



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212772
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
G 03 G 9/14

(22) Přihlášeno 28 07 76

(21) (PV 4959-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 28 07 75
(599800) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(72)

Autor vynálezu

MAMMINO JOSEPH, PENFIELD a JOSSEL FRANKLIN, ROCHESTER
(Sp. st. a.)

(73)

Majitel patentu

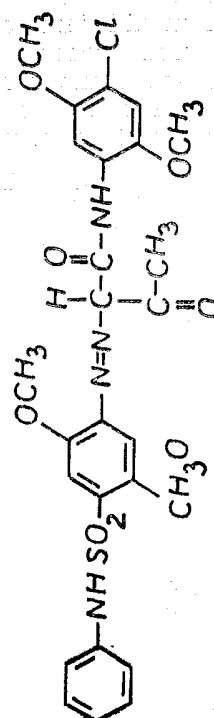
XEROX CORPORATION, ROCHESTER (Sp. st. a.)

(54) Elektrostatografický materiál pro vyvíjení elektrostatických latentních
obrazů

1

Vynález se týká elektrostatografického materiálu pro vyvíjení elektrostatických latentních obrazů, zahrnujícího pryskřičný materiál, s výhodou zvolený ze skupiny zahrnující styrenbutylmethakrylátové kopolymery, styrenvinyltoluenové kopolymery, styrenakrylátové kopolymery a polystyrenové pryskyřice, nosič, s výhodou terpolymerem ovrstvený nosič jako například methylterpolymerem ovrstvený ocelový nosič a niklový nosič a barvivo. Podstata navrženého materiálu spočívá v tom, že jako barvivo obsahuje látku vzorce

2



Vynález se týká elektrostátografického materiálu pro vyvíjení elektrostatických latentních obrazů.

Elektrostátografie se týká vytvoření a využití latentních obrazů, vytvořených elektrostatickými náboji, pro záznam a reprodukci obrazů ve viditelné formě a je dobře známá.

Když se použije fotovodič pro vytvoření těchto elektrostatických latentních obrazů nejdříve nabitím a potom selektivní expozicí fotovodivé vrstvy, nazývá se tento způsob elektrofotografii a obecněji je znám jako xerografie, jejíž podstata je uvedena v USA patentovém spise č. 2 297 691. Takto vytvořené latentní elektrostatické obrazy se mohou vyvolat nebo učinit viditelnými nanesením jemného elektroskopického materiálu, známého jako tónovací pigment. Takto získaný obraz se může různě využít; například se může roztavit a takto fixovat na podložce nebo se může převést a fixovat na jiné podložce.

Elektrografie tvoří další rozsáhlé odvětví elektrostátografie a obvykle je rozdělována na dva obsáhlé sektory, které se nazývají xerotisk a elektrografický záznam; nepoužívá se přitom světlocitlivého prostředí, jeho nabíjení a selektivního vybíjení pro vytvoření latentního elektrostatického obrazu.

Xerotisk tvoří elektrostatický analog obyčejného tisku a je popsán Schaffertem v patentu USA- č. 2 576 047.

Elektrografický záznam je popsán v USA patentu 2 285 814 a zahrnuje vytvoření skupení nábojů, odpovídajícího požadované reprodukci na stejnoměrné izolační vrstvě pomocí elektrického vybití mezi dvěma nebo více elektrodami na opačných stranách izolačního prostředí. Silokřivky vytvořené latentním elektrostatickým obrazem se využívají pro řízení ukládání tónovacího materiálu pro vytvoření obrazu.

Odborníkům jsou známy různé typy vývojek, například práškové a kapalně vývojkové a rozličné vyvolávací systémy, jako například kaskádové vyvíjení, uvedené v patentu USA č. 2 618 552, vyvolání pomocí magnetického stírání, jak je popsáno obecně v patentu USA č. 2 874 063, vyvíjení pomocí práškovitého oblaku, jak je obecně popsáno v patentu USA č. 2 784 109, vyvíjení popsané v patentu USA č. 3 166 432 a vyvíjení pomocí kapaliny, popsané v pat. USA č. 2 877 133.

Tyto vyvíjecí systémy, používané pro černobílé reprodukce, mohou být také použity pro jiné barvy a kombinace barev, například pro trojbarevný buď additivní nebo subtraktivní systém.

V barevných systémech se musí použít alespoň tři rozdílných barev k syntéze jakékoliv další požadované barvy, což obecně předpokládá tvorbu alespoň tří barevných obrazových výtazků a jejich kombinaci pro vytvoření barevné reprodukce originálu. Při takovémto elektrostátografickém reprodukčním systému se musí vytvořit alespoň tři rozdílné latentní elektrostatické obrazy, vy-

volat se rozdílně barevnými tónovacími pigmenty a kombinovat pro vytvoření konečného barevného obrazu. Například v barevné xerografii se může vytvořit na fotovodivé vrstvě elektrostatický obraz, vzniklý expozicí k získání barevného výtazku v první základní barvě a tento latentní obraz se může vyvolat tónovacím pigmentem, jehož barva je komplementární k této základní barvě.

Stejným způsobem se vyvolají i další elektrostatické latentní obrazy, odpovídající zbývajícím základním barvám, tónovacími pigmenty v příslušných doplňkových barvách. Když se exponuje skrze negativy barevných výtazků, má tónovací pigment barvu, která je doplňková k barvě záření, kterým se exponuje.

Při trojbarevném elektrofotografickém systému, který využívá převrstvených barevných obrazů v jednotlivých základních barvách, je nutné, aby tónovací pigmenty byly zcela průhledné s výjimkou vrstvy spodního tónovacího pigmentu, aby nedocházelo ke ztemňování spodních vrstev barevných obrazů následující překrývající vrstvou barevného tónovacího pigmentu, přičemž musí mít tónovací pigment současně dostatečnou sytost a jas pro zabezpečení kolorimetrických požadavků na trojbarevnou syntézu barevného obrazu.

Jak je zřejmé, jsou tyto požadavky zcela protichůdné, přičemž jsou dále ještě komplikovány dalším požadavkem, spočívajícím v tom, že při kombinaci všech tónovacích pigmentů, musí vzniknout sytá čern. Bylo zjištěno, že pro vytvoření sytých černí v barevném systému je třeba převrstvit čtyři odlišně zbarvené obrazy, včetně černě zbarveného obrazu.

