

19



Octrooiraad  
Nederland

11 Publikatienummer: **9100457**

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraagnummer: **9100457**

22 Indieningsdatum: **15.03.91**

51 Int.Cl.<sup>5</sup>:  
**G03G 9/087, C08G 59/14,  
C08L 63/00, C08L 67/00**

43 Ter inzage gelegd:  
**01.10.92 I.E. 92/19**

71 Aanvrager(s):  
**Océ-Nederland B.V. te Venlo**

72 Uitvinder(s):  
**Marcel Leonard Marie Pennings te Horst. Rudolf  
Antonius Maria Vanderbosch te Arnhem. Wilhel-  
mus Hendrikus Gerardus Albrink te Horst. Ger-  
ardus Johannes Crommentuyn te Lottum**

74 Gemachtigde:  
**Dr. Ir. H.W.A.M. Hanneman c.s.  
Océ-Nederland B.V.  
St. Urbanusweg 43  
5914 CC Venlo**

54 Tonerpoeder voor de ontwikkeling van latente elektrostatische of magnetische beelden en werkwijze voor het vormen van gefixeerde beelden op een beeldontvangstmateriaal

57 Tonerpoeder voor de ontwikkeling van latente elektrostatische of magnetische beelden, welk tonerpoeder een polyesterhars op basis van een veretherd difenol en een dicarbonzuur bevat en de polyesterhars gemengd is met een reactieproduct van een epoxyhars en een fenolverbinding of een carbonzuur, alsmede een werkwijze voor het vormen van gefixeerde beelden op een beeldontvangstmateriaal, waarbij met behulp van het genoemde tonerpoeder een beeld wordt aangebracht op een medium, waarvan het oppervlak bestaat uit materiaal dat voor het verweekte tonerpoeder een geringere affiniteit bezit dan het beeldontvangstmateriaal en het tonerpoeder voor en/of tijdens het doorlopen van de drukzone door verwarming wordt verweekt.

NL A 9100457

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

## **TONERPOEDER VOOR DE ONTWIKKELING VAN LATENTE ELEKTROSTATISCHE OF MAGNETISCHE BEELDEN EN WERKWIJZE VOOR HET VORMEN VAN GEFIXEERDE BEELDEN OP EEN BEELDONTVANGSTMATERIAAL**

De uitvinding heeft betrekking op een tonerpoeder voor de ontwikkeling van latente elektrostatische of magnetische beelden, welk tonerpoeder een polyesterhars op basis van een veretherd difenol en een dicarbonzuur bevat. Verder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het fixeren van met behulp van dergelijk tonerpoeder op een ontvangstdrager vervaardigde tonerbeelden.

Een tonerpoeder volgens de aanhef is bekend uit het Britse octrooischrift GB-1373220.

Dit bekende tonerpoeder bevat als thermoplastische hars een polyesterhars op basis van een veretherd difenol en een dicarbonzuur, eventueel met zuren met meer dan twee carboxygroepen of alcoholen met drie of meer hydroxygroepen. In de praktijk is gebleken dat de bereiding van dergelijke thermoplastische harsen moeilijk in de hand is te houden, zodat spreiding in de thermische eigenschappen ontstaat. Een ander nadeel aan het gebruik van dergelijke thermoplastische harsen is dat de fixeertemperatuur van met deze harsen bereid tonerpoeder weliswaar verlaagd kan worden door aanpassing van bijvoorbeeld de molekulgewichtverdeling, maar dat tevens bij deze aanpassing bijvoorbeeld de opslagstabiliteit nadelig wordt beïnvloed.

Tonerpoeders moeten om goed te functioneren aan een groot aantal verdere eisen voldoen.

De gebruikelijke methode voor de bereiding van een tonerpoeder is het in de smelt mengen van de bestanddelen, de smelt laten afkoelen en vervolgens tot de juiste deeltjesgrootte verdeling malen en klassificeren. De toner moet dan ook goed maalbaar zijn en aan zekere eisen met betrekking tot taaheid en brosheid voldoen. Verder moet het tonerpoeder bij opslag stabiel zijn over een groot temperatuurtraject en bij extreme relatieve vochtigheden, om samenklontering te voorkomen. Daarnaast moet het tonerpoeder ook bij de in een ontwikkelinrichting heersende omstandigheden (doormenging, hoge temperatuur, etc.) niet agglomereren. In de praktijk is gevonden dat een glasovergangstemperatuur hoger dan 40°C gunstig is om agglomeratie te voorkomen. Afzetting van tonerhars op een fotogeleider beïnvloedt de fotoelektrische eigenschappen van de fotogeleider. Het tonerpoeder dient dan ook op de fotogeleider geen niet-verwijderbare resten achter te laten.

Verder dient het tonerbeeld goed gefixeerd te kunnen worden op een ontvangstmateriaal. Het tonerbeeld dient zodanig gefixeerd te zijn dat bij mechanische belastingen zoals vouwen en raderen het tonerbeeld niet of nauwelijks verwijderd wordt. De fixeertemperatuur dient hierbij zo laag mogelijk te zijn in verband met zo gering

mogelijk energiegebruik.

