



(10) **DE 10 2014 211 914 A1** 2014.12.31

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 211 914.6**

(22) Anmeldetag: **20.06.2014**

(43) Offenlegungstag: **31.12.2014**

(51) Int Cl.: **C08L 27/02 (2006.01)**

**C08K 7/26 (2006.01)**

**C08K 3/34 (2006.01)**

**C08J 3/24 (2006.01)**

**G03G 15/00 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:  
**13/928,647**                      **27.06.2013**      **US**

(71) Anmelder:  
**Xerox Corp., Norwalk, Conn., US**

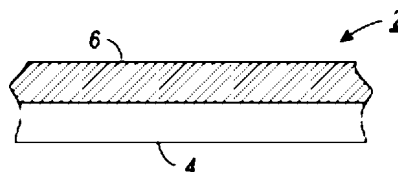
(74) Vertreter:  
**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Dooley, Brynn, Toronto, Ontario, CA; Qi, Yu,  
Oakville, Ontario, CA; Zhang, Qi, Milton, Ontario,  
CA; Moorlag, Carolyn, Mississauga, Ontario, CA**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Fluorelastomer-Halloysit-Nanokomposit**

(57) Zusammenfassung: Polymerkomposit, das ein Fluorelastomerbindemittel umfasst. Eine Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen ist im Fluorelastomerbindemittel dispergiert. Es werden xerographische Komponenten offenbart, die das Polymerkomposit verwenden.



## Beschreibung

**[0001]** Es sind diverse Typen von Fluorpolymeren zur Verwendung in der Branche bekannt. Diese Fluorpolymere umfassen Fluorkunststoffharze, z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE); Perfluoralkoxypolymerharz (PFA); und fluorierte Ethylenpropylencopolymere (FEP). Fluorkunststoffe werden im Allgemeinen ohne Vernetzungsmittel gebildet und behalten daher ihre Fähigkeit, bei erneutem Erhitzen geschmolzen zu werden. Fluorkunststoffe stellen im Allgemeinen jedoch keine adäquaten elastomeren Eigenschaften bereit, die in vielen Anwendungen wünschenswert sind.

**[0002]** Fluorelastomere stellen im Vergleich zu Fluorkunststoffen erhöhte elastomere Eigenschaften bereit. Fluorelastomere sind zur Verwendung in einer großen Vielzahl von Anwendungen bekannt. Solche Anwendungen umfassen hydrophobe Beschichtungen für Kontaminationsschutz-, Anti-Haft- und selbstreinigende Flächen; chemisch resistente und/oder wärmestabile elastische Komponenten in Verbraucher- und industriellen Anwendungen; Gleit- und/oder Schutzbeschichtungen; xerographische Komponenten, z. B. Außentrennbeschichtungen für Schmelzfixiereinheiten, sowie diverse andere Anwendungen.

**[0003]** Füllstoffe wie Kohlenstoffnanoröhrchen werden häufig in Fluorelastomerzusammensetzungen verwendet, um die Eigenschaften der Fluorelastomermaterialien zu modifizieren. Beispielsweise werden gerade kohlenstoffnanoröhrchenverstärkte Fluorelastomerdeckschichten entwickelt, um mechanisch robustere Deckschichten für Schmelzfixiereinheiten bereitzustellen. Kohlenstoffnanoröhrchen sind jedoch in ihrer Herstellung kostspielig und im Vergleich zu vielen anderen Bulkchemikalien in relativ kleinen Mengen verfügbar. Darüber hinaus ist die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen energieaufwändig. Außerdem ist die Auswirkung einer langfristigen Aussetzung von Kohlenstoffnanoröhrchen in freier Form auf die Umwelt und die Gesundheit des Menschen unbekannt.

**[0004]** Das Entdecken eines neuen Fluorelastomerkompositmaterials, das ein oder mehrere der Probleme in Zusammenhang mit bekannten Fluorelastomer-Kohlenstoffnanoröhrchen-Kompositen berücksichtigen kann, wäre auf dem Gebiet ein wünschenswerter Schritt vorwärts.

**[0005]** Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung ist auf einen Polymerkomposit gerichtet. Das Komposit umfasst ein Fluorelastomerbindemittel. Eine Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen ist im Fluorelastomerbindemittel dispergiert.

**[0006]** Eine weitere Ausführungsform ist auf eine xerographische Komponente gerichtet. Die xerographische Komponente umfasst ein Substrat. Eine Nanokompositschicht ist auf dem Substrat gebildet. Die Nanokompositschicht umfasst ein Fluorelastomerbindemittel und eine Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen, die in dem Fluorelastomerbindemittel dispergiert sind.

