

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

81563

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04.03.1971 (P. 146646)

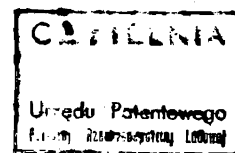
Peirwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.03.1976

MKP G03g 5/02

Int. Cl². G03g 5/02



Twórca wynalazku: Robert Joseph Hagenbach

Uprawniony z patentu: Xerox Corporation, Rochester (Stany Zjednoczone Ameryki)

Nośnik elektrostatyczny

1

Przedmiotem wynalazku jest nośnik elektrostatyczny stosowany w elektrofotografii w metodzie kaskadowego wywoływania obrazów.

Spośród znanych nośników stosowanych w elektrofotografii do kaskadowego wywoływania obrazów najkorzystniejsze okazały się nośniki kombinowane (patrz Szymanowski, Elektrofotografia 256—60, 1965). Powłoczenie kulek nieorganicznych warstwą organiczną pozwala na połączenie korzystnych cech mechanicznych nośników nieorganicznych z korzystnymi cechami elektrostatycznymi nośników organicznych. Nieorganiczne cząstki nośnika powleka się takim materiałem, który ma odpowiednie własności tryboelektryczne oraz inne określone charakterystyczne cechy fizyczne. Materiały stosowane na cząstki nośnika powinny mieć wartość tryboelektryczną równą wartościom tryboelektrycznym pigmentu i powierzchni wytwarzającej obraz, aby zachodziło elektrostatyczne przeniesienie pigmentu na cząstkę nośnika i kolejne przeniesienie pigmentu z cząstki nośnika na obraz znajdujący się na powierzchni wytwarzającej obraz bez nadmiernego poboru mocy. Poza tym własności tryboelektryczne wszystkich cząstek nośnika powinny być stosunkowo jednolite dla umożliwienia jednolitego zabierania i następnego nakładu pigmentu.

Materiały stosowane w cząstkach nośnika powinny mieć średnią twardość taką, aby nie zarysować powierzchni wytwarzającej obraz, na której jest

2

wstępnie umieszczony obraz elektrostatyczny, a równocześnie powinny być wystarczająco twarde, aby wytrzymać siły jakim są poddawane podczas pracy. Cząstki nośnika i ich powierzchnia nie mogą zawierać materiałów, które są kruche, ażeby nie spowodować łuszczenia się powierzchni, albo rozdrabniania cząstek pod wpływem działania sił na cząstki w czasie pracy. Łuszczenie się wywołuje niepożądane skutki powodujące, że te względnie małe złuszczone cząstki mogą być ewentualnie przeniesione na powierzchnię kopii, przeszkadzając w nakładaniu się pigmentu i powodując niedokładności w obrazie kopii. Ponadto łuszczenie się powierzchni cząstki nośnika powoduje to, że otrzymany nośnik ma niejednolite własności tryboelektryczne wtedy, gdy cząstka nośnika jest złożona z rdzenia różnego od powłoki. Dlatego otrzymuje się niepożądane, niejednolite chwytywanie pigmentu przez cząstki nośnika i niejednolite odkładanie pigmentu na obrazie. Natomiast, gdy wielkość cząstki nośnika jest mała, usunięcie tych cząstek z powierzchni na której jest wytwarzany obraz jest bardzo trudne. Rodzaje materiałów nadających się do powlekania cząstek o odpowiednich właściwościach tryboelektrycznych, są ograniczone ze względu na inne właściwości fizyczne, które mogą wywołać niepożądane skutki powyżej omówione.

Nieoczekiwano stwierdzono, że polimerowe estry celulozy mają odpowiednie właściwości fizyczne,

takie jak trwałość, twardość, wartości tryboelektryczne i podobne, umożliwiające stosowanie ich na powłoki cząstek przydatnych w elektrofotografii. Wykorzystanie polimerowych estrów celulozy jako powłok na cząstkach nośnika jest korzystne z tego względu, że odporne na siły, występujące zwłaszcza w reprodukcji elektrostatycznej, wartości tryboelektryczne estrów celulozy ewentualnie zmieniają się w szerokim zakresie nie oddziałując ujemnie na ich właściwości, co stanowi o ich przydatności w cząstkach nośnika.