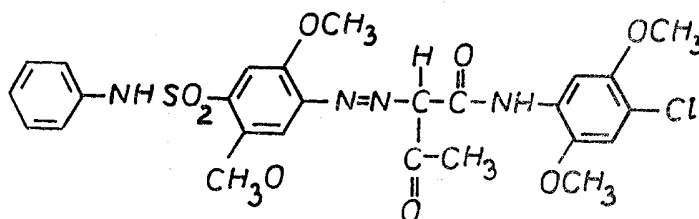
Další problémy obvykle vyvstávají, když se používají anorganické pigmenty jako barvicí látka buď v tiskových barvách nebo elektrofotografických tónovacích pigmentech, protože je obtížné dosáhnout potřebné barevné rovnováhy mezi sytostí a průhledností barvy. Když se používá anorganických pigmentů, je oblast dosažitelných barev relativně úzká, přičemž tyto pigmenty způsobují neprůhlednost barevné vrstvy, i když se aplikují v relativně malých množstvích.

Bartoszewicz a další v patentu USA číslo 3 345 293 uvádějí barevné elektrofotografické tónovací pigmenty obsahující v podstatě průhledné částice pryskyřice, která obsahuje organické barvicí pigmenty. Tyto látky se uvádějí jako výhodnější pro použití, než známé látky, protože jsou mnohem odolnější vůči pouštění barvy při tavení tónovacího pigmentu a jsou speciálně využitelné pro použití v trojbarevných elektrofotografických postupech, protože jejich barvy jsou žluté, azurové, purpurové a jejich směsi ve dvojicích vytvářejí modř, červen, zeleň, přičemž tři tónovací pigmenty dohromady tvoří čern.

Přes zjevné výhody tónovacích pigmentů Bartoszewiczova kolektivu mají tyto tónova-

cí pigmenty i jisté nevýhody, zejména při použití žlutého tónovacího pigmentu v automatickém elektrografickém stroji.

Žluté Bartoszewiczovo barvivo obsahuje v podstatě asi 0,92 až 1,08 hmotnostních dílů 3,3-dichlor-4'-bis-(2"-acetyl-2"-azo-o-acetoluidid)bifenyly na 10 hmotnostních dílů v podstatě průhledné pryskyřice. Problém použití tohoto barviva spočívá v jeho neschopnosti stejnoměrné dislokace v průhledné pryskyřici a v jeho nežádoucích triboelektrických vlastnostech, což má za následek špatné reprodukce s nízkým kontrastem a nízkou trvanlivostí v reprodukčním stroji. Bylo zjištěno, že požadované výchozí triboelektrické vlastnosti uvedeného tónovacího pigmentu se nezachovávají za podmínek, kdy je tónovací pigment vystaven mechanické abrazi, vysokým teplotám a vysoké vlhkosti, což vše je obvyklé u elektrografických reprodukcí strojů. To vede k mnoha problémům, zahrnujícím špatný přenos pigmentu z povrchu bubny elektrografického reprodukčního stroje na list kopie, stejně jako obtížné udržování čistoty uvedeného bubnu. Zejména bylo zjištěno, že při použití v elektrografickém stroji má tento tónovací pigment účinek na nosič, což ještě dále zhoršuje již existující nežádoucí triboelektrické vlastnosti, čímž se nepříznivě ovlivňuje výkon stroje.



Výhodou elektrostatografického materiálu podle vynálezu je, že má zlepšené triboelektrické vlastnosti, které si udržuje i za podmínek kontinuálního použití v automatickém elektrografickém reprodukčním zařízení.

Tento pigment, klasifikovaný v Indexu barev (Volour Index) jako pigmentová žlutá 97 a připravitelný způsobem, popsaným v patentu USA č. 2 644 814, se smísí s příslušnou elektrografickou pryskyřicí, například se styren-n-butylmethakrylátovou pryskyřicí, k vytvoření tónovacího pigmentu, načež se tento směsný pigment dále smísí s obvyklým nosičem, například s methylterpolymerem povlečeným ocelovým nosičem, k vytvoření požadované žluté vývojky pro použití v barevné elektrografii.

Tyto vývojky se dále uvádějí jako vývojky se žlutí 97 a tónovací pigmenty se žlutí 97 a jsou zřetelně odlišné a lepší oproti Bartoszewiczovu žlutému barvivu i ostatním známým žlutým vývojkám, protože jsou průhledné, zatímco ostatní známá barviva jsou opáčná. Tyto vývojky na rozdíl od ostatních

Cílem tohoto vynálezu je vytvořit žlutý tónovací pigment, který by neměl výše uvedené nevýhody a který by mohl být použit společně s pryskyřicí a nosičem k vyvíjení elektrostatického obrazu.

Nový tónovací pigment by měl mít zlepšené triboelektrické vlastnosti a následkem toho zlepšenou reprodukci a dlouhou životnost v reprodukčním stroji. Tento tónovací pigment by se měl dobře a v podstatě stejnoměrně rozptylovat v pryskyřici a měl by si udržovat své triboelektrické vlastnosti za podmínek kontinuálního použití v automatickém elektrografickém reprodukčním zařízení a měl by se snadno přenášet a to prakticky úplně z povrchu bubny reprodukčního stroje na list kopie.

Výše uvedené nedostatky nemá elektrostatografický materiál pro vyvíjení elektrostatických latentních obrazů, zahrnující pryskyřičný materiál, s výhodou ze skupiny zahrnující styrenbutylmethakrylátové kopolymery, styrenvinyltoluenové kopolymery, styrenakrylátové kopolymery a polystyrenové pryskyřice, nosič, s výhodou terpolymerem ovrstvený nosič jako například methylterpolymerem ovrstvený ocelový nosič a niklový nosič, a barvivo, jehož podstata spočívá v tom, že jako barvivo obsahuje látku vzorce

žlutých vývojek jsou snadno dispergovatelné v elektrostatických pryskyřicích.

Nejvýznačnější vlastností těchto vývojek jsou však jejich lepší triboelektrické vlastnosti, což umožňuje, aby tyto vývojky byly velmi úspěšně použity při elektrografickém vyvíjení. Při použití v automatickém elektrografickém zobrazovacím zařízení se stlačením známých tónovacích pigmentů a nosiče triboelektrické vlastnosti pigmentů zhoršují, což má za následek značné snížení výkonu stroje, zatímco si vývojka se žlutí 97 udržuje své výchozí triboelektrické vlastnosti a v některých případech bylo dokonce zjištěno jejich zlepšení i za pokračujícího stlačování, čímž se dosahuje zlepšeného výkonu a životnosti v reprodukčním stroji.

