

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
6. März 2003 (06.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/019298 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **G03G 9/125**

SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02806

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juli 2002 (30.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 40 405.0 17. August 2001 (17.08.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **MICHAEL HUBER MÜNCHEN GmbH** [DE/DE]; Feldkirchener Strasse 15, 85551 Kirchheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÖTTER, Mathias** [DE/DE]; Schönstr. 50, 81543 München (DE). **HANKE, Klaus** [DE/DE]; Weissdornweg 27, 85551 Kirchheim (DE).

(74) Anwalt: **MOTSCH, Andreas**; St.-Anna-Platz 4, 80538 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF A CONDUCTIVE LIQUID DEVELOPER FOR ELECTROGRAPHIC PRINTING OR COPYING

WO 03/019298 A1

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES LEITFÄHIGEN FLÜSSIGENTWICKLERS ZUM ELEKTROGRAPHISCHEN DRUCKEN ODER KOPIEREN

(57) Abstract: The invention relates to a conductive liquid developer having a dynamic viscosity lower than 5000 mPa.s at a temperature of 25 °C and a shear rate of 10 s⁻¹, a dynamic surface tension of 15-65 mN/m at 25 °C and 2 Hz and an electric conductivity higher than 10⁻⁶ Ω⁻¹ cm⁻¹ at 20 °C. The invention also relates to the use of said liquid developer for electrographic printing or electrographic copying.

(57) Zusammenfassung: Es wird die Verwendung eines leitfähigen Flüssigentwicklers beschrieben, der eine dynamische Viskosität von kleiner 5000 mPa.s bei einer Temperatur von 25°C und einer Scherrate von 10 s⁻¹, eine dynamische Oberflächenspannung von 15-65 mN/m bei 25°C und 2 Hz und eine elektrische Leitfähigkeit grösser 10⁻⁶ Ω⁻¹ cm⁻¹ bei 20°C aufweist, zum elektrographischen Drucken oder elektrographischen Kopieren.

VERWENDUNG EINES LEITFÄHIGEN FLÜSSIGENTWICKLERS ZUM ELEKTROGRAPHISCHEN DRUCKEN ODER KOPIEREN

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Flüssigentwicklers, zum
5 elektrographischen Drucken oder elektrographischen Kopieren.

Elektrographische Aufzeichnungsverfahren, wie sie beispielsweise in
Photokopierern, Laserdruckern oder Faxgeräten verwendet werden, besitzen
grundsätzlich ähnliche prinzipielle Prozessschritte. Hierbei wird ein isolierter
10 Photoleiter durch eine Hochspannungscorona aufgeladen und durch eine
partielle Entladung des Photoleiters wird ein latentes elektrostatisches Abbild
auf der Photoleiteroberfläche erzeugt. Dieses Ladungsbild wird anschließend
durch Kontakt mit einem Entwickler sichtbar gemacht. In einem weiteren
15 Prozessschritt wird das entwickelte Abbild vom Photoleiter auf ein
Trägermedium, wie beispielsweise Papier, übertragen und kann dort durch
Wärme oder Druck dauerhaft fixiert werden.

Bei elektrographischen Entwicklern wird zwischen Trocken- und Flüssig-
entwicklern, sowie zwischen Ein- und Zwei-Komponenten-Entwicklern
20 unterschieden. Letztere bestehen aus Toner- und Trägerpartikeln bzw. einer
Trägerflüssigkeit und stellen die Hauptgruppe der Entwickler dar.

Zum Entwickeln des latenten elektrostatischen Bildes wird in der Regel ein
Zwei-Komponenten-Entwickler verwendet, der aus farbigen Tonerpartikeln
25 und ferromagnetischen Trägerpartikeln besteht. Die Toner- und Träger-
partikel werden in der Entwicklerstation durchmischt. Während des
Mischvorgangs erhält der Toner durch Reibung mit dem Träger eine
bestimmte triboelektrische Aufladung, wobei der Toner eine zum Träger
30 entgegengesetzte Ladung erhält. Durch die gegensätzliche Ladung haften
die Toner- und Trägerpartikel elektrostatisch aneinander. Dieses Entwickler-
gemisch wird über eine als Magnetwalze ausgebildete Entwicklerwalze im
Entwicklerspalt am Photoleiter vorbeigeführt. Aufgrund elektrostatischer

Kräfte werden die Tonerpartikel angezogen und bleiben am entgegengesetzt aufgeladenen Abbild haften. Dadurch werden die aufgeladenen Flächen bzw. das latente Ladungsbild sichtbar gemacht. Durch eine zusätzlich angelegte Vorspannung im Bereich des Entwicklerspalts kann der 5 Entwicklungsvorgang unterstützt werden.

