
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8100163

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 Herhaaldelijk bruikbaar electrofotografisch element en werkwijze voor de vervaardiging van dat element.
- ⑤1 Int.Cl³: G03G 5/087.
- ⑦1 Aanvrager: Océ-Nederland B.V., Postbus 101 te 5900 MA Venlo.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.L.M. Bleukx c.s.
St. Urbanusweg 102
5914 CC Venlo.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8100163.
- ②2 Ingediend 15 januari 1981.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 2 augustus 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Herhaaldelijk bruikbaar electrofotografisch element en werkwijze voor de vervaardiging van dat element.

De uitvinding heeft betrekking op een herhaaldelijk bruikbaar electrofotografisch element omvattende een voor electrofotografische toepassing geschikte drager en een fotogeleidende laag die gesensibiliseerde zinkoxide deeltjes en een eerste en een tweede, niet met het eerste verenigbaar, bindmiddel bevat waarvan het eerste bindmiddel een grotere affiniteit voor zinkoxide heeft dan het tweede en grotendeels op het zinkoxide is afgezet. De uitvinding heeft bovendien betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van een dergelijk electrofotografisch element.

Herhaaldelijk bruikbare electrofotografische elementen worden vooral toegepast in indirecte electrofotografische kopieerapparaten waarin kopieën worden vervaardigd door het electrofotografische element achtereenvolgens op te laden, beeldmatig te belichten en te ontwikkelen met een ontwikkelpoeder en het verkregen poederbeeld te transfereren op een ontvangstmateriaal en daarop te fixeren. Na het transfereren van het poederbeeld wordt het electrofotografisch element gereinigd en kan opnieuw worden gebruikt voor het vervaardigen van een kopie. Herhaaldelijk bruikbare electrofotografische elementen worden ook toegepast in kopieerapparaten waarin het door opladen en belichten verkregen ladingsbeeld wordt overgedragen op een ontvangstmateriaal en daarop wordt ontwikkeld.

Voor toepassing in indirecte electrofotografische kopieerapparaten bestaat een continu streven naar het vergroten van het aantal malen dat het electrofotografische element kan worden gebruikt. Dit is vooral voor kopieerapparaten met een groot kopieervolume van belang omdat men, bij toepassing van een element met een korte gebruiksduur, dit element te vaak moet wisselen. De korte gebruiksduur is vooral een bezwaar van electrofotografische elementen met een fotogeleidende laag op basis van zinkoxide dat is gedispergeerd in een bindmiddel. Men heeft het aantal malen dat een dergelijk electrofotografisch element verwisseld moet worden reeds verminderd door het element in de vorm van een lange eindloze band toe te passen waardoor steeds een ander gedeelte van de band voor de beeldvorming wordt gebruikt. Dit heeft echter tot gevolg dat een groot deel van de ruimte in het kopieerapparaat in beslag wordt genomen door de band en dat het verwisselen nogal omslachtig is en met

de nodige voorzorgen moet gebeuren omdat een lange band niet gemakkelijk hanteerbaar is.

De gebruiksduur van een electrofotografisch element op basis van een zinkoxide dispersie in een bindmiddel wordt beperkt door diverse elektrische en mechanische invloeden waaronder de volgende.

Onder invloed van het opladen van de fotogeleidende laag ontleden de kleurstoffen waarmee het zinkoxide gesensibiliseerd is. Deze ontleding wordt hoogstwaarschijnlijk veroorzaakt door oxiderende stoffen, zoals ozon, stikstofoxides en ionen, die tengevolge van het opladen worden gevormd. Door het opladen ontstaan ook hygroscopische stoffen op het oppervlak van de zinkoxide-bindmiddellaag. Deze stoffen, die vermoedelijk uit geoxydeerd bindmiddel bestaan, storen de beeldvorming vooral bij hoge relatieve vochtigheden omdat ze in dat geval het oppervlak van de fotogeleidende laag electrisch geleidend maken. Verder ontstaan op de fotogeleidende laag plaatselijk geleidende plekjes tengevolge van doorslag. Mechanische invloeden die de gebruiksduur van de fotogeleidende laag van het electrofotografische element beperken zijn o.a. slijtage door contact met andere materialen in de ontwikkel-, transfer- en reinigingsinrichting en trek- en druk belastingen tengevolge van het aandrijven, buigen en terugbuigen van het electrofotografische element als dit in de vorm van een eindloze band over diverse rollen wordt geleid. Een bijzondere vorm van mechanische belasting treedt op bij toepassing van een transfersysteem waarbij het ontwikkelde beeld wordt overgedragen op een tussenmedium met een siliconenrubber oppervlak en van dat tussenmedium naar het ontvangstmateriaal. Dit transfersysteem, dat vaak wordt toegepast als ontwikkeld wordt met één-component ontwikkelaar, heeft een bijzondere invloed op fotogeleidende lagen. Zowel door het ontwikkelen met één-component ontwikkelaar als door de toepassing van een tussenmedium voor het transfereren wordt het afslijten van de fotogeleidende laag verminderd ten opzichte van andere ontwikkel- en transfer systemen, maar tengevolge van de toepassing van verhoogde temperatuur en druk bij het transfereren op een tussenmedium treedt een zekere mate van plastische vervorming van het oppervlak van de fotogeleidende laag op. Alle genoemde mechanische belastingen hebben tot gevolg dat de structuur van de laag verandert en dat de hechting van de zinkoxide deeltjes aan het bindmiddel vermindert, waardoor de electrofotografische eigenschappen, meestal in ongunstige zin, veranderen.

