DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 218 699 A1

3(51) G 03 G 9/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

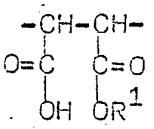
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 G / 238 897 6	(22)	12.04.82	(44)	13.02.85

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen, DD
(72) Lischewski, Volker, Dr. Dipl.-Chem.; Epperlein, Joachim, Dr., DD

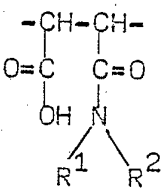
(54) Elektrofotografischer Flüssigentwickler

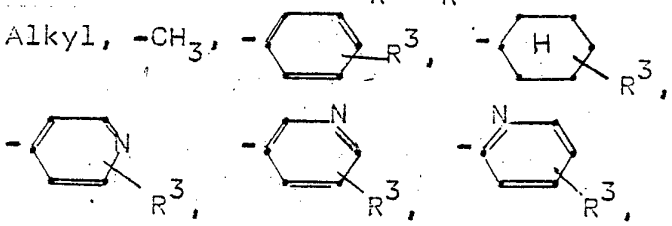
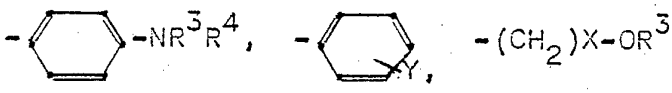
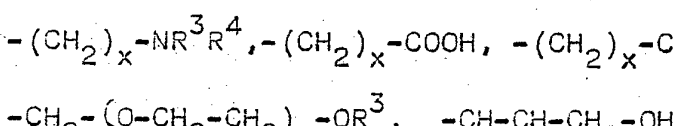
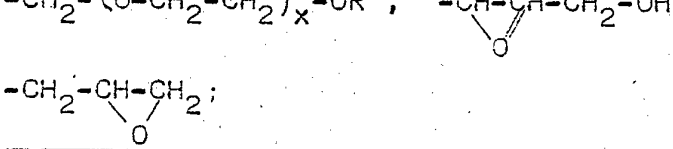
(57) Die Erfindung betrifft einen flüssigen Entwickler zum Sichtbarmachen elektrostatischer Ladungsbilder bei elektrofotografischen bzw. elektrografischen Materialien und Anordnungen. Das Ziel und die Aufgabe einen Flüssigentwickler zu schaffen, dessen Tonerteilchen gute Hydrophilie, ein abgestimmtes Aciditätsverhalten und damit gute Fixiereigenschaften auf hydrophilen Oberflächen und solchen mit basischem Charakter aufweisen, wird gelöst, indem der Flüssigentwickler als Hilfs- und Steuerstoff ein oder mehrere Copolymere mit Strukturelementen der allgemeinen Formeln I



(1)

und/oder



wobei R^1, R^2 Alkyl, $-CH_3$,    

R^3, R^4 H, Alkyl;
Y Halogen, $-NO_2$, $-COOR^3$, $-COOMe$, $-CHO$, $-CN$;
Me beliebiges Metallatom;
X 1 bis 10

bedeuten, und olefinische polymerisierbare Verbindungen enthält. Formel I und R^1, R^2

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 218 699 A1

3(51) G 03 G 9/12

Zur PS Nr. 218699
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d.Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

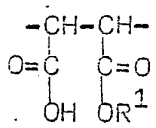
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) WP G 03 G / 238 897 6 (22) 12.04.82 (44) 13.02.85

71) VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen, DD
72) Lischewski, Volker, Dr. Dipl.-Chem.; Epperlein, Joachim, Dr., DD

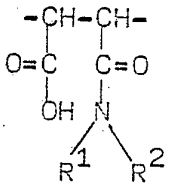
54) Elektrofotografischer Flüssigentwickler

