird, liegen keine Nachweise für die Wirkung anderer Zusätze vor. Die Bedeutung dieses Begriffs verbleibt jedoch unklar, da er nicht durch eine Begriffsbestimmung oder einen Versuch beschrieben ist. Offensichtlich ist er mit einer einfachen Blatt-handhabung verbunden, möglicherweise dem Transport von Blättern durch die elektrofotografische Ausrüstung während der Bilderstellung.

**[0022]** Frühere Angaben zu einem Bereich für Oberflächenwiderstände von  $10^8 \Omega/\text{Quadrat}$  bis  $10^{13} \Omega/\text{Quadrat}$  übersahen offenbar den Aspekt der Theorie über elektrostatische Ladungen, gemäß der Materialien mit einem Widerstand von  $10^5 \Omega$  bis  $10^{13} \Omega$  als statische Ladungen dissipierend klassifiziert sind. Materialien zur Dissipation statischer Ladungen mit Oberflächenwiderständen von unter etwa  $10^{11} \Omega/\text{Quadrat}$  ermöglichen das Ableiten von Ladungen von Oberflächen mit Geschwindigkeiten, die zum Verlust des elektrischen Feldgradienten führen, der in der Elektrofotografie für die Übertragung von Tonerpulver auf ein Bildaufzeichnungsblatt erforderlich ist. Der Verlust des elektrischen Feldgradienten verringert die Anziehungskräfte, die für die Wanderung des geladenen Tonerpulvers erforderlich sind. Dies führt zu einer schlechten Bildübertragung, dem Verlust der Bilddichte und schlechter Farbsättigung.

**[0023]** Oberflächenwiderstände von mehr als etwa  $10^{11} \Omega/\text{Quadrat}$  lassen Restladungen auf der Oberfläche in einem Ausmaß zu, der die Bildung von elektrischen Feldgradienten fördert, welche die geladenen Tonerteilchen zu Oberflächen mit entgegengesetzter elektrischer Ladung ziehen. Eine erfolgreiche elektrofotografische Bilderstellung verlangt Oberflächenwiderstände im oberen Dissipationsbereich von  $10^9 \Omega/\text{Quadrat}$  bis  $10^{14} \Omega/\text{Quadrat}$  und vorzugsweise  $10^{11} \Omega/\text{Quadrat}$  bis  $10^{13} \Omega/\text{Quadrat}$ .

**[0024]** Die Suche nach Bildaufzeichnungsblättern mit gleich bleibend wiederholfähigem Oberflächenwiderstand führte zu erfindungsgemäßen Antistatika in Form von trockenen Pulvern. Die fortschreitende Zugabe von Füllstoffmengen und die Optimierung der Konzentration an leitfähigem Polymer bei jedem Füllstoffanteil ergab Beschichtungszusammensetzungen, die nach dem Trocknen gleich bleibende Werte für den Oberflächenwiderstand im Zielbereich von etwa  $10^{11}$   $\Omega$ /Quadrat bis etwa  $10^{13}$   $\Omega$ /Quadrat, der für die Farbelektrofotografie erforderlich ist, aufwiesen.

**[0025]** Erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzungen umfassen ein festes Antistatikum, das in einem geeigneten fluiden Bindemittel dispergiert ist. Das Antistatikum bildet sich offensichtlich während der Wechselwirkung eines Pulvers mit kolloidem Charakter mit einem leitfähigen Polymer. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können als wässrige Dispersionen hergestellt werden.

**[0026]** Zu erfindungsgemäßen festen Antistatika, die Oberflächenwiderstände in einem Bereich von etwa  $10^{11}$   $\Omega$ /Quadrat bis etwa  $10^{13}$   $\Omega$ /Quadrat bereitstellen, gehören pulverförmige Materialien, die mit einem leitfähigen Polymer behandelt sind. Zu geeigneten pulverförmigen Materialien gehören ein beliebiger polymerer Füllstoff oder ein beliebiger anorganischer Füllstoff oder eine Kombination davon. Zu nützlichen polymeren Füllstoffen gehören, ohne darauf beschränkt zu sein, Acrylteilchen, z. B. Polybutylmethacrylat, Polymethylmethacrylate, Hydroxyethylmethacrylat und Mischungen davon oder Copolymere davon, Polystyrol, Polyethylen und dergleichen. Zu hierin nützlichen anorganischen Füllstoffen gehört jeder Füllstoff mit kolloidalem Charakter, vorzugsweise kolloidales Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und geeignete Tone. Pulver, die als erfindungsgemäße Antistatika verwendet werden, weisen eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von vorzugsweise < 5 nm bis etwa 100 nm auf. Der Füllstoffgehalt liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 20 Gew.-% bis etwa 80 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel der Tonerbildaufnahmeschicht.

**[0027]** Erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsblätter wiesen eine Bildaufnahmeschicht auf, die ein Bindemittel, ein pulverförmiges Antistatikum und wahlweise Haftvermittler und Gleitzusätze enthalten, die auf mindestens eine Seite eines Substrats, das hochwertige Tonerpulverbilder aufnehmen und halten soll, aufgebracht werden.

**[0028]** Foliensubstrate können aus jedem Polymer gebildet werden, das im Stande ist, selbsttragende Bögen zu bilden z. B. Folien aus Celluloseestern, wie Cellulosetriacetat oder -diacetat; Polystyrol; Polyamiden; Vinylchloridpolymeren und -copolymeren; Polyolefin und polyallomeren Polymeren und -copolymeren; Polysulfonen; Polycarbonaten; Polyester und Mischungen davon. Geeignete Folien können aus Polyestern gebildet werden, die durch Kondensation einer oder mehrerer Dicarbonsäuren oder deren Niederalkydiester, wobei die Alkylgruppe bis zu 6 Kohlenstoffatome enthält, z. B. Terephthalsäure, Isophthal-, Phthal-, 2,5-, 2,6- und 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Bernsteinsäure, Sebacinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, mit einem oder mehreren Glycolen, wie Ethylenglycol; 1,3-Propandiol; 1,4-Butandiol und dergleichen, erhalten werden.

**[0029]** Bevorzugte Foliensubstrate oder Träger zur Verwendung für Overhead-Folien sind Cellulosetriacetat- oder Cellulosediacetat-; Poly(ethylenenaphthalat)-; Polyester-; insbesondere Poly(ethylenterephthalat)-, und Polystyrolfolien. Poly(ethylenterephthalat) ist besonders bevorzugt. Bevorzugte Foliensubstrate weisen eine Dicke im Bereich von etwa 50  $\mu\text{m}$  bis etwa 200  $\mu\text{m}$  auf. Folienträger mit einer Dicke von weniger als etwa 50  $\mu\text{m}$  sind unter Verwendung herkömmlicher Verfahren für grafische Materialien schwierig zu handhaben. Folienträger mit Dicken von mehr als 200  $\mu\text{m}$  sind steifer und bereiten bei bestimmten im Handel erhältlichen elektrofotografischen Druckern Transportprobleme.

