



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 168 748
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 85108465.7

Int. Cl.⁴: **G 03 G 9/12**

// C08F220/00, C07C93/16

Anmeldetag: 09.07.85

Priorität: 17.07.84 DE 3426256

Anmelder: **AGFA-GEVAERT** Aktiengesellschaft,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.01.86
Patentblatt 86/4

Erfinder: Podszun, Wolfgang, Dr., Wolfskaul 4,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: Goossens, John, Ir., Roggendorfstrasse 51,
D-5000 Köln 80 (DE)
Erfinder: Silling, Carlhans, Dr.,
Carl-Leverkus-Strasse 10, D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder: Hoffarth, Gunther, Dr., Humboldtstrasse 25,
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder: Richter, Wolfgang, Dr., Scheiblerstrasse 111,
D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: Uytterhoeven, Herman, Dr., Boslaan 6,
B-2820 Bonhelden (BE)
Erfinder: de Winter, Walter, Dr., Parklaan 11, B-2232 's
Grafenwezen (BE)

Benannte Vertragsstaaten: BE DE FR GB

Elektrostatographischer Suspensionsentwickler und Verfahren zu seiner Herstellung.

Ein elektrostatographischer Suspensionsentwickler enthält in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit mit einem Volumenwiderstand von mindestens 10^9 Ohm-cm und einer Dielektrizitätskonstante unter 3 ein dispergiertes Pigment und ein Copolymerisat aus

A. kationischen Monomeren, die Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumgruppen enthalten und deren Anionen sich von CH-aziden oder Schwefel oder Phosphor enthaltenen aziden Verbindungen mit mindestens einem Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen ableiten, und

B. radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Verbindungen als Comonomeren.

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Gs/Ja-c

Elektrostatographischer Suspensionsentwickler und Ver-
fahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen verbesserten elektrostatographischen Suspensionsentwickler, der zur Erzeugung einer positiven Tonerladung ein ionisches Copolymerisat enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung des Ent-
wicklers.

Zum Entwickeln von elektrostatischen Bildern auf elektrostatographischen Aufzeichnungsmaterialien sind Trocken- und Naßentwicklungsverfahren bekannt. Dabei sind die Naßentwicklungsverfahren unter Verwendung von
Suspensionsentwicklern den Trockenentwicklungsverfahren hinsichtlich Randschärfe und Auflösungsvermögen überlegen.

Suspensionsentwickler bestehen im allgemeinen aus einer hochisolierenden Trägerflüssigkeit, einem Pigment, einer ladungsbestimmenden Substanz (auch Steuerstoff genannt) und einem Polymer. Die Trägerflüssigkeit besitzt vorzugsweise einen Volumenwiderstand von mindestens 10^9 Ohm.cm und eine Dielektrizitätskonstante unter 3. Als

Pigmente werden z. B. übliche Azofarbstoffe, Xanthenfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe, wie sie u. a. in der DE-A 29 44 021 beschrieben werden, aber auch Triphenylmethanfarbstoffe, Acridinfarbstoffe oder
5 Chinolinfarbstoffe verwendet. Als Schwarzpigmente werden vorzugsweise Rußpigmente verwendet.

Das Polymer hat in erster Linie die Aufgabe, der Pigmentdispersion eine ausreichende sterische Stabilisierung zu verleihen und eine Haftung bzw. Fixierung der Pigment-
10 teilchen am Bildträger zu gewährleisten.

Zahlreiche unterschiedlich aufgebaute Polymere können als Komponente von elektrostatischgraphischen Suspensionsentwicklern verwendet werden. So ist die Verwendung von statistischen Copolymerisaten, die aus weniger
15 polaren Monomeren (z. B. C_6-C_{20} -Alkyl(meth)-acrylat) und stärker polaren Monomeren (z. B. Aminomethacrylate oder Vinylpyrrolidon) aufgebaut sind, vielfach beschrieben worden (z. B. DE-A 19 27 592, DE-A 19 38 001, BE-A 784 367, JP-A 49 129 539 oder JP-A 73 431 54).
20 Die Anwendung von Styrol-Butadien-Copolymerisaten ist ebenso möglich (z. B. DE-A 23 37 419, DE-A 24 52 499 oder JP-A 73 290 72).

Auch verschiedenartige Pfropfcopolymerisate sind zum Aufbau von Suspensionsentwicklern verwendet worden (z. B.
25 DE-A 20 42 804, DE-A 21 03 045, DE-A 24 21 037, DE-A 25 32 281, DE-A 24 32 288, DE-A 29 35 287, GB-A 2 157 2343, GB-A 2 029 049 oder US-A 4033890.

