



(10) **DE 10 2012 201 352 B4** 2020.06.04

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 201 352.0**

(22) Anmeldetag: **31.01.2012**

(43) Offenlegungstag: **02.08.2012**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **04.06.2020**

(51) Int Cl.: **G03G 15/16** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
US, 13/019,305 01.02.2011 US

(73) Patentinhaber:
Xerox Corp., Norwalk, Conn., US

(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:
**Roetker, Michael S., Webster, N.Y., US; Lopez,
Francisco J., Rochester, N.Y., US; Tallman, Kyle
B., Farmington, N.Y., US; Herko, Jonathan H.,
Walworth, N.Y., US; Martin, David W., Walworth,
N.Y., US; Tong, Yuhua, Hockessin, Del., US**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	10 2005 009 796	A1
JP	2002- 363 300	A
JP	2006- 30 666	A

(54) Bezeichnung: **Elastisches Transferelement**

(57) Hauptanspruch: Elastisches Transferelement, das ein nichtionisches Tensid und ein fluoriertes Tensid enthält, wobei das Transferelement mehrere elastische Schichten umfasst, die eine erste Schicht und eine letzte Schicht umfassen, und bei dem die erste elastische Schicht das nichtionische Tensid enthält und die letzte Schicht das fluorierte Tensid enthält.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein elastisches Transferelement, insbesondere ein Zwischentransferband (Intermediate Transfer Belt, ITB), insbesondere ein Endlosband mit einem ringförmigen Hauptteil zur Verwendung in einem elektrofotografischen Bilderzeugungsgerät. Das Bilderzeugungsgerät erzeugt ein fixiertes Tonerbild auf einem Aufzeichnungsmedium.

[0002] In der Technik der elektrofotografischen Bilderzeugung erzeugt eine Bilderzeugungsvorrichtung durch Aussetzen der Oberfläche eines geladenen lichtempfindlichen Körpers an Lichtmuster ein elektrostatisches latentes Bild, das elektrostatische latente Bild wird entwickelt, um ein Tonerbild zu erzeugen, und das Tonerbild wird schließlich an einer vorbestimmten Übertragungsposition auf ein Aufzeichnungsmedium übertragen, um auf diesem ein Bild zu erzeugen.

[0003] In einer solchen Bilderzeugungsvorrichtung wird im Prozess der Bilderzeugung und Bildentwicklung ein Endlosband verwendet, das um Halterollen gespannt ist, sich als Ganzes umlaufend bewegt, und dabei das erzeugte Tonerbild zu der Übertragungsposition trägt. Alternativ kann das Endlosband auch als eine Einheit, die das Aufzeichnungsmedium zu der Übertragungsposition bringt, dienen.

[0004] In einer Bilderzeugungsvorrichtung, die ein Farbbild erzeugt, indem Tonerbilder aus verschiedenen einzelnen Farben einander überlagert werden, kann als eine Einheit, welche die Tonerbilder unterschiedlicher Farbe trägt, die beim Aufbau des endgültigen zusammengesetzten Farbbilds nacheinander aufgetragen oder angenommen werden, ein Endlosband verwendet werden. Ein Endlosband kann auch als Einheit zum Transportieren eines Aufzeichnungsmediums, das nacheinander Tonerbilder unterschiedlicher Farbe aufnimmt, verwendet werden. Siehe hierzu beispielsweise US 7,677,848 B2 und US 2010/0279217 A1.

[0005] Elastische Endlosbänder können hergestellt werden, indem auf einer Form, einem Dorn oder einem Formenwerkzeug, oder daran befestigt, eine Folie hergestellt wird.

[0006] Wenn derartige Abformungsverfahren verwendet werden, muss die Folie von der Form getrennt werden, und zwar vorzugsweise so, dass die Folie minimaler Spannung, Verformung, Beschädigung und dergleichen ausgesetzt ist. Außerdem ist es wünschenswert, dass die Folie leicht von der Form gelöst werden kann.

[0007] In der Technik der Elektrofotografie ist es auch vorteilhaft, wenn nicht notwendig, dass eine Bauteiloberfläche, die eine Ladung und ein latentes Bild trägt, ebenmäßig ist und möglichst wenig Unvollkommenheiten wie Vertiefungen, Rillen, Eindrücke, Wellen, Runzeln, Grübchen und dergleichen aufweist. Eine raue Oberfläche ist nicht günstig, wenn maximale Bildqualität gewünscht wird.

[0008] JP 2002/363300 A betrifft ein halbleitendes Förderband, umfassend eine halbleitende Harzschicht, welche aus einer Harzzusammensetzung gebildet wird, die ein elektroleitfähiges Polymer mit einem Thiophenring in der Hauptkette umfasst.

[0009] DE 10 2005 009 796 A1 offenbart ein Endlosband für eine elektrophotographische Vorrichtung, das umfangsmäßig derart angetrieben wird („circumferentially driven“), dass eine Oberfläche des Bandes in Kontakt mit einem Photorezeptor der elektrophotographischen Vorrichtung ist oder daran angrenzt, wobei wenigstens eine Grundsicht des Bandes ein modifiziertes Polyamid-Imid-Harz umfasst, das gebildet ist durch Copolymerisieren von: (A) einer aromatischen Isocyanatverbindung; (B) einem aromatischen Polycarbonsäureanhydrid; und (C) einem Polymer mit Carbonsäuren an beiden Enden.

[0010] JP 2006/30666 A betrifft ein halbleitendes Förderband, umfassend eine halbleitende Harzschicht, welche aus einer Harzzusammensetzung gebildet wird, die ein elektroleitfähiges Polymer mit einem Thiophenring in der Hauptkette sowie ein Wärme-resistentes Harz umfasst.

[0011] Eine Aufgabe der Erfindung ist, ein elastisches Transferelement bereitzustellen, das leicht von einer bei seiner Herstellung verwendeten Form gelöst werden kann.

[0012] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist, ein elastisches Transferelement mit einer glatten Oberfläche bereitzustellen, das insbesondere wenige Unvollkommenheiten wie Vertiefungen, Rillen, Eindrücke, Wellen, Runzeln, Grübchen und dergleichen aufweist.

[0013] Ein erfindungsgemäßes Transferelement umfasst die Merkmale gemäß Anspruch 1.

[0014] Ausführungsformen der Erfindung können die in den abhängigen Ansprüchen definierten Merkmale aufweisen.

[0015] Ein Bilderzeugungsgerät kann das Transferelement gemäß Anspruch 1 umfassen.

[0016] Gemäß hierin beschriebenen Aspekten der Erfindung umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines elastischen Elements für ein Bilderzeugungsgerät Auftragen einer filmbildenden Lösung, die ein nichtionisches Tensid enthält, auf einer Form und Bilden einer ersten Schicht. Es werden eine oder mehrere zusätzliche filmbildende Lösungen auf die erste Schicht aufgetragen und eine oder mehrere zusätzliche Schichten gebildet, wobei eine der zusätzlichen Schichten eine letzte Schicht zum Bilden des elastischen Elements ist. Das Element wird von der Form entfernt.

[0017] Die erste Schicht enthält ein fluoriertes Tensid. Die letzte Schicht enthält ein fluoriertes Tensid.

[0018] Gemäß hierin beschriebenen Aspekten der Erfindung wird eine filmbildende Zusammensetzung für das Anfertigen elastischer Transferelemente zur Verwendung in der Elektrofotografie, insbesondere für ein elastisches Bildtransferelement, insbesondere ein Zwischentransferband (ITB), bereitgestellt, wobei eine Beschichtungslösung ein nichtionisches Tensid enthält, das das Entfernen der gebildeten Folie von einer Form, einem Dorn, einem Formenwerkzeug und dergleichen erleichtert und auch als Verlaufmittel dienen kann, das die Ausbreitung der Lösung auf der Form, dem Dorn, dem Formenwerkzeug oder der Struktur erleichtert. Das nichtionische Tensid kann längere aliphatische Ketten aufweisen.

[0019] Eine Ausführungsform umfasst eine filmbildende Zusammensetzung, beispielsweise eine Beschichtungslösung für die Anfertigung eines elastischen Bildtransferelements, beispielsweise eines Zwischentransferbands (ITB), das ein fluoriertes Tensid enthält, das die Oberflächenspannung der Lösung verringert, was zu einer Folie mit niedriger Oberflächenenergie führt. Das fluorierte Tensid kann längere aliphatische Ketten oder Polymerketten aufweisen.

[0020] In einer anderen Ausführungsform kann eine filmbildende Zusammensetzung ein nichtionisches Tensid und ein fluoriertes Tensid umfassen.

[0021] Eine weitere Ausführungsform, die hierin beschrieben wird, umfasst eine Bilderzeugungs- bzw. Druckvorrichtung mit einer Folie, die ein nichtionisches Tensid, ein fluorhaltiges Polymertensid oder beides enthält.

[0022] Hierin werden der Begriff „elektrofotografisch“ und grammatikalische Varianten davon austauschbar mit dem Begriff „xerografisch“ verwendet. In manchen Ausführungsformen, beispielsweise im Fall der Erzeugung eines Farbbilds, werden oft einzelne Farben eines Bilds nacheinander aufgetragen. Ein „Teilbild“ ist somit ein Bild vor dem Aufbringen der letzten Farbe, durch die man das endgültige oder zusammengesetzte Farbbild erhält, und das aus einer oder mehreren Farben besteht. „Elastisch“ ist so gemeint, dass es leichte Verformbarkeit bezeichnet, wie man sie beispielsweise bei einem Band, einer Papierbahn, einer Folie und ähnlichen Gegenständen beobachtet, die, beispielsweise, zum Funktionieren mit und zur Verwendung mit, beispielsweise, Rollen anpassbar sind.

[0023] Für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung ist „ungefähr“ so gemeint, dass es eine Abweichung von nicht mehr als 20 % von einem angegebenen Wert oder einem Mittelwert bezeichnet. Andere gleichbedeutende Begriffe umfassen „im Wesentlichen“ und „hauptsächlich“ oder grammatikalische Formen davon.

[0024] In manchen elektrofotografischen Kopiergeräten oder anderen Bilderzeugungsgeräten wird auf einem Teil des Bilderzeugungsgeräts, das ein fest eingebautes Teil des Bilderzeugungsgeräts oder ein austauschbares Teil oder Modul des Bilderzeugungsgeräts sein kann, ein elektrostatisches latentes Bild erzeugt und das elektrostatische latente Bild wird mit Hilfe von elektroskopischen, fein verteilten, farbigen oder pigmentierten Teilchen bzw. Tonerteilchen sichtbar gemacht. Ein solches Teil eines Bilderzeugungsgeräts kann in elektrofotografischen (xerografischen) Bilderzeugungs-Geräten und -Vorrichtungen verwendet werden. Beispiele für elastische Teile von Bilderzeugungsgeräten umfassen elastische Transferelemente.

[0025] Ein elastisches Bilderzeugungselement kann ein Zwischentransferelement, beispielsweise ein Zwischentransferband (ITB), ein Fixierband, ein Anpressband, ein Transfer- und Fixierband, ein Transportband, ein Entwicklerband oder dergleichen umfassen. Solche Bänder können eine Trägerschicht und wahlweise ein oder mehrere Schichten mit einer bestimmten Funktion umfassen.

[0026] Somit können solche Transferelemente in einem elektrofotografischen Bilderzeugungsgerät bzw. Drucker vorhanden sein. Im Fall eines ITB wird ein Fotorezeptor elektrostatisch aufgeladen und anschließend einem Muster aus aktivierender elektromagnetischer Strahlung, beispielsweise Licht, ausgesetzt, wodurch selektiv die Ladung in den beleuchteten Bereichen des Teils des Bilderzeugungsgeräts abgeleitet wird und in den nicht beleuchteten Bereichen ein elektrostatisches latentes Bild zurückbleibt. Das elektrostatische latente Bild wird dann an einer oder mehreren Entwicklungsstationen entwickelt, um ein sichtbares Bild oder Teilbild zu erzeugen, indem fein verteilte farbige, gefärbte oder pigmentierte elektroskopische Teilchen bzw. Tonerteilchen, beispielsweise aus einer Entwicklermischung, auf die Oberfläche des Bilderzeugungselements aufgebracht werden. Das erhaltene sichtbare Bild auf dem Fotorezeptor wird auf ein ITB übertragen, um es von diesem auf ein Aufzeichnungsmedium zu übertragen, oder um das Bild noch weiter auszugestalten, beispielsweise indem zusätzliche Farben auf nacheinander aufgezeichneten Teilbildern aufgebaut werden. Das endgültige Bild wird dann auf ein Aufzeichnungsmedium, beispielsweise ein Papier, einen Stoff, ein Polymermaterial, ein Plastikmaterial, ein Metall usw. übertragen, das in verschiedenen Formen vorliegen kann, beispielsweise als flache Oberfläche, als Blatt oder als gekrümmte Oberfläche. Die übertragenen Teilchen werden mit einem von einer Vielzahl möglicher Mittel fixiert bzw. mit dem Aufzeichnungsmedium verschmolzen, beispielsweise durch Aussetzen an eine erhöhte Temperatur oder an einen erhöhten Druck.

[0027] Es kann wünschenswert sein, die Übertragung von flüssigen oder trockenen Tonerträgermedien auf das Aufzeichnungsmedium, das beispielsweise Papier sein kann, zu minimieren. Es kann deshalb vorteilhaft sein, das entwickelte Bild auf dem Fotorezeptor auf eine Zwischentransferbahn, ein Zwischentransferband, eine Zwischentransferrolle bzw. ein Zwischentransferelement zu übertragen, und anschließend das entwickelte Bild von dem Zwischentransferelement auf ein dauerhaftes bzw. endgültiges Substrat zu übertragen.

[0028] Ein Zwischentransferelement wird auch in anderen Mehrfachbilderzeugungssystemen verwendet. In Mehrfachbilderzeugungssystemen wird mehr als ein Bild entwickelt, d.h. eine Serie von Teilbildern. Jedes Bild wird auf dem Fotorezeptor erzeugt, an einzelnen Stationen entwickelt und auf ein Zwischentransferelement übertragen. Die Bilder können nacheinander auf dem Fotorezeptor erzeugt und entwickelt und dann auf das Zwischentransferelement übertragen werden, oder es kann jedes einzelne Bild auf dem Fotorezeptor erzeugt und entwickelt, und dann passgenau auf das Zwischentransferelement übertragen werden, siehe hierzu beispielsweise US 5,409,557 A, US 5,119,140 A und US 5,099,286 A.

[0029] Um einen Bildtransfer hoher Qualität zu erhalten, das heißt, um Bildverzerrungen zu minimieren, kann die Verschiebung eines Transferelements auf Grund von Störungen beim Antrieb des Transferelements verringert werden, indem die Dicke des Trägers oder Substrats verringert wird, beispielsweise auf ungefähr 50 µm. Somit kann sich die Dicke des Substrats oder Trägers in einem Bereich von ungefähr 50 µm bis ungefähr 150 µm oder von 70 µm bis ungefähr 100 µm befinden.

[0030] Der Träger, das Substrat oder die Schicht kann aus bekannten Materialien bestehen, insbesondere einem synthetischen Material, wie etwa einem Kunstharz, einem faserigen Material usw. und aus Kombinationen davon, siehe beispielsweise „The Encyclopedia of Engineering Materials and Processes“, Reinhold Publishing Corporation, Chapman and Hall, Ltd., London, Seite 863, 1963.

[0031] Geeignete synthetische Materialien umfassen flüssigkristalline Polymere, Graphit, Nylon, Rayon, Polyester, Polyamide, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen und andere Fluorkohlenstoff-Polymere, Polybutadiene und Copolymere mit Styrol, Vinyl/Toluol, Acrylate, Polyethylen, Polycarbonate, Polypropylen, Polyimide, Polyethylpenten, Polyphenylensulfid, Polystyrol und Acrylnitril-Copolymere, Polyvinylchlorid und Polyvinylacetat-Copolymerere und Terpolymere, Silikone, Acryle und Copolymere, Alkydpolymere, Aminopolymere, Zellulosekunststoffe und -polymere, Epoxidharze und -ester, Polyamide, Phenoxypolymere, Phenolpolymere, Phenylenoxidpolymere, Polycarbonate, Polysulfon, Polyester, Polyarylat, Acryle, Polyarylsulfone, Polybutylen, Polyethersulfon, Polyurethan, Poly(amid-imide), Copolyester, Polyetherimid, Polyarylether und dergleichen, sowie Mischungen davon.

[0032] Polycarbonat-Polymere können mit Verfahren, die in der Technik bekannt sind, hergestellt werden, beispielsweise aus 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan; 4,4'-Dihydroxydiphenyl-1,1-ethan; 4,4'-Dihydroxydiphenyl-1,1-isobutan; 4,4'-Dihydroxydiphenyl-4-heptan; 4,4'-Dihydroxydiphenyl-2,2-hexan; 4,4'-Dihydroxytriphenyl-2,2,2-ethan; 4,4'-Dihydroxydiphenyl-1,1-cyclohexan; 4,4'-Dihydroxydiphenyl-β,β-decahydronaphthalin; Cyclopentan-Derivate von 4,4'-Dihydroxydiphenyl-β,β-decahydronaphthalin; 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon und dergleichen, oder es können Gemische und Mischungen davon verwendet werden. Glasfasern können ebenfalls verwendet werden.

[0033] Ein Transferelement bzw. eine Transfervorrichtung umfasst mehr als eine Schicht. Die erste Schicht ist, wenn eine Querschnittsansicht des mehrschichtigen Transferelements betrachtet wird, in der die Oberfläche, an der das Bild angebracht wird, nach oben hin orientiert ist, die unterste Schicht, oder sie kann der Träger oder das Substrat des Transferelements sein, und die zuletzt hinzugefügte oder am nächsten an der Oberfläche gelegene Schicht (die in der Querschnittsansicht die oberste oder Deckschicht ist) ist im Allgemeinen eine Schicht mit einer niedrigen Oberflächenenergie, das heißt, ein Material, das ein darauf verteiltes elektrisch leitfähiges Medium umfasst, das einen Kontaktwinkel von nicht weniger als ungefähr 70° oder zumindest ungefähr 70° mit einem Wassertropfen aufweist, was durch die Benetzbarkeit mit Wasser dargestellt wird. Der hierin verwendete Begriff „Benetzbarkeit mit Wasser“, ist so gemeint, dass er den Kontaktwinkel eines Materials, das die Oberflächenschicht einer Probe bildet, mit einem Wassertropfen, der sich darauf befindet, bezeichnet.

[0034] Der Kontaktwinkel mit einem Wassertropfen kann bei Raumtemperatur (ca. 23°C) mit einem Kontaktwinkel-Messgerät des Modells OCA15 der Dataphysics Instruments GmbH gemessen werden. Kontaktwinkel mit anderen Flüssigkeiten, beispielsweise Formamid können mit der gleichen Methode gemessen werden.

[0035] Zu dem Substrat oder zu einer Schicht, die sich auf dessen Oberfläche befindet, können Materialien hinzugefügt werden, die eine elektrische Eigenschaft beeinflussen, um elektrische Eigenschaften, wie beispielsweise den spezifischen Oberflächenwiderstand und den spezifischen Volumenwiderstand, die Dielektrizitätskonstante und die elektrische Ableitfähigkeit einzustellen. Im Allgemeinen können Materialien, die eine elektrische Eigenschaft beeinflussen, anhand des gewünschten spezifischen Widerstands der Folie gewählt werden. Es können hohe Volumenanteile oder Gehalte des eine elektrische Eigenschaft beeinflussenden Materials verwendet werden, so dass die Anzahl leitfähiger Pfade immer deutlich oberhalb der Perkolationsschwelle liegt, wodurch extreme Schwankungen des spezifischen Widerstands vermieden werden. Die Perkolationsschwelle einer Zusammensetzung ist eine Volumenkonzentration einer dispersen Phase, unterhalb derer so wenig Kontakt zwischen den Teilchen auftritt, dass die miteinander verbundenen Bereiche klein sind. Bei Konzentrationen, die größer sind als die Perkolationsschwelle, sind die miteinander verbundenen Gebiete groß genug, um sich durch das Volumen der Folie zu erstrecken. Scher et al., J Chem Phys, 53(9)3759-3761, 1970, diskutieren die Auswirkungen der Dichte bei Perkulationsprozessen.

[0036] Die Teilchenform eines Materials, das eine elektrische Eigenschaft beeinflusst, kann den Volumenanteil beeinflussen. Der Volumenanteil kann davon abhängen, ob die Teilchen beispielsweise sphärisch, rund, unregelmäßig, kugelig, schwammartig oder eckig sind, oder die Form von Flocken oder Blättchen haben. Bei Teilchen mit einem großen Aspektverhältnis ist kein so hoher Anteil erforderlich wie bei Teilchen mit einem relativ geringeren Aspektverhältnis. Teilchen, die relativ hohe Aspektverhältnisse aufweisen, umfassen Flocken und Blättchen. Kugelige und runde Teilchen sind Teilchen, die ein relativ geringeres Aspektverhältnis aufweisen.

[0037] In der Praxis befindet sich die Perkolationsschwelle innerhalb eines Bereichs von wenigen Volumenprozenten, abhängig vom Aspektverhältnis der vorhandenen Teilchen. Für jeden bestimmten spezifischen Widerstand der Teilchen kann man den spezifischen Widerstand der Schicht über ungefähr eine Größenordnung verändern, indem man den Volumenanteil der Teilchen mit elektrischem Widerstand in der Schicht verändert. Die Veränderung des Volumenanteils ermöglicht eine Feinabstimmung des spezifischen Widerstands.

[0038] Der spezifische Widerstand ändert sich ungefähr linear mit dem spezifischen Volumenwiderstand der einzelnen Teilchen und dem Volumenanteil der Teilchen in dem Träger oder der Schicht. Die beiden Parameter können unabhängig voneinander gewählt werden. Für jeden bestimmten spezifischen Widerstand der Teilchen kann der spezifische Widerstand des Bauteils um ungefähr eine Größenordnung verändert werden, indem der Volumenanteil der Teilchen verändert wird. Der spezifische Volumenwiderstand der Teilchen wird vorzugsweise so gewählt, dass er um bis zu drei Größenordnungen niedriger ist als der gewünschte spezifische Volumenwiderstand des Bauteils. Wenn die Teilchen in einer Menge, die oberhalb der Perkolationsschwelle liegt, in den Träger oder die Schicht gemischt werden, kann der spezifische Widerstand des erhaltenen Verstärkungselements bei sich vergrößerndem Gehalt proportional zu diesem abnehmen. Eine Feinabstimmung des endgültigen spezifischen Widerstands kann auf Grundlage dieser zu dem Gehalt proportionalen Veränderung durchgeführt werden.

[0039] Der spezifische Volumenwiderstand eines Materials ist eine dem Material innewohnende Eigenschaft und kann anhand einer Probe mit gleichförmigem Querschnitt bestimmt werden. Den spezifischen Volumenwiderstand erhält man, indem man den elektrischen Widerstand einer solchen Probe mit der Querschnittsfläche multipliziert und durch die Länge der Probe dividiert. Der spezifische Volumenwiderstand kann bis zu einem gewissen Grad von der angelegten Spannung abhängen.

[0040] Der Oberflächen- oder Schichtwiderstand (ausgedrückt als Ohm/Quadrat, Ω/\square) ist keine einem Material innewohnende Eigenschaft, da diese Messgröße von der Dicke des Materials und von Verunreinigungen der Materialoberfläche, beispielsweise mit kondensierter Feuchtigkeit, abhängt. Wenn Oberflächeneffekte vernachlässigbar sind und der spezifische Volumenwiderstand isotrop ist, erhält man den spezifischen Oberflächenwiderstand, indem man den spezifischen Volumenwiderstand durch die Dicke des Bauteils dividiert. Der spezifische Oberflächenwiderstand einer Folie kann ohne Kenntnis der Foliendicke gemessen werden, indem man den elektrischen Widerstand zwischen zwei parallelen Kontakten, die auf der Oberfläche der Folie platziert sind, misst. Wenn man den spezifischen Oberflächenwiderstand unter Verwendung von parallelen Kontakten misst, verwendet man Längen der Kontakte, die um ein Mehrfaches länger als die Größe der Lücke zwischen den Kontakten sind, so dass Randeffekte im Wesentlichen keinen Fehler verursachen. Der spezifische Oberflächenwiderstand ist das Produkt aus dem gemessenen elektrischen Widerstand mit dem Verhältnis zwischen der Länge der Kontakte zur Größe der Lücke zwischen den Kontakten.

[0041] Es können Teilchen gewählt werden, die einen spezifischen Volumenwiderstand haben, der etwas kleiner als der gewünschte spezifische Volumenwiderstand des hergestellten Bauteils ist. Die Materialien, die eine elektrische Eigenschaft beeinflussen, umfassen Pigmente, quaternäre Ammoniumsalze, Kohlenstoffe, Farbstoffe, leitfähige Polymere und dergleichen, ohne aber darauf beschränkt zu sein. Die Materialien, die eine elektrische Eigenschaft beeinflussen, können in Mengen im Bereich von ungefähr 1 Gew.-% bis ungefähr 50 Gew.-% des Gesamtgewichts des Trägers oder der Schicht oder in Mengen im Bereich von ungefähr 5 Gew.-% bis ungefähr 35 Gew.-% des Gesamtgewichts des Trägers oder der Schicht zugefügt werden.

[0042] Auf diese Weise können beispielsweise Ruß-Systeme verwendet werden, um eine Schicht oder mehrere Schichten leitfähig zu machen. Das kann erreicht werden, indem mehr als eine Art Ruß verwendet wird, das heißt zum Beispiel, Ruße mit unterschiedlicher Teilchengometrie, unterschiedlichem spezifischen Widerstand, unterschiedlicher Chemie, unterschiedlich großer Oberfläche und/oder unterschiedlicher Größe. Es können auch eine Art Ruß oder mehr als eine Art Ruß zusammen mit anderen leitfähigen Füllstoffen, die nicht Ruß sind, verwendet werden.

[0043] Ein Beispiel, in dem mehr als eine Art Ruß verwendet wird, wovon sich jede in mindestens einer charakteristischen Eigenschaft von der anderen Art Ruß unterscheidet, umfasst eine Mischung aus einem strukturierten Ruß, wie beispielsweise VULCAN® XC72, der einen steil ansteigenden spezifischen Widerstand aufweist, mit einem niedriger strukturierten Ruß, wie beispielsweise REGAL® 250R, der bei höherem Füllstoffgehalt einen geringeren spezifischen Widerstand aufweist. Der gewünschte Zustand ist eine Kombination aus zwei Arten von Ruß, die bei relativ geringem Füllstoffgehalt eine ausgewogen abgestimmte Leitfähigkeit ergibt, wodurch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden können.

[0044] Ein anderes Beispiel, in dem Ruße gemischt werden, umfasst einen Ruß oder Graphit, der eine kugelförmige, flockenförmige, plättchenförmige, faserförmige, nadelkristallförmige oder rechteckige Teilchenform aufweist, und der in Kombination mit einem Ruß oder Graphit mit einer anderen Teilchenform verwendet wird, um eine gute Füllstoffdichte und damit eine gute Leitfähigkeit zu erhalten. Beispielsweise kann ein Ruß oder Graphit mit einer kugeligen Form zusammen mit einem Ruß oder Graphit mit einer Blättchenform verwendet werden. Das Verhältnis der Ruß- oder Graphit-Fasern zu den Kugeln kann ungefähr 3:1 betragen.

[0045] Entsprechend können sich bei Verwendung von Rußen oder Graphiten mit relativ kleiner Teilchengröße in Kombination mit Rußen oder Graphiten mit relativ großer Teilchengröße die kleineren Teilchen in den Packungshohlräumen des Polymer-Substrats anordnen und den Kontakt zwischen den Teilchen verbessern. Es kann beispielsweise ein Ruß mit einer relativ großen Teilchengröße im Bereich von ungefähr 1 μm bis ungefähr 100 μm oder von ungefähr 5 μm bis ungefähr 10 μm zusammen mit einem Ruß mit einer Teilchengröße von ungefähr 0,1 μm bis ungefähr 1 μm oder von ungefähr 0,05 μm bis etwa 0,1 μm verwendet werden.

[0046] In einer anderen Ausführungsform kann eine Rußmischung einen ersten Ruß mit einer BET-Oberfläche im Bereich von ungefähr 30 m^2/g bis ungefähr 700 m^2/g und einen zweiten Ruß mit einer BET-Oberfläche im Bereich von ungefähr 150 m^2/g bis ungefähr 650 m^2/g umfassen.

[0047] Zur Messung der BET-Oberfläche, die gemäß DIN 66132 / DIN EN ISO 9277 erfolgen kann, wird eine Probe in ein Messgefäß abgewogen und es wird für jeden Zieldruck eine Menge von Stickstoff bestimmt, die zugeführt werden muss, damit der Zieldruck erreicht wird. Die Messung wird bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (-196 °C) durchgeführt. Aus den bei jedem Druck adsorbierten Gasmengen wird mit Hilfe der Erweiterung der Langmuir'schen kinetischen Adsorptionstheorie nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-

Theorie) die Oberfläche berechnet. Die mit dem Einpunkt-Verfahren erhaltenen Oberflächen werden als BET-Oberfläche wiedergegeben.

[0048] Es können auch Kombinationen aus unterschiedlichen spezifischen Widerständen verwendet werden, um eine geringe Änderung des spezifischen Widerstands mit dem Füllstoffgehalt zu erhalten. Beispielsweise kann ein Ruß oder anderer Füllstoff mit einem spezifischen Widerstand von ungefähr 10^{-1} bis ungefähr 10^3 Ohm cm oder ca. 10^{-1} bis etwa 10^2 Ohm cm in Kombination mit einem Ruß oder anderem Füllstoff mit einem spezifischen Widerstand von ungefähr 10^3 bis ungefähr 10^7 Ohm cm verwendet werden.

[0049] Außer Rußen können zu dem Polymer, dem Kunstharz oder der filmbildenden Zusammensetzung andere Füllstoffe hinzugefügt und darin verteilt werden. Geeignete Füllstoffe umfassen Metalloxide, wie beispielsweise Magnesiumoxid, Zinnoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Bariumoxid, Bariumtitanat, Berylliumoxid, Thoriumoxid, Siliziumoxid, Titandioxid und dergleichen; Nitride, wie beispielsweise Siliziumnitrid, Bor-nitrid und dergleichen; Carbide wie beispielsweise Titancarbid, Wolframcarbid, Borcarbid, Siliziumcarbid, und dergleichen; und zusammengesetzte Metalloxide, wie Zirkon, Spinell ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Sillimanit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) und dergleichen; Glimmer und Kombinationen davon. Optionale Füllstoffe können in der Beschichtung aus einer Mischung von Ruß und Polymer in einer Menge von ungefähr 20 Gew.-% bis ungefähr 75 Gew.-% des Gesamtfeststoffanteils oder von ungefähr 40 Gew.-% bis ungefähr 60 Gew.-% des Gesamtfeststoffanteils vorhanden sein.

[0050] Der spezifische Oberflächenwiderstand der Beschichtungsschicht kann im Bereich von ungefähr $10^7 \Omega/\square$ bis ungefähr $10^{13} \Omega/\square$, von ungefähr $10^8 \Omega/\square$ bis ungefähr $10^{12} \Omega/\square$ oder von ungefähr $10^9 \Omega/\square$ bis etwa $10^{11} \Omega/\square$ liegen.

[0051] In einer anderen Ausführungsform wird eine dünne isolierende Schicht aus der Polymer-Ruß-Mischung verwendet und hat eine dielektrische Dicke im Bereich von ungefähr 1 μm bis ungefähr 10 μm oder von ungefähr 4 μm bis ungefähr 7 μm .

[0052] Die dielektrische Dicke erhält man durch eine Messung der Dicke der Ladungstransportschicht eines Fotoleiters, die aus einer lichtinduzierten Entladungskurve (PIDC, die englische Abkürzung steht für „photoinduced discharge curve“) bestimmt werden kann. Die physikalische Dicke der Ladungstransportschicht ist unter der Annahme einer Dielektrizitätskonstante gleich 3 dreimal so groß wie die dielektrische Dicke. Die Dicke der dünnen isolierenden Schicht kann somit im Bereich von ungefähr 3 μm bis ungefähr 30 μm oder von ungefähr 12 μm bis ungefähr 21 μm liegen.

[0053] Die Härte der Beschichtung aus der Polymer-Ruß-Mischung kann kleiner als ungefähr 85 Shore A sein, im Bereich von ungefähr 45 Shore A bis ungefähr 65 Shore A liegen, oder im Bereich von ungefähr 50 Shore A bis ungefähr 60 Shore A liegen.

[0054] In einer anderen Ausführungsform kann die Oberfläche einen Wasser-Kontaktwinkel von mindestens ungefähr 60° , mindestens ungefähr 70° , mindestens ungefähr 75° , mindestens ungefähr 90° oder mindestens ungefähr 95° aufweisen. Die Messung des Wasser-Kontaktwinkels kann wie oben beschrieben durchgeführt werden.

[0055] Transferelemente können unter Verwendung von in der Technik bekannten Verfahren angefertigt werden. Beispielsweise können Metalle, synthetische Materialien oder andere filmbildende Zusammensetzungen, die hierin gelehrt werden oder in der Technik bekannt sind, wie in der Technik bekannt elektrolytisch auf einem Dorn, einer Form oder einem Formenwerkzeug, oder auf der Innenfläche einer Hülselektrode, eines Dorns, einer Form oder eines Formenwerkzeugs abgeschieden werden, um die erste Schicht des Bauteils zu bilden. Weitere Techniken zum Auftragen von Material umfassen flüssige und trockene Pulverbeschichtung, Fluten, Tauch-Beschichten, Beschichtung mittels eines drahtumwickelten Rundstabs (wire wound rod coating), Wirbelsinterbeschichten, Pulverbeschichten, elektrostatisches Sprühen, Ultraschallsprühen, Rakelstreichverfahren und dergleichen. Wenn die Beschichtung durch Sprühen aufgetragen wird, kann das Sprühen mechanisch und/oder elektrisch unterstützt werden, wie beispielsweise beim elektrostatischen Sprühen.

[0056] In Fällen, in denen eine filmbildende Lösung oder Zusammensetzung auf eine Form, einen Dorn, ein Formenwerkzeug oder dergleichen aufgetragen wird, ist es wünschenswert, dass die gebildete Folie unverseht und mit minimalen Beschädigungen, mit wenig Schwierigkeiten oder Bedienereingriffen, oder beidem, entfernt werden kann. Die Aufnahme eines nichtionischen Tensids in die Lösung, die direkt dem Formenwerkzeug, dem Dorn, der Form oder dergleichen zugeführt wird, erleichtert oder fördert ein derartiges leichtes spä-

teres Entfernen des getrockneten und/oder ausgeheilten Films von diesem bzw. dieser. In einer anderen Ausführungsform verbessert ein nichtionisches Tensid auch die Ausbreitung und Einebnung der Lösung auf der Form, dem Formenwerkzeug, dem Dorn und dergleichen.

[0057] Nichtionische Tenside sind in der Technik bekannt und kommerziell erhältlich. Es können nichtionische Tenside, die eine aliphatische Kette enthalten, verwendet werden. Es können auch längere aliphatische Ketten, beispielsweise solche mit mehr als 8 Kohlenstoff-Atomen, mehr als 10 Kohlenstoff-Atomen, mehr als 12 Kohlenstoff-Atomen und so weiter, verwendet werden. Beispiele umfassen 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diolethoxylat; 8-Methyl-1-nonanol Propoxylated-Block-Ethoxylat, Brij (Polyalkylenglycolether), wobei es sich um einen Fettalkoholether handelt, ein Polyethylen-Block-Poly(ethylenglycol) (Sigma-Aldrich); ein Dowfax-Tensid, Polypropylenglycole und Copolymere, die von Dow hergestellt werden; ein Myrj, wobei es sich um ein Fettsäure-Ethoxylat handelt, ein Synperonic PE, bei dem es sich um ein Ethylenoxid-Propylenoxid-Block-Copolymer handelt (Croda Chemicals); ein BIO-SOFT®, Fettalkohole, Alkohole oder Fett-Alkylethoxylate, MAKON®, Decylalkohol, Tridecylalkohol oder Nonylphenolethoxylate; ein StepFac, Nonylphenolphosphatester, POLYSTEP®, wobei es sich um ein Alkylphenolethoxylat handelt (Stepan Co.); und dergleichen, die mit der beabsichtigten Verwendung der Schicht und des erhaltenen Bauteils kompatibel sind und für sie nicht schädlich sind.

[0058] Somit werden zu der filmbildenden Lösung oder Zusammensetzung, die direkt auf das die Form, das Formenwerkzeug, den Dorn usw. aufgetragen wird, ein oder mehrere nichtionische Tenside hinzugefügt und darin, wie in der Technik bekannt, suspendiert oder aufgelöst. Die Gesamtmenge eines nichtionischen Tensids, das in der Lösung oder Zusammensetzung für die Herstellung der ersten Schicht verwendet werden kann, beträgt von ungefähr 0,05 Gew.-% bis ungefähr 0,15 Gew.-%, von ungefähr 0,07 Gew.-% bis ungefähr 0,13 Gew.-%, von ungefähr 0,08 Gew.-% bis ungefähr 0,12 Gew.-% oder von ungefähr 0,09 Gew.-% bis ungefähr 0,11 Gew.-% der filmbildenden Lösung oder Zusammensetzung. Die Folie erhält man durch Trocknen, Erhitzen oder dergleichen, wie hierin gelehrt oder in der Technik bekannt.

[0059] Bei allen Schichten oder der zuletzt hinzugefügten und am nächsten an der Oberfläche gelegenen Schicht, für die eine regelmäßige und möglichst wenig raue Oberfläche wünschenswert ist, verringert ein fluoriertes Tensid, beispielsweise eines, das ein Polymer enthält und das zu der schichtbildenden Lösung hinzugefügt wird, die Oberflächenspannung, und man erhält eine Folie mit geringer Oberflächenenergie und verbesserter Gleichförmigkeit, das heißt, das Ausmaß der Bildung von Grübchen, Welligkeiten, Unregelmäßigkeiten und dergleichen, die zu einer unregelmäßigen Oberfläche beitragen können, wird verringert.

[0060] Fluorierte Tenside sind bekannt und kommerziell erhältlich. Beispiele umfassen ein Novec, worunter einige nichtionische polymere Fluortenside sind, und das bei 3M erhältlich ist, ein Flexiwet, das anionisch, kationisch oder amphoter sein kann und bei ICT, Inc. erhältlich ist; ein FluorN, wobei es sich um polymere Tenside handelt, die bei Cytonix erhältlich sind, und dergleichen, die mit der beabsichtigten Verwendung der Schicht und dem erhaltenen Bauteil kompatibel und ihr nicht abträglich sind.

[0061] Somit werden, wie in der Technik bekannt, zu allen filmbildenden Lösungen oder Zusammensetzungen oder zu der, die zuletzt auf das gerade in der Herstellung befindliche Teil aufgetragen wird, ein oder mehrere fluorierte Tenside hinzugefügt und darin suspendiert oder aufgelöst. Die Gesamtmenge an fluoriertem Tensid, das in der Lösung oder Zusammensetzung für die Herstellung der Schicht oder der Schichten verwendet wird, beträgt von ungefähr 0,006 Gew.-% bis ungefähr 0,06 Gew.-%, von ungefähr 0,008 Gew.-% bis ungefähr 0,05 Gew.-%, 0,009 Gew.-% bis ungefähr 0,04 Gew.-%, oder 0,01 Gew.-% bis ungefähr 0,03 Gew.-% der filmbildenden Lösung oder Zusammensetzung. Die Folie erhält man durch Trocknen, Erhitzen und dergleichen, wie hierin gelehrt oder in der Technik bekannt.

[0062] Alle Komponenten einer Beschichtungslösung tragen zu der gesamten Oberflächenspannung bei. Somit kann auch ein Lösungsmittel zu einer höheren Oberflächenspannung beitragen. Lösungsmittel, die allgemein verwendet werden, beispielsweise, da sie einen höheren Siedepunkt aufweisen oder gewisse Polymere in ihnen besser löslich sind, umfassen Dimethylacetamid, Dimethylformamid und Methylpyrrolidon. Diese drei Lösungsmittel weisen jedoch höhere Werte der Oberflächenspannung auf. Die beiden in Betracht gezogenen Tenside ermöglichen die fortgesetzte Verwendung derartiger Lösungsmittel mit vorteilhaften Eigenschaften, wie beispielsweise einem höheren Siedepunkt und einer besseren Löslichkeit gewisser Polymere, ohne dass der Nachteil, dass die Lösungsmittel zu einer höheren Oberflächenspannung beitragen, in Kauf genommen werden muss.

Vergleichsbeispiel 1

[0063] 20% Phenoxyharz, PKHH-XLV (InChem Corp.), in Dimethylformamid (DMF) (10 g) wurde mit einem 10-mil Bird-Applikator auf ein Edelstahlband aufgetragen und 30 Minuten lang bei 65 °C, 30 Minuten lang bei 145°C und anschließend 30 Minuten lang bei 180°C getrocknet.

[0064] Der Folie konnte nicht von der Edelstahlform abgelöst werden. Außerdem zeigte die Oberfläche der Folie eine deutliche Runzelbildung.

Vergleichsbeispiel 2

[0065] 20 % Phenoxyharz, PKHH-XLV, in DMF (10 g) wurde mit 0,01 g eines nichtionischen Tensids, StepFac-8171 (Stepan) gemischt. Nach 30 Minuten Mischen in einem Walzwerk wurde die Lösung mit einem 10-mil Bird-Applikator auf ein Edelstahl-Band aufgetragen und 30 Minuten lang bei 65 °C, 30 Minuten lang bei 145°C und anschließend 30 Minuten lang bei 180°C getrocknet.

[0066] Die Folie ließ sich sofort von der Edelstahlform lösen. Die Oberfläche der Folie zeigte jedoch einen gewissen Grad von Runzelbildung.