**[0030]** Wenn Polyesterfoliensubstrate verwendet werden, können diese zur Verleihung einer molekularen Ausrichtung biaxial gereckt sein, und können auch zum Erreichen einer Dimensionsstabilität beim Verschmelzen des Bilds mit dem Träger wärmefixiert sein. Diese Folien können mittels herkömmlichen Extrusionsverfahrens hergestellt werden.

**[0031]** Wenn aufgezeichnete Bilder mittels Lichtreflexion betrachtet werden, ist das Harzblatt oder die Harzfolie vorzugsweise ein undurchsichtiges Blatt oder eine undurchsichtige Folie, wie ein weißes Blatt oder eine weiße Folie, dem bzw. der ein Färbemittel oder dergleichen zugegeben wurde. In diesem Fall gehören zu beispielhaften Substraten Papierarten, wie normale Papierarten und beschichtete Papierarten, Kunststofffolien und synthetische Papierarten auf Kunststoffbasis.

**[0032]** Zu Bindemitteln, die entweder in Lösung oder in Dispersion verwendet werden, gehören polymere Bindemittel, die nach dem Beschichten und Trocknen im Stande sind, Überzugsschichten mit hoher Transparenz und hervorragender streufreier Lichtübertragung zu erzeugen.

**[0033]** Zu nützlichen Bindemitteln gehören thermoplastische Harze, wie Polyesterharze, Styrolharze, Acrylharze, Epoxyharze, Styrol-Butadien-Copolymere, Polyurethanharze, Vinylchloridharze, Styrol-Acryl-Copolymere und Vinylchlorid-Vinylacetat-Harze.

**[0034]** Eine Klasse bevorzugte Bindemittel umfasst Polyesterharze, einschließlich Sulfopolyesterharze, z. B. Eastek 1200, ein Sulfopolyesterharz erhältlich von Eastman Chemical, und "WB-50", ein Sulfopolyesterharz von 3M Company.

**[0035]** Eine weitere Klasse bevorzugte Bindemittel umfasst Polyurethane. Nützliche im Handel erhältliche Polyurethane werden üblicherweise als eine Dispersion zur Verfügung gestellt, die eine oder mehrere Polyurethanstrukturen enthalten kann. Zu einigen nützlichen im Handel erhältlichen Harzen gehören NeoRez R-966, ein Polyurethan mit aliphatischem Polyether; NeoRez® XR-9699, ein Hybrid aus Polyurethan und aliphatischem Polyesteracrylatpolymer (65/35 Gew.-%), von Zeneka Resins; Resamine® D-6075, ein Polyurethan mit aliphatischem Polycarbonat, Resamine® D-6080, ein Polyurethan mit aliphatischem Polycarbonat, und Resamine® D-6203, ein Polyurethan mit aliphatischem Polycarbonat, von Dainichiseika Co. Ltd.; Hydran AP-40F, ein aliphatischer Polyester; Hydran® AP-40N, ein Polyurethan mit aliphatischem Polyester, und Hydran® HW-170, ein aliphatischer Polyester, von Dainippon Ink and Chemicals, Inc. Besonders bevorzugte Polyurethan-Dispersionen sind von B. F. Goodrich Co. unter der Handelsbezeichnung Sancure®, z. B. Sancure® 777, Sancure® 843, Sancure® 898 und Sancure® 899, erhältlich, die alle Dispersionen aus Polyurethan mit aliphatischem Polyester sind, und SANGURE 2710 und SANGURE 2715, die aliphatische Polyether sind.

**[0036]** Das Bindemittelmaterial hält das vorstehend beschriebene, mit leitfähigem Polymer behandelte feste Antistatikum, das Pulver umfasst. Zu geeigneten leitfähigen Polymeren gehören Materialien mit einer  $\pi$ -Elektronenkonjugatstruktur, wie sulfonierte Polyanilin, chemisch dotiertes Polyacetylen, Polyparaphenylenvinyl, Polyparaphenylensulfid, chemisch polymerisiertes und dotiertes Polypyrrrol, Polythiophen, Polyanilin, wärmebehandeltes Polyamidprodukt und wärmebehandeltes Perylensäureanhydridprodukt. Erfindungsgemäße Aufnahmeschichten mit gesteuertem Oberflächenwiderstand verwenden vorzugsweise ein im Handel erhältliches Polythiophenprodukt, das von Bayer Akt., ?, als BAYTRON P erhältlich ist.

**[0037]** Erfindungsgemäße Formulierungen und Beschichtungen umfassen wahlweise einen Haftvermittler. Zu nützlichen Haftvermittlern gehören Polyalkylenglycolester, wie Polyethylenglycoldibenzooat; Polypropylen-glycoldibenzooat; Dipropylen-glycoldibenzooat; Diethylen-/Dipropylen-glycoldibenzooat; Polyethylenglycoldioleat; Polyethylenglycolmonolaurat; Polyethylenglycolmonooleat; Triethylenglycol-bis(2-ethylhexanoat) und Triethylenglycolcapratcaprylat Alkylester, substituierte Alkylester und Aralkylester wirken ebenfalls als Haftvermittler, einschließlich Triethylcitrat; Tri-n-butylcitrat, Acetyltriethylcitrat; Dibutylphthalat; Diethylphthalat; Dimethylphthalat; Dibutylsebacat; Dioctyladipat; Dioutyolphthalat; Dioctylterephthalat; Tributoxyethylphosphat; Butylphthalylbutylglycolat; Dibutoxyethylphthalat; 2-Ethylhexyldiphenylphthalat und Dibutoxyethoxyethyladipat. Zu weiteren geeigneten Haftvermittlern gehören Alkylamide, wie N,N-Dimethyloleamid und andere, einschließlich Di-butoxyethoxyethylformal; Polyoxyethylenarylether; (2-Butoxyethoxy)ethylester gemischter zweibasiger Säuren und Dialkyldietherglutarat. Haftvermittler sind in der fertigen trockenen Beschichtung in Anteilen von etwa 4 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% der Gesamtformulierung, vorzugsweise von etwa 6 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, vorhanden.

**[0038]** Bevorzugte Haftvermittler sind diejenigen mit einem ausreichend niedrigen Dampfdruck, sodass beim Erwärmen während des Schmelzverfahrens kaum oder keine Verdampfung auftritt. Derartige Haftvermittler haben Siedepunkte von mindestens etwa 300°C und bevorzugte Haftvermittler haben Siedepunkte von mindestens etwa 375°C.

