



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

214586

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 G 9/12

(22) Přihlášeno 16 03 81

(21) (PV 1852-81)

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydané 30 03 84

(75)

Autor vynálezu

KLIMOVIČ JOSEF RNDr. CSc., ŠORM MILOSLAV ing. CSc., ULBERT KAREL  
RNDr. CSc., ZINBURG PETR prom. chem., PRAHA, FORMÁNEK JAN, ŠTĚ-  
PÁNKOVÁ JANA ing., ČESKÝ BROD

## (54) Nosná kapalina pro elektrografické disperzní vývojky

Vynález se týká nosné kapaliny pro elektrografické disperzní vývojky.

Vynález řeší problém složení nosné kapaliny, které zajišťuje dlouhodobou stabilitu vývojky, dlouhodobé vytváření kvalitního obrazu, neutrální nebo příjemný čichový vjem pro obsluhu elektrografického zařízení a hygienickou nezávadnost vývojky vytvořené z této nosné kapaliny a z běžného disperzního černého toneru.

Príznivý účinek na stabilitu vývojky a na jakost obrazu mají nosné kapaliny podle vynálezu, které sestávají z uhlovodíkových ropných frakcí o rozmezí bodů varu 140°C až 240°C, o bodu vzplanutí minimálně 29°C, obsahující převážně nasycené normální alkany a izoalkany a vymezené množství cykloalkanů, aromátů a olefinů, a z modifikačních látek z oblasti derivátů fenolu v kombinaci s látkami z oblasti extraktů obilních klíčků a/nebo z oblasti olejových podílů terpentýnového balzámu a/nebo z oblasti alkyl- a etoxy-derivátů chinolinu, přičemž vzájemný poměr složek kapaliny je takový, že na 1000 hmotnostních dílů ropné frakce připadá 0,1 až 5,1 dílu modifikačních látek.

Kapalina je použitelná pro přímou i přenosovou elektrografii, pro dielektrický záznam a transparency.

Vynález se týká nosné kapaliny pro elektrografické disperzní vývojky užívané při vyvolávání latentního elektrostatického obrazu vytvořeného na povrchu elektrografických médií.

Důležitou fází rozšířených elektrografických kopírovacích technik je zviditelnění latentního obrazu vytvořeného elektrickými náboji, zpravidla ionty, na povrchu elektrografického média. K tomuto zviditelnění se užívá práškových nebo kapalinových elektrografických vývojek obsahujících nabitě částice, které jsou elektrostatickými silami přitaženy k opačně nabitým částím latentního obrazu, kde ulpívají a vytvářejí pozitivní nebo negativní obraz předlohy.

Při přímé elektrografii, při níž je latentní obraz vytvářen a vyvoláván přímo na vrstvě fotocitlivého materiálu nanesené na podložce, užívá se často a s výhodou vývojek kapalinových, které sestávají z nosné kapaliny a takzvaného toneru, jenž je v ní rozptýlen. Toner představuje složitý systém obsahující probarvené částice, který po smísení s nosnou kapalinou a po promíchání vytvoří disperzi nabitých částic v této kapalině. Vyvolání latentního obrazu probíhá elektroforeticky, tj. pohybem nabitých částic v nevodivé kapalině. Pigmenty mohou být různé, převládají však částice černé, potřebné k vytvoření černobílého obrazu, jejichž základním pigmentem a současně kostrou částic disperze jsou saze.