Er zijn reeds diverse voorstellen gedaan voor het verlengen van de gebruiksduur van electrofotografische elementen met een fotogeleidende

laag op basis van een dispersie van zinkoxide in een bindmiddel. Zo is reeds voorgesteld het electrofotografische element periodiek af te wassen. Op zich zelf lijkt dit een eenvoudige handeling maar ze is in de praktijk niet uitvoerbaar in een kopieerapparaat voor hoge kopieervolumes omdat men dan 1 à 2 keer per dag het electrofotografische element uit het kopieerapparaat moet verwijderen om het af te wassen met een passende vloeistof en weer zorgvuldig te drogen.

Ook is vele malen voorgesteld de zinkoxide-bindmiddellaag te voorzien van een toplaag van een polymeer, maar in de praktijk werkt dat ook niet bevredigend. Als de toplaag zeer dun is heeft ze weinig effect en als de toplaag dik genoeg is om een effect van betekenis te veroorzaken dan blijft na opladen en beeldmatige belichting op de ondergrond een te hoge restspanning achter die zich niet door langer belichten laat verwijderen. Omdat het oppervlak van een zinkoxide-bindmiddellaag in het algemeen niet glad is, heeft een daarop aangebrachte toplaag een variërende dikte met als gevolg een ongelijkmatige ladingsverdeling die vooral in de ondergrond en lichtgrijze tinten stoort.

Een derde voorstel voor het verlengen van de gebruiksduur van electrofotografische elementen met een fotogeleidende laag op basis van zinkoxide wordt beschreven in Britse octrooiaanvraag 2 015 764 en betreft de voorbehandeling van zinkoxide met een oplossing van een sensibilisator kleurstof en een eerste bindmiddel in de vorm van een hydrofiele hars, zoals polyvinylalcohol, polyvinylpyrrolidon en polyvinylbutyral, in een oplosmiddel. Na het drogen is het zinkoxide bedekt met de kleurstof en een hoeveelheid hars die berekend op het zinkoxide kleiner is dan 1 gewichts%. Het verkregen produkt wordt op zijn beurt gedispergeerd in een tweede bindmiddel, met een zuurgetal van ongeveer 10 tot 15, dat is opgelost in een oplosmiddel waarin de hydrofiele hars niet oplost. Met de dispersie wordt een laag, waarvan de dikte in droge toestand 15 tot 20 µm bedraagt, op een metaalplaat zoals aluminium gevormd. Volgens de voorbeelden 1 en 2 van de Britse octrooiaanvraag kan het verkregen produkt 7000 tot 10.000 keer opgeladen en ontladen worden zonder dat de lichtgevoeligheid in te ernstige mate achteruit gaat. Het herhaald opladen en ontladen geeft echter alleen een indruk van de weerstand tegen electrische belasting. Bij het maken van kopieën in een kopieerapparaat, waar ook de mechanische belasting een rol speelt, is de gebruiksduur gering zoals uit voorbeeld 8 van de Britse octrooiaanvraag blijkt. Er wordt in dat voorbeeld melding gemaakt van de vervaardiging van 500

kopieën onder vochtige condities. De gebruiksduur in een kopieerapparaat kan volgens de Britse aanvraag verlengd worden door maatregelen zoals regelmatig afwassen en/of het aanbrengen van een siliconenhars toplaag. Ook kan volgens de Britse octrooiaanvraag de gebruiksduur worden ver-
5 lengd door het electrofotografische element onder droge condities te hanteren. Dergelijke condities zijn in een vochtige omgeving weliswaar bereikbaar met behulp van verwarmingselementen maar deze zijn niet alleen energie consumerend maar bovendien ongewenst in het jaargetijde waarin in kopieerlokalen een hoge relatieve vochtigheid voorkomt.

10 Een andere werkwijze voor het voorbehandelen van zinkoxide wordt beschreven in Duitse octrooiaanvraag 29 52 664 die betrekking heeft op het neerslaan van een bindmiddel op zinkoxide door het zinkoxide te dispergeren in een oplossing van het bindmiddel en dit bindmiddel neer te slaan met behulp van een vloeistof waarin het bindmiddel niet oplost, of
15 door het zinkoxide te dispergeren in een oplossing van het bindmiddel in een oplosmiddel en een niet-oplosmiddel en vervolgens het oplosmiddel te verdampen. Het aldus verkregen zinkoxide wordt afgefiltreerd, gedroogd en op zijn beurt met een tweede bindmiddel tot een fotogeleidende laag verwerkt. Volgens de Duitse octrooiaanvraag kan het verkregen produkt in een met
20 naam aangeduid kopieerapparaat 10.000 keer worden gebruikt. De gebruiksduur is echter aanzienlijk lager als een fotogeleidend element met een dergelijke fotogeleidende laag wordt toegepast in een kopieerapparaat, dat is voorzien van een magneetborstel ontwikkelinrichting met één-component ontwikkelpoeder en een transferinrichting met een verwarmd
25 tussenmedium. De werkwijze heeft bovendien het bezwaar dat ze tijdrovend is omdat daarbij enkele uren wordt gedispergeerd in de diverse processtappen en bovendien nog langer wordt verhit na het neerslaan van het bindmiddel op het zinkoxide.

De uitvinding beoogt een electrofotografisch element te ver-
30 schaffen dat op eenvoudige wijze kan worden vervaardigd, dat veelvuldig bruikbaar is in een kopieerapparaat zonder de toepassing van additionele middelen zoals periodiek afwassen, drooghouden en toplagen met de daaraan verbonden nadelen en dat bovendien veel langer dan de bekende fotogeleidende elementen bruikbaar is in een kopieerapparaat dat is voor-
35 zien van een verwarmd tussenmedium.