**[0039]** Eine Gruppe bevorzugte Haftvermittler umfasst difunktionelle oder trifunktionelle Ester. Wie vorliegend verwendet, beziehen sich diese Ester, die auch als "Diester" und "Triester" bezeichnet werden, auf die mehrfache Veresterung einer zweibasigen oder dreibasigen Säure mit einem Alkohol oder mehrfache Veresterung einer einbasigen Säure mit einem Diol oder Triol oder eine Kombination davon. Der beherrschende Faktor ist die Gegenwart mehrerer Esterbindungen.

**[0040]** Zu nützlichen Haftvermittlern in dieser Gruppe gehören solche Haftvermittler, wie Dibutoxyethoxyethylformal, Dibutoxyethoxyethyladipat, Dibutylphthalat, Dibutoxyethylphthalat, 2-Ethylhexyldiphenylphthalat, Dietylphthalat, Dialkyldietherglutarat, 2-(2-Butoxyethoxy)ethylester gemischter zweibasiger Säuren, Triethylcitrat; tri-n-Butylcitrat, Acetyltriethylcitrat, Dipropylen-glycoldibenzooat, Propylenglycoldibenzooat, Diethylen-/Dipropylen-glycoldibenzooat und dergleichen.

**[0041]** Die bildaufnahmefähige Schicht kann neben den Bindemitteln auch Zusätze umfassen, die die Farbqualität, die Klebrigkeit und dergleichen verbessern, und zwar in solchen Mengen, die die übergeordneten Eigenschaften des Überzugsmaterials nicht beeinflussen. Zu nützlichen Zusätzen gehören beispielsweise Katalysatoren, Verdickungsmittel, haftfördernde Mittel, Tenside, Glycole, Entschäumungsmittel, Vernetzungsmittel, Verdickungsmittel und dergleichen, solange die Zugabe keinen nachteiligen Einfluss auf den Oberflächenwiderstand der Aufnahmeschicht hat.

**[0042]** Die Beschichtung kann mittels jeder herkömmlichen Beschichtungstechnik auf den Folienträger aufgebracht werden, z. B. Abscheiden aus einer Lösung oder einer Dispersion der Harze in einem Lösungsmittel oder wässrigen Medium oder einer Mischung davon mittels solcher Verfahren, wie Auftragen mit Meyer-Rakel, Auftragen mittels Lackvorhang, Schiebetrichterauftragen, Auftragen mit Rakel, Umkehrwalzenauftragen, Tiefdruckauftragen, Extrusionsauftragen und dergleichen oder Kombinationen davon.

**[0043]** Das Trocknen der Beschichtung kann mittels herkömmlicher Trockentechniken durchgeführt werden, z. B. mittels Erwärmen in einem Heißluftofen bei einer Temperatur, die für den gewählten spezifischen Folienträger geeignet ist. Für einen Folienträger aus Polyester ist beispielsweise eine Trockentemperatur von ungefähr 120°C geeignet.

**[0044]** Bevorzugte (trockene) Beschichtungsgewichte betragen von 0,5 g/m<sup>2</sup> bis etwa 15 g/m<sup>2</sup>, wobei 1 g/m<sup>2</sup> bis etwa 10 g/m<sup>2</sup> besonders bevorzugt sind. Liegt die Dicke der trockenen Beschichtung unterhalb der unteren Grenze, ist der Oberflächenwiderstand üblicherweise zu hoch, um hochwertige Tonerpulverbilder ohne Bildverzerrungen bereitzustellen. Schichten mit einer Dicke von mehr als 15 g/m<sup>2</sup> neigen zu kohäsivem Versagen, was zu Ablagerungen von Aufnahmematerial an einem oder mehreren Teilen des elektrofotografischen Druckers oder Kopierers führt, z. B. der Schmelzwalze. Die Dicke der Aufnahmeschicht erfüllt in diesem Fall praktische Anforderungen ohne wesentlich zur Steuerung des Oberflächenwiderstands beizutragen.

**[0045]** Zur Förderung der Adhäsion der toneraufnahmefähigen Schicht am Folienträger kann es wünschenswert sein, die Oberfläche des Folienträgers mit einem oder mehreren Grundiermitteln in einer oder mehreren Schichten zu behandeln. Zu nützlichen Grundiermitteln gehören diejenigen Grundiermittel, die bekanntermaßen eine Quellwirkung auf das Polymer des Folienträgers ausüben. Zu Beispielen gehören halogenierte Phenole, die in organischen Lösungsmitteln gelöst sind. Alternativ kann die Oberfläche des Folienträgers durch eine Behandlung, wie eine Koronabehandlung oder Plasmabehandlung, modifiziert sein.

**[0046]** Die Rückseite eines erfindungsgemäßen Bildaufzeichnungsblatts kann mit derselben Zusammensetzung wie eine Toneraufnahmeschicht beschichtet sein. Die Anwendung derselben Toneraufnahmeschicht auf beiden Seiten eines Bildaufzeichnungsblatts erleichtert die Bildung eines Tonerpulverbildes auf entweder einer oder beiden Seiten des Blatts, ungeachtet der Blattausrichtung, da beide Seiten des Bildaufzeichnungsblatts einen Oberflächenwiderstand im gewünschten Bereich von etwa 10<sup>11</sup> Ω/Quadrat bis etwa 10<sup>13</sup> Ω/Quadrat aufweisen. Zur Bereitstellung von beispielsweise Kräuselschutz und verbessertem Blatttransport durch elektrofotografische Bilderstellungsausrüstung kann auch eine alternierende Schicht mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung verwendet werden.

**[0047]** Rückseitige Schichten mit einer anderen Zusammensetzung als die vorstehend beschriebenen Bildaufnahmeschichten können ebenfalls ein Bindemittel und eine Vielfalt von Zusätzen einschließen. Zu geeigneten Bindemitteln gehören thermoplastische Harze, wie Polyesterharze, Styrolharze, Acrylharze, Epoxyharze, Styrol-Butadien-Copolymere, Polyurethanharze, Vinylchloridharze, Styrol-Acryl-Copolymere und Vinylchlorid-Vinylacetat-Harze.

**[0048]** Die rückseitige Schicht kann durch Mischen des vorstehenden Harzes mit einem organischen Füllstoff oder einem anorganischen Füllstoff und fakultativen Zusätzen und Aufbringen der Mischung mithilfe derselben herkömmlichen Beschichtungsmittel wie vorstehend beschrieben gebildet werden. Bevorzugte (trockene) Beschichtungsgewichte betragen von 0,5 g/m<sup>2</sup> bis etwa 15 g/m<sup>2</sup>, wobei 1 g/m<sup>2</sup> bis etwa 10 g/m<sup>2</sup> besonders bevorzugt sind.