Het werkgebied van een tonerpoeder dient uiteraard zo ruim te zijn dat optredende temperatuurinegaliteiten in het fixeestation worden opgevangen.

Het werkgebied van een tonerpoeder wordt hierbij gedefinieerd als het

- 5 temperatuurtraject tussen de ondergrens, de laagst mogelijke fixeertemperatuur waarbij het tonerbeeld nog voldoende gefixeerd wordt, en de bovengrens, de hoogst mogelijke fixeertemperatuur waarbij bij bijvoorbeeld de zogenaamde hot-roll fixeermethode nog geen toner op de fixeerroel (de "hot-roll" ) wordt afgezet.

- 10 Ook moet het mogelijk zijn een ontvangstmateriaal aan twee zijden te voorzien van een tonerbeeld. Het is bij het tweezijdig of "duplex" kopiëren gebruikelijk het ontvangstmateriaal eerst aan een zijde te voorzien van een tonerbeeld, dit tonerbeeld te fixeren op het ontvangstmateriaal, het ontvangstmateriaal te keren en vervolgens de andere zijde te voorzien van een tonerbeeld en dit tonerbeeld te fixeren. Dit kan afzetting van tonerpoeder van het tonerbeeld op drukwalsen veroorzaken, hetgeen regelmatig  
15 schoonmaken van deze walsen noodzakelijk maakt en verder vervuiling op volgende kopieën kan veroorzaken. Tijdens de laatste fixeerstap mag het eerst gefixeerde tonerbeeld niet vervormd worden of weer losraken van het papier. Dit stelt eisen aan het verwekingstrajekt en aan de adhesieve en cohesieve eigenschappen van het tonerpoeder.

- 20 Het gefixeerde tonerbeeld moet verder na de warmtebehandeling snel vast worden en zijn plakkerigheid verliezen om beschadiging van het tonerbeeld bij transport door het kopieerapparaat te voorkomen.

Doel van de uitvinding is een tonerpoeder te verschaffen, welke voldoet aan bovenstaande eisen en welke de genoemde nadelen niet of in verminderde mate bezit.

- 25 Dit doel wordt bereikt door een tonerpoeder volgens de aanhef, gekenmerkt doordat de polyesterhars gemengd is met een reactieproduct van een epoxyhars en een fenolverbinding of een carbonzuur. Een dergelijk tonerpoeder is eenvoudig maakbaar, kan goed op een ontvangstmateriaal gefixeerd worden en kan door keuze van de harsen en mengverhouding voor toepassingen bij verschillende fixeertemperaturen en  
30 snelheden geschikt worden gemaakt. Bij dergelijke tonerpoeders ligt de ondergrens waarbij het tonerbeeld nog op een ontvangstmateriaal gefixeerd kan worden, in vergelijking met de ondergrens van tonerpoeder met dezelfde polyesterhars zonder toevoeging van het reactieproduct, beduidend lager.

- Bruikbare epoxyharsen zijn bijvoorbeeld de Epikoteharsen (Shell), zoals Epikote  
35 828, 838 en 1001. Daarnaast kunnen vele andere epoxyharsen worden gebruikt, die een of meer epoxygroepen per molecuul bevatten. Deze epoxyharsen zijn verzadigd of onverzadigd, alifatisch, cycloalifatisch, aromatisch, of heterocyclisch en kunnen gesubstitueerd zijn met substituenten zoals halogeen atomen, hydroxygroepen, alkyl, aryl of alkaryl groepen, alkoxygroepen en dergelijke. De fenolverbindingen bruikbaar in  
40 het tonerpoeder volgens de uitvinding zijn die verbindingen die ten minste één

hydroxygroep bezitten welke aan een aromatische kern is gebonden. Bij reactie tussen de epoxyhars en de fenolverbinding vindt voornamelijk verethering plaats. Een dergelijke reactie wordt ook blokkering genoemd.

Voorbeelden van bruikbare fenolen zijn: fenol, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan, o-tert. butylfenol, p-sec. butylfenol, octylfenol, p-cyclohexylfenol,  $\alpha$ -naftol en  $\beta$ -naftol. Andere blokkeringsmiddelen zoals bijvoorbeeld monofunctionele carbonzuren zijn ook bruikbaar. Voorbeelden van bruikbare carbonzuren zijn fenylazijnzuur, difenylazijnzuur en p-tert. butylbenzoëzuur.

De keuze voor een bepaalde polyesterhars hangt af van de gewenste toepassing van het tonerpoeder. Lineaire polyesterharsen op basis van de diolen en dicarbonzuren zoals beschreven in GB-1373220 zijn bruikbaar in het tonerpoeder volgens de uitvinding. Alhoewel niet bij voorkeur zijn ook vertakte polyesterharsen zoals in GB-1373220 beschreven binnen zekere grenzen bruikbaar. De bruikbaarheid hangt hierbij onder meer af van de mengbaarheid van de polyesterhars en het reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding of het carbonzuur.