Aus der DE-OS 3232 062 ist bekannt, die Pigmentteilchen eines Suspensionsentwicklers durch den Aufbau einer vernetzten Polymerhülle mittels Fällungspolymerisation sterisch zu stabilisieren.

- 5 Sofern die Polymeren ionische Gruppen enthalten, können diese eine Rolle beim Aufbau der Tonerladung spielen. Im allgemeinen wird die Ladung der Tonerteilchen jedoch durch öllösliche ionogene Verbindungen z. B. durch Metallsalze von organischen Säuren mit langen ali-
- 10 phatischen Resten erzeugt. So können beispielsweise Rußpigmente in flüssigem Isoparaffin durch organische Phosphorverbindungen (GB-A 1 151 141) positiv geladen werden. Ein negativer Ladungsaufbau ist durch Zusatz von basischen Metallalkylsulfonaten möglich (GB-A
- 15 1 571 401).

- Nachteilig bei der Verwendung der bekannten ladungsbestimmenden Substanzen ist, daß die elektrischen Eigenschaften der Flüssigentwickler, wie Leitfähigkeit und Teilchenladung bei Konzentrationsänderungen nicht stabil
- 20 sind und im hohen Maße von Wasserspuren (z. B. Luftfeuchtigkeit) beeinflußt werden. Weiterhin zeigen derartige Flüssigentwickler im allgemeinen eine hohe elektrische Leitfähigkeit des Dispersionsmediums, wodurch die elektrophoretische Abscheidung der Tonerteilchen
- 25 beeinträchtigt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen elektrostographischen Suspensionsentwickler mit positiver Tonerladung, hoher Ladungsstabilität und geringer Leitfähigkeit des Dispersionsmediums bereitzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Suspensions-
entwickler gelöst, der in einer elektrisch isolierenden
Trägerflüssigkeit mit einem Volumenwiderstand von min-
destens 10^9 Ohm.cm und einer Dielektrizitätskonstanten
5 unter 3 ein dispergiertes Pigment und mindestens ein
Copolymerisat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das
Copolymerisat aus

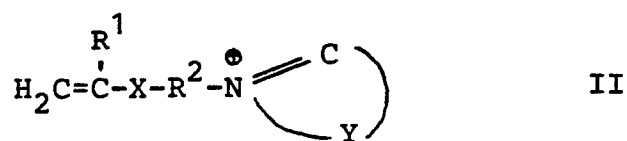
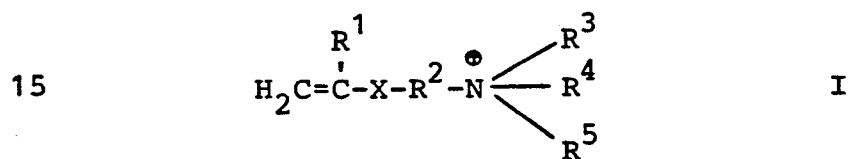
- 10 A. kationischen Monomeren, die Ammonium-, Phosphonium-
oder Sulfoniumgruppen enthalten und deren Anionen
sich von CH-aziden oder Schwefel oder Phosphor ent-
haltenden aziden Verbindungen mit mindestens einem
Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffato-
men ableiten, und
- 15 B. radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättig-
ten Verbindungen als Comonomeren gebildet ist.

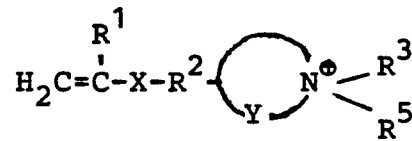
Als Trägerflüssigkeit mit einem Volumenwiderstand von
mindestens 10^9 Ohm.cm und einer Dielektrizitätskon-
stanten unter 3 können Kohlenwasserstoffe, Fluorkohlen-
wasserstoffe oder Silikonöle eingesetzt werden, bevor-
20 zugt werden Flüssigkeiten auf Kohlenwasserstoffbasis
beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol,
Toluol oder Xylole oder aliphatische C_6-C_{15} -Kohlen-
wasserstoffe, wie n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Oktan
oder Dekalin. Auch Mischungen unterschiedlicher Kohlen-
25 wasserstoffe können verwendet werden. Besonders ge-
eignet sind verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe
wie Isodecan und Isododecan.