**[0049]** Zu geeigneten Füllstoffen für die rückseitige Schicht gehören teilchenförmige organische Harze, beispielsweise Fluorharze, wie Ethylentetrafluoridharz und Ethylen-/Ethylentetrafluorid-Copolymer, Polyethylenharz, Polystyrolharz, Acrylharz, Polyamidharz und Benzguanaminharz. Zu hierin nützlichen anorganischen Füllstoffen gehören Siliciumdioxid, kolloidales Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Kaolin, Ton, Talkum, Titandioxid und Calciumcarbonat.

**[0050]** Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung und stellen keine Beschränkung des Schutzumfangs der Erfindung dar, welcher durch die Ansprüche festgelegt ist.

#### Versuche

##### Prüfmethoden

**[0051]** WIDERSTAND: Zum Messen der Widerstände von erfindungsgemäßen Aufnahmeschichten nach dem Altern von Proben über Nacht in einer auf 15°C und 10–15% relative Feuchtigkeit (RH) eingestellten Klimakammer wurden ein Elektrometer/hochohmiger Widerstandsmesser Keithley 6517A und eine Widerstandstestbox Keithley 8009 verwendet. Bei allen Proben wurde eine Betriebsspannung von 500 Volt verwendet. Die Werte wurden 60 Sekunden nach Anlegen der Spannung mit einer Dezimalstelle abgelesen. Zur Bereitstellung eines Verhältnisses, das den gemessenen Widerstand in Abhängigkeit von der Konzentration des leitfähigen Polymers der aufgetragenen Formulierungen widerspiegelt, wurden mit jeder Probe üblicherweise 4–6 Messungen des Oberflächenwiderstands durchgeführt.

**[0052]** STATISTISCHE REGRESSION DER WIDERSTANDSDATEN: Zur Beurteilung der Widerstandsdaten wurde das Programm Minitab (Version 13.30) zur statistischen Analyse verwendet. Aufgrund der extrem großen Bereiche für den Oberflächenwiderstand spiegeln alle statistischen Daten die Verwendung des Logarithmus zur Basis 10 der Widerstände wider.

**[0053]** Zur Erstellung der Kurve bester Übereinstimmung durch die Widerstandsdaten wurde die Option "Fitted Line Plot" verwendet. Aufgrund der Plateauform der Widerstandskurven wurden üblicherweise nur Daten zwischen  $10^{10}$  Ω/Quadrat und  $10^{14}$  Ω/Quadrat angepasst. Damit wurde die höchste Genauigkeit bei der Einpassung der Daten in den fraglichen Widerstandsbereich gewährleistet.

**[0054]** Um zu zeigen, dass die Erfindung die Fähigkeit zur Vorhersage des mittleren Widerstands verbessert sowie die Schwankungen des festgestellten Widerstandsbereichs verringert, wurde die Option "Capability Analysis" verwendet.

#### Aufschlüsselung des Materials

Füllstoff A – NALCO 2326 ist eine 5 nm kolloidale Siliciumdioxiddispersion auf Wasserbasis mit 14 Feststoff von Ondeo Nalco Co.

Füllstoff B – NALCO 2327 ist eine 20 nm kolloidale Siliciumdioxiddispersion auf Wasserbasis mit 40 Feststoff von Ondeo Nalco Co.

Füllstoff C – NALCO 2329 ist eine 80 nm kolloidale Siliciumdioxiddispersion auf Wasserbasis mit 40 Feststoff von Ondeo Nalco Co.

Füllstoff D – JONCRYL 2189 ist ein Styrol-Acryl-Latex mit 48,5% Feststoff erhältlich von Johnson Polymer.

Füllstoff E – 250 nm PMMA ist ein Poly(methylmethacrylat)latex mit 41,5% Feststoff und einer Teilchengröße von 250 nm, hergestellt von 3M Co.

Das leitfähige Polymer – BAYTRON P ist eine 1,3 Polythiophendispersion in Wasser von Bayer, Corp.

Bindemittel R – SANCURE 777 ist eine 35 Polyurethandispersion in Wasser von Noveon, Inc.

Bindemittel S – LUVISKOL K-17 ist eine wässrige Lösung aus Poly(vinylpyrrolidon)polymer mit 40% Feststoff von Bayer, Corp.

Tensid P – DOW 193 ist ein Silikon, 10% in Wasser, erhältlich von Dow-Corning, Inc.

Tensid Q – TRITON X-100 ist ein Tensid, 10% in Wasser, erhältlich von Union Carbide, Inc.

#### Probenherstellung

**[0055]** Alle erfindungsgemäßen Beispiele und Vergleichsbeispiele wurden mit den fluiden Zusammensetzungen, wie in Tabelle 1–7 dargestellt, beschichtet. Die flüssigen Zusammensetzungen wurden vor dem Auftragen auf 100 µm grundierte Polyethylenterephthalat-Folie (PET) (hergestellt von 3M Co.) mit einem Beschichtungsgewicht von etwa 1,5 g/m<sup>2</sup> auf einen Feststoffgehalt von 14% eingestellt. Die Beschichtungen wurden mit einer Meyer-Rakel #4 aufgebracht. Die gebildeten beschichteten Folien wurden bei 105°C 90 Sekunden lang in einem Ofen getrocknet.

#### Ergebnisse

**[0056]** Tabelle 1–3 zeigen die Ergebnisse von Screening-Versuchen zur Bestimmung der gemeinsamen Wir-

kung von Füllstoff und leitfähigem Polymer auf den Oberflächenwiderstand der getrockneten Toneraufnahmeschichten, die auf transparente Foliensubstrate aufgetragen waren. Die Tabellen zeigen Beschichtungszusammensetzungen als Gesamtzusammensetzung, einschließlich Wasser, wobei Gew.-% Trockenmasse der Bestandteile als Wert in Klammern angegeben ist.