Bruikbare diolen zijn onder meer veretherde bisfenolen, zoals polyoxyethyleen(2)-2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan, polyoxypropyleen(3)-2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan, polyoxypropyleen(3)-bis(4-hydroxyfenyl)-sulfon, polyoxyethyleen(2)-bis(4-hydroxyfenyl)-sulfon, polyoxypropyleen(2)-bis(4-hydroxyfenyl)-thioether en polyoxypropyleen(2)-2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan, of mengsels van deze diolen, waarbij meerdere oxyalkyleengroepen per molecuul bisfenol aanwezig kunnen zijn. Bij voorkeur ligt dit aantal gemiddeld tussen 2 en 3. Verder is het mogelijk mengsels van veretherde bisfenolen en (veretherde) alifatische diolen, triolen, etc. te gebruiken. Voorbeelden van bruikbare carbonzuren zijn: ftaalzuur, tereftaalzuur, isoftaalzuur, cyclohexaandicarbonzuur, fumaarzuur, maleïnezuur, malonzuur, barnsteenzuur, glutaarzuur, adipinezuur en anhydriden van deze zuren. Daarnaast zijn esters, zoals bv. methylesters van deze carbonzuren bruikbaar.

Het dient hierbij vermeld te worden, dat tonerpoeders op basis van mengsels van polyesters en epoxyharsen op zichzelf bekend zijn. US-A-4,693,952 beschrijft een tonerpoeder, welk een polyesterhars en een epoxyhars zoals bv. Epikote 1004 bevat. Een dergelijke tonerhars is echter door de aanwezigheid van reactieve epoxygroepen mutageen in de Ames-test en tevens in de tijd instabiel. Verder is vertakking van de polyester noodzakelijk om afzetting van tonerhars op hete delen van de fixeerinrichting te voorkomen en zijn vanwege de verwekingstemperaturen van de tonerpoeders hoge fixeertemperaturen noodzakelijk.

Bij voorkeur wordt een tonerpoeder gebruikt, gekenmerkt doordat de polyesterhars een aantalgemiddeld molekulgewicht heeft van ten minste 2500, de epoxyhars een aantalgemiddeld molekulgewicht heeft van minder dan 1200 en de epoxygroepen van de epoxyhars voor ten minste 60% geblokkeerd zijn met een fenolverbinding. Beide

harsen zijn goed mengbaar en het verkregen tonerpoeder bezit gunstige thermische eigenschappen.

Het reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding bevat bij voorkeur minder dan 50 mmol vrije epoxygroepen per kg reactieproduct. Door de na verethering of blokkering met de monofunctionele fenolverbinding resterende epoxygroepen door te laten reageren heeft het reactieproduct vrijwel geen reactieve epoxygroepen, waardoor de stabiliteit van het daarmee vervaardigde tonerpoeder verbeterd wordt en het tonerpoeder niet mutageen is in de Ames-test. Voor bijvoorbeeld toepassing als gekleurd tonerpoeder is het voordelig als de epoxygroepen van de epoxyhars voor ten minste 80% geblokkeerd zijn met de monofunctionele fenolverbinding. Bij een dergelijke blokkeringsgraad worden namelijk relatief heldere harsen verkregen.

Bijzondere voorkeur heeft een tonerpoeder dat is gekenmerkt doordat de polyesterhars is gemengd met een reactieproduct van een monofunctionele fenolverbinding en een epoxyhars, welke in hoofdzaak de diglycidylether van 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan bevat. Een voorbeeld van een dergelijke epoxyhars is Epikote 828 (Shell). Het reactieproduct van een dergelijke epoxyhars kan met zeer konstante eigenschappen worden bereid waardoor de variatie in thermische eigenschappen van het hiermee vervaardigde tonerpoeder gereduceerd wordt.

Bij tonerpoeders volgens de uitvinding kan de verhouding polyesterhars: reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding tussen 80:20 en 20:80 gevarieerd worden. Dergelijke tonerpoeders hebben een voldoende breed werkgebied. Het temperatuurverschil tussen de glasovergangstemperatuur en de ondergrens van de tonerpoeders volgens de uitvinding is verder in vergelijking met het temperatuurverschil tussen de glasovergangstemperatuur en de ondergrens van tonerpoeder bereid met polyesterhars zonder bijmenging van het epoxyreactieproduct beduidend minder. Dit heeft tot gevolg dat met behoud van poederstabiliteit de fixeertemperatuur bij dergelijke tonerpoeders lager is zodat het energiegebruik bij fixeren verminderd wordt.

Bij voorkeur is het tonerpoeder volgens de uitvinding verder gekenmerkt doordat de verhouding polyesterhars: reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding tussen 60:40 en 30:70 ligt. Dergelijke tonerpoeders zijn in de praktijk weinig gevoelig voor variaties in viskoelastische eigenschappen van de hoger moleculaire polyesterhars. Hierdoor hoeven minder hoge eisen aan de produktconstantheid van de polyesterhars gesteld te worden.

In de praktijk is het gunstig gebleken dat de glasovergangstemperatuur van het reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding hoger is dan 35°C. Tonerpoeders welke een dergelijk reactieproduct bevatten vertonen bij opslag niet of nauwelijks agglomeratieproblemen. Bij voorkeur is de glasovergangstemperatuur van het reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding hoger dan 45°C. Door de hoge glasovergangstemperatuur is het mogelijk tonerpoeders te maken waarbij de mengverhoudingen binnen ruime grenzen vrij gekozen kunnen worden voor

toepassingen bij verschillende fixeertemperaturen en snelheden.