57) Die Erfindung betrifft einen flüssigen Entwickler zum Sichtbarmachen elektrostatischer Ladungsbilder bei elektrofotografischen bzw. elektrografischen Materialien und Anordnungen. Das Ziel und die Aufgabe einen Flüssigentwickler zu schaffen, dessen Tonerteilchen gute Hydrophilie, ein abgestimmtes Aciditätsverhalten und damit gute Fixiereigenschaften auf hydrophilen Oberflächen und solchen mit basischem Charakter aufweisen, wird gelöst, indem der Flüssigentwickler als Hilfs- und Steuerstoff ein oder mehrere Copolymere mit Strukturelementen der allgemeinen Formeln I

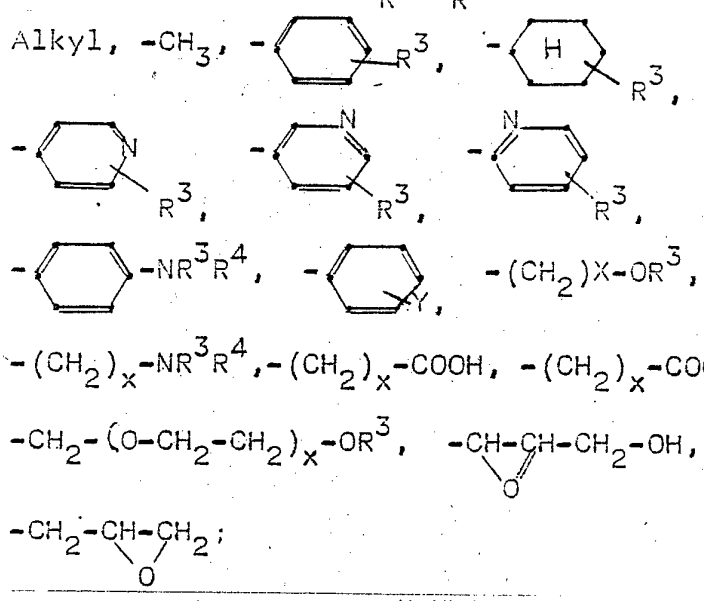


(1)

und/oder



wobei
R^1, R^2



Alkyl, $-CH_3$, $-C_6H_4-R^3$, $-C_6H_4-R^3$, $-C_6H_4-R^3$, $-C_6H_4-R^3$, $-C_6H_4-R^3$, $-C_6H_4-R^3$, $-C_6H_4-NR^3R^4$, $-C_6H_4-Y$, $-(CH_2)X-OR^3$, $-(CH_2)_x-NR^3R^4$, $-(CH_2)_x-COOH$, $-(CH_2)_x-COOMe$, $-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_x-OR^3$, $-CH-CH-CH_2-OH$ (O), $-CH_2-CH-CH_2$ (O);

R^3, R^4 H, Alkyl;
Y Halogen, $-NO_2$, $-COOR^3$, $-COOMe$, $-CHO$, $-CN$;
Me beliebiges Metallatom;
X 1 bis 10

bedeuten, und olefinische polymerisierbare Verbindungen enthält. Formel I und R^1, R^2