Derartige Trockenentwickler weisen folgende Nachteile auf.

- Um eine ausreichende Farbdeckung der zu bebildernden Stellen zu erreichen, müssen mehrere Tonerpartikel übereinander gelagert werden. 10 Dies führt zu relativ großen Schichtdicken.
- Da die Toner äußerst sensibel auf Temperatur- und Luftfeuchtigkeits- schwankungen reagieren, kann es zu Schwankungen der triboelektrischen Aufladung der Toner und damit verbunden zu einer geringeren Bildqualität kommen.
- Da für die Fixierung eine relativ hohe Energie aufgebracht werden muss, wird der Endbildträger, z.B. Papier, thermisch stark belastet. 15
- Die Trockenentwickler können nur aufwendig unter hohem Energie- einsatz produziert werden.
- Die Lebensdauer eines Zwei-Komponenten-Entwicklers ist durch die 20 Kontamination der Trägerpartikel mit z.B. Tonerbestandteilen begrenzt.
- Die Tonerpartikelgröße muss optimiert werden. Sie darf einerseits nicht beliebig klein sein. Gelangt der Toner nämlich in die Luft, so kann es aufgrund der mit abnehmender Tonerpartikelgröße abnehmenden Sink- geschwindigkeit zu einer erhöhten Lungengängigkeit und damit zu einer 25 Gesundheitsgefährdung kommen. Andererseits darf die Partikelgröße nicht beliebig groß werden. Mit zunehmender Partikelgröße wird es schwierig, eine ausreichende Auflösung von Rastern und Linien sowie die gewünschte Kantenschärfe und Homogenität von Vollflächen zu erreichen.

Bei den bekannten Flüssigentwicklern handelt es sich typischerweise um Suspensionen, die aus elektrisch isolierenden Flüssigkeiten sowie den Tonerpartikeln bestehen. Bei diesen Flüssigkeiten handelt es sich normalerweise um flüchtige organische Verbindungen.

5

Zum Entwickeln des elektrostatischen Bildes wird der Flüssigentwickler in direkten Kontakt mit dem Photoleiter gebracht. Die geladenen Tonerpartikel haften aufgrund der elektrostatischen Kraft auf den zu bebildernden Stellen und werden in weiteren Schritten vom Photoleiter auf den zu bebildernden 10 Bedruckstoff, z.B. Papier, transferiert.

Flüssigtoner auf Basis unpolarer, organischen Trägerflüssigkeiten bestehen in der Regel aus gesättigten Kohlenwasserstoffen und haben unter anderem folgende Nachteile.

15 – Die Trägerflüssigkeit besitzt einen unangenehmen Geruch.

– Die Trägerflüssigkeit ist häufig leicht entflammbar.

– Die Trägerflüssigkeit kann durch Verschleppung in die Umgebung gelangen, was aufgrund des hohen Dampfdruckes der Trägerflüssigkeit aus Umweltschutzgründen als sehr problematisch angesehen wird.

20

In der US-A-5,943,535 wird ein elektrostatisches Druckverfahren beschrieben, in dem ein wasserbasierender Toner mittels einer strukturierten Entwicklerwalze durch direkten Kontakt mit dem Latentbildträger auf die zu bebildernden Stellen aufgetragen wird.

25

In der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 27 203.7 wird eine Einrichtung und ein Verfahren zum Reinigen und zum Regenerieren eines Bildträgers beim elektrographischen Drucken oder Kopieren unter Verwendung flüssiger Farbmittel beschrieben.

30

In der damit zusammenhängenden unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 27 175.8 wird ein Applikatorelement und ein Verfahren zum elektrographischen Drucken oder Kopieren unter Verwendung flüssiger Farbmittel beschrieben.

5

In der ebenfalls mit den genannten deutschen Patentanmeldungen im Zusammenhang stehenden unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 27 173.1 wird ein Verfahren und eine Einrichtung zum elektrographischen Drucken oder Kopieren beschrieben, mit einem Latentbild-Träger mit einem Potentialmuster entsprechend einem zu druckenden Bildmuster, und mit einem Applikatorelement das eine Schicht eines Farbmittels trägt, wobei zwischen Flüssigkeitsschicht und der ihr gegenüberstehenden Oberfläche des Latentbild-Trägers ein Luftspalt vorgesehen ist, und wobei zum Einfärben des latenten Bildes auf dem Latentbild-Träger Tröpfchen von der Flüssigkeitsschicht auf die Oberfläche des Latentbild-Trägers unter Überwindung des Luftspalts übertragen werden. Hiermit werden die oben beschriebenen Nachteile bekannter Einrichtungen zum elektrographischen Drucken oder Kopieren überwunden.