Polimerowe estry celulozy według wynalazku są estrami o odpowiedniej twardości, sztywności, wytrzymałości na rozciąganie, odporności na uderzenie, stałości wymiarowej, hydrofobowości i wartościach tryboelektrycznych, stanowiących o przydatności stosowania w cząstkach nośnika. Jako odpowiednie estry celulozy stosuje się octan celulozy, octanomaślan celulozy, octanopropionian celulozy, propionian celulozy, trójoctan celulozy i podobne. Korzystne estry celulozy według wynalazku mają w temperaturze 23°C objętościową oporność właściwą wynoszącą od 10^{10} do 10^{14} omocentymetrów.

Polimerowe estry celulozy stosowane są do powlekania dowolnych znanych substancji stanowiących cząstkę nośnika. Typowymi substancjami stosowanymi na rdzenie nośnika są chlorek sodowy, chlorek amonowy, chlorek glinowo-potasowy, sól Rochelle, azotan sodowy, chloran potasowy, cyrkon granulowany, krzem granulowany, polimetakrylan metylu, szkło, dwutlenek krzemu, szkło porowate, krzemionka, żelazo, stal, nikiel, karborund i ich mieszaniny. Niektóre z wymienionych powyżej oraz inne typowe nośniki przedstawione są w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych nr 2 618 551, 2 638 416 i 2 618 552. Średnica powleczonej cząstki nośnika o wymiarze 30–1000 mikronów jest korzystnie stosowana w elektrostatyce ze względu na to, że taka powleczona cząstka nośnika ma odpowiednią gęstość i bezwładność zapobiegającą przyleganiu do utajonego obrazu elektrostatycznego podczas jego wywoływania.

Przy powlekanii cząstek nośnika powłokami z polimerowych estrów celulozy ma zastosowanie każdy znany proces powlekania zanurzeniowego. Dlatego pochodne polimerów celulozy doprowadza się do stanu płynnego lub półpłynnego przez rozpuszczenie polimeru w odpowiednim rozpuszczalniku.

Niepowleczone cząstki nośnika w celu całkowitego pokrycia cząstek zanurza się dokładnie w rozpuszczonym polimerowym estrze celulozy. Warunki zanurzenia, takie jak temperatura, stężenie polimeru i stężenie cząstek nośnika reguluje się w ten sposób, aby na cząstkach nośnika nakładała się jednolita powłoka i aby powleczone cząstki miały jednolite wartości tryboelektryczne. Podobnie utrzymuje się warunki takie, aby grubość powłoki była odpowiednia i nie tworzyły się aglomeraty cząstek nośnika. Po zakończeniu powlekania lub podczas zanurzenia mieszaninę poddaje się ewentualnie obróbce w celu zestalenia materiału powłokowego na cząstkach, na przykład przez odparowanie rozpuszczalnika. Szczególnie korzystnym

sposobem odparowania rozpuszczalnika jest zetknięcie mieszaniny ze strumieniem gazu obojętnego, na przykład powietrza. Otrzymane cząstki nośnika z zestaloną powłoką przesiewa się w celu wydzielenia cząstek o odpowiednich wymiarach stosowanych w procesach elektrostatycznych.

Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika zależy od stosowanego określonego polimerowego estru celulozy. Jeżeli stosuje się polimerowe estry celulozy takie jak trójoctan celulozy lub octan celulozy, wtedy odpowiednimi rozpuszczalnikami są ketony takie jak aceton, keton metylowoetylowy, izoforon, cykloheksanon i podobne, dla estrów takich, jak octanometylowy, octanoetylowy, mleczanoetylowy, octan eteru etylenoglikolometylenowego i podobnych stosuje się rozpuszczalniki chlorowane, takie jak dwuchlorek metylenu, dwuchlorek etylenu i podobne, nitroparafiny, takie jak nitroetan, nitrometan i podobne oraz inne rozpuszczalniki, takie jak dioksan — 1,4, alkohol dwuacetonowy i podobne. Korzystnie stosuje się również mieszaniny wyżej wymienionych rozpuszczalników z alkoholami, zwłaszcza z niższymi alkoholami zawierającymi 1–6 atomów węgla.