ISSN 0433-6461

VEB Filmfabrik Wolfen

Wolfen, den 24. 2. 1982
PN 938 Na/Br

Dr. Lischewski
Dr. Epperlein

Int.Cl.: G 03 G 9/12

Elektrofotografischer Flüssigentwickler

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen flüssigen Entwickler zum Sichtbarmachen elektrostatischer Ladungsbilder bei elektrofotografischen bzw. elektrografischen Materialien und Anordnungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Elektrofotografische bzw. elektrografische Flüssigentwickler bestehen im allgemeinen aus einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit mit darin dispergierten farbigen Pigmenten, die zur Einstellung bestimmter Eigenschaften mit einem polymeren Hilfs- und Steuerstoff umkleidet sind (z.B. DE-AS 1934613, DE-OS 1772439, DE-AS 2103045).
Die polymeren Steuerstoffe verleihen den dispergierten farbigen Tonerteilchen eine gegenüber der Trägerflüssigkeit positive oder negative elektrische Ladung. Gleichzeitig gewährleisten sie die Dispergierbarkeit des Toners und die Stabilität der Dispersion sowie die Fixierung der abgeschiedenen Tonerteilchen auf der Unterlage. Bekannt sind polymere Steuerstoffe aus durch aufwendige Polymerreaktionen hergestellten Copolymeren aus 2 bis 4 Einzelkomponenten (DE-AS 1933362).
Die ebenfalls verwendeten Copolymeren mit Strukturelementen von 1,2-Dicarbonsäurederivaten, erfordern neben einem relativ aufwendigen Herstellungsprozeß komplizierte Reinigungsoperationen. Durch den hydrophoben Charakter dieser Moleküle sind die Fixiereigenschaften der Entwickler auf hydrophilen Ober-

12APR1982*002244

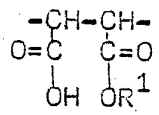
flächen, sowie auf Schichtoberflächen mit basischem Charakter, wie z.B. organische Fotoleiter, nicht ausreichend.
Außerdem ist in Entwicklersystemen, in denen Metallseifen als zusätzliche Hilfsstoffe verwendet werden, ein bestimmtes Aciditätsverhalten des Steuerpolymeren erforderlich, das durch die oben genannten Stoffe nicht definiert einstellbar ist. Dies führt zu nicht optimalen Ergebnissen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Entwicklungs- und Fixiereigenschaften von elektrofotografischen Flüssigentwicklern zu verbessern.

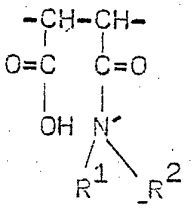
Darlegung des Wesens der Erfindung

Da die bekannten Flüssigentwickler oftmals auf hydrophilen Oberflächen und solchen mit basischem Charakter ungenügende Fixiereigenschaften aufweisen sowie ein nicht definiert einstellbares Aciditätsverhalten besitzen, ergibt sich die Aufgabe, einen Flüssigentwickler zu schaffen, dessen Tonerteilchen die erforderliche Hydrophilie und ein abgestimmtes Aciditätsverhalten aufweisen.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem der elektrofotografische Flüssigentwickler, bestehend aus einer Trägerflüssigkeit, einem farbigem Pigment und einem oder mehreren Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und beliebigen olefinischen polymerisierbaren Verbindungen als Hilfs- und Steuerstoff, als Hilfs- und Steuerstoff ein oder mehrere Copolymere mit Strukturelementen der allgemeinen Formeln



(1)

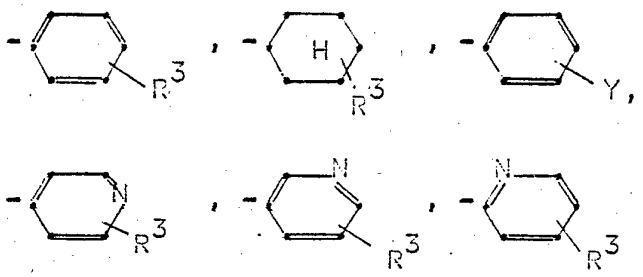
und/oder

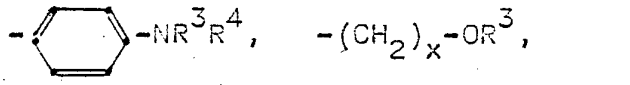


(2)

wobei

R^1, R^2 gleich oder verschieden, Alkyl mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen, $-CH_3$,





$-(CH_2)_x-NR^3R^4$, $-(CH_2)_x-OR^3$,

$-(CH_2)_x-NR^3R^4$, $-(CH_2)_x-COOH$, $-(CH_2)_x-COOMe$,

$-CH_2-(OCH_2-CH_2)_x-OR^3$, $-CH-CH-CH_2-OH$,

R^3, R^4 gleich oder verschieden, H, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