10 Die Aufgabe vorliegender Erfindung besteht darin, für Einrichtungen zum elektrographischen Drucken oder elektrographischen Kopieren, wie beispielsweise für die oben genannte, einen geeigneten Flüssigentwickler bereitzustellen, der die Nachteile der bekannten Flüssigentwickler überwindet.

15

20 Die Aufgabe wird durch die Verwendung eines eine polare Basisflüssigkeit und eine farbgebende Komponente enthaltenden leitfähigen Flüssigentwicklers gelöst, der eine dynamische Viskosität von kleiner 5000 mPa·s bei einer Temperatur von 25°C und einer Scherrate von 10 s⁻¹, eine dynamische Oberflächenspannung von 15-65 mN/m bei 25°C und 2 Hz und eine elektrische Leitfähigkeit größer $10^{-6} \cdot \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20°C aufweist, zum elektrographischen Drucken oder elektrographischen Kopieren.

25

Bevorzugt ist die Verwendung eines Flüssigentwicklers mit einer dynamischen Viskosität von kleiner 3000 mPa·s, besonders bevorzugt die eines Flüssigentwicklers mit einer dynamischen Viskosität von kleiner 300 mPa·s, jeweils bei einer Temperatur von 25°C und einer Scherrate von 10 s⁻¹.

5

Bevorzugt ist die Verwendung eines mindestens ein Bindemittel und/oder mindestens eine präpolymere Verbindung enthaltenden Flüssigentwicklers, die Verwendung eines einen oberflächenaktiven Stoff enthaltenden Flüssigentwicklers, die Verwendung eines einen Entschäumer enthaltenden Flüssigentwicklers, die Verwendung eines Wasser enthaltenden Flüssigentwicklers sowie die Verwendung eines ein Farbpigment oder Ruß enthaltenden Flüssigentwicklers.

Desweiteren ist die Verwendung des ein Bindemittel enthaltenden Flüssigentwicklers besonders bevorzugt, bei dem als Bindemittel eine polymere Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht größer 1000 g/mol und besonders bevorzugt eine polymere Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von größer 10000 g/mol eingesetzt wird.

20 Besonders bevorzugt ist ferner die Verwendung des ein Bindemittel enthaltenden Flüssigentwicklers, bei dem als Bindemittel eine präpolymere Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht kleiner 2000 g/mol und besonders bevorzugt eine präpolymere Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht von kleiner 1000 g/mol eingesetzt wird.

25

Unter mittlerem Molekulargewicht wird das gewichtsmittlere Molekulargewicht verstanden, das mittels Gelpermeationschromatographie nach DIN 55672 bestimmt werden kann.

30 Als Bindemittel kann ein Naturharz, ein Kunstharz oder Harzdispersionen eingesetzt werden.

Als Bindemittel können ferner Polyester, Polystyrolacrylat, Polyacrylate, Polyamide, Kohlenwasserstoffpolymere, Epoxidharze oder Polyurethane eingesetzt werden.

5 Als Bindemittel kann auch eine UV-photovernetzende Verbindung eingesetzt werden, die beispielsweise in Wasser emulgiert ist.

Die erfindungsgemäße Verwendung des leitfähigen Flüssigentwicklers umfasst vorzugsweise einen Flüssigentwickler, der eine O/W-Dispersion 10 oder -emulsion darstellt.

Die erfindungsgemäße Verwendung des leitfähigen Flüssigentwicklers führt beispielsweise im Zusammenhang mit der in der DE 100 27 173.1 beschriebenen Einrichtung zum elektrographischen Drucken oder Kopieren 15 zu einer Reihe von Vorteilen:

- Der Flüssigentwickler färbt über einen Luftspalt tropfenförmig das elektrostatische Bild auf dem Ladungsbildträger ein.
- Der Flüssigentwickler wird in seiner Zusammensetzung als Ganzes entwickelt.
- 20 – Der Flüssigentwickler entwickelt das elektrostatische Bild störungsfrei.
- Er schäumt nicht.
- Er trocknet zeitlich definiert auf dem Bildträger.
- Er enthält eine nichttoxische, nichtbrennbare und umweltverträgliche Basisflüssigkeit.
- 25 – Die Flüssigkeitstropfen des Entwicklers erhalten durch Induktion eine elektrische Ladung.
- Auf den Endbildträger können relativ dünne Farbschichten aufgetragen werden.