Bylo zjištěno, že při kontinuálním používání automatického reprodukčního zařízení za kontrolovaných podmínek vykazoval benzinový žlutý tónovací pigment Bartoszewiczův životnost 1400 kopií, dva známé černé tónovací pigmenty měly životnost 4200 a 9000 kopií, avšak pigment se žlutí 97 vyka-

zoval životnost přes 25 000 kopií bez jakýchkoliv zjevných nepříznivých vlivů.

Tím je demonstrováno, že známá barviva, včetně žlutého Bartoszewiczova barviva, se po sloučení s vhodnými pryskyřicemi a při použití v reprodukčním stroji nemohou v žádném případě srovnávat, pokud jde o životnost, s tónovacím pigmentem podle vynálezu.

Při prodlouženém použití v reprodukčním stroji dochází u konvenčních černých tónovacích pigmentů postupně k poklesu triboelektrických vlastností až se dosáhne stavu, kdy je již reprodukce prakticky nemožná. Tento stupňovitý pokles není zjevný ve studiích životnosti žlutého tónovacího pigmentu, jako je Bartoszewiczův žlutý pigment, protože u těchto pigmentů dochází ke stálému a extrémnímu poklesu triboelektrických vlastností, majícímu za následek zkrácenou životnost v reprodukčním stroji a slabý výkon stroje.

Tónovací pigment se žlutí 97 vykazuje velmi stabilní triboelektrické hodnoty v definované oblasti s potřebnou kvalitou kopie a provozními charakteristikami až do testovacích zkoušek při 25 000 kopiích.

Z dále uvedených tabulek I a II, ve kterých jsou uvedena složení barviv se žlutí 97, je zřejmé, že vývojky používající barviv se žlutí 97 jsou schopny dosáhnout až 25 000 kopií dobré kvality a vyvíjecích vlastností.

Dále je zřejmé, že pigmentová žlutá sama o sobě vykazuje dobré triboelektrické vlastnosti. V následujících tabulkách jsou triboelektrické vlastnosti vyjádřeny jako náboj přítomný na tónovacím pigmentu v mikrocoulombech na gram. Hodnota triboelektrického součinu je získána jako součin koncentrace barviva v procentech a odpovídajících triboelektrických vlastností v $\mu\text{C/g}$.

Tabulka I

Tónovací pigment z příkladu 1

Nosič: methylterpolymerem ovrstvené ocelové kuličky o velikosti 100 μm

	Počet kopií v tisících	Koncentrace (%)	Triboelektrické vlastnosti ($\mu\text{C/g}$)
14% relativní vlhkost	počáteční	2,77	11,63
	0,5	3,21	11,66
	1,0	3,78	11,07
	1,5	4,15	10,89
	2,0	4,43	10,43
	2,5	4,38	10,19
	3,0	4,24	11,24
	3,5	4,55	10,55
	4,0	4,08	11,20
	4,5	4,19	11,38
	5,0	4,49	9,85
	5,5	4,17	11,14
	6,0	4,18	11,72
	6,5	4,07	11,93
80% relativní vlhkost	počáteční		
	6,5	2,99	8,44
	7,0	2,41	9,78
	8,0	2,26	10,16
	8,5	2,52	9,65
	9,0	2,36	10,16
	9,5	2,94	8,72
	10,0	2,89	7,76
	10,5	2,11	8,72
	11,0	1,66	11,11
	11,5	2,12	8,54
	12,0	1,82	9,97
	12,5	1,70	7,11

	Počet kopií v tisících	Koncentrace [%]	Triboelektrické vlastnosti [$\mu\text{C/g}$]
20% relativní vlhkost	13,0	2,20	7,98
	13,5	2,38	8,46
	14,0	2,43	8,67
	14,5	2,40	9,09
	15,0	2,64	8,73
	15,5	2,74	8,54
	16,0	2,90	10,65
	16,5	2,89	11,26
	17,0	2,80	10,99
	17,5	3,11	9,95
	18,0	2,92	10,98
	18,5	2,90	11,07
	19,0	2,93	12,02
	19,5	2,98	11,46
	20,0	2,81	12,23
	20,5	3,03	12,01
	21,0	3,08	11,84
	21,5	2,90	10,87
	22,0	2,55	11,90
	22,5	2,60	11,60
	23,0	2,65	10,36
	23,5	2,59	10,22
	24,0	2,65	9,44
	24,5	2,51	10,78
	25,0	2,51	10,27

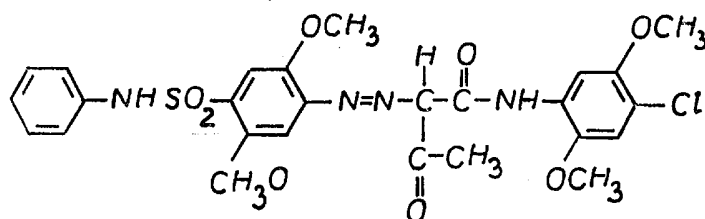
Tabulka II

Nosič: methylterpolymerem ovrstvené ocelové kuličky o velikosti 100 μm

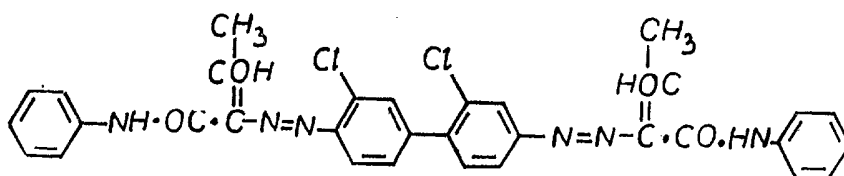
Počet kopií v tisících	Triboelektrický součin	Hustota	Průměrné pozadí
počáteční	32,22	0,97	0,010
0,5	37,42	0,65	0,010
1,0	41,84	0,81	0,010
1,5	45,19	0,91	0,010
2,0	46,23	0,89	0,010
2,5	44,63	0,90	0,010
3,0	47,68	0,90	0,010
3,5	48,01	1,00	0,010
4,0	45,68	0,86	0,010
4,5	47,68	0,90	0,010
5,0	44,22	1,00	0,010
5,5	46,47	0,75	0,010
6,0	48,99	0,72	0,010
6,5	48,56	0,82	0,010
6,5	25,24	1,06	0,010
7,0	23,57	0,72	0,010
7,5	22,68	0,75	0,010
8,0	22,97	0,87	0,010
8,5	24,31	1,06	0,010
9,0	23,98	0,90	0,010
9,5	25,63	1,18	0,010
10,0	22,43	1,29	0,010
10,5	18,39	1,04	0,010
11,0	18,44	0,55	0,010
11,5	18,11	1,04	0,010
12,0	18,15	0,80	0,010
12,5	12,08	1,06	0,010
13,0	17,56	1,14	0,010
13,5	20,14	0,97	0,010
14,0	21,07	0,94	0,010