Als Pigmente eignen sich die oben erwähnten üblicher-
weise für Suspensionsentwickler eingesetzten Schwarz-

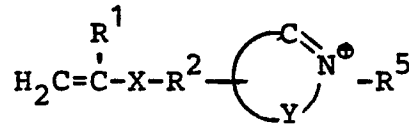
- und Farbpigmente. Gut geeignet sind beispielsweise Spiritschwarz (C.I. Nr. 50415), Anilinschwarz (C.I. Nr. 50440), Cyaninblau (C.I. Nr. 74250), Brillant Carmine 6 B (C.I. 15850), Echtrot (C.I. Nr. 15865),
- 5 Benzidinorange (C.I. 21110) oder Permanentgelb GR 52 (C.I. 21100). Besonders bevorzugt sind Ruß (vor allem basische Rußtypen), Helioechtblau HG (C.I. Nr. 74160), Fanalrosa B (C.I. Nr. 45160) und Helioechtgelb GRN (C.I. Nr. 21100).
- 10 Das Copolymerisat enthält 0,1 bis 80, vorzugsweise 0,5 bis 50 und besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% polymerisierte kationische Monomere (A).

Das Kation der ionischen Monomeren (A) entspricht vorzugsweise einer der Formeln I - VI

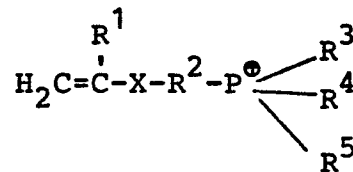




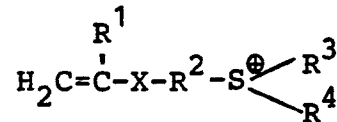
III



IV



V



VI

5 worin bedeuten:

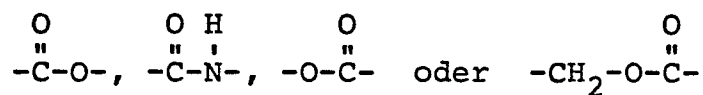
R^1 = ein Wasserstoffatom oder eine CH_3 -Gruppe,

R^2 = ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

R^3 und R^4 = gleich oder verschieden und ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder die Reste R^3 und R^4 bilden zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring

5 R^5 = ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

X = eine der Gruppen

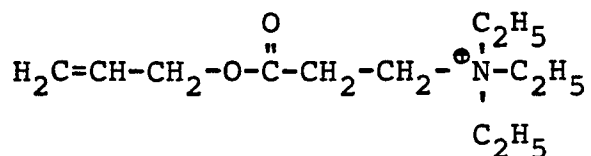
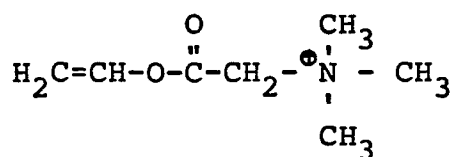


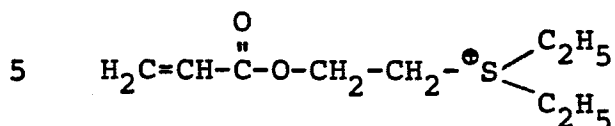
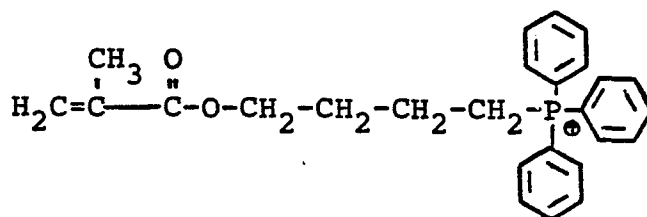
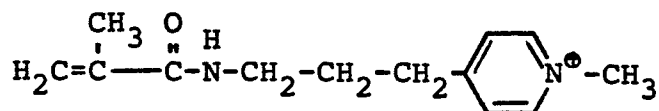
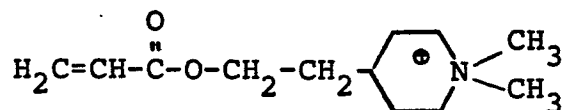
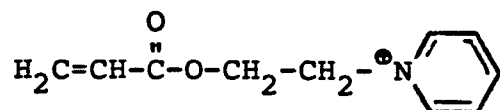
und

10 Y = die zur Vervollständigung eines 5-oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes erforderlichen Atome.

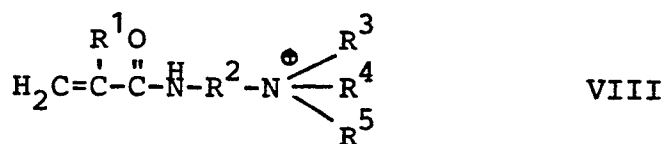
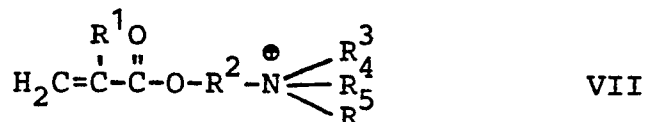
Die genannten Kohlenwasserstoffreste können lineare oder verzweigte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylaryltre sein.