- Für die Fixierung des Entwicklers muss keine oder nur geringe Energie aufgebracht werden.
- Der Endbildträger wird nicht oder nur gering thermisch belastet.

5 Durch den Einsatz eines oberflächenaktiven Stoffs in Form eines Netzmittels in dem Flüssigentwickler konnte des weiteren überraschenderweise eine sehr homogene Einfärbung der latenten Bildstellen erzielt werden.

Als Netzmittel, die grenzflächenaktive Substanzen darstellen, kommen 10 grundsätzlich alle Stoffe in Betracht, die die Grenzflächenspannung bzw. Oberflächenspannung herabsetzen. Hierzu zählen chemische Verbindungen, die über eine lipophile bzw. hydrophobe und eine hydrophile funktionale Gruppe verfügen. Bei der hydrophilen funktionalen Gruppe kann es sich um eine kationische, anionische, neutrale oder amphotere Gruppe handeln. Bei 15 der hydrophoben funktionalen Gruppe kann es sich um eine Kohlenwasserstoff-, eine halogenierte Kohlenwasserstoff- oder eine Siloxankette handeln.

Als Netzmittel können weiterhin Silikontenside, Perfluortenside, Alkinole, 20 Blockcopolymere auf Basis von Ethylenoxid/Propylenoxid, Seifen, Alkylbenzolsulfonate, Alkansulfonate, Alkylethersulfate, Fettalkoholethoxylate, Sorbitanfettsäureester, Alkylphenolethoxylate, Alkylpolyglucoside, N-Methylglucoamide, quartäre Ammoniumverbindungen, N-Acylamidoalkylbetaine und polyethoxylierte Verbindungen eingesetzt werden.

25 Weitere grenzflächenaktive Stoffe sind Alkohole, Ether, Pyridine, Alky-formamide, Polyelektrolyte, Phosphate, Phosphonate und Verbindungen, die Ethoxygruppen enthalten.

30 Als Netzmittel haben sich in dem erfindungsgemäß verwendeten Flüssigentwickler folgende Stoffe bewährt: 2-Capryl-1-ethyl-beta-oxipropansäure-imidazolin (Crodatic[®]CyNa 50), Di-isooctylsulfosuccinat (Hydralat[®] 875),

2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-dioxyethanol (Surfynol® 420), POE/POP-Blockcopolymer (Synperonic® PE/L92), Sorbitanmonolaurat (Span® 20), POE-(20)-sorbitantristearat (Tween® 65), Octylphenolethoxylat (Triton® X100), Fluortensid (Zonyl® FSJ), Dioctylsulfosuccinat (Serwet® WH172),

5 Silikontensid (Dow Corning® 67) und langkettige Alkohole (Exxal® 8).

Die oberflächenaktiven Substanzen dienen sowohl zum Einstellen der gewünschten Oberflächenspannung als auch zur Herstellung von Emulsionen bzw. Suspensionen.

10

Der Flüssigentwickler kann ferner einen Trocknungsverzögerer enthalten. Geeignete Trocknungsverzögerer sind beispielsweise 1,2-Propylenglykol und Glycerin.

15

Die polare Basisflüssigkeit des Flüssigentwicklers ist vorzugsweise Wasser. Sie kann jedoch auch andere polare Flüssigkeiten, wie beispielsweise Alkohole, Ether oder Ester umfassen.

20

Als fargebende Komponenten kommen Farbstoffe, anorganische oder organische Pigmente zum Einsatz. Vorzugsweise werden Ruße, wie Elftex® 415, Printex® 25, 35, 300, 140V oder Buntpigmente, wie Reflexblau R51, Permanentgelb GR01, Litholrubin D4569, Heliogenblau D7080, D7084DD oder Heucosperse Blau eingesetzt.

25

Ferner können auch lösliche Farbstoffe, wie Methylenblau in dem Flüssigentwickler verwendet werden.

30

Die Oberfläche der Farbpigmente kann, um eine Reagglomeration der Pigmente bzw. der Ruße zu vermeiden, je nach verwendetem System speziell behandelt werden. Beispielsweise kann die Oberfläche der Pigmente mit Netzmitteln oder polymeren Verbindungen behandelt werden.

Das Bindemittel dient dazu, das Pigment mechanisch dauerhaft auf dem Bedruckstoff zu fixieren. Bei den Bindemitteln kann es sich um polymere oder präpolymere Verbindungen handeln.