**[0057]** Widerstandsmessungen mehrerer Zwischenproben, die aus Probenpaaren mit jeweils hoher und niedriger Konzentration hergestellt wurden, sind als Vergleichsbeispiele C1, C2; C3, C4; C5, C6 angegeben und Beispiel 1 und 2, Beispiel 3 und 4 und anschließende Paare bis Beispiel 17 und 18 ergaben Daten, die einer statistischen Analyse mit der Computersoftware "Minitab" unterworfen wurden. Diese Analyse ergab Kurven bester Übereinstimmung, mit denen die Bereiche für Füllstoff und leitfähiges Polymer identifiziert wurden, in denen die Wahrscheinlichkeit der Bereitstellung von Beschichtungszusammensetzungen mit gesteuerten Oberflächenwiderständen in getrocknetem Zustand in einem Bereich von etwa  $10^{11}$   $\Omega$ /Quadrat bis etwa  $10^{13}$   $\Omega$ /Quadrat am höchsten ist. Die resultierenden Regressionskurven wurden als Logarithmus des Oberflächenwiderstands in Abhängigkeit von der Konzentration an leitfähigem Polymer bei jedem Füllstoffgehalt erhalten. Aus den Regressionskurven wurden drei Werte für die Konzentration an leitfähigem Polymer erfasst, die einem Oberflächenwiderstand von  $10^{11}$   $\Omega$ /Quadrat,  $10^{12}$   $\Omega$ /Quadrat und  $10^{13}$   $\Omega$ /Quadrat entsprachen.

**[0058]** Die Beschichtungszusammensetzungen aus Beispiel 20–46 wurden unter Verwendung der drei Werte für die Konzentration an leitfähigem Polymer, die durch die vorstehend besprochene Regressionskurvenberechnung bestimmt wurden, abgeleitet. Die Daten sind als Gruppen von drei Zusammensetzungen dargestellt. Jede Gruppe hat eine gemeinsame Menge an Füllstoff und drei verschiedene Anteile an leitfähigem Polymer, was Oberflächenwiderstände von  $10^{11}$   $\Omega$ /Quadrat,  $10^{12}$   $\Omega$ /Quadrat bzw.  $10^{13}$   $\Omega$ /Quadrat entspricht. Wie unter Bezugnahme auf Tabelle 5 erörtert, zielen die Oberflächenwiderstände dieser Zusammensetzungen auf den durch die Regressionsanalyse vorhergesagten Bereich ab.

**[0059]** Tabelle 4 enthält Beschichtungszusammensetzungen, die aus verschiedenen Gründen als Vergleichsbeispiele zusammengefasst sind. Beispiel C1 und C2 ähneln Beispiel 1–8, enthalten aber keinen Füllstoff. Das Fehlen von Füllstoff verursacht Widersprüchlichkeiten bei den Messwerten des Oberflächenwiderstands. Dies wird durch den Vergleich der Ergebnisse von Beispiel 19 mit etwa 50% Füllstoff und Beispiel C7, das eine ähnliche Zusammensetzung wie Beispiel C1 und C2 hat, weiter untermauert. Jedes der Beispiele 19 und C7 enthält eine Konzentration an leitfähigem Polymer, die laut der Regressionsanalyse nahe der Mitte des Konzentrationsbereichs liegen soll, der Bildaufzeichnungsblätter mit Oberflächenwiderständen im Bereich vom etwa  $10^{11}$   $\Omega$ /Quadrat bis etwa  $10^{13}$   $\Omega$ /Quadrat ergibt. Die Proben wurden vermischt, um vier Wiederholungen jeder Zusammensetzung zu ergeben. Ein Vergleich der Messwerte für den Oberflächenwiderstand mit den mittels der Regressionsanalyse Vorhergesagten zeigt, dass Beispiel 19 zuverlässigere Ergebnisse ergab als Beispiel C7. Eine Untersuchung der Prozessfähigkeit mit Minitab ergab ein Maß für die Zuverlässigkeit in Bezug auf Fehler pro Millionen. Die Analyse von Beispiel 9 legt 9 Fehler pro Millionen Versuche nahe, d. h. 9 Fehler pro Millionen. Der entsprechende Wert aus Vergleichsbeispiel C7 betrug  $1,2 \cdot 10^5$  pro Millionen, was die überlegende Leistung der Zusammensetzung mit 50 Füllstoff bestätigt.

**[0060]** Vergleichsbeispiele C3 und C4 enthalten einen Polymethylmethacrylat-Füllstoff mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 250 nm. Dieses Material mit verhältnismäßig großer Teilchengröße wechselwirkt offenbar mit leitfähigen Polymermaterialien auf die gewünschte Weise zur Bereitstellung einer verbesserten Steuerung des Oberflächenwiderstands. Getrocknete Tonerpulveraufnahmeschichten versagen jedoch, dass sie empfindlich sind und leicht beschädigt werden. Sie haben auch ein trübes Aussehen, das sich nicht zur Verwendung bei der Bildprojizierung eignet.

**[0061]** Vergleichsbeispiele C5 und C6 verwenden ein Polyvinylpyrrolidon-Bindemittel zur Bereitstellung der Steuerung des Oberflächenwiderstands von Toneraufnahmeschichten. Diese Zusammensetzungen sind für diesen Zweck zwar wirkungsvoll, verlangen aber übermäßige Konzentrationen an leitfähigem Polymer. Die Menge an leitfähigem Polymer wird vorzugsweise auf ein Minimum beschränkt, um die Kosten für das bevorzugte leitfähige Polymer, BAYTRON P, das ein sehr teures Material ist, auf ein Minimum zu beschränken.

TABELLE 1 - ZUSAMMENSETZUNGEN MIT GESTEUERTEM OBERFLÄCHENWIDERSTAND, BEISPIEL 1-8

	BSP. (Gew.-% TM)	BSP. 2 (Gew.-% TM)	BSP. 3 (Gew.-% TM)	BSP. 4 (Gew.-% TM)	BSP. 5 (Gew.-% TM)	BSP. 6 (Gew.-% TM)	BSP. 7 (Gew.-% TM)	BSP. 8 (Gew.-% TM)
Wasser	331,86 (0)	358,40 (0)	344,35 (0)	375,84 (0)	356,82 (0)	393,28 (0)	369,30 (0)	410,73 (0)
Füllstoff B	49,3 (19,72)	49,55 (19,82)	98,58 (39,43)	99,1 (39,64)	147,88 (59,15)	148,65 (59,46)	197,15 (78,86)	198,22 (79,29)
Leitfähiges Polymer	108,46 (1,41)	80,77 (1,05)	101,53 (1,32)	68,46 (0,89)	98,46 (1,28)	56,15 (0,73)	87,69 (1,14)	43,85 (0,57)
Binde- mittel R	224,51 (78,58)	225,26 (78,84)	168,46 (58,96)	169,09 (59,18)	112,37 (39,33)	112,91 (39,52)	56,31 (19,71)	56,74 (19,86)
Tensid P	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)