Illustratives Beispiel 1

[0067] 20 % Phenoxyharz, PKHH-XLV, in DMF (10 g) wurde mit 0,01 g eines nichtionischen Tensids, StepFac-8171 (Stepan) und 2 mg Novec FC-4432 (3M) gemischt. Nach 30 Minuten Mischen in einem Walzwerk wurde die Lösung mit einem 10-mil Bird-Applikator auf ein Edelstahlband aufgetragen und 30 Minuten lang bei 65°C, 30 Minuten lang bei 145°C und anschließend 30 Minuten lang bei 180°C getrocknet.

[0068] Die Folie ließ sich sofort von dem Formwerkzeug aus Edelstahl lösen. Außerdem hatte die Folie eine sehr glatte und glänzende Oberfläche.

Illustratives Beispiel 2

[0069] Die oben genannten drei Folien wurden durch eine Messung der Oberflächenrauigkeit, des Wasserkontaktwinkels und des Kontaktwinkels mit Formamid untersucht.

[0070] Die Oberflächenrauigkeit wurde gemessen, indem das Oberflächenprofil mit einer Diamantnadel vom Kontakttyp abgetastet wurde, und daraus Rauigkeitsparameter berechnet wurden. Die angegebenen Rautiefen entsprechen dem Parameter Rz gemäß ISO 4287:1997. Die Kontaktwinkel mit Wasser und Formamid wurden wie oben angegeben gemessen. Die angegebenen Messwerte sind Mittelwerte von jeweils mindestens 10 unabhängigen Messungen.

[0071] Die Daten zur Oberflächenrauigkeit zeigten, dass die Folie aus Vergleichsbeispiel 2 eine Rautiefe von ungefähr 1,08 µm und die Folie aus dem illustrativen Beispiel 1 eine Oberflächenrauigkeit von etwa 80 nm aufwies, so dass durch die Verwendung des Novec-Tensids eine merkliche Verbesserung erzielt wurde.

[0072] Die Oberflächenenergie wurde durch Messung des Kontaktwinkels mit Wasser und des Kontaktwinkels mit Formamid unter Verwendung von in der Technik bekannten Materialien und Verfahren gemessen.

[0073] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Es ist ersichtlich, dass die Folie aus dem illustrativen Beispiel 1, die das Novec-Tensid enthält, eine erheblich geringere Oberflächenenergie aufweist.

Proben-Nr.	Dispersiv (Dyn/cm)	Polar (Dyn/cm)	Gesamt (Dyn/cm)	
Vergleichsbeispiel 2	27,5	18,7	46,2	harmonischer Mittelwert
Vergleichsbeispiel 2	32,8	12,2	45,0	geometrischer Mittelwert

Proben-Nr.	Dispersiv (Dyn/cm)	Polar (Dyn/cm)	Gesamt (Dyn/cm)	
Illustratives Beispiel 1	2,6	18,4	21,0	harmonischer Mittelwert
Illustratives Beispiel 1	1,5	13,3	14,8	geometrischer Mittelwert

[0074] Die Folie gemäß des Illustrativen Beispiels 1 wies einen Kontaktwinkel mit Wasser von ungefähr 97,5° auf und die Folie gemäß Vergleichsbeispiel 2 wies einen Kontaktwinkel mit Wasser von ungefähr 65° auf.

Illustratives Beispiel 3

Herstellung eines ITB

[0075] Zehn Gramm 20% Phenoxyharz, PKHH-XLV, in DMF wurden mit 1,95 g einer Rußdispersionslösung (Feststoffanteil 18,38 %), 0,01 g eines nichtionischen Tensids StepFac-8171 (Stepan) und 2 mg Fluortensid FC-4432 von 3M gemischt. Nach 30 Minuten Mischen in einem Walzwerk wurde die Lösung mit einem 10-mil Bird-Applikator auf eine Edelstahlform aufgetragen und 30 Minuten lang bei 65°C, 30 Minuten lang bei 145°C und anschließend 30 Minuten lang bei 180°C getrocknet.

[0076] Das erhaltene ITB wurde wie oben beschrieben getestet und Testergebnisse für die Oberflächenenergie sind in der folgenden Tabelle angegeben. Es ist ersichtlich, dass das erhaltene ITB eine niedrige Oberflächenenergie aufweist, vergleiche hierzu die oben für die Folie gemäß Vergleichsbeispiel 2 angegebenen Daten.

Dispersiv (Dyn/cm)	Polar (Dyn/cm)	Gesamt (Dyn/cm)	
17,7	6,3	24,0	harmonischer Mittelwert
19,5	2,0	21,5	geometrischer Mittelwert

[0077] Der Kontaktwinkel mit Wasser war im Mittel ungefähr 98,6°, entsprechend einer niedrigen Oberflächenenergie des ITB im Vergleich mit, beispielsweise dem Kontaktwinkel mit Wasser der Folie gemäß Vergleichsbeispiel 2, die das Fluortensid nicht enthielt.

[0078] Der spezifische Oberflächenwiderstand der ITB-Folie war $9,95 \times 10^{10} \Omega/\square$.

Patentansprüche

1. Elastisches Transferelement, das ein nichtionisches Tensid und ein fluoriertes Tensid enthält, wobei das Transferelement mehrere elastische Schichten umfasst, die eine erste Schicht und eine letzte Schicht umfassen, und bei dem die erste elastische Schicht das nichtionische Tensid enthält und die letzte Schicht das fluorierte Tensid enthält.

2. Transferelement nach Anspruch 1, in dem das nichtionische Tensid in einer Menge von ungefähr 0,05 Gew.-% bis ungefähr 0,15 Gew.-% vorhanden ist.

3. Transferelement nach Anspruch 1, in dem das fluorierte Tensid in einer Menge von ungefähr 0,006 Gew.-% bis ungefähr 0,06 Gew.-% vorhanden ist.

4. Transferelement nach Anspruch 1, das des Weiteren ein Material zum Beeinflussen einer elektrischen Eigenschaft umfasst.

5. Transferelement nach Anspruch 4, in dem das Material einen Ruß enthält.

Es folgen keine Zeichnungen