5 Das Bindemittel kann darüber hinaus noch Weichmacher, Wachse, Lösungsmittel, wie Wasser, Ammoniak, Amine, Ester und Alkohole enthalten.

10 Als polymere Bindemittel kommen die in Druckfarben allgemein verwendeten Naturharze, Kunsthärze und Harzdispersionen sowie darauf basierende Halbfabrikate in Betracht.

15 Als Bindemittel können Kohlenwasserstoffpolymere, wie Polyalphamethylstyrol (Kristalex 100) und Styrolbutadiencopolymere, Polyester, wie Aftalat VAX1195, Styrolacrylatcopolymere, Butylstyrolacrylat-copolymere, Sulfo-polyester, Polyamidharze, PVC-Dispersionen, Polyacrylate, wie Joncrys® 678, Acrylatdispersionen bzw. -emulsionen, wie Joncrys® 74, Kolophoniumharze, wie Rokramar 5065, Polyvinylharze, wie Vestolit® Dispersion M, Epoxidharze, wie Albersol® DH-K431, Polyurethane, Polyvinylalkohole, Polyvinylether, 20 Polyvinylacetatcopolymere, Silikonacrylatcopolymere, kationische Acrylharze und Methylmethacrylatcopolymere eingesetzt werden.

25 Darüber hinaus können auch Bindemittel auf der Basis nachwachsender Rohstoffe und deren Derivate, wie Cellulose und Cellulosederivate, eingesetzt werden.

Bei den Bindemitteln kann es sich um reaktive Verbindungen handeln. Unter reaktiven Verbindungen wird verstanden, dass diese Verbindungen durch 30 radikalische oder ionische Reaktionen zu höhermolekulareren Verbindungen führen können als ihre Ausgangsverbindungen.

Unter reaktive Bindemittel fallen auch präpolymere Verbindungen, die ein Molekulargewicht von weniger als 2000 g/mol aufweisen. Hierzu gehören beispielsweise Verbindungen, die Oxirngruppen enthalten, wie Bisphenol-A-diglycidether, 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat 5 oder Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen enthaltende Verbindungen, wie Tripropylenglykoldiacrylat oder Hexandiolethoxydiacrylat (Photomer 4361).

Bei dem Bindemittel kann es sich um eine Flüssigkeit, Paste, Festkörper oder Dispersion handeln.

10

Die Bindemittel können sowohl molekular-dispers als auch als Dispersionen in dem Flüssigentwickler vorliegen.

Handelt es sich bei dem Bindemittel um ein in der Basisflüssigkeit des 15 Flüssigentwicklers nichtlösliche oder schwerlösliche Verbindung, so kann das Bindemittel als Dispersion eingesetzt werden oder mittels Additive und Löser in eine in dem Flüssigentwickler lösliche Form gebracht werden.

20 Additive und Löser sind beispielsweise Weichmacher, Lösungsmittel, wie Wasser, Ammoniak, Amine, Ester und Alkohole.

Der Flüssigentwickler kann als weitere Bestandteile noch UV-Initiatoren, Trockenstoffe, Entschäumer, wie Tego[®]Foamex 1435, 3062, Antioxidantien, Metalldesaktivatoren, Haftvermittler, Füllstoffe, wie CaCO₃ oder Silikate, 25 Wachse, wie Vestowachs A616, Polyethylenwachsdispersionen, wie Polyrub FA12, Trocknungsverzögerer, Filmbildungsmittel, wie Glykole, und Verlaufs-mittel enthalten.

Bei dem Flüssigentwickler kann es sich um ein molekulardisperses System, 30 um eine Suspension, eine Dispersion oder eine Emulsion handeln. Bevorzugt ist eine O/W-Emulsion, worunter hier zu verstehen ist, dass das Dispersionsmittel eine polare hydrophile Flüssigkeit, vorzugsweise Wasser, ist, und die dispergierte Phase eine in dem Dispersionsmittel unlösliche

Flüssigkeit ist, wobei die dispergierte Phase auch unlösliche Bestandteile, wie Pigmente, enthalten kann.

Als Flüssigentwickler kommen also nicht nur solche Systeme in Frage, in 5 denen die Bestandteile relativ homogen verteilt sind, sondern auch Systeme, in denen ein oder mehrere Bestandteile des Flüssigentwicklers als disperse Phase vorliegen. Beispielsweise kann das Bindemittel als Dispersion oder Emulsion innerhalb des Flüssigentwicklers vorliegen.