Odpowiednie mieszaniny zawierają od 10–50% objętościowych alkoholu. Odpowiednimi mieszaninami są mieszaniny acetonu i metanolu w stosunku 80:20, acetonu i etanolu w stosunku 90:10, dwuchloru metylenu i metanolu w stosunku 80:20, nitroetanu i etanolu w stosunku 50:50, nitroetanu i etanolu w stosunku 80:20, octanu etylowego i etanolu w stosunku 80:20, dwuchloru etylenu i metanolu w stosunku 80:20 i podobne, przy czym wartości podane są w procentach objętościowych.

Jeżeli jako estry polimerów celulozy stosuje się octanomaślan celulozy, octanopropionian celulozy i podobne, korzystnymi rozpuszczalnikami są ketony, na przykład aceton, keton metylowoetylowy, cykloheksanon i podobne, estry takie jak octan metylowy, octan etylowy, metylooctan glikolu etylenowego i podobne, rozpuszczalniki chlorowane, takie jak chlorek metylenu, chlorek etylenu i podobne, nitroparafiny takie jak nitroetan, 1-nitropropan i podobne.

Odpowiednie dane dla doboru odpowiedniego rozpuszczalnika dla określonego estru celulozy znajdują się w *Modern Plastics Encyklopedia*, tom 46, nr 10A, strona 1006–1007, październik 1969.

W celu utworzenia roztworu powlekającego zawierającego 5–20% wagowych substancji suchej polimerowy ester celulozy rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku. Zawartość suchej substancji winna wynosić korzystnie około 10% wagowych.

Z mieszaniny cząstek polimeru i nośnika rozpuszczalnik korzystnie usuwa się przez zetknięcie ze strumieniem gazu obojętnego, z którego się go następnie ewentualnie wykrapla i wprowadza do obiegu w celu ponownego wykorzystania.

Zaletą wynalazku jest to, że wartość tryboelektryczna stosowanych polimerowych estrów celulozy może być zmniejszana w szerokim zakresie przez wprowadzanie dodatków do kompozycji polimerów przeznaczonych do powlekania cząstek nośnika. Dlatego przy wykonywaniu nośników według wy-

nalazku ewentualnie stosuje się dodatki mające odpowiednie wartości tryboelektryczne w celu wprowadzenia ich do kompozycji powłoki. Dodatki te stosuje się w postaci nieciągłego materiału rozdrobionego albo rozpuszcza się lub dysperguje w polimerowym estrze celulozy w celu utworzenia jednorodnych kompozycji. Gdy wymagane jest stosowanie estrów celulozy zawierających dodatek, który ma być jednorodnie zdyspergowany lub rozpuszczony w nich, to korzystnie w procesie powlekania stosuje się rozpuszczalnik rozpuszczający obydwa składniki zarówno ester jak i dodatek.

Polimerowe estry celulozy stosowane na powłoki nośnika według wynalazku zawierają konwencjonalne dodatki, takie jak plastyfikatory, inhibitory i podobne. Odpowiednimi plastyfikatorami są dwu-estry kwasu adypinowego, takie jak dwuetyloadypinian, dwubutyloadypinian, dwuizobutyloadypinian, dwukapryloadypinian, dwu-(-2-etyloheksylo)-adypinian; pochodne kwasu azelainowego, takie jak dwu-(-2-etyloheksylo)-azelainian, dwu-n-heksyloazelainian i dwuizooktyloazelainian; pochodne kwasu benzoowego, takie jak dwubenzoesan etylenoglikolowy i dwubenzoesan dwupropylenoglikolowy; pochodne kwasu cytrynowego, takie jak cytrynian trójetylowy, cytrynian trójcykloheksylo- i cytrynian acetylotrój-n-butylo-; pochodne gliceryny takie jak jednooctan gliceryny, trójoctan gliceryny, trójpropionian gliceryny, trójmaślan gliceryny, octan eterowy gliceryny, pochodne glikolu takie jak dwupropionian etylenowy glikolu, dwumaślan etylenowy glikolu, dwupropionian dwuetylenowy glikolu, dwuoctan trójetylenowy glikolu, dwupropionian trójetylenowy glikolu, ester glikolu etylenowego i estru monometylenowego kwasu ftalowego, ester glikolu etylenowego i estru monoetylenowego kwasu ftalowego, estr glikolu etylenowego i estru monobutylenowego kwasu ftalowego, pochodne kwasu fosforowego, takie jak fosforan trójetylowy, fosforan trójbutylo- i fosforan trójfenylo-; pochodne kwasu ftalowego, takie jak ftalan dwumetylo-; ftalan dwuetylo-; ftalan dwupropylo-; ftalan dwubutylo-; ftalan dwutridecylo- i ftalan dwuallilo-; pochodne kwasu bursztynowego, takie jak bursztynian dwuetylo- i bursztynian dwubutylo- oraz pochodne kwasu winowego, takie jak winian dwuetylo-; winian dwubutylo- i podobne.