Nosná kapalina disperzní elektrografické vývojky musí vyhovovat řadě požadavků. Musí být velmi málo elektricky vodivá (specifický odpor  $10^{13}$  až  $10^{15}$  ohm . cm) a mít malou dielektrickou konstantu. Musí být chemicky stálá při skladování a nesmí chemicky ani fyzikálně narušovat částice disperze ani materiál povrchové vrstvy nosiče latentního obrazu. Současně musí vyhovovat požadavkům hygienickým jako je absence snadno odpařitelných aromátů a jiných škodlivin, nezapáchavost atd., stejně jako požadavkům bezpečnostním, podle nichž musí tato kapalina být v nejhorším případě hořlavinou II. třídy s bodem vzplanutí od  $21^{\circ}\text{C}$  výše. Musí být volena tak, aby se ani s eluátem z toneru, s nímž je k vytvoření vývojky promíchávána, podstatně nezhoršily její elektrické vlastnosti či stabilita a rovněž funkční vlastnosti a stabilita vývojky jako celku. Je známo, že uvedeným požadavkům dobře vyhovují kapalně nasycené uhlovodíky, často obsahující větší počet methylových skupin, a jejich deriváty. Výroba těchto sloučenin je ekonomicky nákladná, což má obzvláště negativní vliv při probíhajícím značném růstu spotřeby, proto se projevuje celosvětová snaha přejít od těchto syntetických látek k upraveným ropným frakcím, tedy k levnějším směsím uhlovodíků zejména z oblasti kvalitních lakových benzínů z třídy s nízkým obsahem aromátů. V čl. AO 199.317 bylo popsáno kapalně médium pro elektrografickou vývojku sestávající z n-alkanů (převážně  $\text{C}_7$  až  $\text{C}_9$ ), z izo-alkanů převážně  $\text{C}_8$  až  $\text{C}_{10}$  (a cykloalkanů (převážně methylovaných cyklopentanů a cyklohexanů) a způsob jeho výroby z ropné frakce vroucí od  $90$  do  $200^{\circ}\text{C}$  zahrnující mimo jiné oddestilování lehkých složek, extrakci aromátů, rektivifi-

kace, perkolaci na přírodní hlince, popřípadě katalickou hydrogenaci. Výsledný produkt, smísený popřípadě ještě se syntetickou kapalinou, vykazuje vysokou hodnotu specifického elektrického odporu, bod vzplanutí nad  $21^{\circ}\text{C}$ , praktickou absenci benzenu a toluenu, nezapáchavost, a v kombinaci s černým tonerem pro kapalinové vývojky vytváří disperzní elektrografickou vývojku, která je s to vytvořit brilantní černobílé zobrazení latentního obrazu.

Podrobné studium použitelnosti upravených frakcí ropy pro nosnou kapalinu elektrografické disperzní vývojky ukazuje, že tyto kapaliny samy o sobě, pokud jsou skladovány bez přístupu vzduchu a světla, vyhovují požadavkům kladeným na nosnou kapalinu elektrografických vývojek, a že po smísení s tonerem dávají krátkodobě použitelnou elektrografickou vývojku výborných vlastností. Při méně pečlivém skladování vede obsah naftenátů, vyšších aromátů a sloučenin síry v kapalině k tomu, že vlivem vzdušného kyslíku dochází v kapalině k oxidačním reakcím, jejichž zplodiny sice podstatně nezhoršují elektrické vlastnosti kapaliny ani nesnižují bod vzplanutí, projevují se však negativně na čichovém vjemu. Horší důsledky přítomnosti uvedených složek v kapalině se však projevují po vytvoření vývojky. Ukazuje se totiž, že společným rysem užití těchto ropných frakcí je to, že v interakci s eluátem z toneru po vytvoření vývojky se vývojka stává velmi citlivou na vliv vzdušného kyslíku, ozónu, který je ve zvýšené míře přítomen v reprografických kopírovacích zařízeních, tepla a světla. Vývojka, zpočátku výborná, ztrácí v průběhu několika hodin na kvalitě, po 24 hodinách se koagulací částic disperze zvětšuje zrno vyvolávaných obrazů a část zkoagulovaných částic vytvoří na dně nádoby neroztřepatelnou sedimentu. Často se ve vývojce objevují gelovité chuchvalce. Současně se zhoršují elektrické vlastnosti dispergovaných částic, které ztrácejí rychle náboj, vyvolaný latentní obraz se rozmazává, roste závoj a zhoršuje se rovněž podstatně čichový vjem pro obsluhu reprografického zařízení. Tento degradační proces vývojky probíhá rychleji, je-li vývojka ponechána na světle nebo zahřáta, poněkud rychleji je v případě užití nosné kapaliny skladované na světle. Vzhledem k tomu, že pro praktické použití nosné kapaliny je třeba splnit požadavek, aby vývojka z ní připravená byla stabilní alespoň několik dní po přípravě, aby bylo možno ekonomicky využít celou náplň zásobníku reprografického zařízení při nezhoršených hygienických podmínkách, a že použití samotných upravených ropných frakcí typu lakových benzínů tyto požadavky nesplňuje, je třeba pro praktické použití provést na systému vývojky úpravy vedoucí k jeho stabilizaci. Přitom lze postupovat v zásadě třemi směry. Za prvé, pokračovat v úpravách ropných frakcí s cílem odstranit z nich složky, které mohou nevhodně interagovat s eluátem z toneru a s kyslíkem, tedy ekonomicky nákladným směrem k zúžení rozsahu chemického složení směsi, jehož limitním případem je kapalně chemický jedinec srovnatelný s užívanými syntetickými kapalinami, které mají