Počet kopií v tisících	Triboelektrický součin	Hustota	Průměrné pozadí
14,5	21,82	0,95	0,010
15,0	23,04	0,98	0,010
15,5	23,40	0,99	0,010
16,0	30,87	0,84	0,010
16,5	32,54	0,82	0,010
17,0	30,77	0,62	0,010
17,5	30,87	0,94	0,010
18,0	32,05	0,90	0,010
18,5	32,09	0,80	0,010
19,0	35,22	0,71	0,010
19,5	34,16	0,67	0,010
20,0	34,36	0,81	0,030
20,5	36,36	0,83	0,030
21,0	36,46	0,84	0,020
21,5	31,52	0,82	0,025
22,0	30,36	0,51	0,010
22,5	30,16	0,81	0,010
23,0	27,46	0,89	0,010
23,5	26,47	0,80	0,010
24,0	25,01	0,80	0,010
24,5	25,29	0,64	0,010
25,0	25,78	0,77	0,010

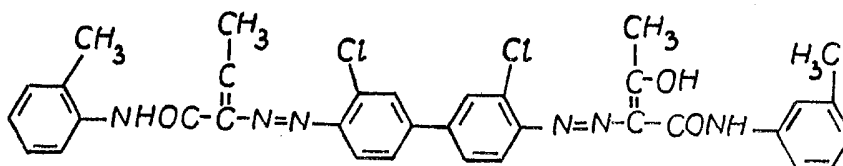
Strukturálně barviva se žlutí 97 vyhovují následujícímu vzorci:



což je rozdílné od diarylidových žlutých barviv obsažených v Indexu barev jako C. I. číslo č. 21 090 pigmentová žlut 12, které odpovídají vzorci



a od benzidinových žlutých barviv, jak uvádí Bartoszewicz a kol., uvedených v Indexu barev jako C. I. č. 21 095 pigmentová žlut 14 a odpovídající následujícímu vzorci:



Jakýkoliv vhodný pryskyřičný materiál se může použít pro tónovací pigmenty tohoto vynálezu. Jak bylo již dříve uvedeno, dává se přednost v podstatě průhledným pryskyřicím, když se má tónovací pigment použít v trojbarevném elektrofotografickém systému.

Ačkoli se v podstatě může použít jakákoli průhledná pryskyřičná látka, jako pryskyřičná složka tohoto tónovacího pigmentu, je výhodné, aby se u tohoto vynálezu používaly pryskyřice mající další výhodné vlastnosti.

Tak například je třeba, aby se používala pryskyřice, která je nelepivou pevnou látkou, při teplotě místnosti, čímž se usnadňuje manipulace a použití v neobvyklejších elektrofotografických postupech. Vyžadují se termoplasty s teplotami tavení značně nad teplotou místnosti ale nižší než je teplota při níž začíná uhelnatět obyčejný papír, takže jakmile tónovací pigment zobrazí tvar na papíru nebo se převede na papírovou kopii, může se použít nebo fixovat na papírové kopii jinými způsoby, jako je působení par rozpouštědla pro pryskyřici na kopii nesoucí práškový obraz, jak je obecně popsáno v patentu US č. 2 776 907. Vybrané pryskyřice by měly mít dobré triboelektrické vlastnosti a dostatečně isolační vlastnosti, aby udržely elektrický náboj tak, aby se mohlo použít více vyvíjecích systémů.

I když se může použít jakákoliv vhodná průhledná pryskyřice s výše uvedenými vlastnostmi při způsobu podle předloženého vynálezu, byly získány zejména dobré výsledky při použití vinylových pryskyřic a polymerních esterifikačních produktů dikarboxylové kyseliny a diolu obsahujícího difenol. Může se použít jakákoliv vhodná vinylová pryskyřice pro tónovací pigment tohoto systému, zahrnujícího homopolymery nebo kopolymery dvou nebo více vinylových monomerů.

Typické vinylové monomerní jednotky zahrnují: styren, p-chlorstyren, vinylnaftalen, ethylenicky nenasycené monoolefiny jako je ethylen, propylen, butylen, isobutylen a podobně; vinylestery, jako je vinylchlorid, vinylbromid, vinylfluorid, vinylacetát, vinylpropionát, vinylbenzoát, vinylbutyrát a podobně; estery alfamethylenalifatických monokarboxylových kyselin jako je methylakrylát, ethylakrylát, n-butylakrylát, isobu-

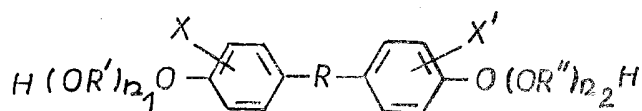
tylakrylát, dodecyakrylát, n-oktylakrylát, 2-chlorethylakrylát, fenylakrylát, methyl-alfa-chlorakrylát, methyl-methakrylát, ethylmethakrylát, butylmethakrylát a podobně; akrylonitril, akrylamid, vinylethery jako je vinylmethylether, vinylisobutylether, vinyl-ethylether a podobně; vinylketony jako je vinylmethylketon, vinylhexylketon, methylisopropenylketon a podobně; vinylidenhalogenidy jako je vinylidenchlorid, vinylidenchlorfluorid apod. a N-vinylsloučeniny jako je N-vinylpyrrol, N-vinylkarbazol, N-vinylindol, N-vinylpyrroliden a podobně a jejich směsi.

Je obecně známo, že tónovací pryskyřice obsahující relativně vysoké procento styrenu jsou výhodné, protože lze získat vyšší obrazovou ostrost a hustotu při jejich použití. Použitá styrenová pryskyřice může být homopolymérem styrenu nebo homologů styrenu nebo kopolymery styrenu s jinými monomerními skupinami obsahujícími jednu methylenovou skupinu připojenou na uhlíkový atom dvojnou vazbou.

Jakákoli z výše uvedených typických monomerních jednotek se může kopolymerovat se styrenem adiční polymerací. Styrenové pryskyřice se také mohou vyrobit polymerací směsí dvou nebo více nenasycených monomerních látek se styrenovým monomérem. Používaná adiční polymerace zahrnuje známé polymerační způsoby jako je způsob volného radikálu, aniontový a kationtový polymerační postup.