Do wytwarzanych nośników według wynalazku dodaje się ewentualnie każdy odpowiednio pigmentowany lub barwiony materiał pigmentowany. Odpowiedni materiał pigmentowy stanowi żywica kopalowa, sandaraka, kalafonia, żywica kumaronowoidenowa, asfalt, gilsonit, asfalt naturalny, żywice fenolowoformaldehydowe, żywice fenolowoformaldehydowe modyfikowane kalafonią, żywice metakrylowe, żywice polistyrenowe, żywice polipropylenowe, żywice epoksydowe, żywice polietylenowe i ich mieszaniny. Zastosowanie określonego materiału pigmentowego zależy od oddzielania się cząstek pigmentu od kulek obrobionych nośników w szeregach tryboelektrycznych. Kompozycje pigmentów elektroskopowych są opisane między innymi w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych nr 2 659 670, 2 753 308, 3 079 342 oraz we wzo-

wionym opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 2 513 6 do patentu nr 2 788 288. Pigmenty te mają przeciętną średnicę cząstki wynoszącą 1–30 mikronów.

W podanych niżej przykładach opisano i porównano sposoby wytwarzania substancji stosowanych jako nośniki i wywoływacze według wynalazku oraz zastosowanie ich do wywoływania utajonych obrazów elektrostatycznych. Jeżeli nie podano inaczej, to wartości podane są w częściach i w procentach wagowych, a wymiary sił w amerykańskich znormalizowanych wymiarach siłmesh.

Względne wartości tryboelektryczne wytwarzane w wyniku zetknięcia nośnika z cząstkami pigmentu są w podanych niżej przykładach mierzone za pomocą puszki Faradaya. Urządzenie składa się z mosiężnego cylindra o średnicy 25,4 mm i o długości 25,4 mm. Na każdym końcu cylindra jest umieszczona siatka ϕ 100 mesh. Cylinder waży się. Nasypuje się doń 0,5 g mieszaniny nośnika i cząstek pigmentu i uziemia poprzez kondensator i połączony z nim równolegle elektrometr. Następnie do cylindra wdmuchuje się suche sprężone powietrze w celu całkowitego odpędzenia z nośnika pigmentu, po czym odczytuje się na elektrometrze za pomocą kondensatora wielkość ładunku. Następnie waży się powtórnie komorę dla oznaczenia ubytku ciężaru. Otrzymany wynik stosuje się do obliczania stężenia pigmentu i ładunku w mikrokulombach na jeden g pigmentu. Ponieważ pomiary tryboelektryczne są względne, pomiary powinny być ze względu na porównywalność przeprowadzone, korzystnie w identycznych warunkach. Z tego względu we wszystkich przykładach, jako wzorzec stykowego trybonaelektryzowania jest stosowany pigment składający się z kopolimeru metakrylanostyreno-n-dwuetylenowego, poliwinylbutyralu i sadzy wytworzony sposobem według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych nr 3 079 342. Ewentualnie pigment zastosowany w przykładach zastępuje się każdym odpowiednim wyżej wymienionym pigmentem.