v požadovaném směru vyhovující vlastnosti. Druhou možností je upravovat složení a technologii přípravy toneru tak, aby jeho eluát v nosné kapalině byl nezávadný, což vzhledem ke složitosti jeho složení a k těžko odstranitelné přítomnosti sloučenin síry a zbytků polymeračních procesů je opět těžko realizovatelné. Třetí možnost, ekonomicky nejvýhodnější, představuje vytvoření nosné kapaliny z upravené ropné frakce typu kvalitního lakového benzínu z třídy s nízkým obsahem aromátů a ze stabilizačních látek, které zajistí dostatečně dlouhou stabilitu nejen samotné nosné kapaliny, ale i vývojky s její pomocí vytvořené. Pokud jde o stabilizaci vývojky, nejedná se pouze o stabilizaci chemickou. Ke koagulaci částic disperze dochází tehdy, ztratí-li částice svůj elektrický náboj. Stabilizační látky musí proto této ztrátě náboje bránit. Vytváření gelovitých útvarů je zase spojeno s přítomností zbytků polymerace, která probíhala při přípravě toneru, a je nutno mu bránit zamezením vzniku příznivých podmínek pro obdobnou polymeraci ve vývojce. Z uvedených důvodů nevyhovuje pro stabilizaci vývojky naprostá většina známých anti-oxidačních činidel, která sice chemicky stabilizují kapalinu, většinou však zhoršují elektrické vlastnosti vývojky. Při provádění zkoušek vlastností stabilizovaných elektrografických vývojek užívajících běžného černého toneru, jehož základem je produkt zpracování sazí, lněného oleje, kyseliny olejové, kobaltnaftenátu a dalších složek, a nosných kapalin na bázi upravených ropných frakcí typu kvalitních lakových benzínů z třídy s nízkým obsahem aromátů, jsme objevili takové složení nosné kapaliny, která dává, pokud jde o stabilitu vývojky, výsledky zcela srovnatelné jako při užití drahých syntetických a dovezených nosných kapalin, u některých tonerů dokonce výsledky lepší. Docílí se toho tím, že nosná kapalina je směsí upravené ropné frakce zmíněného typu a látek příznivě modifikujících vlastnosti jak samotné kapaliny, tak i vývojky z ní připravené a to zejména v nejpřípustnějším směru ke zvýšení stability a k dosahování výborné jakosti vyvolaného obrazu. Důležitou roli přitom hraje nejen výběr modifikačních látek, ale i jejich koncentrace. Při příliš malých koncentracích je působení těchto látek zanedbatelně malé, při velkých koncentracích se zpravidla zhoršují elektrické vlastnosti vývojek a tedy i jakost obrazu. V použitelném rozsahu koncentrací je možno přihlídnout k vlastnostem konkrétních tonerů a k hlediskům ekonomickým.