De uitvinding heeft betrekking op een herhaaldelijk bruikbaar electrofotografisch element zoals in de aanhef wordt bedoeld met het kenmerk dat het eerste bindmiddel een macromoleculaire verbinding met een moleculair gewicht van tenminste 15.000 is en berekend op

het zinkoxide in een hoeveelheid van 1,5 tot 9 gewichts% in de fotogeleidende laag aanwezig is en het tweede bindmiddel in een grotere hoeveelheid dan het eerste bindmiddel in de fotogeleidende laag aanwezig is, waarbij deze laag is opgebouwd uit agglomeraten van geheel met het eerste bindmiddel omhulde zinkoxide deeltjes, welke agglomeraten een diameter 5 tussen 2,5 en 6 μm hebben en met behulp van het tweede bindmiddel tot een poreuze laag, die een negatieve ladingsdichtheid van ten hoogste 1 m Coulomb per m^2 heeft, aan elkaar gehecht zijn.

Het is gebleken dat de fotogeleidende laag van een electrofotogra-
10 fisch element volgens de uitvinding een zeer goede weerstand heeft tegen zowel elektrische invloeden als mechanische invloeden van druk en verhoogde temperatuur in een transfersysteem met een tussenmedium. Hierdoor laat het electrofotografisch element volgens de uitvinding een zeer groot aantal kopieën toe op het zelfde gedeelte van de laag zonder ernstige
15 achteruitgang van de electrofotografische eigenschappen. Vermoedelijk moeten deze eigenschappen enerzijds worden toegeschreven aan de volledige bedekking van de zinkoxide deeltjes met het eerste bindmiddel waardoor de sensibilisatorkleurstoffen effectief beschermd worden en anderzijds worden toegeschreven aan een groot poriënvolume waardoor de laag een
20 opvallend lage negatieve ladingsdichtheid heeft die per m^2 niet groter is dan 1 m Coulomb en bij de meest geschikte fotogeleidende lagen tussen 0,4 en 0,7 m Coulomb ligt. In tegenstelling hiermede wordt een ladingsdichtheid van 1,5 of meer gemeten bij fotogeleidende lagen verkregen volgens de bovengenoemde Britse en Duitse aanvraag en bij andere voor indirecte
25 electrofotografische toepassing bekende zinkoxide-bindmiddel lagen die slechts één bindmiddel of mengsels van verenigbare bindmiddelen bevatten. De lage ladingsdichtheid heeft tot gevolg dat bij een bepaalde potentiaal minder lading wordt aangebracht op de fotogeleidende laag waardoor minder oxidatieprodukten op het oppervlak ontstaan. Het grote volume
30 aan open poriën is vermoedelijk ook voor een deel de oorzaak van de aanzienlijk verbeterde mechanische eigenschappen. Het buigen van de fotogeleidende laag zou bijvoorbeeld wel de vorming van scheurtjes tot gevolg kunnen hebben, maar door de grote open poriën minder snel tot gevolg hebben dat zinkoxide deeltjes losgescheurd worden van het bindmid-
35 del. Het plettende effect van een verwarmd transfermedium zou om de zelfde reden veel minder gauw tot gevolg kunnen hebben dat zinkoxide deeltjes worden losgescheurd van het bindmiddel. Bovendien zal het veel langer duren voordat het volume aan poriën zo ver opgevuld is met afslijtend materiaal en de eigenschappen van de laag wezenlijk veranderd

zijn.

Een fotogeleidende laag met twee onverenigbare bindmiddelen en open porieën wordt reeds beschreven in Amerikaans octrooischrift 3857 708 dat overigens geen betrekking heeft op electrofotografische elementen die geschikt zijn voor herhaald gebruik. In de lagen volgens het Amerikaans octrooischrift zijn de zinkoxide deeltjes niet omhuld met het eerste bindmiddel waardoor vrij contact met de omgevende lucht mogelijk is. Ook de typische structuur van min of meer bolvormige agglomeraten ontbreekt. De zinkoxide deeltjes zijn willekeurig verspreid en bevinden zich aan de wanden van de porieën zoals in figuur 5 van het genoemde octrooischrift is aangegeven.

Door deze opbouw van de laag, bleken bij herhaald gebruik de sensibilisator-kleurstoffen snel uit en wordt het electrofotografisch element snel onbruikbaar als men het meerdere malen gebruikt. Dit is vermoedelijk te wijten aan de bereidingswijze. De fotogeleidende lagen volgens het Amerikaanse octrooischrift worden verkregen door het zinkoxide te dispergeren in een mengsel van vloeistoffen waarin beide bindmiddelen opgelost blijven. Door langzaam drogen bij relatief lage temperatuur verdampt een van de oplosmiddelen en wordt een van de bindmiddelen geleidelijk neergeslagen. Het tweede bindmiddel wordt neergeslagen in een daarop volgende droogstap die bij hogere temperatuur plaatsvindt.

Het fotogeleidend element volgens de uitvinding kan worden bereid door het mengen van zinkoxide, het eerste en het tweede bindmiddel, een of meer oplosmiddelen daarvoor, en eventueel een of meer sensibilisator-kleurstoffen, het aanbrengen van een laag van het verkregen mengsel op de voor electrofotografische doeleinden geschikte drager en het drogen van de aangebrachte laag, waarbij vooraf een combinatie van de bindmiddelen en een of meer oplosmiddelen wordt geselecteerd, die bij het mengen twee niet mengbare vloeibare fasen oplevert. Het zinkoxide kan vooraf gesensibiliseerd worden door behandeling met een kleurstofoplossing, maar men kan de kleurstof of kleurstoffen ook in de vorm van bijvoorbeeld 0,5 tot 1 gewichts% oplossing in methanol aan de dispersie toevoegen omdat het zinkoxide zo'n sterke affiniteit voor sensibilisator-kleurstoffen heeft dan deze quantitatief aan het zinkoxide geadsorbeerd worden. Ook het zogenaamde "pink" zinkoxide dat is verkregen door behandeling van zinkoxide met ammoniak en kooldioxide, gevolgd door verhitting, zoals beschreven in Brits octrooischrift 1'489 793 kan worden toegepast. Hoewel het sensibiliseren van pink-zinkoxide met kleurstof-sensibilisator de voorkeur verdient kan dit produkt ook zonder dergelijke