TABELLE 2 - ZUSAMMENSETZUNGEN MIT GESTEÜTERTEM OBERFLÄCHENWIDERSTAND, BEISPIEL 9-14

	BSP. 9 (Gew.-% TM)	BSP. 10 (Gew.-% TM)	BSP. 11 (Gew.-% TM)	BSP. 12 (Gew.-% TM)	BSP. 13 (Gew.-% TM)	BSP. 14 (Gew.-% TM)
Wasser	101,43 (0)	136,14 (0)	370,59 (0)	308,95 (0)	382,43 (0)	330,07 (0)
Füllstoff A	337,93 (49,0)	339,38 (49,21)				
Füllstoff B			122,23 (48,89)	123,48 (49,39)		
Füllstoff C					122,68 (49,07)	123,65 (49,46)
Leitfähiges Polymer	131,54 (1,71)	93,08 (1,21)	143,08 (1,86)	71,54 (0,93)	120,77 (1,57)	60,77 (0,79)
Bindemittel R	140,0 (49,0)	140,83 (49,29)	139,69 (48,89)	141,11 (49,39)	140,20 (49,07)	141,31 (49,46)
Tensid P	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)

TABELLE 3 - ZUSAMMENSETZUNGEN MIT GESTEUERTEM OBERFLÄCHENWIDERSTAND, BEISPIEL 15-19

	BSP. 15 (Gew.-% TM)	BSP. 16 (Gew.-% TM)	BSP. 17 (Gew.-% TM)	BSP. 18 (Gew.-% TM)	BSP. 19 (Gew.-% TM)
Wasser	327,39 (0)	395,96 (0)	238,66 (0)	348,43 (0)	366,61 (0)
Füllstoff D	100,80 (48,89)	101,83 (49,39)			
Füllstoff B			120,75 (48,3)	122,60 (49,04)	123,30 (49,32)
Leitfähiges Polymer	143,08 (1,86)	71,54 (0,93)	185,38 (2,41)	70,77 (0,92)	82,31 (1,07)
Bindemittel R	139,69 (48,89)	141,11 (49,39)			140,91 (49,32)
Bindemittel S			161,0 (48,3)	163,47 (49,04)	
Tensid P	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,8 (0,28)	2,8 (0,28)	2,9 (0,29)
Tensid Q			7,0 (0,7)	7,0 (0,7)	

TABELLE 4 - VERGLEICHSBEISPIELE C1-C7

	BSP. C1 (Gew.-% TM )	BSP. C2 (Gew.-% TM)	BSP. C3 (Gew.-% TM)	BSP. C4 (Gew.-% TM)	BSP. C5 (Gew.-% TM)	BSP. C6 (Gew.-% TM)	BSP. C7 (Gew.-% TM)
Wasser	340,95 (0)	319,39 (0)	356,92 (0)	404,49 (0)	0	600,14 (0)	323,47 (0)
Füllstoff B	0	0			0	0	0
Füllstoff E			118,57 (49,21)	119,45 (49,57)			
Leitfähiges Polymer	93,08 (1,21)	115,38 (1,50)	93,08 (1,21)	43,85 (0,57)	1256,92 (16,34)	622,3 (8,09)	104,60 (1,36)
Bindemittel R	281,43 (98,5)	280,57 (98,2)	140,83 (49,29)	141,63 (49,57)			281,02 (98,36)
Bindemittel S					271,77 (81,53)	299,23 (89,77)	
Tensid P	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)	6,1 (0,61)	2,9 (0,29)	2,9 (0,29)
Tensid Q					15,3 (1,53)	15,3 (1,53)	

TABELLE 5 - ZUSAMMENSEZUNGE MIT EINEM WIDERSTAND VON  $10^{11}$  BIS  $10^{13} \Omega/\text{QUADRAT}$ , BEISPIEL 20-31

	BSP. 20 (Gew.-% TM)	BSP. 21 (Gew.-% TM)	BSP. 22 (Gew.-% TM)	BSP. 23 (Gew.-% TM)	BSP. 24 (Gew.-% TM)	BSP. 25 (Gew.-% TM)
Füllstoff B	19,68	19,69	19,70	39,41	39,45	39,46
Leitfähiges Polymer	1,30	1,24	1,21	1,19	1,09	1,05
Bindemittel R	78,73	78,77	78,8	59,11	59,17	59,20
Tensid P	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Oberflächenwiderstand $\Omega/\text{Quadrat}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$

	BSP. 26 (Gew.-% TM)	BSP. 27 (Gew.-% TM)	BSP. 28 (Gew.-% TM)	BSP. 29 (Gew.-% TM)	BSP. 30 (Gew.-% TM)	BSP. 31 (Gew.-% TM)
Füllstoff B	59,14	59,26	59,27	79,03	79,01	79,11
Leitfähiges Polymer	1,04	0,94	0,92	0,92	0,85	0,82
Bindemittel R	39,43	39,51	39,52	19,76	19,77	19,78
Tensid P	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Oberflächenwiderstand $\Omega/\text{Quadrat}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$

[0062] Tabelle 5 zeigt Zusammensetzungen, die Tonerpulver-Bildaufzeichnungsblättern mit Oberflächenwiderständen entsprechen, die auf  $10^{11} \Omega/\text{Quadrat}$ ,  $10^{12} \Omega/\text{Quadrat}$  und  $10^{13} \Omega/\text{Quadrat}$  eingestellt sind. Mit zu-

nehmenden Mengen Füllstoff zeigt sich eine merkbare Variation im Bereich für leitfähiges Polymer. In diesem Fall ist der Füllstoff ein kolloidales Siliciumdioxid (NALCO 2327) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 20 µm. Die Behandlung dieses Pulvers mit einem leitfähigen Polymer (BAYTRON P) ergibt erfindungsgemäße pulverförmige Antistatika. Änderungen der Menge an leitfähigem Polymer bei einem gesteuerten Oberflächenwiderstand deuten auf das Auftreten einer Wechselwirkung zwischen dem Füllstoff und dem leitfähigen Polymer hin. Mit zunehmender Menge an Füllstoff von etwa 20% bis etwa 80% einer Bildaufnahmeschicht wird beispielsweise ein eindeutiger Rückgang der Menge an leitfähigem Polymer beobachtet, die zur Bereitstellung der Bildaufzeichnungsblätter mit Oberflächenwiderständen in dem gewünschten Bereich von etwa  $10^{11}$  Ω/Quadrat bis etwa  $10^{13}$  Ω/Quadrat erforderlich ist. Mit abnehmender Menge an leitfähigem Polymer geht ein Anstieg des Gewichtsbereichs für das leitfähige Polymer einher, wodurch pulverförmige Antistatika erzeugt werden, die dem bevorzugten Bereich des Oberflächenwiderstands entsprechen. Eine Ausdehnung des Bereichs an leitfähigem Polymer ermöglicht die gleich bleibende Herstellung von Beschichtungszusammensetzungen, die nach dem Trocknen Aufnahmeschichten ergeben, welche pulverförmige Antistatika enthalten, die den erfindungsgemäßen Bildaufzeichnungsblättern einen wiederholfähigen Oberflächenwiderstand verleihen. Dies wird in der nachstehenden Erörterung von Tabelle 6 weiter ausgeführt.