Výše uvedené nedostatky nemají nosné kapaliny pro elektrografické disperzní vývojky podle vynálezu, které sestávají z uhlovodíkových ropných frakcí o rozmezí bodů varu 140 až 240 °C a o bodu vzplanutí minimálně 29 °C, obsahující převážně směs nasycených normálních alkanů a izoalkanů, maximálně 12 % hmotnosti cykloalkanů, maximálně 5 % hmotnosti aromátů a maximálně 1 % hmotnosti olefinů, a z modifikačních látek z oblasti derivátů fenolu substituovaných v polohách 2, 4, 5 alkylovými skupinami o 1 až 10 uhlíkových atomech, rozpustných v alifatických uhlovodících,

v kombinaci s látkami z oblasti extraktů obilních klíčků a nebo z oblasti olejových podílů terpentýnového balzámu obsahujících jako hlavní složku  $\alpha$ - a  $\beta$ -pinen vedle dalších terpenů a/nebo z oblasti alkyl- a etoxyderivátů chinolinu, přičemž vzájemný poměr složek kapaliny je takový, že na 1000 hmotnostních dílů ropné frakce připadá 0,1 až 5,1 dílu modifikačních látek.

Vysokou vlastní stabilitu a příznivý účinek na stabilitu vývojky a na jakost obrazu vykazuje nosná kapalina sestávající z výše definované ropné frakce a z modifikačních látek, jimiž jsou 2,6-diterc-butyl parakresol a tokoferol ve vzájemném hmotnostním poměru 10 : 1 do 2 : 1, v níž s výhodou připadá 0,2 až 0,5 hmotnostního dílu modifikačních látek na 1000 hmotnostních dílů ropné frakce. Vývojka s touto nosnou kapalinou připravená si zachovává své výborné vlastnosti minimálně po dobu několika dní, velmi často i několik týdnů, přičemž čichový vjem je neutrální.

Velmi dobré aplikační vlastnosti vykazuje kapalina, v níž jsou modifikačními látkami 2,6-diterc-butyl parakresol a olejový podíl terpentýnového balzámu obsahující jako hlavní složku  $\alpha$ - a  $\beta$ -pinen vedle dalších terpenů ve vzájemném hmotnostním poměru od 1 : 1 do 1 : 10, dále kapalina, v níž jsou modifikačními látkami tokoferol a výše uvedený olejový podíl terpentýnového balzámu opět ve vzájemném hmotnostním poměru od 1 : 1 do 1 : 10, a rovněž kapalina, v níž jsou modifikačními látkami 2,6-diterc-butyl parakresol a tokoferol ve vzájemném poměru od 10 : 1 do 2 : 1 a olejový podíl terpentýnového balzámu, jehož poměr ke směsi obou uvedených složek se pohybuje od 1 : 1 do 10 : 1. Ve všech těchto případech se při zachování stability kapaliny i vývojky pozoruje ještě další zvýšení kvality obrazu, zejména snížením a zjemněním celkového závoje obrazu. Navíc jak kapalina, tak i vývojka získávají příjemnou vůni.

Doplň-li se modifikační látky nosné kapaliny mající kterékoliv z výše uvedených složení ještě o 0,05 až 0,1 hmotnostního dílu 6-etoxy-2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolinu, zvyšuje se jejich odolnost proti působení ozónu, který se může ve zvýšené míře vyskytovat v blízkosti zásobníku vývojky u některých reprografických zařízení.

Výhodou vynálezu je, že nosná kapalina podle vynálezu přináší reálnou možnost nahradit synteticky vyráběné nosné kapaliny technologicky a ekonomicky mnohem dostupnějšími kapalinami založenými na užití ropných frakcí. Přitom v případě velmi dobrých tonerů se stabilním eluátem dávají oba druhy kapalin stejně dobré uživatelské vlastnosti elektrografických vývojek a vyvolaných obrazů, v případě méně dokonalých tonerů kapalina podle vynálezu syntetické nosné kapaliny díky svým příznivým účinkům na stabilitu vývojky a na kvalitu obrazu předčí. Ve srovnání s dosavadními pokusy o užití ropných frakcí jako nosné kapaliny elektrografických vývojek přináší nosná kapalina podle vynálezu podstatný pokrok, neboť zajišťuje pro praxi dostatečně dlouhodobou stabilitu vývojek a kvalitu obrazu a současně odstraňuje

nepříjemný čichový vjem, který se při užití ropných frakcí často projevuje. Nelze zanedbat přínos těch variant nosné kapaliny podle vynálezu, které zjasňují obraz a současně dodávají vývojkám příjemnou vůni, ani variant zvyšujících odolnost proti ozónu přítomnému v reprografických zařízeních. Přitom je třeba podotknout, že všech těchto vyšších a nových účinků se dosahuje pomocí modifikačních látek vesměs hygienicky nezávadných a snadno dostupných.

#### Příklad 1

V tomto a ve všech dalších případech byly modifikační látky rozpuštěny v kapalně ropné frakci o rozmezí bodů varu od 140 do 185°C a o bodu vzplanutí 30°C s obsahem 1,8 % hmotnosti aromátů a 8 % hmotnosti haftenů, tyto roztoky byly při přípravě nosné kapaliny vhodně naředěny, poté podle potřeby smíchány a doplněny ještě takovým množstvím kapalně ropné frakce, aby výsledná nosná kapalina měla požadované složení. Do vzorků různých variant nosné kapaliny byly přidávány a v kapalině rozmíchány různé černé elektrografické tonery na bázi sazí, kyseliny olejové, lněného oleje, kobalt-naftenátu a dalších činidel a vlastnosti výsledných elektrografických disperzních vývojek byly dlouhodobě sledovány.

Prvním příkladem je nosná kapalina obsahující na 1000 hmotnostních dílů uvedené kapalně ropné frakce 0,3 hmotn. dílu 2,6-ditercbutyl parakresolu a 0,1 hmotn. dílu tokoferolu. Vývojka připravená pomocí této nosné kapaliny vykazuje kvalitní obraz a neutrální čichový vjem. První náznaky nepříznivých změn byly v nejhorším případě pozorovatelné po 7 dnech od okamžiku přípravy vývojky, většinou však až po několika týdnech.

#### Příklad 2

Nosná kapalina obsahující 0,3 hmotn. dílu 2,6-ditercbutyl parakresolu a 0,3 hmotn. dílu olejového podílu terpentýnového balzámu na 1000 dílů uvedené kapalně ropné frakce.

#### Příklad 3

Nosná kapalina obsahující 0,1 hmotn. dílu toko-

ferolu a 0,3 hmotn. dílu olejového podílu terpentýnového balzámu na 1000 hmotn. dílů uvedené kapalně ropné frakce.

#### Příklad 4

Nosná kapalina obsahující 0,3 hmotn. dílu 2,6-ditercbutyl parakresolu, 0,1 hmotn. dílu tokoferolu a 0,5 hmotn. dílu olejového podílu terpentýnového balzámu na 1000 hmotn. dílů uvedené kapalně ropné frakce.

Nosné kapaliny podle příkladů 2, 3 a 4 dávají vývojky, které se stabilitou vyrovnají příkladu předešlému. Bylo u nich pozorováno zlepšení obrazu způsobené snížením úrovně a zjemněním celkového závoje obrazu. Vykazují příjemný čichový vjem.

#### Příklad 5

Modifikační látky připadající na 1000 hmotn. dílů uvedené kapalně ropné frakce podle příkladů 1 až 4 byly ještě pro každý případ doplněny o 0,08 hmotn. dílu 6-etoxy-2, 2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolinu. Takto upravené nosné kapaliny neztratily své vlastnosti uvedené v předešlých příkladech a vykazovaly ve srovnání s nosnými kapalinami podle předešlých příkladů větší odolnost proti ozónu, jehož zvýšené koncentraci byly při zkouškách vlastností vystaveny.