sensibilisatoren worden toegepast omdat het op zich zelf reeds een redelijke gevoeligheid voor zichtbaar licht heeft. Als sensibilisator-kleurstof voor de fotogeleidende lagen volgens de uitvinding kan elke voor het sensibiliseren van bekende zinkoxide-bindmiddellagen gebruikelijke kleurstof worden toegepast, zoals bijvoorbeeld trifenylmethaan-
5 kleurstoffen, broomfenolblauw, chloorbroomfenolblauw, bengaalrose, erythrosine, eosine of fluoresceïne of mengsels van dergelijke kleurstoffen. De hoeveelheid kleurstof is eveneens gebruikelijk. Zeer geschikt zijn de hoeveelheden tussen 0,1 en 1 gewichts% berekend
10 op het zinkoxide.

De volgorde van het toevoegen van de diverse bestanddelen kan willekeurig gekozen worden omdat de sensibilisator-kleurstoffen en het eerste bindmiddel op het oppervlak van de zinkoxidedeeltjes terecht komen door hun grote affiniteit voor zinkoxide. De dispergeertijd dient
15 echter voldoende lang gekozen te worden om de hechting van deze bestanddelen aan het zinkoxide oppervlak tot stand te laten komen. Een korte dispergeertijd van omstreeks 10 á 15 minuten is voldoende als aan de dispersie van gesensibiliseerd zinkoxide in een oplossing van het eerste bindmiddel, een oplossing van het tweede bindmiddel wordt
20 toegevoegd. Vanwege deze korte dispergeertijd geniet deze uitvoeringsvorm, waarbij de oplossing van het tweede bindmiddel het laatst wordt toegevoegd, de voorkeur. Bovendien wordt bij toepassing van de voorkeurswerkwijze een fotogeleidende laag met opvallend nauwkeurig reproduceerbare eigenschappen verkregen.

Door het mengen van de oplossingen van het eerste en tweede bindmiddel treedt een scheiding in twee vloeibare fasen op. Als in het systeem zinkoxide aanwezig is of wordt toegevoegd vormt zich een heterogene fase bestaande uit bolletjes die een geconcentreerde oplossing van het eerste bindmiddel en de zinkoxide deeltjes bevatten waarbij de eventueel toegevoegde sensibilisator-kleurstoffen volledig op het oppervlak van de zinkoxide deeltjes geadsorbeerd zijn.

De homogene fase van het systeem bevat vrijwel het gehele tweede bindmiddel en de rest van het oplosmiddel of de oplosmiddelen.

10 Kleine hoeveelheden van het tweede bindmiddel kunnen ingesloten zijn in de heterogene fase, terwijl eveneens een klein percentage van het eerste bindmiddel in de homogene fase kan achterblijven. Het is opvallend dat de bolletjes, bij toepassing van diverse bindmiddelen, steeds de zelfde diameter van 8 μm hebben als ongeveer 1,5 tot 6

15 gewichts% van het eerste bindmiddel berekend op het zinkoxide wordt toegepast. Bij daling van de hoeveelheid eerste bindmiddel beneden 1,5 gewichts% nemen de afmetingen van de bolletjes snel af en daalt ook de gebruiksduur van het onder die condities vervaardigde eind-

20 effectief omhuld zijn met het eerste bindmiddel. Bij toename van de hoeveelheid eerste binder van ongeveer 6 tot 8 gewichts% nemen de afmetingen van de bolletjes en daarmee ook de gunstige eigenschappen van de gevormde fotogeleidende

1,

van lagen verkregen uit een dispersie van zinkoxide of vooraf met hars omhuld zinkoxide in een enkel bindmiddel.

De bindmiddelen voor het electrofotografische element volgens de uitvinding kunnen gekozen worden uit een grote groep polymeren zolang er maar een passend oplosmiddel of oplosmiddelmengsel bij gekozen kan worden waarin de polymeren zich scheiden in vloeibare fasen. Er is niet van te voren voorspelbaar welk systeem van onverenigbare bindmiddelen een vloeibare fase scheiding en welk een afscheiding van een vaste fase tot gevolg heeft. De geschikte combinaties kunnen alleen proefondervindelijk worden vastgesteld, door menging van de bindmiddelen met oplosmiddelen en visuele waarneming van het mengsel. Het eerste bindmiddel moet bovendien in tegenwoordigheid van zinkoxide en de tweede bindmiddel-oplossing de reeds eerder genoemde bolletjes vormen. Aan deze voorwaarden kan worden voldaan als het eerste bindmiddel een gemiddeld molgewicht van tenminste 15000 heeft en polaire groepen bevat die niet zwakker zijn dan die van het tweede bindmiddel. Het eerste bindmiddel scheidt zich in deze gevallen uit het mengsel af in de vorm van een geconcentreerde oplossing die een grotere affiniteit voor zinkoxide heeft dan de verdunde oplossing van het tweede bindmiddel. Als het moleculair gewicht van het eerste bindmiddel 12.000 of lager is, vormen zich in de dispersie geen bolletjes en heeft de er uit gevormde fotogeleidende laag een veel lagere gebruiksduur. De oorzaak hiervan is niet bekend.

Fotogeleidende elementen met optimale eigenschappen worden verkregen als de tweede binder een binder is die ook bij bekende fotogeleidende elementen, met zinkoxide en één bindmiddel in de fotogeleidende laag, optimale eigenschappen oplevert. Deze bindmiddelen die tot nu toe het meest gebruikt worden in de praktijk hebben alle een relatief zwak polair karakter en behoren meestal tot de polyvinylesters, zoals polyvinylacetaat, acrylaat harsen, zoals copolymeren van ethylacrylaat en styreen, alkydharsen of mengsels van dergelijke polymeren. Deze polymeren lossen op in oplosmiddelen die geen of nauwelijks waterstofbruggen vormen zoals aromatische koolwaterstoffen met een kookpunt tussen 110 en 150°C, waaronder toluen, de xylenen en ethylbenzeen. Bij keuze van dit type polymeren als tweede binder en de niet of nauwelijks waterstofbruggen vormende oplosmiddelen zijn als eerste bindmiddel onder andere fenoxyharsen, lineaire verzadigde polyesters, polyvinylacetalen, zoals polyvinylformal of polyvinylbutyral en cellulose-derivaten waaronder ethylcellulose en cellulose esters zoals celluloseacetaat-

butyraat zeer geschikt. Van deze bindmiddelen wordt bij voorkeur een fenoxyhars toegepast in combinatie met een styreen-acrylaat copolymeer als tweede bindmiddel. De als eerste bindmiddel genoemde polymeren zijn moeilijker oplosbaar in niet of nauwelijks waterstofbruggen vorm-
5 ende oplosmiddelen zoals toluen. In sommige gevallen is dan een waterstofbruggen vormend oplosmiddel nodig om het eerste bindmiddel op te lossen. Bij voorkeur wordt in deze gevallen een oplosmiddel gekozen dat op zich zelf mengbaar is met, en een lager kookpunt heeft dan, het niet waterstofbruggen vormend oplosmiddel, bijvoorbeeld ketonen,
10 esters, alcoholen of cyclische ethers zoals tetrahydrofuran. Het lagere kookpunt is gewenst omdat de structuur van de gevormde laag verstoord kan worden als het oplosmiddel voor het eerste bindmiddel het laatst verdampt bij het drogen.

Het is ook mogelijk de zwak polaire polyvinylesters of acrylaat-
15 harsen als eerste binder toe te passen. In dat geval moet de tweede binder gekozen worden uit de polymeren met geen of nagenoeg geen polair karakter zoals polystyreen of polyvinylcarbazon. Dergelijke combinaties^o leveren een produkt met redelijke maar niet optimale eigenschappen op ondanks het feit dat polystyreen en polyvinylcarbazon een geheel
20 onbruikbaar produkt opleveren als ze als enige bindmiddel in zinkoxide-bindmiddellagen worden toegepast. Een soortgelijke situatie treedt op als een fenoxyhars, polyester, polyvinylacetaal of cellulose ester als tweede binder wordt toegepast, waarbij als eerste bindmiddel een polymeer met een sterker polair karakter, zoals gedeeltelijk of
25 vrijwel geheel verzeept polyvinylacetaat in een sterk polair oplosmiddel zoals water, gekozen wordt. Dat in dit geval ook niet meer bereikt wordt dan een redelijk resultaat, is mogelijk te wijten aan het achterblijven van kleine hoeveelheden sterk polair oplosmiddel in de gevormde laag, ondanks intensieve droging en mogelijk ook aan een minder goede
30 hechting van sensibilisatorkleurstoffen aan de zinkoxide deeltjes tengevolge van verdringing door het sterk polaire oplosmiddel.

De drager kan bestaan uit elke voor electrofotografische doeleinden geschikte drager zoals metaal, of een electrisch isolerend materiaal dat is bekleed met een geleidende laag uit metaal of een geleidende
35 kunststoflaag zoals bijvoorbeeld een dispersie van koolstof in cellulose-acetaat-butyraat. Eventueel kan nog een tussenlaag tussen de drager en de fotogeleidende laag worden aangebracht zoals bijvoorbeeld een dunne hechtlaag of sperlaag. Papier is in principe ook bruikbaar maar wordt bij voorkeur niet toegepast omdat gewone papierendragers

versleten zijn voordat de fotogeleidende laag tekenen van slijtage gaat vertonen. Papier dat op een of andere wijze is versterkt, bijvoorbeeld door het aanbrengen van kunststoflaagjes aan beide zijden kan uiteraard zonder bezwaren worden toegepast.

5 Voorbeeld 1

Er werd een oplossing vervaardigd van

6,6 g fenoxyhars (Rütapox 0717 van Bakelite GmbH Duitsland) met een gemiddeld moleculair gewicht tussen 25000 en 30000 in

46,2 g tetrahydrofuran en

10 85,8 g tolueen

Aan de oplossing werd toegevoegd

100 g pinkzinkoxide verkregen door behandeling van een electrofotografisch zinkoxide met ammoniak en kooldioxide gas, gevolgd door verhitting op een temperatuur van 175°C tot constant gewicht

15 volgens Brits octrooischrift 14 89 793

0,40 g broomchloorfenolblauw

20 g tolueen.

De dispersie werd gedurende 15 minuten geschud in een houder met glasparels en vervolgens werd toegevoegd

20 53,2 g van een 50 gewichts% oplossing van een styreen-acryl copolymeer in tolueen (E 048 verkrijgbaar bij De Soto Inc. USA.)

De dispersie werd nog eens gedurende 15 minuten geschud in een houder met glasparels en vervolgens werd een laag met een drooggewicht van 20 g per m² aangebracht op een polyethyleentereftalaat film die aan

25 beide zijden was voorzien van een geleidende laag bestaande uit een dispersie van koolstof in celluloseacetaat-butyraat. De laag werd tot constant gewicht gedroogd met hete lucht.

Het fotogeleidend element was oplaadbaar tot 366 Volt en er was, bij belichting met een xenon flitslamp door een filter met een doorlaat
30 van 400 tot 750 nm, een lichtenergie van 14m Joules per m² nodig voor ontlading tot 8 Volt. De negatieve ladingsdichtheid bij maximale oplading was 0,55 m Coulomb per m². Deze werd gemeten door de laag eerst volledig negatief op te laden en vervolgens met een positieve lading te neutraliseren. De hoeveelheid toegevoerde positieve lading nodig
35 voor neutralisatie werd gemeten. Het fotogeleidend element werd in een kopieerapparaat gespannen waarin het herhaaldelijk aan de volgende processtappen werd onderworpen. Opladen tot 60% van de maximale potentiaal met behulp van een scorotron, beeldmatig belichten, ontwikkelen met geleidende één-component ontwikkelaar, transfereren via een tussen-

medium op basis van siliconenrubber op papier en reinigen met een magneetborstel. Na 40000 keer kopiëren konden met 40% meer licht nog steeds goed kopieën worden vervaardigd.

Met behulp van de zelfde werkwijze en samenstelling maar met weglating van het zinkoxide werd vastgesteld dat de bindmiddelen en oplosmiddelen tesamen een scheiding in twee vloeibare fasen opleveren. In tegenwoordigheid van zinkoxide werden in de dispersie bolletjes gemeten met een diameter van 10 μm die na droging van de gevormde laag zichtbaar waren als agglomeraten met een diameter van 4,5 μm .

10 Voorbeeld 2

Er werd een oplossing vervaardigd van

4 g lineaire verzadigde polyester met een gemiddeld moleculair gewicht tussen 20000 en 30000 (Vitel PE 222 van Company Francaise Goodyear) in

15 20 g tertrahydrofuran en
60 g toluen.

Aan de oplossing werd toegevoegd

100 g pink zinkoxide (bereid volgens Brits octrooischrift 14 89 793)
0,4 g broomchloorfenolblauw.

20 De dispersie werd gedurende 15 minuten geschud in een houder met glasparels en vervolgens werd toegevoegd

42 g van een 50 gewichts% oplossing van een styreen-ethylacrylaat copolymeer in toluen (E 048 verkrijgbaar bij De Soto Inc. USA)
80 g toluen.

25 De dispersie werd nog eens gedurende 15 minuten geschud in een houder met glasparels en vervolgens werd een laag met een drooggewicht van 20 g per m^2 aangebracht op een polyethyleentereftalaatfilm die aan beide zijden was voorzien van een geleidende laag bestaande uit een dispersie van koolstof in celluloseacetaat-butyraat. De laag werd tot

30 constant gewicht gedroogd met hete lucht.

Het fotogeleidend element was oplaadbaar tot 300 Volt en de negatieve ladingsdichtheid bij maximale oplading was 0,64 m Coulomb per m^2 . Voor ontleding tot een restspanning van 3 Volt was een lichtenergie van 13,5 m Joules per m^2 nodig (met de in voorbeeld 1 genoemde

35 lichtbron)

In het zelfde kopieerapparaat als werd gebruikt in voorbeeld 1 werd eveneens een zeer hoge gebruiksduur vastgesteld.

Ook in dit geval werd de scheiding in vloeibare fasen vastgesteld via het zelfde recept met weglating van het zinkoxide. In tegenwoordigheid

van zinkoxide werden in de dispersie bolletjes gemeten met een diameter van 8 μm die na droging van de gevormde laag zichtbaar waren als agglomeraten van ongeveer 3 μm .

Voorbeeld 3

- 5 Een oplossing werd vervaardigd van
4,5 g polyvinylformal (Formvar 770 van Shawinigan Ltd. England) in
28 g tetrahydrofuran.
Hieraan werd achtereenvolgens toegevoegd
100 g tetrahydrofuran
- 10 0,5 g γ -broomchloorfenolblauw
100 g zinkoxide (Electrox 2500 van Durham Chemicals Ltd. England)
Het mengsel werd 15 minuten met glaspapels in een houder geschud.
Vervolgens werd toegevoegd
50 g. van een 50 gewichts% oplossing van een styreen-ethylacrylaat copo-
15 lymeer in toluen (Synolac 620 S van Crayvalley Products, England)
75 g toluen.
De dispersie werd nog eens 15 minuten met glaspapels geschud en vervolgens
werd een laag van deze dispersie aangebracht op een polyethyleenterefta-
laat folie die aan beide zijden was bekleed met een laagje aluminium
- 20 De verkregen laag werd met hete lucht gedroogd en had een drooggewicht
van 21 g per m^2 .

- Het verkregen fotogeleidend element was oplaadbaar tot 357 Volt
en er was een lichtenergie van 25 m Joules per m^2 nodig voor ontlading
tot 10 Volt met de in voorbeeld 1 beschreven lichtbron. De negatieve
25 ladingsdichtheid bij maximale oplading was 0,40 m Coulomb per m^2 . In
het zelfde kopieerapparaat als werd gebruikt voor voorbeeld 1 werd
eveneens een zeer groot aantal goede kopieën vervaardigd. Het fotogelei-
dend element vertoonde toen alleen slijtage van de aluminium laag aan de
achterzijde. De fotogeleidende laag was nog in goed bruikbare toestand.
- 30 Met behulp van de zelfde werkwijze en samenstelling maar met weglating
van het zinkoxide werd vastgesteld dat de bindmiddelen en oplosmid-
delen tesamen een scheiding in twee vloeibare fasen opleveren. In tegen-
woordigheid van zinkoxide werden in de dispersie bolletjes gemeten met
een diameter van 8 μm die na droging van de gevormde laag zichtbaar waren
- 35 als agglomeraten met een diameter van 3 μm .

Voorbeeld 4

Er werd een oplossing bereid van
4 g polyvinylbutyral met een moleculair gew. van 30.000 (Pioloform

BL 18 van Wacker Chemie GmbH Duitsland)

104 g tolueen.

Hieraan werd toegevoegd

100 g Pink zinkoxide (bereid volgens Brits octrooischrift 1489 793) en

5 0,4 g broomchloorfenolblauw.

Het mengsel werd gedurende 12 minuten met glasparsels geschud en vervolgens werd toegevoegd een oplossing van

21 g vinylacetaat-vinyllauraat copolymeer (Vinnapast B100/VL20 van Wacker Chemie GmbH Duitsland) in

10 80 g tolueen.

De verkregen dispersie werd gedurende 15 minuten met glasparsels geschud aangebracht op een polyethyleentereftalaat folie die aan beide zijden was bekleed met een dispersie van koolstof in celluloseacetaat-butyraat en met hete lucht gedroogd. Het drooggewicht van de laag was

15 20 g per m².

Het fotogeleidend element was oplaadbaar tot 356 Volt en had een negatieve ladingsdichtheid van 0,77 m Coulomb per m². Voor lichtontlading tot een restspanning van 3 Volt waren 25 m Joule per m² nodig bij toepassing van de in voorbeeld 1 beschreven lichtbron. In het zelfde ko-

20 pieerapparaat als werd toegepast in voorbeeld 1 werd nagenoeg het zelfde resultaat bereikt als met een electrofotografisch element volgens voorbeeld 2.

Ook in dit geval werd de scheiding in vloeibare fasen vastgesteld via het zelfde recept met weglating van het zinkoxide. In tegenwoordig-
25 heid van zinkoxide werden in de dispersie bolletjes gemeten met een diameter van 8 µm die na droging van de gevormde laag zichtbaar waren als agglomeraten van ongeveer 3µm.

Voorbeeld 5

Er werd een oplossing bereid van

30 4 g ethylcellulose (type N 4 van Hercules Powder Co.) in
80 g tolueen.

Hieraan werd toegevoegd

100 g zinkoxide (Electrox 2500 van Durham Chemicals Ltd. England) en
0,4 g broomchloorfenolblauw.

35 Het mengsel werd 12 minuten gedispergeerd door schudden met glasparsels en vervolgens werd een oplossing toegevoegd van

26 g vinylacetaat-vinyllauraat copolymeer (Vinnapas B100 / VL20 van Wacker Chemie GmbH Duitsland) in

60 g tolueen.

De verkregen dispersie werd 15 minuten gedispergeerd met glaspapels en vervolgens aangebracht op een polyethyleentereftalaat folie die aan beide zijden was bekleed met een dispersie van koolstof in een celluloseacetaat-butyraat copolymeer. Na droging met hete lucht was het
5 gewicht van de laag 20 g per m².

Het fotogeleidend element was oplaadbaar tot 250 Volt en had een negatieve ladingsdichtheid van 0,46 m Coulomb per m². Voor lichtontlading tot een potentiaal van 14 Volt waren 30 m Joules per m² nodig met de zelfde lichtbron als beschreven in Voorbeeld 1.

- 10 In het zelfde kopieerapparaat als werd toegepast in voorbeeld 1 werd een zeer hoge gebruiksduur vastgesteld. De scheiding in vloeibare fasen werd vastgesteld via het zelfde recept met weglating van het zinkoxide. In tegenwoordigheid van zinkoxide werden in de dispersie bolletjes gemeten met een diameter van 9 µm die na droging van de ge-
15 vormde laag zichtbaar waren als agglomeraten met een diameter van 3,5 µm. De laag werd met een 1000-voudige vergrotingsmaatstaf gefotografeerd met een raster electronenmicroscop. Op de foto (figuur 1) zijn de min of meer bolvormige agglomeraten duidelijk te zien. Een ter vergelijking vervaardigde foto met de zelfde vergrotingsmaatstaf maar dan van een
20 fotogeleidende zinkoxide-bindmiddellaag die slechts één bindmiddel bevat vertoont een geheel andere structuur, zoals de tweede foto (figuur 2) laat zien.

Voorbeeld 6

Aan een mengsel van

- 25 8,75 g van een 50 gewichts% oplossing van een styreen-ethylacrylaat copolymeer in tolueen (E 048 van De Soto Inc. USA)
100 g tolueen en
100 g monochloorbenzeen
werd toegevoegd
30 100 g pinkzinkoxide (Bereid volgens Brits octrooischrift 1489793) en
0,8 g broomchloorfenolblauw.
De dispersie werd gedurende 15 minuten met glaspapels geschud en vervolgens werden toegevoegd
15 g polyvinylcarbazon (Luvican M170 van BASF) opgelost in
35 100 g monochloorbenzeen.
De dispersie werd gedurende 15 minuten met glaspapels geschud en vervolgens werd een laag met een drooggewicht van 20 g per m² aangebracht op een electrisch geleidende drager. De laag werd tot constant gewicht gedroogd met hete lucht.

Het fotogeleidend element was oplaadbaar tot 265 Volt en de negatieve ladingsdichtheid bij maximale oplading was 1 m Coulomb per m².

Voor ontlading tot een restspanning van 2 Volt was een lichtenergie van 15 m Joules per m² nodig met de in voorbeeld 1 genoemde lichtbron.

- 5 Het element werd 10.000 keer belast door oplading, beeldmatige belichting, ontwikkeling en transfer naar papier via een verwarmd tussenmedium.

De kopieën waren van redelijke kwaliteit maar het kopieerproces vereiste vrij kritische instellingen omdat de laag een vrij grote donkerontlading vertoonde. Een verlies van 30 Volt na een seconde werd

- 10 gemeten. In tegenstelling daarmee was een fotogeleidende laag, die uit zinkoxide en polyvinylcarbazool, zonder styreen-acrylaat hars, werd vervaardigd, geheel onbruikbaar omdat ze slechts tot 51 Volt oplaadbaar was en van deze potentiaal binnen 1 seconde tweederde kwijt raakte.

CONCLUSIES

1. Herhaaldelijk bruikbaar electrofotografisch element omvattende een voor electrofotografische toepassing geschikte drager en een fotogeleidende laag die gesensibiliseerde zinkoxide deeltjes en een eerste en een tweede, niet met het eerste verenigbaar, bindmiddel bevat, waarvan het eerste bindmiddel een grotere affiniteit voor zinkoxide heeft dan het tweede en grotendeels op het zinkoxide is afgezet, met het kenmerk dat, het eerste bindmiddel een macro-moleculaire verbinding met een moleculair gewicht van tenminste 15000 is en berekend op het zinkoxide in een hoeveelheid van 1,5 tot 9 gewichts% in de fotogeleidende laag aanwezig is en het tweede bindmiddel in een grotere hoeveelheid dan het eerste bindmiddel in de fotogeleidende laag aanwezig is, waarbij deze laag is opgebouwd uit agglomeraten van geheel met het eerste bindmiddel omhulde zinkoxide deeltjes, welke agglomeraten een diameter tussen 2,5 en 6 μm hebben en met behulp van het tweede bindmiddel tot een poreuse laag, die een negatieve ladingsdichtheid van ten hoogste 1 m Coulomb per m^2 heeft, aan elkaar gehecht zijn.

2. Electrofotografisch element volgens de conclusie 1 met het kenmerk dat, het eerste bindmiddel in een hoeveelheid van 4 tot 8 gewichts% berekend op het zinkoxide en het tweede bindmiddel in een hoeveelheid die 3 tot 5 keer zo groot is als die van het eerste bindmiddel in de fotogeleidende laag aanwezig is.

3. Electrofotografisch element volgens de conclusie 1 of 2 met het kenmerk dat, het eerste bindmiddel een fenoxihars, polyester, cellulose ester of polyvinylacetal en het tweede bindmiddel een acrylaat hars en/of een polyvinylester is.

4. Electrofotografisch element volgens de conclusie 3 met het kenmerk dat het eerste bindmiddel een fenoxihars en het tweede bindmiddel een styreen-acrylaat copolymeer is.

5. Werkwijze voor de bereiding van een electrofotografisch element volgens een of meer van de voorgaande conclusies met het kenmerk dat, zinkoxide, het eerste en tweede bindmiddel, een of meer oplosmiddelen daarvoor en eventueel een of meer sensibilisator-kleurstoffen met elkaar worden gemengd en een laag van het verkregen mengsel wordt aangebracht op de voor electrofotografische doeleinden geschikte drager en gedroogd waarbij vooraf een combinatie van de bindmiddelen en een of meer oplosmiddelen daarvoor wordt geselecteerd, die bij het mengen twee niet mengbare vloeibare fasen oplevert.

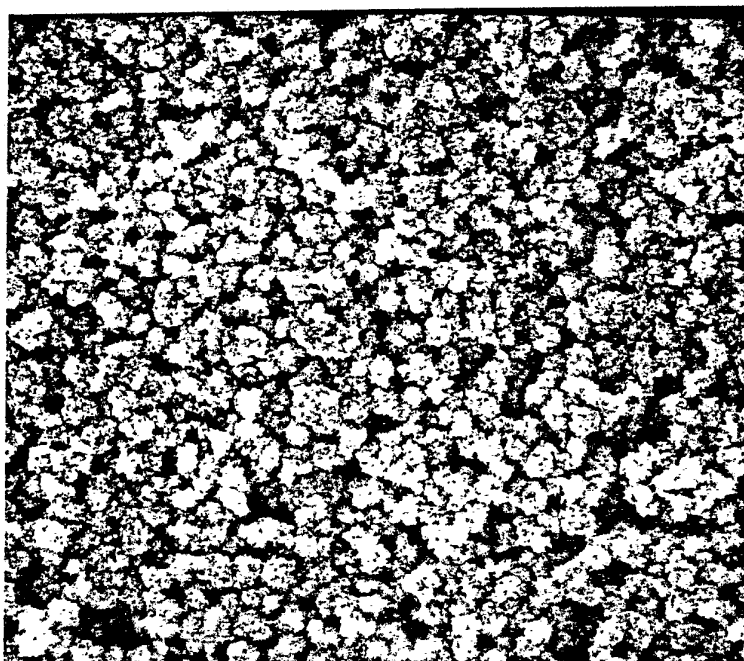


Fig 1

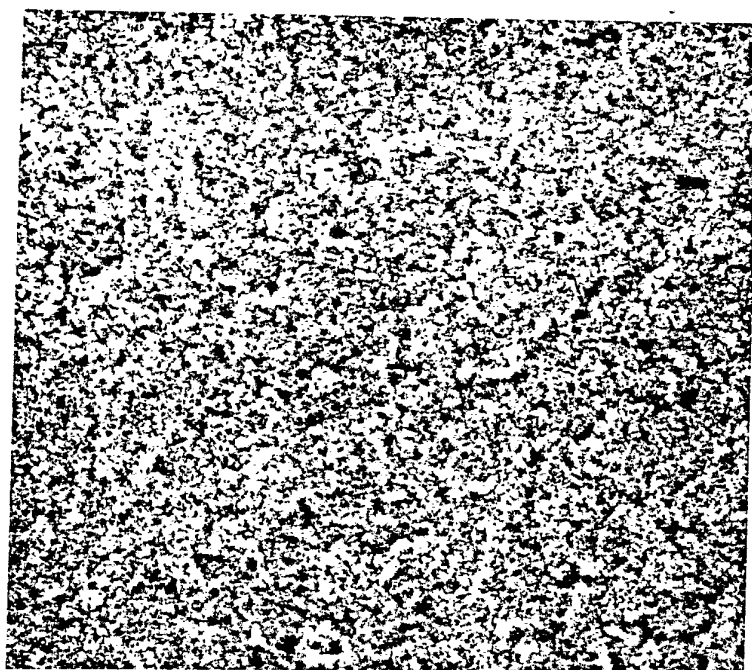


Fig 2

8100163