Jakákoli z těchto vinylových pryskyřic se může smíchat s jednou nebo více jinými pryskyřicemi, je-li třeba, výhodně s jinými vinylovými pryskyřicemi, které zajišťují dobrou triboelektrickou stabilitu a stejnoměrnou odolnost vůči fyzikálnímu odbourávání. Mohou se však také použít nevinylové termoplastické pryskyřice zahrnující kalafunou modifikované epoxidové pryskyřice, polyuretanové pryskyřice, pryskyřice na bázi celulózy, polyetherové pryskyřice a jejich směsi.

Polymerní esterifikační produkty dikarboxylové kyseliny a diolu zahrnujícího difenol, se mohou také použít jako výhodná pryskyřičná látka pro tónovací pigmenty tohoto vynálezu. Difenolové reakční činidlo má obecný vzorec



v němž

R představuje substituované a nesubstituované alkylenové radikály s dvěma až 12 uhlíkovými atomy, alkylidenové radikály s 1 až 12 uhlíkovými atomy a cykloalkylidenové radikály se 3 až 12 uhlíkovými atomy,

R' a R'' představuje substituované a nesubstituované alkylenové radikály s 2 až 12 uhlíkovými atomy, alkylenové radikály s 8 až 12 uhlíkovými atomy a arylenové radikály;

X a X' představuje vodík nebo alkylový radikál s 1 a 4 uhlíkovými atomy a

n_1 a n_2 jsou každý alespoň 1 a průměrný součet n_1 a n_2 je menší než 21.

Výhodné jsou difenoly, v nichž R představuje alkyldenový radikál s 2 až 4 uhlíkovými atomy, vzhledem k větší blokovací odolnosti, zvýšené ostrosti xerografických veličin a úplnějšímu přenosu reprodukcí. Optimální výsledky lze získat s dioly ve kterých R' je isopropylidenový radikál a R' a R'' jsou vybrány ze skupiny sestávající z propylenových a butylenových radikálů, protože pryskyřice vytvořená z těchto diolů má vyšší aglomerační odolnost a penetruje velice rychle do papíru kopie při roztavení.

Dává se přednost dikarboxylovým kyselinám s 3 až 5 uhlíkovými atomy, poněvadž výsledná tónovací pryskyřice má větší odolnost vůči tvorbě filmu na znovupoužívaných zobrazovacích površích a odolává tvorbě jemného podílu při provozu. Optimální výsledky byly získány s alfa nenasycenými dikarboxylovými kyselinami, jako je kyselina fumarová, kyselina maleinová nebo anhydrid kyseliny maleinové, protože se dosahuje maximální odolnosti vůči fyzikálnímu odbourávání tónovacího pigmentu, přičemž se dosahuje rychlého tavení.

Může se použít jakýkoliv vhodný difenol, který vyhovuje výše uvedenému vzorci. Typickými fenoly jsou:

2,2-bis(4-beta-hydroxyethoxyfenyl)propan,
2,2-bis(4-hydroxyisopropoxyfenyl)propan,
2,2-bis(4-beta-hydroxyethoxyfenyl)pentan,
2,2-bis(4-beta-hydroxyethoxyfenyl)butan,
2,2-bis(4-hydroxypropoxyfenyl)propan,
2,2-bis(4-hydroxypropoxyfenyl)propan,
1,1-bis(4-hydroxyethoxyfenyl)butan,
1,1-bis(4-hydroxyisopropoxyfenyl)heptan,
2,2-bis(3-methyl-4-beta-hydroxyethoxyfenyl)propan,
1,1-bis(4-beta-hydroxyethoxyfenyl)cyklohexan,
2,2'-bis(4-beta-hydroxy-ethoxyfenyl)-norbornan,
2,2'-bis(4-beta-hydroxyethoxyfenyl)-norbornan,
2,2-bis(4-beta-hydroxystyryloxyfenyl)propan,
polyoxyethylenether z isopropylidendifenolu,

ve kterém jsou obě fenolické hydroxylové skupiny oxyethylované a průměrný počet oxyethylenových skupin na mol je 2,6, polyoxypropylenether 2-butyldendifenolu, ve kterém jsou obě fenolické hydroxy skupiny oxyalkylované a průměrný počet oxypropylenových skupin na mol je 2,5 a podobně.

Difenoly, v nichž R představuje alkyldenový radikál s 2 až 4 uhlíkovými atomy a R' a R'' představuje alkylenový radikál se 3 až 4 uhlíkovými atomy, jsou výhodné vzhledem k větší blokovací odolnosti, zvýšené ostrosti xerografických veličin a úpl-

nějšímu přenosu tónovacích obrazců. Optimálních výsledků bylo dosaženo s dioly, ve kterých R je isopropyliden a R' a R'' jsou vybrány ze skupiny obsahující propylen a butylen, poněvadž pryskyřice vytvořená z těchto diolů mají vyšší aglomerační odolnost a penetrují velmi rychle do papíru kopie při roztavení.

Jakákoliv dikarboxylová kyselina může reagovat s diolem, jak je výše uvedeno, pro vytvoření tónovacích pigmentů tohoto vynálezu buď substituovaných nebo nesubstituovaných, nasyčených nebo nenasycených, obecného vzorce

$\text{HOOC R}''''\text{COOH}$,
v němž

R'''' představuje substituovaný nebo nesubstituovaný alkylenový radikál s 1 až 12 uhlíkovými atomy, arylenové radikály nebo alkylenarylenové radikály s 10 až 12 uhlíkovými atomy a

n_3 je menší než 2.

Typickými dikarboxylovými kyselinami spolu s jejich existujícími radikály jsou:

kyselina šťavelová,
malonová kyselina,
jantarová kyselina,
glutarová kyselina,
adipová kyselina,
pimelová kyselina,
sebaková kyselina,
ftalová kyselina,
mesaconová kyselina,
homofthalová kyselina,
isofthalová kyselina,
tereftaková kyselina,
o-fenylacet-beta-propionová kyselina,
itakonová kyselina,
maleinová kyselina,
anhydrid kyseliny maleinové,
fumarová kyselina,
anhydrid ftalové kyseliny,
citrakonová kyselina a podobně.