**[0007]** Eine noch weitere Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung ist auf eine Schmelzfixiereinheit gerichtet. Die Schmelzfixiereinheit umfasst ein Substrat. Eine Nanokompositschicht ist auf dem Substrat gebildet. Die Nanokompositschicht umfasst ein Fluorelastomerbindemittel und eine Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen, die in dem Fluorelastomerbindemittel dispergiert sind. Die Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen hat ein durchschnittliches Aspektverhältnis von zumindest 5. Die Halloysitnanoröhrchen haben eine Konzentration von weniger als 20 Gew.-% auf der Grundlage des Gesamtgewichts der Nanokompositschicht. Die auf dem Substrat gebildete Nanokompositschicht hat eine Zugfestigkeit im Bereich von ungefähr 600 psi bis ungefähr 5000 psi; eine Zähigkeit im Bereich von ungefähr 1000 in·lbf/in<sup>3</sup> bis ungefähr 5000 in·lbf/in<sup>3</sup>; und eine prozentuale Dehnung von ungefähr 100% bis ungefähr 600%.

**[0008]** Ein oder mehrere der nachstehenden Vorteile können durch Ausführungsformen der vorliegenden Offenbarung umgesetzt werden: A ein Fluorelastomer-Halloysit-Nanokomposit, das eine verbesserte Dehnbeanspruchung und/oder Zugbelastung und/oder Zähigkeit in Bezug auf das Ausgangsfluorelastomer ohne den Halloysiten aufweist; ein Fluorelastomer-Halloysit-Nanokomposit, das chemische Stabilität, Wärmestabilität und/oder einen relativ niedrigen Reibungskoeffizienten beibehält, wie durch das Fluorelastomer verliehen; eine signifikante Wechselwirkung zwischen den Halloysitnanoröhrchen und dem Fluorelastomerbindemittel und/oder eine verbesserte Verstärkung des Fluorelastomers im Vergleich zu herkömmlichen Füllstoffen; verbesserte Abnutzung einer Deckschicht für Schmelzfixiereinheiten, die unter Verwendung des Fluorelastomer-Halloysit-Nanokomposits hergestellt wurde; die Fähigkeit, Trenneigenschaften (freie Oberflächenenergie) des Fluorelastomers beizubehalten ein relativ kostengünstiges Füllstoffmaterial im Vergleich zu Kohlenstoffnanoröhrchen; oder Bereitstellen eines biologisch kompatibleren Fluorelastomer-Nanokompositmaterials.

**[0009]** Fig. 1 zeigt einen Herstellungsgegenstand, der eine Fluorelastomer-Halloysit-Kompositschicht umfasst.

**[0010]** Fig. 2 zeigt eine schematische Ansicht eines Schmelzfixiersystems.

**[0011]** Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung ist auf eine Fluorelastomer-Halloysit-Nanokompositzusammensetzung gerichtet. Die Zusammensetzung umfassen ein Fluorelastomerbindemittel und eine Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen, die in dem Fluorelastomerbindemittel dispergiert sind. Andere optionale Inhaltsstoffe können in der Zusammensetzung enthalten sein, wie nachstehend erörtert.

**[0012]** Es kann ein beliebiges Fluorelastomerbindemittel verwendet werden – je nach den gewünschten Charakteristika der Nanokompositzusammensetzung. Beispielhafte Fluorelastomere umfassen Polyperfluorpolyether und Polymere mit zumindest einer Monomerwiederholungseinheit, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tetrafluorethylen, Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen, Perfluor(methylvinylether), Perfluor(ethylvinylether) und Perfluor(propylvinylether).

**[0013]** Bei einer Ausführungsform ist das Fluorelastomerbindemittel ein vernetztes Polymer, das durch Kombinieren eines Cure-Site-Monomers und einer monomeren Wiederholungseinheit gebildet ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vinylidenfluorid, einem Hexafluorpropylen, einem Tetrafluorethylen, einem Perfluor(methylvinylether), einem Perfluor(propylvinylether), einem Perfluor(ethylvinylether) und Kombinationen davon. Es kann ein beliebiges Cure-Site-Monomer verwendet werden. Das Cure-Site-Monomer kann z. B. 4-Bromperfluorbuten-1; 1,1-Dihydro-4-bromperfluorbuten-1; 3-Bromperfluorpropen-1; 1,1-Dihydro-3-bromperfluorpropen-1 oder ein beliebiges anderes Cure-Site-Monomer sein.

**[0014]** Bei einer Ausführungsform umfassen geeignete Fluorelastomere: i) Copolymere von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen; ii) Terpolymere von Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen und Tetrafluorethylen; und iii) Tetrapolymere von Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen und Cure-Site-Monomer. Es können beliebige Cure-Site-Monomere verwendet werden, einschließlich der oben beschriebenen.