Y Halogen, $-NO_2$, $-COOR^3$, -COOMe, -CHO, -CN,

Me beliebiges Metallatom

x 1 bis 10

bedeuten

und olefinische polymerisierbare Verbindungen, enthält. Gute Ergebnisse erzielt man, wenn R^1, R^2 zu 10 bis 100 % vorzugsweise 60 bis 100 % langkettige Alkylgruppen sind. Ein erfindungsgemäßer Flüssigentwickler, der in an sich bekannter Weise durch Verkneten oder Vermahlen eines farbigen Pigments mit einem in der genannten Art und Weise aufgebauten Steuerstoff und Dispergieren in einer elektrisch

isolierenden Trägerflüssigkeit, gegebenenfalls unter Zusatz ein- oder mehrwertiger Metallseifen hergestellt wird, zeigt gute Polaritäts- und Entwicklungseigenschaften sowie eine gute Fixierfähigkeit auf den verschiedenen, insbesondere hydrophilen Unterlagen und organischen Fotohalbleitern. Durch Variation und Kombination sind die Eigenschaften des Entwicklers veränderbar und lassen sich somit den verschiedenen Gegebenheiten der Praxis anpassen.

In Abhängigkeit von den Substituenten und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, die mit dem Steuerstoff wechselwirken können, lassen sich sowohl positive als auch negative Tonerladungen realisieren. Als farbige Pigmente können Ruß, in der Trägerflüssigkeit unlösliche Farbstoffe wie z.B. Anilinschwarz, Sudanschwarz, Wonfanolechtschwarz oder Phthalocyanine, Echtrotfarbstoff, benzinunlösliche Gelbfarbstoffe, Wofanolechtgrün u.a. verwendet werden.

Trägerflüssigkeiten sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, Chlor-, Fluor- oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe mit einem Volumenwiderstand $> 10^{13} \Omega$ cm und einer Dielektrizitätskonstanten < 3.

Geeignete olefinische polymerisierbare Verbindungen sind die in der Polymerchemie üblichen wie z.B. Ethylen, Propylen, Isobutylen, Styren, Methylstyren.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

0,065 Grundmol eines alternierenden Isobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisates werden mit 12,28 g Stearylalkohol und 1,74 g N,N-Dimethylaminoäthanol umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit 2 g Ruß und 35 ml einer Trägerflüssigkeit aus einem hochsiedenden aliphatischen Kohlenwasserstoff unter Zusatz von 0,03 g Cobaltstearat in einer Kugelmühle 10 Stunden lang gemahlen.

15 ml dieses Konzentrats werden mit 1000 ml der genannten Trägerflüssigkeit gemischt und man erhält einen positiv arbeitenden flüssigen Entwickler für die Elektrofotografie mit guter Haftfestigkeit der Toneraufl age auf ZnO-Papier.

Beispiel 2

0,065 Grundmol eines Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisats werden mit einem Gemisch aus 6,0125 g Laurylalkohol und 7,8000 g Stearylalkohol verestert und das Reaktionsprodukt analog Beispiel 1 weiterverarbeitet. Nach dem Verdünnenvon 10 ml des erhaltenen Konzentrats mit 1000 ml Trägerflüssigkeit erhält man einen elektrofotografischen Flüssigentwickler mit negativer Ladung der Tonerteilchen. Die Fixierbarkeit auf hydrophiler Unterlage ist sehr gut.

Beispiel 3

10 g von alternierendem Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymer werden im Molverhältnis 1:1 mit Dilaurylamin in Aceton bei Raumtemperatur umgesetzt. Das entstandene polymeranalog modifizierte Polymerisat wird mit 2 g Ruß und 50 ml einer al iphatischen Trägerflüssigkeit mindestens 20 Stunden in einer Kugelmühle gemahlen. 20 ml dieses Konzentrats werden mit 1000 ml der genannten Trägerflüssigkeit verdünnt. Man erhält einen flüssigen Entwickler für die Elektrofotografie mit negativer Ladung der Tonerteilchen. Die Haftfestigkeit der abgeschiedenen Tonerteilchen auf Oberflächen mit hydrophilem, insbesondere basischem Charakter ist gut.

Beispiel 4

10 g eines alternierenden Isobutylen-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymerisats werden analog Beispiel 3 zu 65 Mol-% mit Distearylamin zur entsprechenden Amidsäure umgesetzt. Die verbliebenen Anhydridgruppen werden auf gleiche Weise mit Morpholin modifiziert. Verarbeitet man das Reaktions-

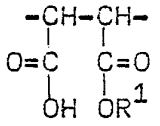
produkt wie in Beispiel 1 unter Zusatz von 0,1 g Cobaltnaphthenat zum fertigen Entwickler, so erhält dieser positiv geladene Tonerteilchen. Er zeigt sehr gute Entwicklungs- und Fixiereigenschaften.

Beispiel 5

0,065 Grundmol Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisat werden zu 45 Mol-% mit Distearylamin, zu 20 Mol-% mit Piperidin und zu 35 Mol-% mit Morpholinopropylamin zunächst zur entsprechenden Amidsäure umgesetzt und danach bei 140°C einer Kondensation unterworfen, wobei das primäre Säureamid ins Imid überführt wird.
Unter Zusatz von 0,05 g Nickelstearat wird analog Beispiel 3 ein elektrofotografischer Flüssigentwickler hergestellt. Seine Tonerteilchen sind positiv geladen und sind auf ZnO-Unterlage gut fixierbar.

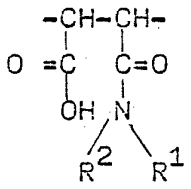
E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Elektrofotografischer Flüssigentwickler, bestehend aus einer Trägerflüssigkeit, einem farbigen Toner und einem oder mehreren Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und beliebigen olefinischen polymerisierbaren Verbindungen als Hilfs- und Steuerstoff, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h , daß der Flüssigentwickler als Hilfs- und Steuerstoff ein oder mehrere Copolymere mit Strukturelementen der allgemeinen Formeln



(1)

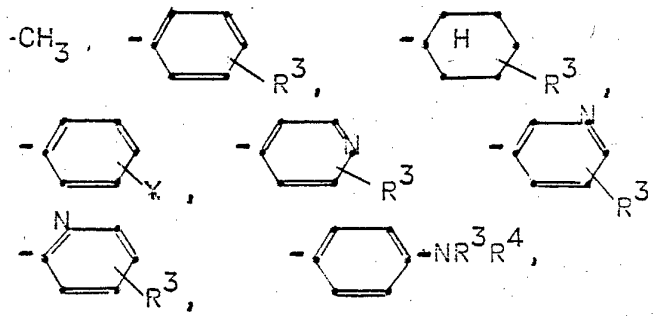
und/oder



(2)

in der

R^1, R^2 gleich oder verschieden, Alkyl mit 10 bis 30 Kohlenstoffatomen,



$-(CH_2)_x-OR^3$, $-(CH_2)_x-NR^3R^4$,

$-(CH_2)_x-COOH$, $-(CH_2)_x-COOMe$,

$-CH_2(-O-CH_2-CH_2)_x-OR^3$,



R^3, R^4 gleich oder verschieden, H, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

Y Halogen, $-NO_2$, $-COOR^3$, -COOMe, -CHO, -CN;

Me beliebiges Metallatom

X 1 bis 10

bedeuten und olefinische polymerisierbare Verbindungen enthält.

2. Elektrofotografische Flüssigentwickler nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß R^1, R^2 zu 10 bis 100 % vorzugsweise 60 bis 100 %, langkettiges Alkyl bedeuten.