**[0063]** Tabelle 6 zeigt Informationen, ähnlich der in Tabelle 5, über den Anstieg des Formulierungsbereichs des leitfähigen Polymers. In diesem Fall kann die Ausweitung des Bereichs einer Änderung der Teilchengröße des Füllstoffs zugeschrieben werden. Beispiel 32–34 verwenden einen Füllstoff aus kolloidalem Siliciumdioxid (NALCO 2326) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 nm; Beispiel 35–37 verwenden einen Füllstoff aus kolloidalem Siliciumdioxid (NALCO 2327) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 20 nm und Beispiel 38–40 verwenden kolloidales Siliciumdioxid (NALCO 2329) mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 80 nm. Der Formulierungsbereich für NALCO 2326 ist deutlich größer als die entsprechenden Bereiche für NALCO 2327 und 2329. Beispiel 41–43 zeigen, dass nicht siliciumoxidhaltige Füllstoffe mit leitfähigen Füllstoffen, z. B. BAYTRON P, unter Bereitstellung von trockenen pulverförmigen Antistatika wechselwirken, die für Bildaufzeichnungsblätter geeignet sind, die die Anforderungen an den Oberflächenwiderstand gemäß der vorliegenden Erfindung erfüllen. Beispiel 44–46 zeigen, dass andere Bindemittel mit ähnlicher Wirkung verwendet werden können.

**[0064]** Tabelle 7 enthält Vergleichsbeispiel C8–C16, die drei Gruppen ähnlicher Zusammensetzungen darstellen, welche so entwickelt wurden, dass sie in den Oberflächenwiderstandsbereich von  $10^{11}$  Ω/Quadrat bis  $10^{13}$  Ω/Quadrat fallen. Vergleichsbeispiel C8–C10 enthalten keine Füllstoffe und weichen häufig von dem gewünschten Oberflächenwiderstandsbereich ab. Zwar werden gleich bleibende Werte für den Oberflächenwiderstand bei geringen Anteilen an leitfähigem Polymer erzielt, der in Vergleichsbeispiel C11–C13 verwendete Füllstoff verursacht jedoch eine Versprödung und Trübung der getrockneten Beschichtungen. Vergleichsbeispiel C14–C16 bieten ebenfalls eine Steuerung des Oberflächenwiderstands, verlangen aber übermäßige Mengen an leitfähigem Polymer, was die Kosten für erfindungsgemäße Bildaufzeichnungsblätter erhöht.

**[0065]** Tabelle 8 betrifft die Zusammensetzungen für die Tonpulveraufnahmeschichten, die Bildaufzeichnungsblätter mit einem Oberflächenwiderstand von etwa  $10^{12}$  Ω/Quadrat bereitstellen. Die Angaben über die Formulierungstoleranzen geben die zulässige Abweichung von der Menge an in der Zusammensetzung enthaltenem leitfähigem Polymer an, ohne dass von den geforderten Werten für den Oberflächenwiderstand im Bereich von  $10^{11}$  Ω/Quadrat bis  $10^{13}$  Ω/Quadrat abgewichen wird. Ein Verhältnis zwischen Oberflächenwiderstand und Konzentration an BAYTRON P ergab eine Formulierungstoleranz und Fehlchargentoleranz, anhand der die Stabilität des Oberflächenwiderstands bei Schwankungen der Konzentration an BAYTRON P beurteilt werden konnte. Formulierungstoleranz oder Fehlchargentoleranz können hier synonym zur Darstellung des zulässigen prozentualen Fehlers bei der Konzentration an BAYTRON P verwendet werden, ohne dass es zu Abweichungen von dem gewünschten Oberflächenwiderstandsbereich von  $10^{11}$  Ω/Quadrat bis  $10^{13}$  Ω/Quadrat kommt. Die Ableitung eines numerischen Wertes für die Formulierungstoleranz erfordert die Teilung der Hälfte der Breite des Konzentrationsbereichs von BAYTRON P zwischen  $10^{11}$  und  $10^{13}$  Ω/Quadrat durch die Durchschnittskonzentration (die Mitte) des Konzentrationsbereichs der Zusammensetzungen in jeder Dreiergruppe. Der gebildete Wert, ausgedrückt als prozentualer Anteil des Bereichs, ist die Formulierungstoleranz, die angibt, um wie viel (+/-) die Konzentration an BAYTRON P schwanken kann, ehe der Widerstand entweder auf unter etwa  $10^{11}$  Ω/Quadrat oder auf über etwa  $10^{13}$  Ω/Quadrat steigt.

**[0066]** Das Ergebnis für die Formulierungstoleranz ergibt eine Erklärung für das frühere Versagen, konsequent einen gewünschten Oberflächenwiderstand nur mit einer Kombination aus Harz und leitfähigem Polymer zu erhalten. Beispiel C9 zeigt, dass die Steuerung des Oberflächenwiderstands in Abwesenheit von Füllstoff eine Menge an leitfähigem Polymer verlangt, die innerhalb von 2,4% der Menge liegt, die für einen Oberflächenwiderstand von  $10^{12}$  Ω/Quadrat erforderlich ist. Wenn die Formulierungsfehler 2,4% überschreiten, liegt

der erreichte Oberflächenwiderstand entweder unter  $10^{11} \Omega/\text{Quadrat}$  oder über  $10^{13} \Omega/\text{Quadrat}$ .

**[0067]** Das Verhalten des leitfähigen Polymers ändert sich in Gegenwart von Füllstoffen, was auf eine Wechselwirkung zwischen diesen Materialien zur Bereitstellung einer verbesserten Formulierungstoleranz und Steuerung des Oberflächenwiderstands deutet. Die Zugabe von zunehmenden Mengen an demselben Füllstoff (Beispiel 21, 24, 27 und 30) zeigt die Vergrößerung des Formulierungsfehlerbereichs, wobei gleichzeitig Toneaufnahmeschichten mit Oberflächenwiderständen in dem geforderten Bereich bereitgestellt werden. Probe 33, 36, 39 und 42 zeigen Ergebnisse, die veranschaulichen, dass eine Veränderung von Füllstoff und Teilchengröße des Füllstoffs ebenfalls die Formulierungstoleranz verbessert. Die Ergebnisse auf der Grundlage von kolloidalem Siliciumdioxid zeigen, dass von den geprüften Materialien der Füllstoff mit der kleinsten Teilchengröße (NALCO 2326) den größten Fehlerspielraum bei der Formulierung zuließ.