**[0015]** Weitere Beispiele für solche Fluorelastomere umfassen die in den US-Patenten Nr. 5,166,031, 5,281,506, 5,366,772, 5,370,931, 4,257,699, 5,017,432 und 5,061,965 ausführlich beschriebenen. Beispiele für im Handel bekannte Fluorelastomere umfassen VITON A<sup>®</sup>, VITON E<sup>®</sup>, VITON E 60C<sup>®</sup>, VITON E430<sup>®</sup>, VITON 910<sup>®</sup>, VITON GH<sup>®</sup> und VITON GF<sup>®</sup>. Die Bezeichnung VITON<sup>®</sup> ist eine Handelsmarke von E. I. DuPont de Nemours, Inc. Andere im Handel erhältliche Fluorelastomere umfassen FLUOREL 2170<sup>®</sup>, FLUOREL 2174<sup>®</sup>, FLUOREL 2176<sup>®</sup>, FLUOREL 2177<sup>®</sup> und FLUOREL LVS 76<sup>®</sup>, wobei FLUOREL<sup>®</sup> eine eingetragene Marke der 3M Company ist. Weitere im Handel erhältliche Materialien umfassen AFLAS<sup>®</sup>, ein Poly(propylentetrafluorethylen), und FLUOREL II<sup>®</sup> (LII900), ein Poly(propylentetrafluorethylvinylidenfluorid), beide auch von der 3M Company erhältlich, sowie die Tecnoflons, die als FOR-60KIR<sup>®</sup>, FOR-LHF<sup>®</sup>, NM<sup>®</sup> FOR-THF<sup>®</sup>, FOR-TFS<sup>®</sup>, TH<sup>®</sup> und TN505<sup>®</sup> ausgewiesen und von der Montedison Specialty Chemical Company erhältlich sind.

**[0016]** Bei Ausführungsformen kann die Fluorelastomermischung Polymere enthalten, die mit einem Härtungsmittel (auch als Vernetzer oder Vernetzungsmittel bezeichnet) vernetzt sind, um Elastomere zu bilden, die relativ weich sind und elastische Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise wenn bei der Polymermatrix ein vinylidenfluoridhaltiges Fluorpolymer verwendet wird, kann das Härtungsmittel eine Bisphenolverbindung, eine Diaminoverbindung, ein Aminosilan und/oder eine Phenolsilanverbindung enthalten. Ein beispielhafter Bisphenolvernetzer kann ein VITON<sup>®</sup> Curative Nr. 50 (VC-50), erhältlich von E. I. Dupont de Nemours, Inc., sein. VC-50 kann in einer Lösungsmittelsuspension löslich sein und vernetzt reaktive Stellen mit z. B. VITON GF<sup>®</sup>.

**[0017]** Halloysit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) ist ein hinlänglich bekanntes, ökonomisch rentables Tonmaterial, das aus Ablagerungen als Rohmaterial gefördert werden kann. Halloysit ist ein Aluminosilikat, das Kaolin chemisch ähnlich ist, das ein Spektrum an Morphologien aufweist.

**[0018]** Eine vorherrschende Form von Halloysit ist eine hohle rohrförmige Struktur im Submikrometerbereich. Die Größe von bekannten Halloysittubuli kann je nach Ablagerung variieren. Bekannte Größen umfassen Tubuli, die z. B. eine Länge von ungefähr 500 nm bis ungefähr 1000 nm und einen Durchmesser von ungefähr 15 nm bis ungefähr 100 nm aufweisen, auch wenn Abmessungen außerhalb dieser Bereiche möglich sein können. Die benachbarten Aluminiumoxid- und Siliciumdioxidschichten und ihr Hydratationswasser können eine Packungsstörung bilden, die bewirkt, dass sich die Halloysittubuli biegen und aufrollen, wodurch mehrschichtige Röhrchen gebildet werden. Die Nanoröhrchen weisen eine natürlich abgeblätterte Morphologie auf. Somit sind keine chemischen Mittel erforderlich, um das Material zu dispergieren.

**[0019]** In den Zusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung können beliebige Halloysitnanoröhrchen verwendet werden. Beispiele umfassen Halloysitnanoröhrchen mit einem durchschnittlichen Aspektverhältnis von zumindest ungefähr 5, z. B. Verhältnisse im Bereich von ungefähr 10 bis ungefähr 100 oder ungefähr 20 bis ungefähr 50. Beispielhafte Nanoröhrchen haben Durchmesser von weniger als ungefähr 200 nm, z. B. Durchmesser im Bereich von ungefähr 10 nm bis ungefähr 100 nm oder ungefähr 15 nm bis ungefähr 75 nm.

**[0020]** Die Halloysitnanoröhrchen können in einer beliebigen gewünschten Menge im Nanokomposit vorhanden sein. Beispiele umfassen Mengen weniger als 20 Gew.-%, z. B. Konzentrationen im Bereich von ungefähr 1 Gew.-% bis ungefähr 15 Gew.-%, auf der Grundlage des Gesamtgewichts von getrockneten Feststoffen, z. B. ungefähr 2 Gew.-% bis ungefähr 10 Gew.-%. Beispielsweise können die Kompositschichten der vorliegenden Offenbarung ungefähr 3 Gew.-% bis ungefähr 5, 8 oder 10 Gew.-% enthalten. Alle Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht der gesamten trockenen Feststoffe (z. B. Gewicht der finalen Kompositbeschichtung nach abgeschlossener Härtung).

**[0021]** Die Halloysitnanoröhrchen können modifiziert/funktionalisiert werden, um die mechanischen und/oder Oberflächeneigenschaften durch diverse physische und/oder chemische Modifikationen zu steigern. Beispielsweise können die Halloysitnanoröhrchen mit einem Material oberflächenmodifiziert werden, das aus Perfluorkohlenstoff, Perfluorpolyether, perfluorierten Alkoxysilanen und/oder Polydimethylsiloxan ausgewählt ist. Techniken zum Modifizieren der Oberfläche von Halloysitnanoröhrchen sind auf dem Gebiet hinlänglich bekannt.

**[0022]** Die Nanokompositzusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung können optional einen oder mehrere leitfähige Füllstoffe enthalten. Es können beliebige geeignete leitfähige Füllstoffe verwendet werden. Beispiele für geeignete Füllstoffe enthalten Metallpartikel, Metalloxidpartikel, Kohlenstoffnanoröhrchen, Carbonfarbe, Graphen, Graphit, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Bornitrid, Aluminiumnitrid, Siliciumcarbid und Mischungen davon.

**[0023]** Die verwendete Füllstoffmenge kann vom gewünschten Oberflächenwiderstand oder der gewünschten Wärmeleitfähigkeit des herzustellenden Produkts abhängen. Beispielsweise kann ein leitfähiger Füllstoff in einer Menge enthalten sein, die ausreichend ist, dass eine Nanokompositschicht mit einem elektrischen Oberflächenwiderstand im Bereich von ungefähr weniger als  $1 \times 10^{12} \Omega/\text{Quadrat}$  oder weniger als  $1 \times 10^{10} \Omega/\text{Quadrat}$  oder weniger als  $1 \times 10^8 \Omega/\text{Quadrat}$ ; oder mit einer Wärmeleitfähigkeit im Bereich von ungefähr 0,1 W/m/K bis ungefähr 6 W/(m/K) oder ungefähr 0,2 W/(m/K) bis ungefähr 4 W/(m/K) oder ungefähr 0,4 W/(m/K) bis ungefähr 2 W/(m/K) erhalten wird.

**[0024]** Bei einer Ausführungsform enthalten die Komposite der vorliegenden Offenbarung keine signifikanten Mengen an Kohlenstoffnanoröhrchen. Beispielsweise können die Komposite weniger als 1 Gew.-% Kohlenstoffnanoröhrchen, z. B. weniger als 0,5 Gew.-% oder 0,1 Gew.-% Kohlenstoffnanoröhrchen, auf der Grundlage des Gesamtgewichts der getrockneten Feststoffe im Komposit enthalten.

**[0025]** Neben leitfähigen Füllstoffen können beliebige weitere gewünschte Inhaltsstoffe optional in den Zusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung verwendet werden, z. B. Dispergiermittel, weitere Füllstoffe und Trennmittel.

**[0026]** Unter Bezugnahme auf **Fig. 1** ist die vorliegende Offenbarung darüber hinaus auf eine xerographische Druckeinheit gerichtet, die ein Substrat **4** umfasst. Eine Fluorelastomer-Halloysit-Nanokompositschicht **6** ist über das Substrat **4** beschichtet. Die Nanokompositschicht **6** umfasst ein Fluorelastomerbindemittel und eine Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen, die in dem Fluorelastomerbindemittel dispergiert sind, wie hier erörtert.

**[0027]** Das Substrat **4**, über das die Nanokompositschicht beschichtet ist, kann ein beliebiges geeignetes Substrat sein. Beispiele für Substratmaterialien umfassen Glas, Halbleiter wie Silicium oder Galliumarsenid, Metalle, Keramik, Kunststoff, Elastomere wie Silikon oder Fluorelastomere und Kombinationen davon.

**[0028]** Beispiele für xerographische Druckeinheitenkomponenten, bei denen die Nanokompositzusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung verwendet werden können, umfassen Schmelzfixiereinheiten, Fixiereinheiten, Anpresswalzen und Trennmittel-Spenderelemente. Der Ausdruck "Druckeinheit", wie hier verwendet, umfasst eine beliebige Vorrichtung, z. B. einen Digitalkopierer, eine Buchherstellungsmaschine, eine Faxmaschine, eine Multifunktionsmaschine und dergleichen, die eine Druckausgabefunktion für einen beliebigen Zweck durchführt.

**[0029]** Eine beispielhafte Schmelzfixiereinheit wird in Verbindung mit einem in **Fig. 2** gezeigten Schmelzfixiersystem beschrieben, wobei die Zahl **10** eine Schmelzfixierwalze bezeichnet, die eine Außenschicht **12** auf einem geeigneten Substrat **14** umfasst. Das Substrat **14** kann ein Hohlzylinder oder -kern sein, der aus einem beliebigen geeigneten Metall wie Aluminium, anodisiertes Aluminium, Stahl, Nickel, Kupfer und dergleichen hergestellt ist. Alternativ kann das Substrat **14** ein Hohlzylinder oder -kern sein, der aus nicht-metallischen Materialien wie Polymeren hergestellt ist. Beispielhafte polymere Materialien umfassen Polyamid, Polyimid, Polyetheretherketon (PEEK), Teflon/PFA und dergleichen sowie Mischungen davon, die optional mit Faser wie Glas und dergleichen gefüllt sein können. Bei Ausführungsformen kann ein polymeres oder anderes Kernmaterial gewünscht sein, das so formuliert wird, dass es Kohlenstoffnanoröhrchen wie für die vorliegenden Beschichtungsschichten beschrieben enthält. Solche Kernschichten können die gesamte Wärmeleitfähigkeit der Schmelzfixiereinheit weiter steigern. Bei einer Ausführungsform kann das Substrat **14** ein Endlosband (nicht gezeigt) ähnlicher Konstruktion sein, wie auf dem Gebiet hinlänglich bekannt.

**[0030]** Unter erneuter Bezugnahme auf **Fig. 2** kann das Substrat **14** gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung ein geeignetes Heizelement **16** enthalten, das in dessen Hohlabschnitt angeordnet ist. Es kann ein beliebiges Heizelement verwendet werden. Geeignete Heizelemente sind auf dem Gebiet hinlänglich bekannt.

**[0031]** Eine Gegen- oder Anpresswalze **18** wirkt mit der Fixierwalze **10** zusammen, um einen Walzenspalt oder einen Berührungsbogen **20** zu bilden, durch den ein Kopierpapier oder anderen Substrat **22** läuft, so dass Tonerbilder **24** auf dem Kopierpapier oder anderen Substrat **22** die Außenschicht **12** der Fixierwalze **10** berühren. Wie in **Fig. 2** gezeigt, kann die Gegenwalze **18** einen steifen Stahlkern **26** mit einer weichen Oberflächenschicht **28** auf diesem enthalten, auch wenn die Baugruppe nicht darauf beschränkt ist. Eine Sammelwanne **30** enthält ein polymeres Trennmittel **32**, das bei Raumtemperatur ein Feststoff oder eine Flüssigkeit sein kann, bei Betriebstemperaturen hingegen ein Fluid ist.

**[0032]** Bei einer Ausführungsform von **Fig. 2** zum Auftragen des polymeren Trennmittels **32** auf die Außenschicht **12** sind zwei drehbar befestigte Trennmittel-Zufuhrwalzen **27** und **29** bereitgestellt, um das Trennmittel **32** vom Sammelbehälter **30** zur Fixierwalzenoberfläche zu befördern. Wie gezeigt, ist die Walze **27** teilweise in die Sammelwanne **30** eingetaucht und befördert auf ihrer Oberfläche Trennmittel von der Sammelwanne zur Zufuhrwalze **29**. Unter Verwendung einer Dosier rakel **34** kann eine Schicht aus polymerem Trennfluid zunächst auf die Zufuhrwalze **29** und danach auf die Außenschicht **12** der Fixierwalze **10** in einer kontrollierten Trennfluiddicke im Bereich von Submikrometerdicke bis zu einer Dicke von mehreren Mikrometern. Somit kann eine gewünschte Trennfluiddicke, z. B. ungefähr 0,1 Mikrometer bis 2 Mikrometer oder mehr, mithilfe der Dosiereinheit **34** auf die Oberfläche der Fixierwalze **1** aufgetragen werden.

**[0033]** Das in **Fig. 2** gezeigte Design soll die vorliegende Offenbarung nicht einschränken. Beispielsweise können andere hinlänglich bekannte und später entwickelte elektrostatische Druckvorrichtungen auch die hier beschriebenen Schmelzfixier- und Fixiereinheiten aufnehmen und verwenden. Beispielsweise wird bei einigen Ausführungsformen keine Trennschicht auf die Oberfläche der Fixierwalze aufgetragen und somit können die Trennmittelkomponenten weggelassen werden. Bei weiteren Ausführungsformen kann die gezeigte zylindrische Fixierwalze durch eine Endlosband-Schmelzfixiereinheit ersetzt werden. Bei noch weiteren Ausführungsformen kann das Erhitzen der Schmelzfixiereinheit mithilfe von Verfahren erfolgen, bei denen es sich nicht auf ein im Hohlabschnitt davon angeordnetes Heizelement handelt. Beispielsweise kann das Erhitzen nach Wunsch mithilfe eines externen Heizelements oder einem integralen Heizelement erfolgen. Weitere Änderungen und Modifikationen sind für den Fachmann offensichtlich.

**[0034]** Wie hier verwendet, können der Ausdruck "Schmelzfixiereinheit" oder "Fixiereinheit" und Varianten davon eine Walze, ein Band, z. B. ein Endlosband, eine flache Oberfläche, z. B. ein Bogen oder eine Platte, oder eine andere geeignete Form sein, die beim Fixieren von thermoplastischen Tonerbildern auf einem geeigneten Substrat verwendet werden. Sie kann die Form einer Schmelzfixiereinheit, ein Anpresselement oder ein Trennmittel-Spenderelement sein.

**[0035]** Bei einer Ausführungsform umfasst die Außenschicht **12** beliebige der Fluorelastomer-Nanokompositzusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung. Die Nanokompositzusammensetzung kann beliebige der hier offenbarten Fluorelastomere und Halloysitnanoröhrchen enthalten. Bei einer Ausführungsform können die Fluorelastomer-Nanokompositmaterialien so ausgewählt werden, dass Eigenschaften bereitgestellt werden, die sich für Anwendungen mit Schmelzfixiereinheiten eignen. Beispielsweise kann das Fluorelastomer ein hitzestabiles Elastomermaterial sein, das erhöhten Temperaturen von im Allgemeinen ungefähr 90°C bis zu ungefähr 200°C oder mehr standhalten kann, je nach der gewünschten Temperatur, die für das Schmelzfixieren

oder Fixieren der Tonerpartikel am Substrat erwünscht ist. Das in der Schmelzfixier- oder Fixiereinheit verwendete Fluorelastomerbindemittel kann so ausgewählt werden, dass es in Bezug auf einen Abbau durch ein beliebiges Trennmittel beständig ist, das auf die Einheit aufgetragen sein kann.

**[0036]** Bei einer Ausführungsform können eine oder mehrere Zwischenproduktschichten zwischen dem Substrat **14** und der Außenschicht des Fluorelastomer-Nanokomposits vorhanden sein. Typische Materialien mit den geeigneten thermischen und mechanischen Eigenschaften für solche Zwischenschichten umfassen Silikonelastomere, Fluorelastomere und EPDM (Ethylenpropylenhexadien). Beispiele für Designs für Schmelzfixier- und Fixiereinheiten sind auf dem Gebiet bekannt und in den US-Patenten Nr. 4,373,239; 5,501,881; 5,512,409 und 5,729,813 beschrieben.

**[0037]** Das Nanokompositmaterial, das Halloysitnanoröhrchen und Fluorelastomer enthält, kann im Vergleich zu den mechanischen Eigenschaften des Fluorelastomers allein ohne Füllstoff verbesserte mechanische Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise kann der Nanokomposit eine Zugfestigkeit im Bereich von ungefähr 600 psi bis ungefähr 5000 psi oder ungefähr 800 psi bis ungefähr 3000 psi oder ungefähr 1000 psi bis ungefähr 2500 psi; eine Zähigkeit im Bereich von ungefähr 1000 in·lbf/in<sup>3</sup> bis ungefähr 5000 in·lbf/in<sup>3</sup> oder ungefähr 1500 bis ungefähr 4000 in·lbf/in<sup>3</sup> oder ungefähr 2100 bis ungefähr 3000 in·lbf/in<sup>3</sup>; und/oder eine prozentuale Dehnung im Bereich von ungefähr 100% bis ungefähr 600% oder ungefähr 150% bis ungefähr 500% oder ungefähr 200% bis ungefähr 350% aufweisen, wobei die prozentuale Dehnung unter Verwendung einer INSTRON-Testmaschine (INSTRON, Norwood, Mass.) bestimmt wird. Die Zähigkeit wird durch eine integrale Durchschnittsspannung/-dehnung am Bruchpunkt bestimmt werden, d. h. die Fläche unter der Spannungs-Dehnungs-Kurve als Messwert für die Zähigkeit angesehen, wie dem Fachmann mit durchschnittlichem Wissen auf dem Gebiet bekannt. Die Steigerung der Zähigkeit und Dehnbeanspruchung und Zugbelastung kann außerhalb dieser Bereich variieren, z. B. je nach in der Beschichtung verwendetem Fluorelastomermaterial.

**[0038]** Obwohl Halloysit, bei dem es sich um einen hydrophilen Füllstoff handelt, integriert ist, hat die Fluorelastomer-Halloysitnanoröhrchen-Nanokomposit eine hydrophobe Fläche aufweisen, so dass die oberflächenfreie Energie des Komposits im Bereich von ungefähr 18 mN/m bis ungefähr 28 mN/m oder ungefähr 19 mN/m bis ungefähr 26 mN/m oder ungefähr 20 mN/m bis ungefähr 24 mN/m liegt, wobei die oberflächenfreie Energie unter Verwendung eines Lewis-Säure-Base-Verfahrens auf der Grundlage der Ergebnisse einer Kontaktwinkelmessung von Wasser, Diiodmethan und Dimethylformamid mithilfe des Instrument FIBRO DAT 1100 (Fibro Systems AB, Schweden) berechnet werden kann. Wie der Fachmann mit durchschnittlichem Wissen leicht verstehen wird, umfasst dieses Verfahren des Bestimmens der oberflächenfreien Energie das Messen von Kontaktwinkeln der drei Flüssigkeiten. Die Daten aus jeder Flüssigkeit werden in ein Modell (Säure-Base) eingegeben und verwendet, um die oberflächenfreie Energie zu berechnen.