Bij voorkeur is de polyesterhars in hoofdzaak een reactieproduct van een of meerdere gealkoxyleerde bisfenolverbindingen en een of meerdere aromatische, en/of volledig verzadigde dicarbonzuren of hun overeenkomstige esters. Tonerpoeders  
5 bereid met een dergelijke hars hebben in tegenstelling tot tonerpoeders waarin polyester met reactieve groepen zoals onverzadigde bindingen aanwezig zijn, een verbeterde stabiliteit waardoor uitharding op hete onderdelen vrijwel voorkomen wordt. De bijzondere voorkeur gaat uit naar een tonerpoeder waarvan de polyesterhars in hoofdzaak een reactieproduct is van geëthoxyleerd 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan en  
10 ftaalzuur of een ftaalzure ester. Een dergelijk tonerpoeder heeft een voldoende hoge glasovergangstemperatuur en daarnaast een verrassend lage ondergrens, zodat de benodigde energie om een met dit tonerpoeder vervaardigd tonerbeeld te fixeren relatief laag is.

De uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het vormen van  
15 gefixeerde beelden op een beeldontvangstmateriaal, waarbij met behulp van thermoplastische hars bevattend tonerpoeder een beeld wordt aangebracht op een medium, waarvan het oppervlak bestaat uit materiaal dat voor het verweekte tonerpoeder een geringere affiniteit bezit dan het beeldontvangstmateriaal en het tonerpoeder voor en/of tijdens het doorlopen van de drukzone door verwarming wordt  
20 verweekt. Een dergelijke werkwijze is onder meer beschreven in Brits octrooischrift 1 245 426 en de Amerikaanse octrooischriften 3 554 836 en 3 893 761. Bij deze werkwijzen wordt een poederbeeld dat bijvoorbeeld op een fotogeleidend of magnetiseerbaar beeldregistratiemateriaal is gevormd, door drukuitoefening overgedragen op een medium waarvan het oppervlak bestaat uit een materiaal dat een  
25 geringe affiniteit voor het verweekte poeder bezit, bijvoorbeeld silikonenrubber. Vervolgens wordt het poederbeeld, opnieuw door drukuitoefening overgedragen op een beeldontvangstmateriaal, waarbij het poeder voor en/of tijdens het doorlopen van de drukzone door verwarming wordt verweekt, waardoor het zodanige eigenschappen krijgt dat het ten gevolge van de uitgeoefende druk, een samenhangende laag vormt die  
30 ten minste gedeeltelijk in het beeldontvangstmateriaal dringt. Na afkoeling is het beeld duurzaam aan het ontvangstmateriaal gebonden. Voor toepassing in deze werkwijze zijn tot dusver onder meer tonerpoeders voorgesteld die als thermoplastische hars polyesters, polystyreen of epoxyhars bevatten.

Onder toepassing van dergelijke tonerpoeders kunnen werkende systemen gerealiseerd  
35 worden, maar gebleken is dat deze systemen tekortkomingen vertonen. Een van de bezwaren is dat het werkgebied voortdurend kleiner wordt en na enkele tienduizenden belastingen het medium al een situatie bereikt waarbij geen praktisch werkgebied meer bestaat. Hierbij speelt waarschijnlijk thermische degradatie van het medium een rol.

Een verder bezwaar blijkt in de praktijk te zijn dat het op het medium afgezette  
40 materiaal voor een deel door het medium op het beeldregistratiemateriaal wordt

teruggebracht waardoor dit voor verder gebruik ongeschikt wordt.

De uitvinding voorziet om deze bezwaren aanzienlijk te verminderen in een werkwijze zoals boven vermeld die is gekenmerkt doordat het beeld wordt aangebracht met behulp van een tonerpoeder dat een polyesterhars op basis van een veretherd difenol en een dicarbonzuur bevat en waarvan de polyesterhars gemengd is met een reaktieproduct van een epoxyhars en een fenolverbinding. In de praktijk is gebleken dat bij gebruik van een dergelijk tonerpoeder in de werkwijze volgens de uitvinding het werkgebied ook na vele tienduizenden belastingen redelijk konstant blijft.

De juiste ligging en grootte van het werkgebied worden, behalve door de eigenschappen van het tonerpoeder zelf, ook bepaald door de geometrie van de inrichting waarin de werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgevoerd, de snelheid waarmee de inrichting werkt, de samenstelling en de hardheid van het medium waarmee het tonerpoeder beeldmatig wordt aangebracht, de wijze waarop het tonerpoeder wordt verweekt, en de druk waarmee het verweekte tonerpoeder op het beeldontvangstmateriaal wordt overgedragen. Met name de contacttijd tussen het poederdragend medium en het beeldontvangstmateriaal vormt een sterk bepalende faktor voor het werkgebied. Voor een specifieke inrichting kan het werkgebied gemakkelijk worden bepaald door het temperatuurgebied, waarbinnen volledige overdracht en goede hechting van het poederbeeld worden verkregen, te meten. Een redelijke indicatie omtrent de ligging en grootte van het werkgebied van een bepaald tonerpoeder kan verkregen worden door meting van de visko-elastische eigenschappen van het tonerpoeder. Globaal geldt dat het werkgebied van het tonerpoeder overeenkomt met het temperatuurgebied waarbinnen de verlieskompliantie ( $J''$ ) van het tonerpoeder, gemeten bij een frekwentie die 0,5 maal de reciproke van de contacttijd in de voor de uitvoering van de werkwijze volgens de uitvinding gebruikte inrichting bedraagt, tussen  $10^{-4}$  en  $10^{-6}$  m<sup>2</sup>/N ligt.

De visko-elastische eigenschappen van het tonerpoeder worden gemeten in een rheometer, waarbij bij een aantal verschillende temperaturen de moduli  $G'$  en  $G''$  als functie van de frekwentie worden bepaald. De gevonden curves worden vervolgens naar één curve bij één temperatuur, de referentietemperatuur, gereduceerd. Uit deze gereduceerde curve wordt de verlieskompliantie ( $J''$ ) als functie van de frekwentie berekend. Uit de verlieskompliantie-frekwentie-curve kunnen dan de verschuivingsfactoren van de onder- en bovengrenstemperatuur ( $J'' = 10^{-6}$ , respectievelijk  $J'' = 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/N) van het werkgebied worden afgelezen. De onder- en bovengrenstemperatuur van het werkgebied kunnen daarna worden berekend met behulp van de WLF-vergelijking, die wordt opgesteld uit de verschuivingsfactoren, die zijn gevonden bij verschillende temperaturen.

Het gewichtsgemiddeld molekulgewicht van de polyester- en de epoxyharsen wordt bepaald door middel van GPC-meting met UV- en brekingsindex-detektie.

Naast thermoplastische hars bevat het tonerpoeder nog kleurgevend materiaal, dat

kan bestaan uit carbon black of uit anorganisch of organisch pigment of kleurstof. Voorts kan het tonerpoeder nog andere toevoegingen bevatten, waarvan de aard afhankelijk is van de wijze waarop het tonerpoeder wordt aangebracht. Zo zal tonerpoeder voor de ontwikkeling van latente magnetische beelden, tonerpoeder dat met magnetische transportmiddelen aan een te ontwikkelen elektrostatisch beeld wordt toegevoerd, of tonerpoeder voor Magnetic Ink Character Recognition (MICR) toepassingen, nog magnetiseerbaar of magnetisch materiaal, doorgaans in een hoeveelheid van 30-70 gewichtsprocent, moeten bevatten. Ook kunnen tonerpoeders, die dienen voor de ontwikkeling van elektrostatische beelden, in op zichzelf bekende wijze elektrisch geleidend zijn gemaakt, door elektrisch geleidend materiaal, zoals bv. koolstof, tinoxide, koperjodide of elk ander geschikt geleidend materiaal, in aangepaste hoeveelheid in de poederdeeltjes fijn te verdelen of op het oppervlak van de poederdeeltjes af te zetten. Past men voor de ontwikkeling van elektrostatische beelden het tonerpoeder in een zogenaamde tweekomponentenontwikkelaar toe, waarbij het tonerpoeder gemengd is met dragerdeeltjes, dan kunnen de tonerpoederdeeltjes nog een ladingsregelmiddel bevatten, dat ervoor zorgt dat de tonerpoederdeeltjes, bij de triboëlektrische oplading, een lading aannemen waarvan de polariteit tegengesteld is aan die van het te ontwikkelen elektrostatische beeld. Als dragerdeeltjes kunnen de bekende voor dit doel geschikte materialen worden gebruikt zoals ijzer, ferriet of glas, waarbij de deeltjes voorzien kunnen zijn van een of meer de dragerdeeltjes geheel of gedeeltelijk bedekkende lagen.

In de praktijk is gebleken dat de tonerpoeders volgens de uitvinding goed bruikbaar zijn in een tweekomponenten ontwikkelaar, onder meer vanwege de zeer goede slagvastheid en weerstand tegen afslijten (de zogenaamde "abrasion resistance") van de tonerpoederdeeltjes.

Als magnetiseerbaar of magnetisch materiaal, elektrisch geleidend materiaal of ladingsregelmiddel kunnen de bekende materialen worden toegepast. Ook zijn toevoegingen mogelijk om bijvoorbeeld de poederstabiliteit te verhogen of het vloeigedrag te verbeteren. Een gebruikelijke toevoeging voor dit doel is bijvoorbeeld silica. In het tonerpoeder volgens de uitvinding kunnen ook andere voor toepassing in tonerpoeders bekende thermoplastische harsen als toevoeging worden gebruikt. Voorbeelden van dergelijke harsen zijn onder meer vinylharsen, polyurethaanharsen, celluloseharsen en polyamideharsen.

In de elektrofotografie en de elektrografie wordt een latent elektrostatisch beeld op bekende wijze op een beeldrager gevormd. Zo wordt in de elektrofotografie een fotogeleideroppervlak opgeladen en vervolgens beeldmatig belicht en wordt in de elektrografie lading beeldmatig op een beeldrager gebracht. Het latente elektrostatische beeld wordt vervolgens gebruikmakend van tonerpoeder ontwikkeld tot een zichtbaar beeld. Dit gebeurt onder meer met behulp van bekende ontwikkelmethodes zoals magneetborstelontwikkeling, cascade ontwikkeling en

poederwolkontwikkeling. Vervolgens kan het tonerbeeld direkt op de beelddrager gefixeerd worden of, zoals in het geval van de indirecte elektrofotografie en de magnetografie, worden overgedragen op een ontvangstmateriaal en daar op bekende wijze worden gefixeerd, bijvoorbeeld onder invloed van warmte ( de  
5 stralingsfixeermethode ), onder invloed van warmte en druk (de hot-roll fixeermethode ), onder invloed van microgolfstraling en door middel van flitsfixeren.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden.

#### Voorbeeld 1

Voor de bereiding van het reactieproduct van een epoxyhars en een fenol worden 100  
10 delen Epikote 828 en 72,5 delen p-fenylfenol bij 105°C met elkaar in een reaktievat gemengd, waarna 0,1 deel van een alkalihalide katalysator wordt toegevoegd. Een dergelijke werkwijze is ondermeer beschreven in US-A-3,978,027. Vervolgens wordt het mengsel gedurende 5 uur bij 150°C verhit, waarna het reactiemengsel nog gedurende 2 uur op 200°C wordt verhit om de resterende epoxygroepen weg te laten reageren. Op  
15 deze wijze wordt een relatief heldere hars verkregen met een glasovergangstemperatuur (Tg) van 48,5°C en een gehalte aan vrije epoxygroepen van minder dan 40 mmol per kg reactieproduct.

#### Voorbeeld 2

30 delen van een reactieproduct van Epikote 828 en p-fenylfenol uit voorbeeld 1 en 20 delen polyesterhars op basis van polyoxyethyleen(2)-2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan en dimethylftalaat, met een Tg van 61°C (Mn 8000 ) en 50 delen magnetisch pigment (Bayferrox 318M van Bayer A.G.) worden gedurende 2 uur intensief bij 105°C gekneed. Vervolgens wordt het mengsel op bekende wijze door malen en ziften opgewerkt tot een tonerpoeder met deeltjes tussen 10 en 30 µm. Daarna wordt het tonerpoeder op de  
25 wijze van NL-B-168347 met carbon black geleidend gemaakt (weerstand  $2,3 \times 10^5$  ohm.m.). Het aldus verkregen tonerpoeder wordt toegepast in een elektrofotografisch kopieerapparaat zoals beschreven in EP-A-045102. Het op bekende wijze verkregen tonerbeeld wordt aangebracht op een medium, welk bestaat uit een stalen wals met een doorsnede van 100 mm waarop een 1,7 mm dikke gepigmenteerde RTV  
30 silikonenrubberlaag is aangebracht, welke laag verder is voorzien van een RTV toplaag van 50 µm volgens NL-A-8801669. Dit van het tonerbeeld voorziene medium wordt verwarmd en met een lijndruk van 1500 N/m in contact gebracht met een tot 92°C verwarmd ontvangstmateriaal. Als ontvangstmateriaal wordt Océ plain paper toegepast. De gevonden ondergrens waarbij het tonerpoeder voldoende op het papier  
35 gefixeerd is bedraagt 86°C en het werkgebied is ca. 19°C. De Tg van het harsmengsel van het tonerpoeder bedraagt 51°C. Ter vergelijking is in dezelfde inrichting een op identieke wijze bereid tonerpoeder toegepast met als thermoplastische hars een polyesterhars op basis van maleinezuuranhydride en polyoxypropyleen-2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan met een Tg van 53,5°C. De  
40 ondergrens bedroeg bij dit tonerpoeder 104°C, terwijl het werkgebied 17°C was.

Voorbeeld 3

Drie tonerpoeders zijn bereid met een thermoplastische hars bevattend 60 gewichtsprocent van het reactieproduct uit voorbeeld 1 en 40 gewichtsprocent polyesterhars op basis van polyoxyethyleen(2)- 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan en dimethylftalaat, met verschillende aantalgemiddelde molekulgewichten (Mn). De resultaten van de aan de hand van metingen van de viskoëlastische eigenschappen bepaalde ondergrenzen en werkgebieden van de tonerpoeders zijn vermeld in de onderstaande tabel.

10	Tonerpoeder	Mn	ondergrens (°C)	breedte werkgebied
	3a	8000	91	19
	3b	6000	87	16
	3c	3000	81	13

15 Bij lagere Mn wordt de breedte van het werkgebied voor toepassing in de praktijk te klein, vanwege temperatuurinegaliteiten in fixeerinrichtingen, spreidingen in temperatuurinstellingen van verschillende fixeerinrichtingen en dergelijke.

Voorbeeld 4

20 Drie tonerpoeders zijn bereid volgens voorbeeld 2 met een thermoplastische hars bevattend 60 gewichtsprocent van het reactieproduct van Epikote 828 (Shell) en p-fenylfenol en 40 gewichtsprocent polyesterhars uit voorbeeld 2, waarbij de epoxyhars volgens voorbeeld 1 met 70, 80 en 90 % p-fenylfenol is veretherd of geblokkeerd. De resultaten van de aan de hand van metingen van de viskoëlastische eigenschappen bepaalde ondergrenzen en werkgebieden van de tonerpoeders zijn vermeld in de

25 onderstaande tabel.

	Tonerpoeder	Blokkerings graad	Tg	ondergrens (°C)	breedte werkgebied	kleur
	4a	70	54	87,5	19	bruin
30	4b	80	51,5	84,5	18,5	relatief helder
	4c	90	50	82	18	relatief helder

Tonerpoeders waarin de blokkeringsgraad 80% of hoger is, zijn relatief helder en daardoor gunstig voor bijvoorbeeld kleurentonertoepassingen.

Voorbeeld 5

35 Tonerpoeders zijn bereid volgens voorbeeld 2 met een thermoplastisch harsmengsel bevattend in verschillende verhoudingen een polyester op basis van polyesterhars op basis van maleïnezuuranhydride en polyoxypropyleen-2,2-bis (4-hydroxyfenyl)- propan en het reactieproduct van 100 delen Epikote 828 (Shell) en 90

40 delen p-cumylfenol bereid volgens voorbeeld 1. Het reactieproduct heeft een Tg van

35,5°C. De resultaten van de aan de hand van metingen van de viskoëlastische eigenschappen bepaalde ondergrenzen en werkgebieden van de tonerpoeders zijn vermeld in de onderstaande tabel.

5	Tonerpoeder	Gewichtsporc. reactieproduct	Tg mengsel	ondergrens (°C)	breedte werkgebied
	5a	0	54,5	104	19,5
	5b	10	51	99,5	19,5
	5c	20	49	93,5	19,5
10	5d	30	46	87,5	18
	5e	40	44	83,5	17
	5f	50	41	78	16

Uit deze tabel is duidelijk te zien dat met toenemend gehalte reactieproduct de ondergrens sterkt daalt, terwijl het werkgebied voldoende breed blijft.

#### Voorbeeld 6

Analoog aan voorbeeld 5 zijn tonerpoeders bereid met een thermoplastisch harsmengsel bevattend in verschillende verhoudingen een polyesterhars op basis van polyoxyethyleen(2)-2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propaan en dimethylfitaat, met een Tg van 57°C en het reactieproduct van voorbeeld 1. Het reactieproduct heeft een Tg van 49°C. De resultaten van de aan de hand van metingen van de viskoëlastische eigenschappen bepaalde ondergrenzen en werkgebieden van de tonerpoeders zijn vermeld in de onderstaande tabel.

25	Tonerpoeder	Gewichtsporc. reactieproduct	Tg mengsel	ondergrens (°C)	breedte werkgebied
	6a	0	57	117,5	25
	6b	20	54,5	105,5	23,5
	6c	40	54	94,5	20,5
30	6d	60	51	87,5	16
	6e	80	49	81,5	12,5

Uit deze resultaten blijkt duidelijk dat bij een Tg van het reactieproduct van 49°C de verhouding reactieproduct : polyester binnen ruime grenzen gevarieerd kan worden met behoud van een voldoende breed werkgebied. De tonerpoeders met een gewichtsperscentage reactieproduct van 40-60% zijn bijzonder gunstig vanwege de combinatie van het relatief ruime werkgebied en de lage ondergrens.

#### Voorbeeld 7

Vier tonerpoeders zijn bereid met een thermoplastische hars bevattend 40 gewichtsprocent van het reactieproduct uit voorbeeld 1 en 60 gewichtsprocent

**9100457.1**

polyesterhars op basis van polyoxyethyleen(2)- 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-propan en respectievelijk dimethylftalaat (A), dimethyltereftalaat (B), dimethylisoftalaat (C) en een 30:70 mengsel van adipinezuur en tereftaalzuur (D). De resultaten van de aan de hand van metingen van de viskoëlastische eigenschappen bepaalde ondergrenzen en werkgebieden van de tonerpoeders zijn vermeld in de onderstaande tabel.

	Tonerpoeder	polyester	Tg polyester	Tg mengsel	ondergrens (°C)	breedte werkgebied
10	7a	A	61	51,5	97,5	25
	7b	B	72	58,5	104,5	23
	7c	C	65	56,5	106,5	22
	7d	D	60	51	91	18

#### Voorbeeld 8

15 Tonerpoeders zijn bereid volgens voorbeeld 2 met een thermoplastische hars bevattend 60 gewichtsprocent van het reactieproduct van Epikote 828 (Shell) en een fenolverbinding of carbonzuur en 40 gewichtsprocent polyesterhars uit voorbeeld 2, waarbij Epikote 828 (Shell ) volgens voorbeeld 1 met respectievelijk p-fenylfenol (E), o-fenylfenol (F), p-cumylfenol (G), 2,4 di-tert. butylfenol (H), p-cyclohexylfenol (I),  $\alpha$ -

20 naftol (J),  $\beta$ - naftol (K) of difenylzijnzuur (L) is veretherd of geblokkeerd en de resterende vrije epoxygroepen door verhitting op hoge temperatuur zijn weggereageerd volgens voorbeeld 1. De resultaten van de aan de hand van metingen van de viskoëlastische eigenschappen bepaalde ondergrenzen en werkgebieden van de tonerpoeders zijn vermeld in de onderstaande tabel.

25

	Tonerpoeder	Fenol	Tg reactieprod.	Tg mengsel	Ondergrens	Breedte werkgebied
30	8a	E	49	51,5	84	18,5
	8b	F	37	43	76,5	18,5
	8c	G	35,5	42,5	74,4	19,5
	8d	H	49,5	48	84,5	16
	8e	I	41	44,5	78,5	18
	8f	J	46	50,5	86	19
	8g	K	44,5	49	87,5	19
35	8h	L	31	42	87	22

#### Voorbeeld 9

Tonerpoeders zijn bereid volgens voorbeeld 2 met een thermoplastische hars bevattend 60 gewichtsprocent van het reactieproduct van Epikote 828 (Shell) en p-fenylfenol en 40 gewichtsprocent polyesterhars op basis van polyoxyethyleen (2)-2,2-bis (4-hydroxy-

**9100457.**

fenyl)- propaan en een 30:70 mengsel van adipinezuur en tereftaalzuur waarbij polyesterharsen met een MFI (melt flow index) van respectievelijk 1,1 en 2,1 g/min bij 125°C zijn gebruikt. De aldus verkregen tonerpoeders zijn toegepast in een elektrofotografisch kopieerapparaat zoals beschreven in voorbeeld 2. De verschillende tonerpoeders hadden een identieke ondergrens van 85°C. Ter vergelijking zijn twee tonerpoeders bereid volgens voorbeeld 2 op basis van een polyesterhars op basis van maleïnezuur anhydride en polyoxypropyleen(2)-2,2- bis(4-hydroxyfenyl)-propaan met respectievelijk MFI's van 0,9 en 1,9 g/min bij 105°C. Hierbij werd tussen deze tonerpoeders een verschil in ondergrens gevonden van 7-8°C.

**KONKLUSIES**

1. Tonerpoeder voor de ontwikkeling van latente elektrostatische of magnetische beelden, welk tonerpoeder een polyesterhars op basis van een veretherd difenol en een dicarbonsuur bevat, met het kenmerk, dat de polyesterhars gemengd is met een reactieproduct van een epoxyhars en een fenolverbinding of een carbonzuur.
- 5 2. Tonerpoeder volgens konklusie 1, met het kenmerk, dat de polyesterhars een aantalgemiddeld molekulgewicht heeft van ten minste 2500, de epoxyhars een aantalgemiddeld molekulgewicht heeft van minder dan 1200 en de epoxygroepen van de epoxyhars voor ten minste 60% geblokkeerd zijn met een monofunctionele fenolverbinding.
- 10 3. Tonerpoeder volgens konklusie 2, met het kenmerk, dat de epoxygroepen van de epoxyhars voor ten minste 80% geblokkeerd zijn met de fenolverbinding.
4. Tonerpoeder volgens een of meer der voorgaande konklusies, met het kenmerk, dat de polyesterhars is gemengd met een reactieproduct van een epoxyhars, welke in hoofdzaak de diglycidylether van 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan bevat en een
- 15 monofunctionele fenolverbinding.
5. Tonerpoeder volgens een of meer der voorgaande konklusies, met het kenmerk, dat de verhouding polyesterhars: reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding tussen 80:20 en 20:80 ligt.
6. Tonerpoeder volgens konklusie 5, met het kenmerk, dat de verhouding
- 20 polyesterhars: reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding tussen 60:40 en 30:70 ligt.
7. Tonerpoeder volgens een of meer der voorgaande konklusies, met het kenmerk, dat de glasovergangstemperatuur van het reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding hoger is dan 35°C.
- 25 8. Tonerpoeder volgens een of meer der voorgaande konklusies, met het kenmerk, dat de glasovergangstemperatuur van het reactieproduct van de epoxyhars en de fenolverbinding hoger is dan 45°C.
9. Tonerpoeder volgens een of meer der voorgaande konklusies 1-6, met het kenmerk, dat de polyester hars in hoofdzaak een reactieproduct is van een of meerdere gealkoxylerde bisfenolverbindingen en een of meerdere aromatische en/of volledig verzadigde dicarbonsuren of hun overeenkomstige esters.
- 30 10. Tonerpoeder volgens konklusie 9, met het kenmerk, dat de polyesterhars in hoofdzaak een reactieproduct is van polyoxyethyleen(2)-2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan en een of meer dicarbonsuren uit de reeks: ftaalzuur, tereftaalzuur, isoftaalzuur of de
- 35 overeenkomstige esters van deze zuren, of een reactieproduct is van polyoxyethyleen(2)-2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan en een of meer van deze carbonzuren of de overeenkomstige esters en adipinezuur.
11. Werkwijze voor het vormen van gefixeerde beelden op een

- beeldontvangstmateriaal, waarbij met behulp van thermoplastische hars bevattend tonerpoeder een beeld wordt aangebracht op een medium, waarvan het oppervlak bestaat uit materiaal dat voor het verweekte tonerpoeder een geringere affiniteit bezit dan het beeldontvangstmateriaal en het tonerpoeder voor en/of tijdens het doorlopen
- 5 van de drukzone door verwarming wordt verweekt, waarbij een tonerpoeder volgens een of meer der voorgaande konklusies 1-10 wordt gebruikt.