Dikarboxylové kyseliny s 3 až 5 uhlíkovými atomy jsou výhodné, poněvadž výsledné tónovací pigmenty mají větší odolnost k tvorbě filmu na stálých zobrazovacích površích a odolávají tvorbě jemných podílů při podmínkách strojního provozu. Optimální výsledky se získají s alfa nenasycenými dikarboxylovými kyselinami jako je kyselina fumarová, maleinová nebo anhydrid kyseliny maleinové, poněvadž se získá větší odolnost vůči fyzikálnímu odbourání tónovacího pigmentu, stejně jako rychlé roztavení.

Produkty polymerační esterifikace mohou být kopolymerovány nebo smíchány s jednou nebo více thermoplastickými pryskyřicemi, výhodně aromatickými pryskyřicemi, alifatickými pryskyřicemi nebo jejich směsmi.

Typické thermoplastické pryskyřice jsou: kalafunou modifikované formaldehydové pryskyřice, olejem modifikované epoxidové pryskyřice, polykarbonátové, polysulfonové,

polyfenylenoxidové, polyuretanové pryskyřice, pryskyřice na bázi celulosy, vinylové pryskyřice a jejich směsi.

Když pryskyřičná složka tónovacího pigmentu obsahuje přidanou pryskyřici, přidaná složka by měla představovat množství menší než 50 váhových procent, vztaženo na celkovou váhu pryskyřice přítomné v tónovacím pigmentu. Relativně vysoké procento kondenzačního produktu polymerního diolu a dikarboxylové kyseliny v pryskyřičné složce tónovacího pigmentu je výhodné vzhledem k tomu, že se dosáhne většího snížení tavicích teplot s daným množstvím přídavného materiálu.

Jakékoliv směšovací techniky se mohou použít pro začlenění přídavné pryskyřice do směsi tónovacího pigmentu, jako je tavení, rozpouštění a emulgace. Výsledná pryskyřičná směs je dostatečně homogenní a vysoce slučitelná s pigmenty a barvivy. Podle vhodnosti se může barvivo přidat před, současně s nebo po směšovacím nebo polymeračním stupni.

Zlepšené elektrofotografické výsledky s barvivem žlut 97 tohoto vynálezu byly dosaženy se styrenbutylmethakrylátovými kopolymery, styrenvinyltoluenovými kopolymery, styrenakrylátovými kopolymery, polystyrenovými pryskyřicemi, zejména pryskyřicemi na bázi styrenu nebo polystyrenu a polystyrenové směsi. Optimální výsledky se dosahují se žlutí 97 vynálezu a se styren-butylmethakrylátovými pryskyřicemi, čímž se vytvoří tónovací pigment o dlouhé životnosti o nízké stlačitelnosti.

Jakákoli dobře známá směšovací a rozměňovací technika se může použít pro vytvoření směsi tónovacího pigmentu tohoto vynálezu. Například se složky mohou důkladně směšovat mícháním, protlačováním a mletím a pak mikromletím. Dále se může použít sušení rozprašováním suspenze složek, tavení nebo rozpouštění směsi tónovacího pigmentu.

Tónovací pigmenty tohoto vynálezu mohou mít jakýkoliv rozměr, který bude mít za následek dostatečně vyvinutý obraz. Tónovací pigmenty tohoto vynálezu vhodné pro použití s nosičem při kaskádovém nebo magnetickém vyvíjení, mají obvykle průměrný rozměr částic asi 10 mikrometrů až asi 20 mikrometrů, aby se zajistila reprodukce maximální hustoty.

Když se používají nosné látky ve spojení se směsí tónovacího pigmentu tohoto vynálezu při kaskádovém nebo magnetickém otěrovém vyvíjení, mohou být částice použitého nosiče elektricky vodivé, izolující, magnetické nebo nemagnetické, pokud jsou částice nosiče schopny triboelektrického získání náboje opačné polaritě než je náboj částic tónovacího pigmentu, takže částice tónovacího pigmentu přilnou na částice nosiče a obklopí je.

Při vyvíjení pozitivní reprodukce elektrostatického obrazu se částice nosiče vybere

tak, že částice tónovacího pigmentu získávají náboj s opačnou polaritou, než je polarita elektrostatického latentního obrazu, takže se usazení tónovacího pigmentu uskuteční v plochách obrazu. Naopak při inverzní reprodukci elektrostatického latentního obrazu se nosiče vyberou tak, že částice tónovacího pigmentu dosahují náboje o stejné polaritě, jako je polarita elektrostatického latentního obrazu, což má za následek usazení tónovacího pigmentu v neobrazových plochách.

Typické nosné látky jsou: chlorid sodný, chlorid amonný, chlorid hlinitodraselný, vinnan sodnodraselný, dusičnan sodný, dusičnan hlinitý, chlorečnan draselný, zrnitý zirkon, zrnitý křemík, methylmethakrylát, sklo, ocel, nikl, železo, ferity, feromagnetické látky, kysličník křemičitý a podobně. Nosiče se mohou použít bez nebo s povlakem.

Mnoho z předcházejících a typických nosičů je popsáno L. E. Walkupem v patentu US č. 2 618 551, L. E. Walkupem a kol. v patentu US č. 2 638 416, E. N. Wisem v patentu US č. 2 618 552, R. H. Hagenbachem a kol. v patentu US č. 3 591 503 až 3 533 835, které se týkají elektricky vodivých povlaků nosičů a B. J. Jacknowem a kol. v patentu USA č. 3 526 533 týkajícím se polymerních povlečených nosičů a hrbolkovitých nosičů s oblým povrchem, jak je uvedeno v patentu USA č. 3 847 604, a v patentu USA č. 3 767 568.

Jsou vhodné elementární povlečené částice nosiče o průměru mezi 50 mikrometry až asi 1000 mikrometry, poněvadž částice nosiče pak mají dostatečnou hustotu a neúčinnost pro vyvarování se přilnutí k elektrostatickým obrazům během kaskádového vyvíjecího postupu. Výhodný rozměr částic je mezi 75 až 400 mikrometry. Optimální výkon s tónovacím pigmentem tohoto vynálezu je asi při velikosti 100 mikrometrů pro nejlepší hustotu obrazů a dlouhou životnost. Nosič se může použít se směsí tónovacího pigmentu ve vhodné kombinaci, obvykle byly získány dostačující výsledky, když se použil asi 1 hmotnostní díl tónovacího pigmentu s asi 10 až 200 hmotnostními díly nosiče.