#### BEISPIELE

**[0039]** Halloysit-Fluorelastomer-Nanokompositmaterialien wurden mit einer unterschiedlichen gewichtsprozentualen Halloysitbeladung hergestellt, indem Halloysit und Fluorelastomer (VITON GF) unter Verwendung eines Entspannungs-Extrusionsprozesses (Let-Down Extrusion Process) in ein Haake Rheomix zusammengesetzt wurden. 16 Gramm (g) Halloysitnanoröhrchen-Pulver wurde mit 64 g Viton GF (E. I. DuPont Inc.) unter Verwendung einer internen Compoundiermaschine, z. B. Haake Rheomix 600, bei einer Rotordrehzahl von ungefähr 20 Umdrehungen pro Minute (U/min) für ungefähr 60 min bei 150–170°C vermischt, um ungefähr 80 g Fluorelastomerkomposit zu bilden, das ungefähr 20 Gew.-% Halloysitnanoröhrchen enthielt. Das Mischen wurde mehrere Male wiederholt. Die 20 g Komposit wurden mithilfe eines Entspannungsprozesses mit 60 g Viton GF vermischt, um einen 5-Gew.-%igen Halloysit-/Viton-Komposit herzustellen; und 40 g des Komposits, der 20 Gew.-% Halloysitnanoröhrchen enthielt, wurden unter Verwendung eines Entspannungsprozesses mit 40 g Viton-GF vermischt, um einen 10-Gew.-%igen Halloysit-/Viton-Komposit herzustellen. Die Kompositmischungen wurden in einem Haake Rheomix auf 150°C erhitzt und bei 20 U/min für 60 min zusammengesetzt. Der Zusammensetzungsprozess wurde dreimal wiederholt.

**[0040]** Eine Halloysit-Viton-Beschichtungsdispersion wurde durch Vermischen des entspannten Halloysit-/Viton-Komposits mit den Beschichtungstensiden und einem Härtungsmittel (Curative Agent), N-(2-Aminoethyl)-3-Aminopropyltrimethoxysilan (AO700) in Methylisobutylketon (MIBK), durch Mahlen für 20 bis 22 h hergestellt.

**[0041]** Prototyp-Fixierwalzen mit Deckschichten, die Halloysitnanoröhrchen enthielten, wurden durch Fließbeschichten einer Dispersion von Viton-GF/Halloysit/Härtungsmittel auf ein Silikonsubstrat hergestellt. Eine iGen-Silikonwalze wurde auf einem motorbetriebenen Drehtisch befestigt und mit IPA gereinigt. Die Drehzahl betrug 75 U/min und die Beschichtungsgeschwindigkeit belief sich auf 1 mm/s. Die Durchflussrate wurde mit-

hilfe einer Spritzenpumpe auf 8 bis 12 ml/min kontrolliert, um die Fixiereinheiten-Deckschicht mit einer Dicke von 20 bis 30  $\mu\text{m}$  zu erhalten. Die Beschichtung wurde luftgetrocknet und danach durch Härten bei steigenden Temperaturen wärmebehandelt, z. B. bei ungefähr 149°C für ungefähr 2 Stunden und bei ungefähr 177°C für ungefähr 2 Stunden, danach bei ungefähr 204°C für ungefähr 2 Stunden und danach bei ungefähr 232°C für ungefähr 6 Stunden für eine Temperung.

**[0042]** Die nasse Schicht wurde luftgetrocknet und bei einer erhöhten Temperatur gehärtet. Eine Kontrollschicht wurde durch Auftragen eines ähnlichen Viton-GF-Härtungsmittels, der Halloysitfüllstoff ausgenommen, unter Verwendung des gleichen Auftragungs- und Härtingsprozesses auf ein Silikonsubstrat hergestellt.

**[0043]** Die Zähigkeit wurde durch eine integrale Durchschnittsspannung/-dehnung am Bruchpunkt bestimmt werden, d. h. die Fläche unter der Spannungs-Dehnungs-Kurve als Messwert für die Zähigkeit angesehen, wie dem Fachmann mit durchschnittlichem Wissen auf dem Gebiet bekannt. Wie in der nachstehenden Tabelle 1 gezeigt, wiesen die Halloysit-/Viton-GF-Nanokomposite eine signifikant verbesserte mechanische Festigkeit und Zähigkeit in Bezug auf die Viton-GF-Kontrollschicht auf. Darüber hinaus zeigen die Daten für diese bestimmten Beispiele eine stärkere Steigerung von sowohl Dehnbeanspruchung als auch Zähigkeit bei 5-Gew.-%igem Halloysit als bei 10 Gew.-%igem Halloysit. Auch wenn die Daten nicht schlüssig sind, ist es möglich, dass bei relativ niedrigen Halloysitkonzentrationen stärkere Verbesserungen der Dehnbeanspruchung und der Zähigkeit als bei höheren Konzentrationen erreicht werden können.

Tabelle 1. Mechanische Eigenschaften von Halloysit-/Viton-Kompositen

Material	Füllstoffhöhe (Gew.-%)	Dehnbeanspruchung bei max. Beladung (psi)	Zugbelastung bei max. Beladung (%)	Zähigkeit (in·lbf/in <sup>3</sup> )
Viton-Kontrolle	0	1640	176	1110
Viton	+5	2040	252	2670
Halloysit				
Viton	+10	1970	203	2324
Halloysit				

**[0044]** Die verbesserten mechanischen Eigenschaften werden der inhärenten mechanischen Festigkeit und dem hohen Aspektverhältnis der Halloysitnanoröhrchen zugeschrieben. Die Zusammensetzung behält die chemische Stabilität, die Wärmestabilität und den niedrigen Reibungskoeffizienten, die durch das Fluorelastomer verliehen werden.

**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 5166031 [0015]
- US 5281506 [0015]
- US 5366772 [0015]
- US 5370931 [0015]
- US 4257699 [0015]
- US 5017432 [0015]
- US 5061965 [0015]
- US 4373239 [0036]
- US 5501881 [0036]
- US 5512409 [0036]
- US 5729813 [0036]



## Patentansprüche

1. Polymerkomposit, das umfasst:  
ein Fluorelastomerbindemittel; und  
eine Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen, die im Fluorelastomerbindemittel dispergiert sind.
2. Polymerkomposit nach Anspruch 1, wobei die Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen ein durchschnittliches Aspektverhältnis von zumindest 5 aufweist.
3. Polymerkomposit nach Anspruch 1, wobei die Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen in einer Menge von weniger als 20 Gew.-% auf der Grundlage des Gesamtgewichts getrockneter Feststoffe des Polymerkomposits vorhanden ist.
4. Polymerkomposit nach Anspruch 1, wobei das Nanokompositmaterial zumindest eine Eigenschaft aufweist, die aus a) einer Zugfestigkeit im Bereich von ungefähr 600 psi bis ungefähr 5000 psi; b) eine Zähigkeit im Bereich von ungefähr 1000 in·lbf/in<sup>3</sup> bis ungefähr 5000 in·lbf/in<sup>3</sup>; oder c) einer prozentualen Dehnung im Bereich von ungefähr 100% bis ungefähr 600% aufweist, wobei die prozentuale Dehnung mithilfe einer INSTRON-Universaltestmaschine bestimmt wird.
5. Polymerkomposit nach Anspruch 1, wobei das Fluorelastomerbindemittel ein vernetztes Polymer ist, das durch Kombinieren eines Cure-Site-Monomers und einer monomeren Wiederholungseinheit gebildet ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vinylidenfluorid, einem Hexafluorpropylen, einem Tetrafluorethylen, einem Perfluor(methylvinylether), einem Perfluor(propylvinylether), einem Perfluor(ethylvinylether) und Kombinationen davon.
6. Polymerkomposit nach Anspruch 1, wobei das Fluorelastomer durch Vernetzen eines Vinylidenfluorids unter Verwendung zumindest eines Härtungsmittels gebildet ist, ausgewählt aus einer Gruppe, bestehend aus einer Bisphenolverbindung, einer Diaminoverbindung, einer Aminophenolverbindung, einer Aminosiloxanverbindung, einer Aminosilanverbindung und einer Phenolsilanverbindung.
7. Xerographische Druckeinheitenkomponente, die umfasst:  
ein Substrat; und  
eine auf dem Substrat gebildete Nanokompositschicht, wobei die Nanokompositschicht ein Fluorelastomerbindemittel und eine Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen umfasst, die im Fluorelastomerbindemittel dispergiert sind.
8. Xerographische Druckeinheitenkomponente nach Anspruch 7, wobei die Komponente aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus einer Schmelzfixiereinheit, einer Fixiereinheit, einer Anpresswalze und eines Trennmittel-Spenderelements.
9. Xerographische Druckeinheitenkomponente nach Anspruch 7, wobei die Mehrzahl von Halloysitnanoröhrchen ein durchschnittliches Aspektverhältnis von zumindest 5 aufweist.
10. Xerographische Druckeinheitenkomponente nach Anspruch 7, wobei die Nanokompositschicht darüber hinaus einen leitfähigen Füllstoff umfasst.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

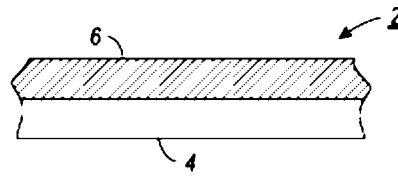


FIG. 1

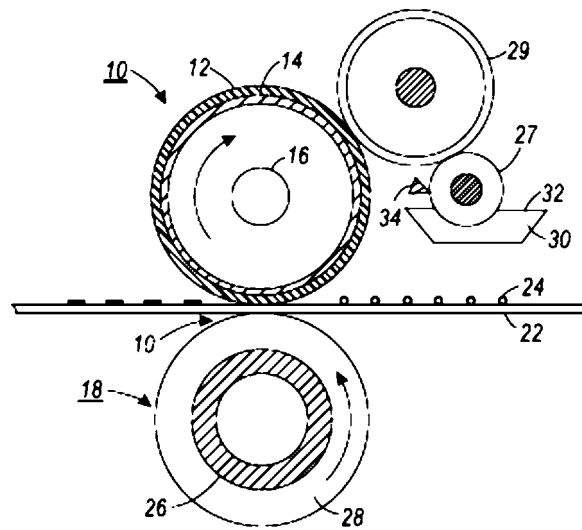


FIG. 2