Nosná kapalina podle vynálezu je použitelná pro vyvolávání latentních elektrostatických obrazů na fotovodivých vrstvách ZnO a jejíž modifikací při přímé elektrografii, pro vyvolávání přenosem latentního obrazu nebo elektrostaticky vytvořených latentních zobrazení na dielektrických materiálech a pro vyvolávání latentních obrazů na transparentních fotopolovodičích užívaných pro elektrografické diapozitivní snímky nebo negativy. Ve všech těchto případech je s to vytvořit kvalitní a stabilní elektrografickou disperzní vývojku s pozitivně i s negativně vyvolávacími disperzními tonery.

### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Nosná kapalina pro elektrografické disperzní vývojky s příznivým účinkem na stabilitu vývojky a na jakost obrazu vyznačená tím, že sestává z 1000 hmotnostních dílů kapalně ropné frakce o rozmezí bodů varu 140 až 240°C a o bodu vzplanutí minimálně 29°C, obsahující převážně směs nasycených normálních alkanů a izoalkanů, maximálně 12 % hmotnosti cykloalkanů, maximálně 5 % hmotnosti aromátů a maximálně 1 % hmotnosti olefinů, a z 0,01 až 5,1 hmotnostního dílu modifikačních látek z oblasti derivátů fenolu substituovaných v polohách 2, 4, 6 alkylovými skupinami o 1 až 10 uhlíkových atomech, rozpustných v alifatických uhlovodících, v kombinaci s látkami z oblasti extraktů obilních klíčků a/nebo z oblasti olejových podílů terpentýnového balzámu

obsahujících jako hlavní složku  $\alpha$ - a  $\beta$ -pinen vedle dalších terpenů a/nebo z oblasti alkyl- a etoxy-derivátů chinolinu.

2. Nosná kapalina podle bodu 1 vyznačená tím, že modifikačními látkami jsou 2,6-ditercbutyl-parakresol a tokoferol ve vzájemném hmotnostním poměru od 10:1 do 2:1, přičemž s výhodou připadá na 1000 hmotn. dílů ropné frakce 0,2 až 0,5 hmotn. dílu těchto modifikačních látek.

3. Nosná kapalina podle bodu 1 vyznačená tím, že modifikačními látkami jsou 2,6-ditercbutyl-parakresol a olejový podíl terpentýnového balzámu obsahující jako hlavní složku  $\alpha$ - a  $\beta$ -pinen vedle dalších terpenů ve vzájemném hmotnostním poměru od 1:1 do 1:10.

4. Nosná kapalina podle bodu 1 vyznačená tím, že modifikačními látkami jsou tokoferol a olejový podíl terpentýnového balzámu obsahující jako hlavní složku  $\alpha$ - a  $\beta$ -pinen vedle dalších terpenů ve vzájemném hmotnostním poměru od 1 : 1 do 1 : 10.

5. Nosná kapalina podle bodu 2 vyznačená tím, že obsahuje ještě olejový podíl terpentýnového

balzámu obsahující jako hlavní složku  $\alpha$ - a  $\beta$ -pinen vedle dalších terpenů, přičemž poměr modifikačních látek k uvedenému olejovému podílu činí od 1 : 1 do 1 : 10.

6. Nosná kapalina podle kteréhokoliv bodu z bodů 2 až 5 vyznačená tím, že modifikační látky jsou doplněny ještě o 0,05 až 0,1 hmotn. dílu 6-etoxy-2,2,4-trimetyl-1,2-dihydrochinolinu.

## **O P R A V A**

**popísu vynálezu k autorskému osvědčení č. 214 586**

**(51) Int. Cl.<sup>3</sup> – G 03 G 9/12**

V popísu vynálezu k autorskému osvědčení č. 214 586 má být  
v záhlaví – jméno autora vynálezu

místo:

. . . ŠTĚPANKOVÁ JANA ing., ČESKÝ BROD

správně:

. . . ŠTĚPÁNOVÁ JANA ing., ČESKÝ BROD

**Úřad pro vynálezy a objevy**

---