TABELLE 6 - ZUSAMMENSETZUNG MIT EINEM WIDERSTAND VON  $10^{11} \Omega$  QUADRAT, BEISPIEL 32-46

	BSP. 32 (Gew.-% TM)	BSP. 33 (Gew.-% TM)	BSP. 34 (Gew.-% TM)	BSP. 35 (Gew.-% TM)	BSP. 36 (Gew.-% TM)	BSP. 37 (Gew.-% TM)	BSP. 38 (Gew.-% TM)	BSP. 39 (Gew.-% TM)	BSP. 40 (Gew.-% TM)
Füllstoff A	49,02	49,15	49,20						
Füllstoff B				49,31	49,35	49,36			
Füllstoff C									
Leitfähiges Polymer	1,67	1,41	1,32	1,10	1,02	0,99	0,99	0,90	0,86
Bindemittel R	49,02	49,15	94,20	49,31	49,35	49,36	49,36	49,41	49,43
Tensid P	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
Oberflächen- widerstand $\Omega$ /Quadrat	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$

	BSP. 41 (Gew.-% TM)	BSP. 42 (Gew.-% TM)	BSP. 43 (Gew.-% TM)	BSP. 44 (Gew.-% TM)	BSP. 45 (Gew.-% TM)	BSP. 46 (Gew.-% TM)
Füllstoff D	49,13	49,18	49,19			
Füllstoff B				48,22	48,65	48,80
Leitfähiges Polymer	1,45	1,36	1,33	2,58	1,71	1,42
Bindemittel R	49,13	49,18	49,19			
Bindemittel S				48,22	48,65	48,80
Tensid P	0,29	0,29	0,29	0,28	0,28	0,28
Tensid Q				0,70	0,70	0,70
Oberflächenwiderstand Ω/Quadrat	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>

TABELLE 7 - ZUSAMMENSETZUNG MIT EINEM WIDERSTAND VON  $10^{11}$  BIS  $10^{13} \Omega/\text{QUADRAT}$ , BEISPIEL C8-C16

	BSP. C8 (Gew. - % TM)	BSP. C9 (Gew. - % TM)	BSP. C10 (Gew. - % TM)	BSP. C11 (Gew. - % TM)	BSP. C12 (Gew. - % TM)	BSP. C13 (Gew. - % TM)	BSP. C14 (Gew. - % TM)	BSP. C15 (Gew. - % TM)	BSP. C16 (Gew. - % TM)
Füllstoff B	0	0	0				0	0	0
Füllstoff E				49,40	49,46	49,47			
Leitfähiges Polymer	1,43	1,39	1,36	0,91	0,80	0,77	12,66	10,39	9,13
Bindemittel R	98,28	98,32	98,35	49,4	49,46	49,47			
Bindemittel S							85,20	87,47	88,73
Tensid P	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,61	0,61	0,61
Tensid Q							1,53	1,53	1,53
Oberflächen- widerstand $\Omega/\text{Quadrat}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$

TABELLE 8 – FORMULIERUNGSTOLERANZ

	Füllstoff (Bez.)	Bindemittel	Formulierungs- toleranz, %	Bem.
Beispiel 21	20 (B)	80	3,7	Transparentes Blatt
Beispiel 24	40 (B)	60	6,6	Transparentes Blatt
Beispiel 27	60 (B)	40	6,1	Transparentes Blatt
Beispiel 30	80 (B)	20	5,5	Transparentes Blatt
Beispiel 33	50 (A)	50	11,8	Transparentes Blatt
Beispiel 36	50 (B)	50	5,2	Transparentes Blatt
Beispiel 39	50 (C)	50	7,1	Leichter Schleier
Beispiel 42	50 (D)	50	4,1	Transparentes Blatt
Beispiel 45	50 (B)	50	28,8	Transparentes Blatt
Beispiel C9	0	100	2,4	Schwankend
Beispiel C12	50 (E)	50	8,3	Leicht zu beschädigen, trüb
Beispiel C15	0	100	16,2	Übermäßige Menge an leitfähigem Polymer

**[0068]** Einzelheiten der vorliegenden Erfindung sind, wie gefordert, hier offenbart; es ist jedoch offensichtlich, dass die offenbarten Ausführungsformen nur beispielhaft sind. Demzufolge können hier offenbarte spezifische strukturelle und funktionelle Einzelheiten nicht als Beschränkung, sondern ausschließlich als Grundlage für die Ansprüche und als eine repräsentative Grundlage dafür ausgelegt werden, den Fachmann die vorliegende Erfindung auf vielfältige Weise zu nutzen.

#### Patentansprüche

1. Bildaufzeichnungsblatt, umfassend:  
ein Substrat mit einer ersten Oberfläche gegenüber einer zweiten Oberfläche,  
eine Toneraufnahmeschicht, die auf mindestens die erste Oberfläche aufgetragen ist, wobei die Toneraufnahmeschicht enthält:  
ein Bindemittel in einer Konzentration von 19 Gew.-% bis 80 Gew.-% Trockenmasse, bezogen auf die Toner-

aufnahmeschicht;  
ein leitfähiges Polymer; und  
einen Füllstoff in einer Konzentration von 19 Gew.-% bis 80 Gew.-% Trockenmasse, wobei der Füllstoff mit dem leitfähigen Polymer zur Bereitstellung eines Antistatikums, welches der Toneraufnahmeschicht einen Oberflächenwiderstand im Bereich von  $10^{11}$  Ohm/Quadrat bis  $10^{13}$  Ohm/Quadrat verleiht, wechselwirkt.

2. Bildaufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, wobei das Bindemittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyesterharzen, Styrolharzen, Acrylharzen, Epoxyharzen, Styrol-Butadien-Copolymeren, Polyurethanharzen, Vinylchloridharzen, Styrol-Acryl-Copolymeren und Vinylchlorid-Vinylacetatharzen.

3. Bildaufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, wobei das leitfähige Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyanilinen und Polythiophenen.

4. Bildaufzeichnungsblatt nach Anspruch 3, wobei das leitfähige Polymer eine 1,3%ige Polythiophen-Dispersion in Wasser ist.

5. Bildaufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, wobei das leitfähige Polymer eine Konzentration von 0,5 Gew.-% bis 3,0 Gew.-% Trockenmasse, bezogen auf die Toneraufnahmeschicht, aufweist.

6. Bildaufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, wobei der Füllstoff kolloides Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 nm bis 80 nm ist.

7. Bildaufzeichnungsblatt nach Anspruch 1, wobei die Konzentration des Füllstoffs 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% Trockenmasse, beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen