(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 30 538 T2** 2004.04.01

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 674 235 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 30 538.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 301 275.4**
(96) Europäischer Anmeldetag: **28.02.1995**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.09.1995**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.05.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.04.2004**

(51) Int Cl.[7]: **G03G 9/087**
G03G 9/09

(30) Unionspriorität:
210208 **18.03.1994** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Hewlett-Packard Co. (n.d.Ges.d.Staates Delaware), Palo Alto, Calif., US

(74) Vertreter:
Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049 Pullach

(72) Erfinder:
Russell, Dale D., Boise, Idaho 83704, US; Bearss, James C., Boise, Idaho 83705, US

(54) Bezeichnung: **Farbstoffpolymertoner für Elektrophotographie**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich allgemein auf flüssige Toner des Typs, der bei einer Elektrophotographie verwendet wird, die dispergierte Polymertonerteilchen aufweisen, die Farbstoffmonomere, Verbindungs/Abstands-Komponenten und Farbstoff/Ladungsdirektor-Komponenten enthalten.

[0002] Bei einer Elektrophotographie wird ein latentes Bild auf der Oberfläche eines photoleitenden Materials durch ein selektives Belichten von Bereichen der geladenen Oberfläche erzeugt. Ein Unterschied einer elektrostatischen Ladungsdichte wird zwischen den Bereichen auf der Oberfläche, die belichtet oder unbelichtet sind, erzeugt. Das sichtbare Bild wird durch elektrostatische Toner entwickelt, die Pigmentkomponenten und thermoplastische Komponenten enthalten. Die Toner werden selektiv abhängig von den relativen elektrostatischen Ladungen der Photoleiteroberfläche, einer Entwicklungselektrode und dem Toner zu der Photoleiteroberfläche, die entweder belichtet oder unbelichtet ist, angezogen. Der Photoleiter kann entweder positiv oder negativ geladen sein und das Tonersystem kann ähnlich negativ oder positiv geladene Teilchen enthalten. Für Laserdrucker ist das bevorzugte Ausführungsbeispiel das, daß der Photoleiter und der Toner die gleiche Polarität, jedoch unterschiedliche Ladungspegel aufweisen.

[0003] Bei Elektrophotographieprozessen des Stands der Technik kann der Toner in der Form eines Staubs oder Pulvers vorliegen, der/das Pigmentteilchen aufweist, die in einem Teilchenharzträger eingebettet sind, wie z. B. in Giaimo, US-Patent Nr. 2,786,440, erteilt am 26. März 1957, beschrieben ist. Diese Tonerteilchen können durch bekannte Mittel, wie z. B. Wärme oder einen Lösungsmitteldampf, an der Oberfläche fixiert oder angebracht werden oder dieselben können auf eine andere Oberfläche übertragen werden, auf der dieselben ähnlich fixiert werden können, um eine permanente Reproduktion der Originalstruktur zu erzeugen.

[0004] Allgemein müssen Toner für eine Elektrophotographie (EP) mehrere Funktionen durchführen. Sie müssen eine Farbe, einschließlich Schwarz, liefern, sie müssen eine feste oder zumindest lokal stabilisierte Ladung besitzen, um auf die Treiberkraft des elektrischen Feldes in dem Entwicklungszwischenraum anzusprechen, und für flüssige Systeme müssen Toner zumindest während einer Bildentwicklung eine Dispersion in dem suspendierten Flüssigkeitsmedium bilden. Zusätzlich ist es üblicherweise wünschenswert, wenn der Toner an das Papier (oder ein anderes aufnehmendes Medium) fixierbar ist, um eine Dauerhaftigkeit des übertragenen Bildes zu erhalten.

[0005] Die verwandte Technik zeigt, daß drei unterschiedliche chemische Spezies bei EP-Tonerdruckern diesen Funktionen dienen:

1. ein Pigment zur Farbgebung;
2. ein Ladungsdirektionsmittel, entweder lose über Van der Waals-Wechselwirkungen zugeordnet oder an funktionelle Gruppen an dem Polymerharz komplex-gebunden (Punkt 3, nächstes); und
3. ein Polymerharz, das in flüssigen Tonersystemen eine sterische Stabilisierung des Pigmentes in dem dispergierenden Flüssigkeitsmedium liefert und für sowohl Trockenpulver- als auch flüssige Toner üblicherweise an Papier oder eine andere aufnehmende Druckkopie fixierbar ist.

[0006] Herkömmliche EP-Toner, wie z. B. in ELMASRY u. a., US-Patent Nr. 4, 925, 766, ELMASRY, US-Patent Nr. 4, 946, 753 und JONGE-WAARD, US-Patent Nr. 4,988,602 beschrieben sind, weisen mehrere unerwünschte Charakteristika auf, die die vorliegende Erfindung löst. Herkömmliche Toner sind auf Pigmentbasis. Dies bedeutet, daß das Farbmittel in relativ großen, festen Teilchen in der Größenordnung von in etwa 0,1 bis 50 μm vorhanden ist. Für Trockenpulversysteme ist die Teilchengröße in Richtung des oberen Endes dieses Bereichs und für Flüssigtonersysteme sind kleiner Teilchengrößen erzielbar. Die Pigmentteilchengröße stellt grundsätzliche physikalische Einschränkungen auf eine Farbqualität aufgrund einer Lichtstreuung auf sowie in dem Fall von Flüssigtonersystemen grundlegende Einschränkungen auf eine Bewegbarkeit des Teilchens innerhalb des Fluidmediums, was dann die Rate von Aufbringung des Toners und EP-Verfahren und Druckgeschwindigkeiten einschränkt.

[0007] In Ong u. a., US-Patent Nr. 4,778,742, ist eine Gruppe von Polymer-Anthraquinon-Farbstoffen beschrieben. Diese Farbstoffe sind jedoch durch die Techniken des Stands der Technik in Harzteilchen eingeschlossen.

[0008] Die US-A-5 200 290 offenbart einen flüssigen Entwickler, der ein Farbkernpolymer aufweist.

[0009] Licht wird von Teilchen gestreut, wenn die Teilchenabmessungen sich im Bereich einer Größenordnung der Wellenlänge des Lichts annähern. Für Licht in dem sichtbaren Bereich streuen Teilchen mit etwa 0,3 μm und mehr das sichtbare Licht. Diese Streuung beeinflußt direkt drei Bereiche: die Fähigkeit, Farbebenen auf der Photoleiteroberfläche übereinander zu schichten, die Farbqualität projizierter Bilder, wie z. B. von Overhead-Folien, und die Reflexionsgrad-Farbqualität von Sekundärfarben, wenn eine Farbe über eine andere Farbe gedruckt wird, wie dies in sowohl einem Reflexions- als auch einem Durchlaßmodus zu beobachten ist.

[0010] Wenn die Pigmentteilchen eine ausreichende Größe aufweisen, können dieselben mit einer Laserentladung des Photoleiters interferieren. Dies macht es vom Standpunkt eines Verfahrens aus betrachtet zunehmend schwierig, eine zweite Farbe über die erste zu drucken. Zweitens wird, sobald die Farbe gedruckt ist, die

Qualität dieser Farbe beeinflußt, wenn die obere Schicht das einfallende Licht streut. Deshalb muß sehr viel mehr der unteren Farbe oder umgekehrt sehr viel weniger der oberen Farbe gedruckt werden, um das gestreute Licht auszugleichen. Dies erfordert komplexe Druckalgorithmen, um die Menge jedes aufgebrachten Farbmittels zu korrigieren, und es kann auch erforderlich sein, daß diese Menge abhängig davon variiert werden muß, ob eine Primär- oder eine Sekundärfarbe gedruckt werden soll. Diese Streuung ist farbtonabhängig und dies bedeutet, daß sie quantitativ für die drei Primärfarben nicht gleich ist. So müssen Algorithmen zur Korrektur derselben für die drei Primärfarben einzeln angepaßt werden. Dies fügt einen Komplexitätspegel zu der zum Betreiben des Druckers erforderlichen Firmware hinzu. Ferner kann die Qualität projizierter Folien nie so gut sein wie dann, wenn die Farbmittelteilchenabmessungen deutlich unterhalb der Wellenlänge sichtbaren Lichts wären.

[0011] Es gibt ein semantisches Problem bei der Definition von Farbstoffen und Pigmenten, wie sie durch ihre Löslichkeit in dem flüssigen Medium definiert sind. Die Terminologie leitet sich aus der Vorzeit her, als ein Großteil des Färbens in einem wäßrigen Medium durchgeführt wurde. Ein „Farbstoff" ist löslich (allgemein ausgedrückt für wäßrige Lösungen) und ein „Pigment" ist nicht löslich. Was ein „Farbstoff" in einem Lösungsmittelsystem ist, kann ein „Pigment" werden, wenn das Lösungsmittel verändert wird. Viele Tonerhersteller haben Farbstoffe bei ihrer Suche nach neuen Farbmitteln einfach übersehen, ohne zu erkennen, daß viele „Farbstoffe" sich in der nicht-wäßrigen Umgebung des EP-Toners wie „Pigmente" verhalten würden.

[0012] Ein Vorbehalt in der Vergangenheit gegenüber einer Verwendung von Farbstoffen in Tonern ist die fälschliche Auffassung, daß Farbstoffen eine ausreichende Lichtechtheit oder Farbstärke fehlt, die bei Druckeranwendungen verwendet werden soll. Dieser Vorbehalt wird einfach durch eine Übersicht lichtechter Farbstoffe angegangen. Es existieren viele Farbstoffe, die eine ausgezeichnete Lichtechtheit aufweisen, wobei einige sogar bei den standardmäßigen Vergleichslichtechtheitstests, wie z. B. DIN 54 003 und DIN 54 004, verwendet werden.

[0013] Der Stand der Technik lehrt zwei Verfahren zum Bereiten flüssiger EP-Toner, wobei beide derselben auf relativ großen Pigmentteilchen basieren. Ein herkömmliches Verfahren besteht darin, das Polymerharz zu schmelzen und fein gemahlenes Pigment in die Schmelze zu mischen. Die Mischung wird gekühlt, damit sie sich verfestigen kann, und dann in ein feines Pulver pulverisiert. Das Pulver wird nachfolgend in einer nicht-leitfähigen, nicht-polaren Flüssigkeit, wie z. B. einem Petroleumdestillat, dispergiert. Das zweite Verfahren besteht darin, eine Kohlenwasserstoff- (oder andere Lösungsmittel-) Dispersion des Polymerharzes zu bereiten und das feingemahlene Pigment in die Dispersion zu mischen. Während des Mischverfahrens kommt das Polymerharz in Kontakt mit den Pigmentteilchen und bildet über Van der Waals-Kräfte, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder sogar eine kovalente Bindung eine Anlagerung an das Pigment. Diese Herstellungsverfahren beinhalten viele Schritte und eignen sich nicht für vollständig automatisierte Fließbandprozesse. Ferner beginnen beide Verfahren mit einem Pigmentteilchen in dem Größenbereich von 0, 05 μm bis 2 μm oder sogar noch größer und bilden eine Harzbeschichtung auf denselben. Die letztendliche Teilchengröße kann 0,2 bis 70 μm oder sogar noch größer sein, so daß diese EP-Toner dazu neigen, auszuflocken und sich schließlich abzusetzen. Außerdem besitzen Teilchen in diesem Größenbereich die oben beschriebene nachteilige Eigenschaft einer Lichtstreuung.

[0014] Die meisten Versuche, die Streuung aufgrund einer relativ großen Teilchengröße zu beseitigen, haben einen oder beide von zwei möglichen Ansätzen beinhaltet. Das harzbeschichtete Pigmentteilchen kann größenmäßig reduziert werden oder das Pigment selbst kann vor einem Binden des Harzes an dasselbe fein gemahlen werden und dann kann die thermoplastische Harzbeschichtung an einem von mehreren Punkten in dem EP-Verfahren fixiert werden, um eine amorphe Phase zu erzeugen, in der das Pigment dispergiert ist. Bei beiden Ansätzen hilft ein einfaches Mahlen oder Zerkleinern des ausgewählten Pigmentes oder Farbstoffes auf eine feinere Teilchengröße. Es gibt Nachteile beim einfachen Mahlen oder Zerkleinern auf eine feinere Teilchengröße in sowohl Trokkenpulver- und Flüssigsystemen, einschließlich erhöhter Kosten der Rohstoffe, da feingemahlene Pigmente und lösliche Farbstoffe ausnahmslos teuerer als das Teilchen mit groberer Größe der gleichen Substanz sind.

[0015] Bei Trockenpulver-Elektrophotographiesystemen ist der Toner reibungselektrisch geladen und wird durch Luft über Elektrostatik an die Photoleiteroberfläche, an der das Bild erzeugt wird, angezogen. Es gibt grundlegende Einschränkungen dafür, wie klein diese Teilchen sein können und dennoch eine Steuerung ihres Ortes im Raum beibehalten. Wenn die Teilchen unter etwa 5 μm sind, wird es schwierig, dieselben über Elektrostatik allein zu steuern. Das Ergebnis kann eine erhöhte Hintergrundstreuung und eine gesunkene Homogenität von durchgehend gefüllten Bereichen in dem gedruckten Bild sein. Ein zusätzlicher Nachteil dieser sehr klein dimensionierten Teilchen sind die zugeordneten Gesundheitsund Umweltprobleme. Jeder Staub, wie chemisch träge er auch immer ist, der in diesen Größenbereich fällt, ist ausreichend klein, um an den Nasenhärchen und einem Schleim vorbei zu gelangen und in die Lunge einzutreten, jedoch nicht klein genug, um einfach wieder ausgeatmet zu werden. Dies bedeutet, daß Teilchen dieser Größe sowohl aus Ausführungsals auch ethischen Gründen auf jeden Fall innerhalb des Druckers enthalten sein müssen, wobei dies wiederum den Druckerentwurf verkompliziert und seine Kosten erhöht.

[0016] Eine Lösung für diese Schwierigkeit besteht darin, die bevorzugten kleineren Teilchen in einem flüssigen Dispersant zu aufzunehmen, wobei eine Anzahl von Flüssigtonersystemen gemeldet wurde. Alle derselben verwenden eine sterische und/oder elektrostatische Einrichtung, um das relativ große dispergierte Teilchen in einem nicht-polaren, nicht-leit-fähigen Medium, wie z. B. einem Petroleumdestillat, zu stabilisieren. Die gemeldeten Flüssigtoner bisher waren Dispersionen von Teilchen in der Größe eines Durchmessers von 0,1 μm bis 50 μm. Der Nachteil dieser Dispersionen besteht darin, daß dieselben oft schwierig zu stabilisieren sind, insbesondere an dem oberen Ende dieses Durchmesserbereichs, bei dem eine Schwerkraft eine ausreichende Kraft ausübt, um die Tendenz der Teilchen zu überwinden, einander abzustoßen, was so ein Absetzen fördert. Einige Toner sind aus fein gemahlenen Pigmentteilchen mit nur sehr wenig angebrachtem Harzbindemittel aufgebaut. In diesen Tonern kann die Teilchengröße sehr klein sein, ihnen fehlt jedoch die sterische Stabilisierung, die durch ein Hinzufügen eines Polymerharzes verliehen wird. Das Harz liefert die sterische Stabilisierung, erhöht jedoch zwangsläufig eine Teilchengröße.

[0017] In all diesen Ansätzen bewirkt die grundlegende Größe des gemahlenen Pigments selbst eine Lichtstreuung und kann den Laserstrahl unterbrechen, was ein Überdrucken einer Farbe auf eine andere schwierig oder unmöglich macht. Um das Problem nicht-transparenter Farbebenen zu lösen, werden verschiedene Druckverfahren verwendet. Eine Weise besteht darin, die Primärfarbebenen jeweils zu einem Zeitpunkt auf den Photoleiter zu legen und dieselben auf ein Zwischenhaltematerial zu entfernen, bevor dieselben alle auf ein Papier übertragen werden können, was eine indirekte Übertragung ist. Eine indirekte Übertragung erfordert zusätzlich mechanische und elektronische Systeme, was die Kosten und eine Komplexität des Druckers erhöht. Jeder Übertragungsschritt erhöht die Wahrscheinlichkeit, daß Fehler einer Orientierung oder Ausrichtung auftreten können. Eine direkte Übertragung der Farbebenen jeweils einer zu einem Zeitpunkt auf das Papier oder ein anderes letztendliches aufnehmendes Medium ist konzeptionell gesehen einfacher, macht es jedoch erforderlich, daß das Papier oder das andere Medium mehrere Male vor und zurück durch den Entwickler manipuliert wird, ist jedoch anfällig für Fehler und Schwierigkeiten, einschließlich einer Sättigung des Papiers mit dem dispergierenden Medium des Toners.

[0018] Druckalgorithmen wurden verwendet, um mit einer Software etwas leichter zu erzielen, was unter Verwendung einer Hardware mühselig und schwierig ist. Eine Art und Weise, um dieses Problem nicht-transparenter Toner herumzukommen, während alle vier Farbebenen gleichzeitig auf dem Photoleiter entwickelt werden, besteht darin, Primärfarben nebeneinander zu legen. Dies beseitigt den Bedarf nach mehreren Durchläufen des Papiers oder einem Zwischenübertragungsmaterial, verbessert eine Farb-zu-Farb-Ausrichtung und funktioniert durch ein Ermöglichen dessen, daß das menschliche Auge die Primärfarbe integriert, um die erwünschten Sekundär- und Tertiärfarben wahrzunehmen. Es gibt jedoch eine endliche Anzahl von Farben, die auf diese Weise hergestellt werden können, und wenn es eine nicht perfekte Farb-zu-Farb-Ausrichtung gibt, kann die Anzahl von Farben noch weiter reduziert werden. Ein zusätzlicher und wesentlicher Nachteil besteht darin, daß die wirksame Auflösung des Druckers reduziert wird. Bei Pixelierungsanordnungen von nur 2 × 2, was die minimale Größe ist, wird ein 600 × 600 dpi-Drucker auf eine Auflösung von 300 × 300 reduziert, wobei ohne eine Grauskalierungsfähigkeit nur etwa 300 Farben hergestellt werden können. Unabhängig davon, was getan wird, um eine Farbe auf dem Papier zu verbessern, verbleibt in jedem Fall das Problem von Overhead-Folien, die mit Pigmenten gedruckt werden, die ausreichend groß sind, um sichtbares Licht zu streuen und deshalb nicht sehr transparent sind. Projizierte Farben erscheinen dunkel und schmutzig, nicht hell und klar. Die Wirkung kann insbesondere in dem Fall von gelb unerwünscht sein, das braun oder fleckig erscheint, wenn die Teilchengröße ausreichend groß zur Streuung ist.

[0019] Ein weiteres Problem mit der relativ großen Teilchengröße besteht darin, daß die Druckqualität bezüglich Auflösung, Kantenrauheit, Kantenschärfe und Hintergrundstreuung verschlechtert wird. Eine Streuung, wenn sie auftritt, ist auf der gedruckten Seite sehr viel stärker bemerkbar und unerwünscht, da einzelne Teilchen oft ausreichend groß sind, um mit dem bloßen Auge sichtbar zu sein. Kleinere Teilchen, einzeln nicht aufgelöst, tragen zu einem Grau- oder Pastellhintergrund bei.

[0020] Größere Teilchen weisen außerdem in dem Dispergierungsmedium eine geringere Beweglichkeit auf. Für die gleiche Dichte von Ladungstrageorten innerhalb eines Teilchens nimmt eine Oberflächenladung-zu-Masse mit zunehmendem Teilchendurchmesser ab. Gleichzeitig nimmt aufgrund von Zugkräften die Beweglichkeit ab. Die Reinauswirkung ist eine sehr viel langsamere Migration der geladenen Teilchen in Richtung des Photoleiters. Praktisch ausgedrückt bedeutet dies entweder eine geringere Druckdichte auf dem Papier oder längere Entwicklerverweilzeiten, langsamere Druckzeiten und weniger Seiten pro Minute.

[0021] Ein Fixieren oder Schmelzen des Polymerharzes, in dem das Pigment eingebettet ist, nach einem Entwickeln des Bildes wird fast überall verwendet, um die diskreten Tonerteilchen in einen amorphen Film umzuwandeln. Dies ist nicht ausreichend, um die Auswirkungen einer Streuung zu überwinden, wenn die Größe der grundlegenden Pigmentteilchen, eingebettet in einen amorphen Film, in der Größenordnung des sichtbaren Lichtes ist. Kleinere Teilchen werden benötigt, sind jedoch in einer Dispersion unter Verwendung der gegenwärtigen Technologie nicht ohne weiteres zu erhalten oder zu stabilisieren.

[0022] Deshalb besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein einzelnes Makromolekül bereit-

zustellen, das alle diese Funktionen, denen das Tonerteilchen dient, zu verfestigen.

[0023] Eine zweite Aufgabe dieser Erfindung besteht darin, ein Tonerteilchen mit kleinerer Größe bereitzustellen, das schnellere Druckgeschwindigkeiten aufgrund eines reduzierten Zugs sowie eine Möglichkeit eines größeren Ladung-zu-Masse-Verhältnisses (q/m) und einer größeren Elektrophoresebeweglichkeit ermöglicht.

[0024] Eine zusätzliche Aufgabe dieser Erfindung besteht darin, ein Tonerteilchen mit kleinerer Größe bereitzustellen, um die Auswirkungen einer Streuung von Licht in dem sichtbaren Bereich zu reduzieren oder überwinden.

[0025] Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung besteht darin, ein Tonerteilchen mit kleinerer Größe bereitzustellen, um eine hervorragende Druckqualität zu ermöglichen, die nicht durch die Tonerteilchenabmessung eingeschränkt ist.

[0026] Noch eine weitere Aufgabe dieser Erfindung besteht darin, einen Flüssigtoner bereitzustellen, der stabilere Dispersionen bildet und eine längere Lagerdauer und Gebrauchsfähigkeitsdauer besitzt.

[0027] Die vorliegende Erfindung liefert einen elektrophotographischen flüssigen Toner gemäß Anspruch 1.

[0028] Vorzugsweise bestehen die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Tonerteilchen im wesentlichen aus der Polymerkette, an die das Farbstoff-Farbmittel-Monomer kovalent gebunden ist.

[0029] Vorzugsweise weisen die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Tonerteilchen ferner zumindest eine Farbstoff/Ladungsdirektor-Gruppe auf, die kovalent an das Farbstoff-Farbmittel-Monomer oder die Polymerkette gebunden ist, wobei die Farbstoff/Ladungsdirektor-Gruppe ein Chelatbildender Makrozyklus ist.

[0030] Vorzugsweise ist die Polymerkette ein Polymer aus Acrylaten, substituierten Acrylaten, Alkenen, substituierten Al-kenen, Arenen oder substituierten Arenen. Vorzugsweise beträgt das Molverhältnis von Monomereinheiten, die die Polymerkette bilden, zu Farbstoff-Farbmittel-Monomeren zwischen 4 und 50.

[0031] Vorzugsweise weist der flüssige elektrophotographische Toner gemäß der vorliegenden Erfindung ferner eine Ladungsdirektorkomponente auf, die aus Kaliumlaurat, Kalium-Hexadecanoat und Zirconium-Hexadecanoat ausgewählt ist.

[0032] In den beiliegenden Zeichnungen ist:

[0033] **Fig.** 1 eine schematische Darstellung, die ein Verfahren zum Herstellen eines ersten Ausführungsbeispiels des Farbstoff-Polymer-Toner-Makromoleküls zur Verwendung bei dem flüssigen Elektrophotographietoner dieser Erfindung darstellt.

[0034] **Fig.** 2 eine schematische Darstellung, die ein Verfahren zum Herstellen eines zweiten Ausführungsbeispiels des Farbstoff-Polymer-Toner-Makromoleküls zur Verwendung bei dem flüssigen elektrophotographischen Toner dieser Erfindung darstellt.

[0035] Das Farbstoff-Farbmittel-Monomer oder Chromophor ist prinzipiell jeder Farbstoff oder jedes Pigment, der/das in Colour Index, Bd. I und II oder in einem der aktualisierten Bände aufgelistet ist. Bevorzugte Farbstoff-Farbmittel sind diejenigen Krone-Ether-Styryl-Farbstoffe, die durch H. S. Sands (HWS) Corp. in Hauppauge, New York verfügbar sind. Besonders bevorzugt sind diejenigen aus dem HWS R & D-Screening-Katalog (Rev. 8/92) mit den Nummern AGF-26, AGF-40, AGF-41, LF-24, LF-43, LF-44, LF-83, LF-89 und LF-93. Das Farbstoff-Farbmittel, das bei dieser Erfindung verwendet wird, wird ein „Monomer" genannt, da es kein Polymer in dem üblichen Sinn ist, wobei ein Polymer die Kombination einer Anzahl sich wiederholender Struktureinheiten ist. Das Farbstoff-Farbmittel, das bei dieser Erfindung verwendet wird, ist statt dessen ein einzelnes Molekül aus Colour Index ohne sich wiederholende Struktureinheiten.

[0036] Die Farbstoff-Farbmittel-Monomere sind voneinander entlang der Polymerkette beabstandet, wobei die Region der Polymerkette zwischen benachbarten Farbstoff-Farbmittel-Monomeren eine Verbindungs/Abstands-Komponente genannt wird. Jede Verbindungs/Abstands-Komponente ist selbst ein Oligo- oder Kurzpolymer, einschließlich Kurzzufalls- oder Blockcopolymeren. Mit „kurz" sind 4 bis 50 Monomerstruktureinheiten gemeint, die das Oligo- oder Kurzpolymer bilden. Auf diese Weise ist abhängig von dem Molabsorptionsvermögen des Farbstoff-Farbmittels das Molverhältnis der Monomerstruktureinheiten, die das Kurzpolymer bilden, verglichen mit dem Farbstoff-Farbmittel 4 bis 50. Ein Zweck der Verbindungs/Abstands-Komponente besteht darin, eine Polymerkette in dem Größenbereich von etwa 0,005 bis 0,1 µm herzustellen. Dies ist die Verbindungsfunktion der Verbindungs/Abstands-Komponente, die zu einem Makromolekül führt, das ausreichend groß ist, um in ein Bild zu agglomerieren. Ein weiterer Zweck der Verbindungs/Abstands-Komponente besteht darin, Orte auf der resultierenden Polymerkette zum Binden mit der Farbstoff/Ladungsdirektor-Komponente zu liefern. Dies ist die Abstandsfunktion der Verbindungs/Abstands-Komponente, die zu einem Makromolekül mit gut dispergierten Farbstoff-Farbmittel- und Farbstoff/Ladungsdirektor-Moietäten entlang seiner Polymerkette führt. Das Farbmittel oder Chromophor enthält eine funktionelle Gruppe oder ist modifiziert, um eine zu enthalten, die es demselben ermöglicht, mit der Verbindungs/Abstands-Komponente zu copolymerisieren und ein Teil der resultierenden Polymerkette zu werden. Beispiele derartige polymerisierbarer funktioneller Gruppen umfassen Vinylgruppen, Styrengruppen, Acrylatgruppen und substituierte Formen jeder derselben. Diese polymerisierbaren funktionellen Gruppen sind als Verbindungsorte (1) in den Figuren unten dargestellt. Die funktionellen Gruppen zum Anbringen des Farbstoff-Farbmittels und der Farbstoff/Ladungsdirektor-Komponente an die Makromolekül-Polymerkette sind als Abstandsorte (2) in diesen Figuren dargestellt.

[0037] Die Verbindungs/Abstands-Komponente kann aus Acrylaten, substituierten Acrylaten, Alkenen und substituierten Alkenen, Arenen und substituierten Arenen und Kombinationen derselben ausgewählt sein.

[0038] Die Farbstoff/Ladungsdirektor-Komponente kann ein Ladungsdirektionsort sein, der ein intrinsischer Teil des Farbstoff-Farbmittel-Monomers oder der Verbindungs/Abstands-Komponente ist. Der Ladungsdirektionsort ist vorzugsweise ein Chelat-bildender Makrozyklus, muß dies jedoch nicht sein. Oder der Ladungsdirektionsort kann jede andere häufig verwendete koordinierende Säure-Base- oder elektrostatisch in Wechselwirkung stehende funktionelle Gruppe sein. Beispiele derartiger Farbstoff/Ladungsdirektor-Komponenten mit derartigen Direktionsorten umfassen z. B. Kaliumlaurat, Kalium-Hexadecanoat und Zirconium-Hexadecanoat. Die Farbstoff/Ladungsdirektor-Komponente kann als ein Bestandteil des Farbstoff-Farbmittel-Monomers oder als ein Bestandteil der Verbindungs/Abstands-Komponente verfügbar sein. Außerdem kann die Farbstoff/Ladungsdirektor-Komponente als ein separater Bestandteil hinzugefügt werden, bevor oder nachdem das Farbstoff-Polymer-Makromolekül gebildet wird.

[0039] Das Flüssigtonermedium, das bei dieser Erfindung in Verbindung mit dem Farbstoff-Polymer verwendet wird, ist eine gering dielektrische, gering oder nicht leitfähige Flüssigkeit. Beispiele einer derartigen Flüssigkeit umfassen Isoparaffin-Kohlenwasserstoffe, Siliziumöle oder fluorierte Kohlenwasserstoffe. Bevorzugte Ausführungsbeispiele umfassen jede Substanz von Isopars und Norpars, hergestellt durch Exxon Co. Das Farbstoff-Polymer-Toner-Teilchen wird aus Komponenten hergestellt, die ausgewählt sind, um Lös-1ichkeitsparameter aufzuweisen, die kompatibel mit dem Flüssigtonermedium sind.

[0040] Gemäß einem bevorzugten Ausführungsbeispiel zum Herstellen des Farbstoff-Polymer-Toners wird das Farbstoff-Farbmittel-Monomer in einem Polymerisierungslösungsmittel gelöst. Das Farbstoff-Farbmittel ist vorzugsweise in dem Polymerisierungslösungsmittel löslich, um sicherzustellen, daß dasselbe als eine molekulare Spezies reagiert, anstatt großen Aggregaten zugeordnet zu sein. Die Löslichkeit des Farbstoff-Farbmittels in dem Flüssigtonermedium ist nicht notwendig, da die Verbindungs/Abstands-Komponente ihre Dispersion in dem gesamten Tonermedium stabilisiert. Vorzugsweise wird das Tonermedium als das Polymerisierungslösungsmittel verwendet.

[0041] Dann werden die Verbindungs/Abstands-Komponente und Beschleuniger, falls erwünscht, während eines Rührens oder Erwärmens dem Polymerisierungslösungsmittel zugeführt, wie dies durch die Polymerisierungsreaktion erforderlich ist. Wenn die Polymerisierung in einem anderen Lösungsmittel als dem für den EP-Toner ausgewählten stattfindet, ist es unter Umständen notwendig, eine Entlösung durchzuführen, nachdem die Polymerisierungsreaktion in einem Gleichgewicht ist. Wenn ein Feststoff aus dem Schritt der Entlösung hervorgeht, ist es unter Umständen notwendig, den Rückstand zu mahlen. Der Rückstand aus dem vorherigen Schritt wird dann in dem erwünschten EP-Flüssigdispersant unter Verwendung einer mechanischen oder einer anderen Bewegung dispergiert. Wenn die Farbstoff/Ladungsdirektor-Komponente nach dem Dispersionsschritt nicht bereits ein intrinsischer Teil des Polymerisierungsproduktes ist, kann dieselbe geeigneterweise zu diesem Zeitpunkt zu dem EP-Toner hinzugefügt werden.

[0042] Ein erster Vorteil dieser Erfindung sind schnellere Druckgeschwindigkeiten aufgrund eines reduzierten Zugs. Kleinere Teilchen weisen aufgrund des reduzierten Zugs in der Dispersion eine größere Beweglichkeit auf. Die erwünschte Druckdichte kann dann in weniger Zeit erzielt werden. Al-ternativ können diese Toner mit der gleichen Dichte bei niedrigeren Bereichen drucken, wenn die gleiche Zeitmenge erlaubt ist.

[0043] Ein zweiter Vorteil besteht darin, daß ein größeres Ladungzu-Masse-Verhältnis (q/m) theoretisch möglich ist. Für eine bestimmte Dichte geladener Orte in einem Tonerteilchen weisen kleinere Teilchen größere Oberflächenbereich-zu-Volumen-Verhältnisse auf. Dies bedeutet, daß eine Oberflächenladung zunimmt und wirksam q/m ansteigt. Eine Beweglichkeit (Zeta-Potential) wird ebenso erhöht. Ein größerer wirksamer Wert von q/m resultiert in höheren Teilchenbeweglichkeiten und den oben beschriebenen Wirkungen für schnellere Teilchengeschwindigkeiten. Eine stärkere Steuerung einer Teilchenadsorption und eines Ladungsaustauschs ist ebenso möglich.

[0044] Ein weiterer Vorteil ist ein verbessertes Verhalten bezüglich einer Lichtstreuung. Diese Tonerteilchen sind Makromoleküle mit Abmessungen von kleiner oder gleich 0,1 μm, was sehr viel kleiner als die Wellenlängen des sichtbaren Lichts ist. Dies bedeutet, daß eine Streuung kein Problem ist. Eine Transparenzqualität wird verbessert und übereinanderliegende Farbebenen stören einander nicht. Eine Farbqualität wird verbessert.

[0045] Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung ist ein verbessertes theoretisches Verhalten bezüglich einer Druckqualität. Die kleineren Teilchen sind einzeln für das menschliche Auge nicht sichtbar und verschlechtern einen Hintergrund, eine Kantenrauheit, eine Kantenschärfe und eine Durchgangsfüllhomogenität nicht. Eine Druckqualität wird so durch die Laseroptiken, ein Maschinenrauschen und eine Papierhandhabung und nicht die Tonerteilchenabmessungen eingeschränkt.

[0046] Ein weiterer Vorteil dieser Erfindung ist die Erzeugung stabilerer Dispersionen und deshalb einer längeren Lagerund Gebrauchsfähigkeitsdauer. Es ist unwahrscheinlicher, daß die kleineren Teilchen ausflocken und sich absetzen. Außerdem kann der Toner, wenn die Löslichkeitsparameter gut angepaßt sind, eine echte Lösung sein, wobei in diesem Fall ein Absetzen insgesamt vermieden werden könnte. Es ist die Abhängigkeit

von größeren Pigmentteilchen, die es erforderlich machen, daß andere Toner, die unter Verwendung von Techniken des Stands der Technik hergestellt werden, Dispersionen anstelle von Lösungen sind.
[0047] Die folgenden BEISPIELE unterstützen eine Klärung der vorliegenden Erfindung.

BEISPIELE:

Bevorzugtes Ausführungsbeispiel 1: Ein Farbstoff-Polymer-Toner-Teilchen mit der Farbstoff/Ladungsdirektionskomponente als einem Teil des Farbstoffmonomers

[0048] Ein Polymer wird unter Verwendung bekannter Polymerisierungsverfahren, wie schematisch in **Fig.** 1 dargestellt ist, wie z. B. einer Polymerisierung freier Radikale, und unter Verwendung der folgenden Gewichtsverhältnisse jedes einzelnen oder einer Kombination der angezeigten Materialien bereitet.

Gewichtsprozent	Monomer	Löslichkeits-Parameter
60-90	Lauryl-Mathacrylat	8,20
	Lauryl-Acrylat	8,30
	2-Ethylhexylmethacrylat	8,40
	2-Ethylhexylacrylat	8,50
	n-Hexylmethacrylat	8,60
	n-Hexylacrylat	8,65
	t-Butylmethacrylat	8,65
	n-Butylmethacrylat	8,75
	s-Butylmethacrylat	8,80
	t-Butylacrylat	8,90
5-40	Acrylat-derivatisierter Krone-Ether-Styryl-Farbstoff, wie z. B.: AGF-26, AGF-40, AGF-41, LF-24, LF-43, LF-44, LF-83, LF-83, LF-89 und LF-93, die bei H.W. Sands R & D/Screening-Katalog (Rev. 8/92) verfügbar sind, jedes Acrylat-derivatisierte Phthalocyanin, Porphin oder andere meso- oder makrozyklische Chelat-bildende Chromophor	
0-2	Norpar-lösliche Metallseife, z. B. Zirconium-Hexanoat	

[0049] Formulierung 1. 79 Gewichtsprozent n-Hexyl-Methacrylat und 20 Gewichtsprozent Acrylat-derivatisiertes AGF-26 werden in einem geeigneten Lösungsmittel copolymerisiert und das resultierende Copolymer wird in Norpar 12 suspendiert. 1 Gewichtsprozent Kalium-Laurat wird als ein Lademittel zu den Tonerfeststoffen zugegeben.

[0050] Formulierung 2. Eine Mischung aus 45 Gewichtsprozent n-Hexylacrylat und 34 Gewichtsprozent n-Hexylmethacrylat wird mit 20 Gewichtsprozent n-Hexylacrylat-derivatisiertem Farbstoff LF-43 copolymerisiert. Das Copolymer wird in Norpar 12 suspendiert und 1 Gewichtsprozent Zirconium-Hexadecanoat wird als ein Lademittel zu den Tonerfeststoffen zugegeben.

Bevorzugtes Ausführungsbeispiel 2: Ein Farbstoff-Polymer-Toner mit Farbstoff/Ladungsdirektions-Komponente separat von dem Farbstoffmonomer

[0051] Ein Polymer wird unter Verwendung bekannter Polymerisierungsverfahren, wie schematisch in **Fig.** 2 dargestellt ist, wie z. B. einer Polymerisierung freier Radikale, und unter Verwendung der folgenden Gewichtsverhältnisse jedes einzelnen oder einer Kombination der angezeigten Materialien bereitet.

Gewichtsprozent	Monomer	Löslichkeits-Parameter
40-90	Lauryl-Mathacrylat	8,20
	Lauryl-Acrylat	8,30
	2-Ethylhexylmethacrylat	8,40
	2-Ethylhexylacrylat	8,50
	n-Hexylmethacrylat	8,60
	n-Hexylacrylat	8,65
	t-Butylmethacrylat	8,65
	n-Butylmethacrylat	8,75
	s-Butylmethacrylat	8,80
	t-Butylacrylat	8,90
0-20	Acrylat-derivatisierter Krone-Ether oder substituierter Krone-Ether	
5-60	Acrylat-derivatisierter Farbstoff oder Pigment, wie z. B.: Phthalocyanine Disperse Yellow, Reds, Violets usw., wie z. B. Disperse Yellow 4 Vat Yellow, Reds, Violets, Greens, usw.	
0-2	Norpar-lösliche Metallseife, z. B. Zirconium-Hexadecanoat	

[0052] Formulierung 3. 70 Gewichtsprozent n-Hexylacrylat wird mit 9,5 Gewichtsprozent Acrylat-derivatisiertem 18-Krone-6-Ether und 20 Gewichtsprozent Acrylat-derivatisiertem Disperse Yellow 4 copolymerisiert. Das Copolymer wird in Norpar 12 dispergiert und 0,5% (basierend auf dem Gewicht der Feststoffe) Kalium-Hexadecanoat wird als Ladungsdirektionsmittel zugegeben.

[0053] Wenn die Formulierungen 1 bis 3 als das Tonermedium bei EP-Systemen verwendet werden, wird ein

geeignetes Bild erhalten.

[0054] Während die gegenwärtig bevorzugten Ausführungsbeispiele der Erfindung gezeigt und beschrieben sind, wird dezidiert darauf verwiesen, daß diese Erfindung nicht darauf eingeschränkt sein soll, sondern verschiedentlich innerhalb des Schutzumfangs der folgenden Ansprüche implementiert werden kann.

Patentansprüche

1. Ein elektrophotographischer flüssiger Toner, der Tonerteilchen aufweist, die in einem flüssigen. Träger dispergiert sind, wobei die Teilchen zumindest ein Farbstoff-Farbmittel-Monomer aufweisen, das kovalent an eine Polymerkette gebunden ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Teilchen Makromoleküle mit Abmessungen von kleiner oder gleich 0,1 μm sind.

2. Ein flüssiger Elektrophotographie-Toner gemäß Anspruch 1, bei dem die Teilchen im wesentlichen aus der Polymerkette bestehen, an die das zumindest eine Farbstoff-Farbmittel-Monomer gebunden ist.

3. Ein flüssiger Elektrophotographie-Toner gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Teilchen ferner zumindest eine Farbstoff/Ladungsdirektorgruppe aufweisen, die kovalent an das Farbstoff-Farbmittel-Monomer oder der Polymerkette gebunden ist, wobei die Farbstoff/Ladungsdirektorgruppe ein Chelat-bildender Makrozyklus ist.

4. Ein flüssiger Elektrophotographie-Toner gemäß einem der vorherigen Ansprüche, bei dem das Molverhältnis von Monomereinheiten, die die Polymerkette bilden, zu Farbstoff-Farbmittel-Gruppen von 4 bis 50 reicht.

5. Ein flüssiger Elektrophotographie-Toner gemäß einem der vorherigen Ansprüche, bei dem die Polymerkette ein Polymer aus Acrylaten, substituierten Acrylaten, Alkenen, substituierten Alkenen, Arenen oder substituierten Arenen ist.

6. Ein flüssiger Elektrophotographie-Toner gemäß einem der vorherigen Ansprüche, der ferner eine Ladungsdirektorkomponente aufweist, die aus Kaliumlaurat, Kalium-Hexadecanoat und Zirkonium-Hexadecanoat ausgewählt ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

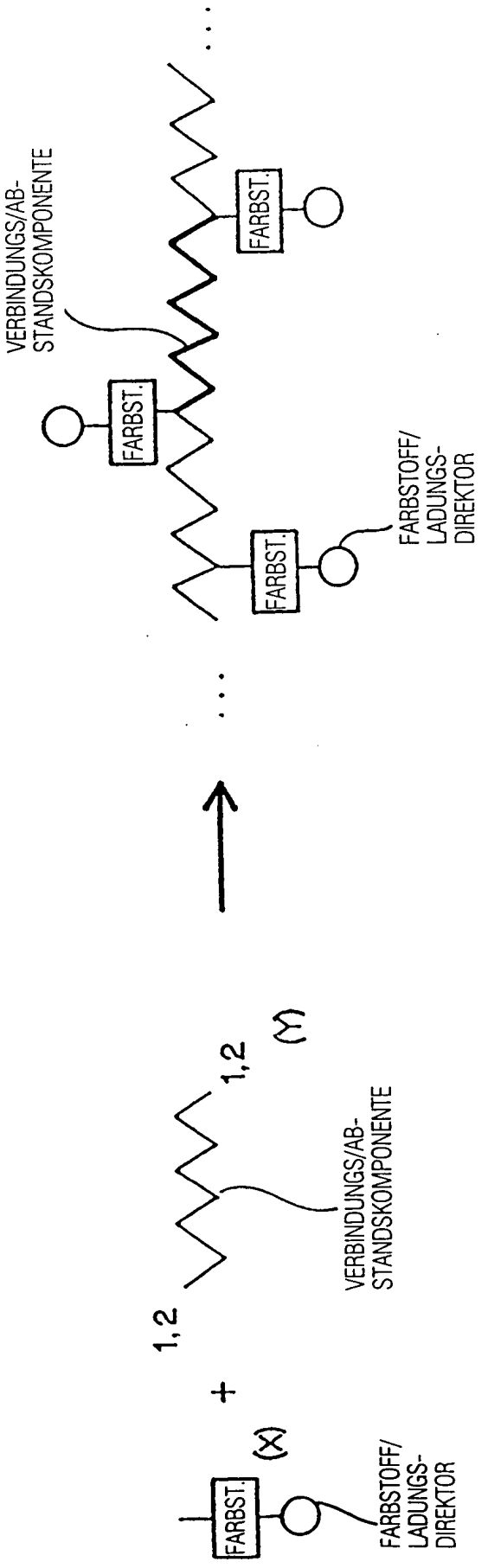

FIG. 1

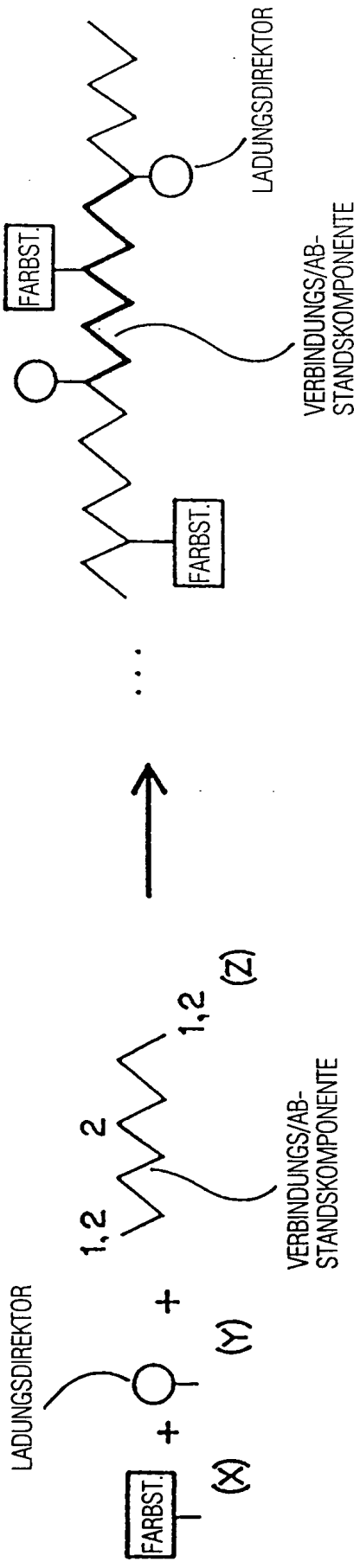
LADUNGSDIREKTOR
FARBST.
(X)
+
+
(Y)
1,2
2
1,2
(Z)
VERBINDUNGS/AB-
STANDSKOMPONENTE
1 = VERBINDUNGSORT
2 = ABSTAND
FARBST.
FARBST.
LADUNGSDIREKTOR
VERBINDUNGS/AB-
STANDSKOMPONENTE

FIG.2