Terpolymerní nosiče, které jsou uvedeny v patentu USA č. 3 526 533 jsou vhodné pro použití s tónovacím pigmentem tohoto vynálezu. Terpolymerní povlečené nosiče obsahují jádro povlečené složením, které se vytvoří z adiční polymerační reakce mezi monomery a přepolymery styrenu, methylmethakrylátu a nenasycených organosilanů a silanolů nebo siloxanů s 1 až 3 hydrolyzovatelnými skupinami a organickou skupinou připojenou přímo na atom křemíku, která obsahuje nenasycený uhlík k uhlíkové vazbě schopné adiční polymerace.

U tónovacích pigmentů tohoto vynálezu je výhodné ocelové jádro nosiče povlečené složením z příkladu XIII patentu USA číslo 3 526 533 pro vytvoření methylterpolymerního nosiče, který vytváří vyvíjecí směs,

kteřá má za následek dobrou hustotu krytí a dlouhou trvanlivost.

Optimální nosiče pro použití s tónovacími pigmenty tohoto vynálezu jsou niklové bobule. Nosiče z niklových bobulí jsou členy skupiny hrbolkovitých nosičů uvedených v US patentech č. 3 847 604 a 3 767 568, které se vyznačují oblým povrchem s opakujícími se zahlobeními a výčnělky, čímž vznikají části a relativně velké ploše vnějšího povrchu a jsou vyrobeny z niklu. Tyto hrbolkovité nosiče mají velký poměr povrchu ku hmotě v porovnání se zrny nosiče s povrchem v podstatě hladkým ze stejné hmoty.

Použitím hrbolkovitých nosných látek se mohou získat výhody jak velkých, tak malých částic nosiče, přičemž se lze vyhnout nedostatkům. Hrbolkovité částice nosiče představují množství malých kulovitých povrchů se zahlobeními vytvářejícími kapsy pro částice tónovacího pigmentu.

Niklový hrbolkovitý nosič, když se použije s tónovacím pigmentem tohoto vynálezu, má za následek výbornou hustotu krytí a zvláště dlouhou trvanlivost.

Bobule hrbolkovitých nosičů jsou trojrozměrně tuhé látky o rozměru 50 a 1000 mikrometrů hrubě bobulovitého, hranatého, oblého, nepravidelného nebo kuličkového tvaru a s povrchovými nepravidlostmi vytvořenými hrbolky a zahlobeními. Tak mohou mít částice náhodně rozmístěné, otvory nebo mohou být mírně pórovité, přičemž by měly mít převážně pevná jádra.

Výhodně mají částice nosiče obecně zaoblené hrbolky a obecně sféroidního tvaru, čímž se podobají malině nebo hroznům nebo bobulím.

Elektrostatické latentní obrazy vyvinuté tónovací pigmenty tohoto vynálezu se mohou usadit na jakémkoli povrchu schopném podržet náboj. Při elektrofotografických aplikacích se použije fotovodivý člen pro vytvoření elektrostatického latentního obrazu. Fotovodivá vrstva může obsahovat anorganickou nebo organickou fotovodivou látku.

Typické anorganické látky zahrnují síru, selen, siřník zinečnatý, siřník zinečnatokademnatý, kysličník hořečnatozinečnatý, siřník kademnatý, jodid rtuťnatý, kysličník rtuťnatý, siřník rtuťnatý, selenid, siřník inditý, selenid galnatý, siřník arseničitý, siřník arseničný, siřník antimonitý, siřník — selenid kademnatý a jejich směs.

Typické organické fotovodiče zahrnují: trifenylamin, 2,4-bis(4,4-diethylaminofenol)-1,3,4-oxiadiazol, N-isopropylkarbazol, trifenylpyrrol, 4,5-difenylimidazolidion, 4,5-difenylimidazolidin, 4,5-difenylimidazolidinthion, 1,5-dikarbonaftalen, 1,4-dikyanonaftalen, aminoftalodinitril,

nitroftalodinitril, 1,2,5,6-tetraazacyklooktatetraen-(2,4,6,8), 2-merkaptobenzothiazol-2-fenyl-4-difenyliden-oxazon, 6-hydroxy-2,3-di(p-methoxyfenyl)benzofuran, 4-dimethylaminobenzylidenbenzhydrazid, 3-benzylidenaminokarbazol, polyvinylkarbazol, (2-nitrobenzyliden)-p-bromanilin, 2,4-difenylchinazolin, 1,2,4-triazin, 1,5-difenyl-3-methylpyrazolin-2-(4'-dimethyl-aminofenyl)benzoxazol, 3-aminokarbazol, polyvinylkarbazoltrinitrofluorenový komplex pro přenos náboje, ftalokyaniny a jejich směsi.

Tónovací pigment tohoto vynálezu je zvláště vhodný pro použití jako žlutý tónovací pigment v barevných elektrofotografických zobrazovacích postupech uvedených v patentu USA č. 3 804 619.

Postupy uvedené ve výše uvedených spisích jsou mnohonásobné vyvíjecí postupy schopné produkce barevných reprodukcí za použití více postupných elektrofotografických nabíjení, expozic skrze filtry a vyvíjecí stupně s třemi různými barevnými tónovacími pigmenty.

Tónovací pigmenty purpurové, azurové, žluté barvy se vyvíjení po příslušné expozici skrze zelený, červený a modrý filtr.

Při vyvíjení a přenosu obrazů třibarevných tónovacích pigmentů je nutné, aby vztah tónovacích pigmentů vůči sobě byl takový, že spolupůsobí k vytvoření obrazu dobré kvality. Je zjevné, že jakákoliv změna počtu změn by mohla vyvolávat neúplné, nevhodné nebo neadekvátní vyvíjení, takže se tím posune barevná rovnováha, což má za následek nežádoucí barvu kopie.

Použití tónovacích pigmentů tohoto vynálezu je pro postupný trojbarevný vyvíjecí postup když se kombinuje s niklovým bobulovitým nosičem a použije v kombinaci s pigmentem ftalocyaninu mědi označeným v Indexu barev jak C. I. 74 160, C. I. pigmentovou modří 15 jako azurovým tónovacím pigmentem a methylterpolymerem povlečeným ocelovým nosičem a antrachinovým barvivem označeným v Indexu barev jako C. I. 60 710, C. I. disperzní červen 15, purpurovým tónovacím pigmentem a niklovým bobulovitým nosičem.