Przykład I. Cząstki nośnika z powleczonego szkła wykonano i badano w następujący sposób. 800g kuleczek szklanych typu Pottes nr 6 umieszczono w mieszalniku z wirującym bębniem. Do mieszalnika dodano następnie 72 g 10% roztworu octanomaślanu celulozy (EAB-171-2 firmy Eastman Kodak Co., o zawartości maślanu wynoszącej około 17%), w rozpuszczalniku, którym był 1,2-dwuchloroetan. Otrzymaną mieszaninę mieszano w czasie 1 godziny w temperaturze około 50°C. Podczas mieszania doprowadzono do bębna gorące powietrze o temperaturze około 80°C przez 15 minut dla odparowania rozpuszczalnika. Następnie do bębna doprowadzono powietrze o temperaturze około 25°C w celu zestalenia powłoki z octanomaślanu celulozy na kulkach. Powleczone kulki schły bardzo dobrze, przy małym procencie aglomeracji. Następnie kulki przesiano przez sito zbierając frakcję od 25 do 35 mesh w celu otrzymania kulek nośnika o rdzeniu szklanym pokrytych jednolicie octanomaślanem celulozy.

Wartość tryboelektryczną kulek nośnika oznaczano postępując w sposób analogiczny do opisanego

powyżej, przy czym stwierdzono, że wynosi około 13,8 mikrokulomba na 1 g pigmentu. Przy ocenie powleczone kulki mieszano z pigmentem składającym się z kopolimeru metakryleno-styreno-n-butyloвого, maślanu poliwinylu i sadzy tworząc kompozycję wywołującą o stosunku 100 części wagowych kulek nośnika na 1 część pigmentu. Próbe przeprowadzono w urządzeniach elektrostato-graficznym „model D” firmy Xerox Corporation Rochester, i oceniano jakość wykonanych kopii. Odbitki elektrostatische wykazywały pod każdym względem doskonałą jakość co do gęstości, poziomu rozdzielczości i tła.

Przykład II. Częstki nośnika z pokrytego szkła porowatego wykonano i sprawdzono w następujący sposób. W mieszalniku z bębniem wirującym umieszczono 2268 g szkła porowatego przesianego przez sito od 20 do 35 mesh. Do mieszalnika dodano 204 g 10% roztworu octanomaślanu celulozy (EAB 1(1-2) w 1,2-dwuchloroetanie. Otrzymaną mieszaninę mieszano w ciągu około 1,25 godziny w temperaturze około 50°C. Podczas mieszania do bębna doprowadzano gorące powietrze o temperaturze około 70°C przez około 10 minut w celu odparowania rozpuszczalnika. Następnie do bębna doprowadzano zimne powietrze o temperaturze około 24°C w celu zestalenia powłoki z octanomaślanu celulozy na kulkach. Pokryte kulki wyschły bardzo dobrze, z małym procentem aglomeratów. Następnie złoże przesiano przez sito 25—35 mesh w celu otrzymania kulek nośnika ze szkła porowatego jednolicie powleczonego octanomaślanem celulozy.

Wartość tryboelektryczną złożeń oznaczono postępując w sposób analogiczny do opisanego powyżej, przy czym stwierdzono, że wynosi ona około 10,4 mikrokulomba na 1 g pigmentu. Przy ocenie powleczone kulki mieszano z pigmentem opisanym w przykładzie I otrzymując kompozycję wywołującą o stosunku wagowym wynoszącym 100 części kulek nośnika na 1 część pigmentu. Próbe przeprowadzono w urządzeniu elektrostato-graficznym „modelu D” i oznaczono jakość kopii wykonanych z mieszaniny. Kopie otrzymane w ten sposób zostały ocenione jako dobre pod każdym względem, biorąc pod uwagę zadziałanie pigmentu, rozdzielczość i jakość ogólną.