10 Bei dem Flüssigentwickler kann es sich auch um eine O/W-Dispersion handeln, wobei die fargebende Komponente sowie das Bindemittel in der Ölphase vorliegen.

Bei dem Flüssigentwickler kann es sich aber auch um eine O/W-Emulsion 15 handeln, wobei die Ölphase vorzugsweise die fargebende Komponente und das Bindemittel enthält.

Vorzugsweise sind die O/W-Emulsionen bzw. -dispersionen Mikro- 20 dispersionen bzw. -emulsionen, deren mittlere Teilchengröße zwischen 10^{-4} und 10^{-8} m beträgt.

Die Herstellung des Flüssigentwicklers erfolgt unter Verwendung der in der Druckfarbenindustrie allgemein bekannten Dispergier- und Mischaggregate, wie Dissolver.

25

Die Erfindung wird nunmehr anhand von Beispielen erläutert.

In den Beispielen wurden die Messungen wie folgt durchgeführt.

30 Die Bestimmung der dynamischen Viskosität erfolgte mittels dem Rheometer Physica Rheolab MC1. Als Messgeometrie wurden koaxiale Zylinder wahlweise vom Searle-Typ oder Searle/Couette-Typ verwendet. Die Scherrate betrug 10 s^{-1} bei einer Messtemperatur von 25°C .

Die Bestimmung der dynamischen Oberflächenspannung erfolgte mittels eines Blasendrucktensiometers (Bubble Pressure Tensiometer BP2). Die dynamische Oberflächenspannung wurde bei einer Frequenz von 2 Hz und einer Temperatur von 25°C bestimmt.

5

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mittels eines Leitfähigkeitsmessgeräts (LF91) bei einer Temperatur von 20°C bestimmt.

10 Zur Beurteilung der qualitativen Eigenschaften für das Entwickeln eines elektrostatischen Bildes wurde der Flüssigentwickler in der in der DE 100 27 173.1 beschriebenen Druckeinrichtung eingesetzt.

15 Dabei wurde der Flüssigentwickler mittels eines Walzensystems aus einem Vorratsbehälter über eine Auftragswalze und eine Zwischenwalze als dünner Film auf die Entwicklerwalze aufgetragen. Die Entwicklerwalze war strukturiert, d.h., es befanden sich in einem Abstand von ca. 10-15 µm Erhebungen von 5-10 µm Höhe auf der Walzenoberfläche, wobei die Erhebungen eine höhere Oberflächenenergie und elektrische Leitfähigkeit besaßen, als die restliche Entwicklerwalzenoberfläche. Mittels der Entwicklerwalze gelangte 20 der Flüssigentwickler in den Wirkungsbereich des Potentialmusters des Latent-Bildträgers, also des Photoleiters, und wurde tropfenförmig entlang der elektrostatischen Feldlinien über einen Luftspalt auf die zu bebildernden Stellen des Ladungsbildträgers übertragen. Die abgelösten Tropfen erhielten durch Induktion eine Ladung, wodurch verhindert wurde, dass nicht zu 25 bebildernde Stellen eingefärbt wurden. Auf der Ladungsbildträgeroberfläche spreitete der Tropfen bis zu den Kanten der zu bebildernden Fläche. Es entstand eine homogene und kantenscharfe Vollfläche. Das latente Ladungsbild wurde entwickelt.

30 Beispiel 1

Es wurde ein Flüssigentwickler aus 33,7 g destilliertem Wasser, 36 g Joncrys® 90H, 30 g Heucosperse Blau, 0,2 g Exxal 8 sowie 0,1 g Tego

Foamex® 1435 hergestellt. Die Komponenten wurden mittels eines Dissolvers innig vermischt.

Es wurde ein Flüssigentwickler mit einer dynamischen Viskosität von 9
5 mPa·s, einer elektrischen Leitfähigkeit von $9 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und einer Ober-
flächenspannung von 18 mN/m erhalten.

Bei einer Filmdicke von 20 µm, einer Rotationsgeschwindigkeit der
Entwicklerwalze von 0,5 m/s, einer Spaltweite von 100 µm sowie einem
10 angelegten Entwicklungspotential von 600 V konnte das latente elektro-
statische Bild entwickelt werden.

Beispiel 2

15 Zunächst wurden 46 g Joncrys® 682 in 38,8 g destilliertem Wasser, 2,5 g
Ethanol und 12,7 g Ammoniak (25%) eingebracht und mittels Dissolver
homogenisiert. Danach wurde ein Flüssigentwickler, bestehend aus 22 g des
zuvor hergestellten Bindemittelsystems, 22,3 g destilliertem Wasser, 22 g
Joncrys® 90H, 33,4 g Heucosperse Blau sowie 0,3 g Tego Foamex® 1435
20 hergestellt.

Es wurde ein Flüssigentwickler mit einer dynamischen Viskosität von 213
mPa·s, einer dynamischen Oberflächenspannung von 57 mN/m sowie einer
elektrischen Leitfähigkeit von $1,836 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erhalten.

25 Bei einer Filmdicke von 20 µm, einer Rotationsgeschwindigkeit der
Entwicklerwalze von 0,4 m/s, einer Spaltweite von 90 µm sowie einem
angelegten Entwicklungspotential von 500 V konnte das latente elektro-
statische Bild entwickelt werden.

Beispiel 3

Es wurde ein Flüssigentwickler aus 28,7 g destilliertem Wasser, 36 g Joncrys®74, 30 g Heucosperse Blau, 0,2 g Tego Foamex®1435, 0,2 Exxal 8 5 sowie 5 g Propylenglykol hergestellt. Die Komponenten wurden mittels eines Dissolvers innig vermischt.

Es wurde ein Flüssigentwickler mit einer dynamischen Oberflächenspannung von 45 mN/m, einer dynamischen Viskosität von 10 mPa·s und einer 10 elektrischen Leitfähigkeit von $8 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erhalten.

Bei einer Filmdicke von weniger als 30 µm, einer Rotationsgeschwindigkeit der Entwicklerwalze von 0,5 m/s, einer Spaltweite von 75 µm sowie einem 15 angelegten Entwicklungspotential von 700 V konnte das latente elektrostatische Bild entwickelt werden.

Beispiel 4

Es wurde ein Flüssigentwickler aus 45,4 g destilliertem Wasser, 20 g Alftalat, 20 33,35 g Heucosperse Blau, 0,25 g Tego Foamex®1435 sowie 1 g Surfynol®420 hergestellt. Die Komponenten wurden mittels eines Dissolvers innig vermischt.

Es wurde ein Flüssigentwickler mit einer dynamischen Oberflächenspannung 25 von 36 mN/m, einer dynamischen Viskosität von 20 mPa·s und einer elektrischen Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ erhalten.

Bei einer Filmdicke von 50 µm, einer Rotationsgeschwindigkeit der Entwicklerwalze von 0,5 m/s, einer Spaltweite von 80 µm sowie einem 30 angelegten Entwicklungspotential von 1200 V konnte das latente elektrostatische Bild entwickelt werden.

Die Flüssigentwickler der Beispiele 1-4 wurden als kleine Tröpfchen auf dem Ladungsbildträger entwickelt.

Die Qualität der entwickelten Schriftbilder war in allen Beispielen sehr gut.

- 5 Insbesondere zeigte sich dies in einer hohen Auflösung, in homogenen Flächen ohne Raster und in dünnen Farbschichten.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung des Flüssigentwicklers ist es nunmehr möglich, die Vorteile digitaler Druckverfahren mit den Vorzügen

- 10 herkömmlicher Druckverfahren zu vereinen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verwendung eines eine polare Basisflüssigkeit und eine fargebende Komponente enthaltenden leitfähigen Flüssigentwicklers, der eine dynamische Viskosität von kleiner 5000 mPa·s bei einer Temperatur von 25°C und einer Scherrate von 10 s^{-1} , eine dynamische Oberflächenspannung von 15-65 mN/m bei 25°C und 2 Hz und eine elektrische Leitfähigkeit größer $10^{-6} \cdot \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 20°C aufweist, zum elektrographischen Drucken oder elektrographischen Kopieren.
10
2. Verwendung eines mindestens ein Bindemittel und/oder mindestens eine präpolymere Verbindung enthaltenden Flüssigentwicklers nach Anspruch 1.
- 15 3. Verwendung eines einen oberflächenaktiven Stoff enthaltenden Flüssigentwicklers nach Anspruch 1 oder 2.
4. Verwendung eines einen Entschäumer enthaltenden Flüssigentwicklers nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
20
5. Verwendung eines Wasser enthaltenden Flüssigentwicklers nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
6. Verwendung eines ein Farbpigment oder Ruß enthaltenden Flüssigentwicklers nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
25
7. Verwendung des ein Bindemittel enthaltenden Flüssigentwicklers nach einem der Ansprüche 2-6, wobei als Bindemittel eine polymere Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht größer 1000 g/mol eingesetzt wird.
30

8. Verwendung des ein Bindemittel enthaltenden Flüssigentwicklers nach einem der Ansprüche 2-7, wobei als Bindemittel eine präpolymere Verbindung mit einem mittleren Molekulargewicht kleiner 2000 g/mol eingesetzt wird.

5

9. Verwendung des Flüssigentwicklers nach einem der Ansprüche 2-8, wobei als Bindemittel ein Naturharz, ein Kunstharz oder Harzdispersionen eingesetzt wird.

10 10. Verwendung des Flüssigentwicklers nach einem der Ansprüche 2-9, wobei als Bindemittel Kohlenwasserstoffpolymere, Polyester, Styrolacrylat-copolymere, Butylstyrolacrylatcopolymere, Sulfopolyester, Polyamidharze, Polyacrylate, Polyvinylharze, Epoxidharze, Polyurethane, Polyvinylalkohole, Polyvinylether, Polyvinylacetatcopolymere, Silikonacrylatcopolymere, 15 kationische Acrylharze und Methylmethacrylatcopolymere eingesetzt werden.

11. Verwendung des Flüssigentwicklers nach einem der Ansprüche 2-10, wobei als Bindemittel eine UV-photovernetzende Verbindung eingesetzt 20 wird.

12. Verwendung des eine O/W-Dispersion oder -emulsion darstellenden Flüssigentwicklers nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

25 13. Verwendung des Flüssigentwicklers nach einem der vorhergehenden Ansprüche, der beim elektrographischen Drucken oder elektrographischen Kopieren mit Hilfe mindestens einer/eines rotierenden, oberflächenstrukturierten Walze oder Bandes in den Wirkungsbereich des Potentialmusters eines Latentbildträgers gefördert und tropfenförmig über einen Luftspalt auf 30 den zu bebildernden Bildträger übertragen wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/02806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G03G9/125

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 843 538 A (M C VERMEULEN) 22 October 1974 (1974-10-22) claims 1-4; examples 1-3 ---	1,3-5,9, 10,13
A	US 3 285 741 A (W GESIERICH) 15 November 1966 (1966-11-15) claim 1; examples 8,11 ---	1,6,9, 10,13
A	US 3 729 418 A (H MACHIDA) 24 April 1973 (1973-04-24) column 1, line 66 -column 3, line 50; claim 1; examples A-F -----	1,3,9, 10,13

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

2 December 2002

13/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vanhecke, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/02806

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3843538	A 22-10-1974	AU 5752273 A		09-01-1975
		DE 2333677 A1		17-01-1974
		FR 2192327 A1		08-02-1974
		IT 989355 B		20-05-1975
		JP 49045743 A		01-05-1974
US 3285741	A 15-11-1966	BE 616644 A		
		CH 416328 A		30-06-1966
		DE 1422815 A1		09-10-1969
		DE 1219328 B		16-06-1966
		FR 1325161 A		26-04-1963
		GB 987766 A		31-03-1965
		NL 277494 A		
US 3729418	A 24-04-1973	BE 734561 A		17-11-1969
		DE 1930195 A1		21-05-1970

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02806

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 G03G9/125

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 G03G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 843 538 A (M C VERMEULEN) 22. Oktober 1974 (1974-10-22) Ansprüche 1-4; Beispiele 1-3 ----	1, 3-5, 9, 10, 13
A	US 3 285 741 A (W GESIERICH) 15. November 1966 (1966-11-15) Anspruch 1; Beispiele 8,11 ----	1, 6, 9, 10, 13
A	US 3 729 418 A (H MACHIDA) 24. April 1973 (1973-04-24) Spalte 1, Zeile 66 -Spalte 3, Zeile 50; Anspruch 1; Beispiele A-F -----	1, 3, 9, 10, 13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführ)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. Dezember 2002	13/12/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Vanhecke, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/02806

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3843538	A 22-10-1974	AU 5752273	A 09-01-1975	
		DE 2333677	A1 17-01-1974	
		FR 2192327	A1 08-02-1974	
		IT 989355	B 20-05-1975	
		JP 49045743	A 01-05-1974	
US 3285741	A 15-11-1966	BE 616644	A 30-06-1966	
		CH 416328	A 09-10-1969	
		DE 1422815	A1 16-06-1966	
		DE 1219328	B 26-04-1963	
		FR 1325161	A 31-03-1965	
		GB 987766	A	
		NL 277494	A	
US 3729418	A 24-04-1973	BE 734561	A 17-11-1969	
		DE 1930195	A1 21-05-1970	