Tónovací pigment tohoto vynálezu je zvláště vhodný pro postupný trojbarevný vyvíjecí postup, když se kombinuje s niklovým bobulovitým nosičem a použije se ve spojení s pigmentem z tetra-4-(oktadecylsulfonamido)-ftalocyaninem mědi od GAF Corporation pod označením Sudánská modř OS, azurovým tónovacím pigmentem a methylterpolymerem povlečeným ocelovým nosičem; 2,9 dimethylchinakridonovým pigmentem označeným v Indexu barev jako pig-

mentová červeň 122, purpurovým pigmentem a niklovým bobulovitým nosičem.

Postupný barevný elektrofotografický postup se provádí nabíjením fotovodivého členu, expozicí tohoto fotovodivého členu originálu, který se má reprodukovat, skrze filtr jedné barvy, čímž se fotovodivý člen selektivně nabije, vyvíjením vytvořeného elektrostatického obrazu vývojkou komplementární barvy, přičemž tato vývojka je jedním členem skupiny sestávající z tetra-4-(oktadecylsulfonamido)ftalocyaninu mědi, jako azurového pigmentu a methylterpolymerem povlečeného ocelového nosiče; 2,9-dimethylchinakridonového pigmentu označeného v Indexu barev jako C. I. pigmentová červeň 122, purpurového tónovacího pigmentu a niklového bobulového nosiče; tónovacího pigmentu tohoto vynálezu a niklového bobulovitého nosiče; nabitím fotovodiče podruhé a selektivní expozicí fotovodiče do stejného obrazu skrze filtr další primární barvy; vyvoláním vytvořeného latentního elektrostatického obrazu vývojkou komplementární barvy, přičemž tato vývojka je dalším členem vybraným ze skupiny zahrnující tetra-4-(oktadecylsulfonamido)ftalocyanin mědi jako azurový tónovací pigment a methylterpolymerem povlečený ocelový nosič; 2,9-dimethylchinakridonový pigment označený v Indexu barev jako pigmentová červeň 122, jako purpurový tónovací pigment a niklový bobulovitý nosič; a tónovací pigment tohoto vynálezu a niklový bobulovitý nosič; nabitím uvedeného fotovodivého členu potřetí, expozicí fotovodiče stejnmu obrazu skrze filtr zbývající základní barvy a vyvinutím latentního elektrostatického obrazu komplementární vývojkou, přičemž vývojka je zbývající vývojkou ze skupiny zahrnující výše uvedený ftalocyanin mědi, výše uvedený azurový tónovací pigment a methylterpolymerem povlečený ocelový nosič, výše uvedenou C. I. pigmentovou červeň 122, purpurový tónovací pigment a niklový bobulovitý nosič a žlutý tónovací pigment tohoto vynálezu a niklový bobulovitý nosič.

Jakýkoliv postup vyvíjení azurového, purpurového a žlutého tónovacího pigmentu se může použít pro výrobu dostatečných kopií.

Pro další vymezení specificky tohoto vynálezu jsou určeny následující příklady. Jsou určeny k znázornění a neomezují podrobnosti tohoto vynálezu. Díly a procenta jsou váhové, pokud není uvedeno jinak.

Příklad 1

Styren-n-butylmethakrylátová kopolymerní pryskyřice se použije s barvivem pigmentovou žlutí 97 tak, že barvivo obsahuje tři hmot. procenta tónovacího pigmentu. Směs se mísí v bubnové míchačce po dobu jedné hodiny při asi 10 otáčkách za minutu. Ma-

teriál se pak nalije do šroubového podavače a vytlačuje až se dosáhne rovnovážného stavu stroje. Vytlačené pásy se pak odebírají rychlostí 15,25 m/minutu a chladí ve vodní lázni při asi 49 °C, načež se vysuší nuceným oběhem vzduchu. Pásy se pak nařezou nožovým zařízením, čímž se vytvoří pelety o průměru 1,6 až 3,2 mm. Tyto pelety se pak rozmělní na částice o průměrném rozměru 15 mikrometrů. Tento tónovací pigment se pak spojí s methylterpolymerem povlečeným ocelovým nosičem, jak bylo dříve popsáno, čímž se vytvoří elektrostatická vývojka.

Takto vytvořená vývojka se použije v automatickém reprodukčním zařízení s magnetickým roztíracím vyvíjecím systémem. Nabije se selenový fotovodič, selektivně se osvětlí a vyvolá se žlutou vývojkou.

Po 25 000 kopiích má obraz dobrý kontrast, vysokou hustotu obrazu a žádoucí vzhled. Tribo vývojky se udržuje na vysoké úrovni, podobné úrovni získané v tabulce I.

Příklad 2

Znovu se použije postup jako v příkladu 1 s výjimkou toho, že je použita 5% koncentrace pigmentu s příznivými výsledky.

Příklad 3

Znovu se použije postup jako v příkladu 1 s výjimkou toho, že se použije 7% pigmentová koncentrace s příznivými výsledky.

Příklad 4

Znovu se provede postup popsáný v příkladu 1 s výjimkou toho, že se použije styrenová pryskyřice s příznivými výsledky.

Příklad 5

Znovu se provádí postup z příkladu 1 s výjimkou toho, že se použije hrbolekovitý niklový nosič s oblým povrchem, obecně nazývaný jako niklové bobule s příznivými výsledky. Niklový bobulovitý nosič je uveden ve výše uvedených US patentech 3 847 604 a 3 767 568.

Příklad 6

Byl znovu prováděn postup jako v příkladu 1 s výjimkou toho, že se získaná žlutá vývojka použije na mylarový transparentní podklad, čímž se vytvoří žlutě zbarvený dia pozitiv dobré kvality.

Příklad 7

Použije se žlutá vývojka jako v příkladu 1 jako žlutá vývojka v trojbarevném elektrofotografickém zobrazovacím postupu s dobrými výsledky.

Příklad 8

Žlutá vývojka vyrobená jako v příkladu 5 se použije jako žlutá vývojka v trojbarevném

elektrofotografickém zobrazovacím postupu, jak je popsáno v příkladu 1, patentu USA 3 804 619 s dobrými výsledky.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Elektrostatografický materiál pro vyvíjení elektrostatických latentních obrazců, zahrnující pryskyřičný materiál, s výhodou ze skupiny zahrnující styrenbutylmethakrylátové kopolymery, styrenvinyltoluenové kopolymery, styrenakrylátové kopolymery a po-

lystyrenové pryskyřice, nosič, s výhodou terpolymerem ovrstvený nosič, jako například methylterpolymerem ovrstvený ocelový nosič a niklový nosič, a barvivo, vyznačený tím, že jako barvivo obsahuje látku vzorce