Przykład III. Częstki nośnika pokrytych kulek krzemiennych wykonano i sprawdzono w następujący sposób. Do mieszalnika z wirującym bębniem załadowano 2268 g śrutu krzemienno-go przesianego przez sito od 20—35 mesh. Do mieszalnika dodano 204 g 10% roztworu octanomaślanu celulozy (EAB/171-2) zawierającego 2 g żółci Hansa, w 1,2-dwuchloroetanie jako rozpuszczalniku. Otrzymaną mieszaninę mieszano w ciągu około 1,5 godziny w temperaturze około 50°C. Podczas mieszania do bębna doprowadzano gorące powietrze o temperaturze około 60°C przez 15 minut w celu odparowania rozpuszczalnika. Następnie do bębna doprowadzano zimne powietrze o temperaturze około 25°C w celu zestalenia na kulkach powłoki z octanomaślanu celulozy. Pokryte kulki wyschły bardzo dobrze wykazując mały procent aglome-

ratów. Następnie złoże przesiano przez sito zbierając frakcję od 25 do 35 mesh.

Wartość tryboelektryczną nośnika oznaczano postępując w sposób analogiczny do opisanego powyżej i stwierdzono, że wynosi ona około 11,6 mikrokulomba na 1 g pigmentu. Przy ocenie pokryte kulki mieszano z pigmentem otrzymanym według przykładu I tworząc kompozycję wywołującą o stosunku wagowym 100 części złożeń nośnika na 1 część pigmentu. Próbe przeprowadzono w urządzeniu elektrostato-graficznym „model D”, oceniając jakość kopii w nim wykonanej. Otrzymane kopie zostały ocenione jako dobre pod każdym względem, biorąc pod uwagę zadziałanie pigmentu, rozdzielczość tła i jakość ogólną.

Przykład IV. Częstki nośnika z pokrytego szkła matowego wytwarzano i sprawdzano w następujący sposób. W mieszalniku z wirującym bębniem umieszczono 2268 g szkła matowego przesianego przez sito od 20 do 35 mesh. Do mieszalnika dodano 204 g 10% roztworu octanomaślanu celulozy (EAB-500-1 firmy Eastman Kodak Company, o zawartości maślanu wynoszącej około 50%) w chlorku etylenu jako rozpuszczalniku i 2 g barwnika niebieskiego Luxol. Otrzymaną mieszaninę mieszano w ciągu około 1,5 godziny w temperaturze około 55°C. Podczas mieszania do bębna doprowadzano gorące powietrze o temperaturze około 70°C w czasie 15 minut dla odparowania rozpuszczalnika. Następnie do bębna doprowadzano zimne powietrze o temperaturze około 22°C dla zestalenia na kulkach powłoki z octanomaślanu celulozy. Pokryte kulki wyschły bardzo dobrze, wykazując mały procent aglomeratów. Następnie złoże przesiano przez sito od 25 do 34 mesh w celu otrzymania złożeń nośnika ze szkła porowatego jednolicie powleczonego octanomaślanem celulozy.

Wartość tryboelektryczną nośnika oznaczano w sposób analogiczny do opisanego powyżej, przy czym stwierdzono, że wynosi ona 3,9 mikrokulomba na 1 g pigmentu. Przy ocenie mieszano powleczone kulki pigmentem opisanym w przykładzie I tworząc kompozycję wywołującą o stosunku wagowym 100 części kulek nośnika na 1 część pigmentu. Próbe przeprowadzono w urządzeniu elektrostato-graficznym „model D” i oceniono jakość otrzymanych w nim kopii. Kopie otrzymane w ten sposób oceniono jako „jasne z nieznacznym tłem.

W każdym przykładzie stosuje się ewentualnie inne pigmenty, rdzenie nośnikowe, podstawniki i sposoby takie, jakie wymieniono wyżej, osiągając takie same wyniki.

Opisane powyżej przykłady nie ograniczają zakresu wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

Nośnik elektrostaticzny do kaskadowego wywoływania obrazów elektro-fotograficznych, **znamienny tym**, że rdzeń jego stanowią kulki szklane lub śrut krzemienny, na które nałożona jest jednolita powłoka z polimerowego estru celulozy, zwłaszcza octanomaślanu celulozy, ewentualnie zawierająca dodatkowy składnik taki, jak plastifikator, inhibitor.