15 Als geeignete Kationen seien beispielhaft genannt:





Besonders bevorzugte Kationen sind Derivate der Acrylsäure und Methacrylsäure gemäß Formeln VII und VIII.



in denen R^1 , R^2 , R^3 , R^4 und R^5 die oben angegebenen Bedeutung hat.

- 5 Als Anionen der ionischen Monomeren (A) eignen sich solche, die sich von CH-aziden oder Schwefel oder Phosphor enthaltenden aziden Verbindungen mit mindestens einem Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen ableiten.
- 10 Besonders geeignet sind Anionen, bei denen verzweigte Kohlenwasserstoffreste vorliegen.

Geeignete Anionen entsprechen den allgemeinen Formeln

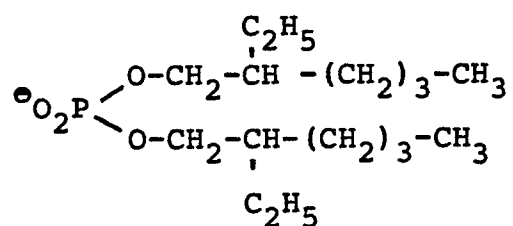
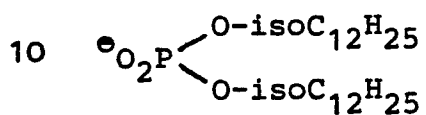
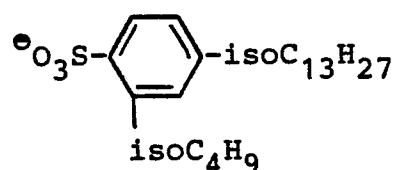
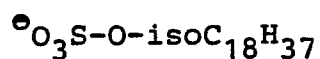


worin bedeuten:

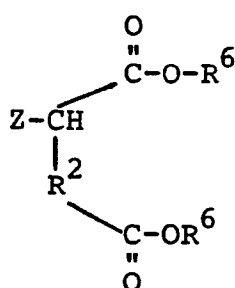
$Z =$ eine der Gruppen $-\text{SO}_3^\ominus$ oder $-\overset{\text{O}-\text{R}^3}{\underset{|}{\text{P}}\text{O}_2}^\ominus$
 und R^3 steht für einen Kohlenwasserstoffrest mit
 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

$\text{R}^6 =$ ein Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoff-
 5 atomen.

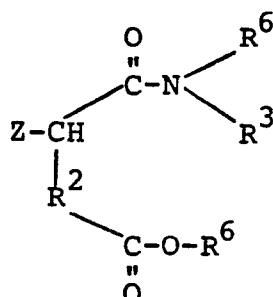
Folgende, obigen allgemeinen Formeln entsprechende Ver-
 bindungen seien als Beispiele genannt:



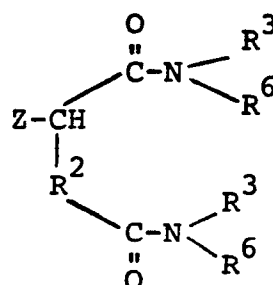
Bevorzugte Anionen entsprechen den Formel IX bis XI:



IX



X



XI

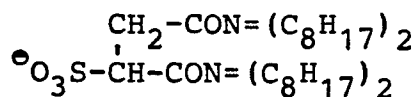
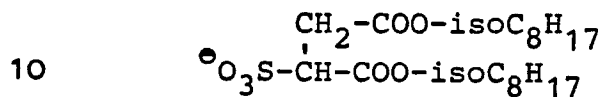
worin

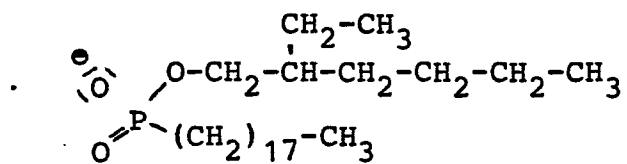
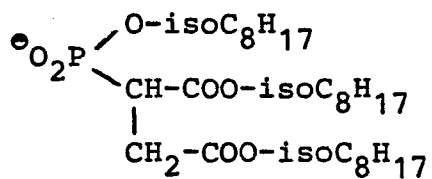
Z eine der Gruppen $-\text{SO}_3^-$ oder $-\text{PO}_2^-$ ist,

R^2 und R^3 ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und

R^6 einen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeutet.

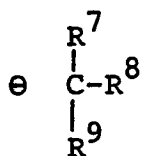
Zu den bevorzugten, obigen allgemeinen Formeln entsprechenden Anionen gehören z.B. folgende:



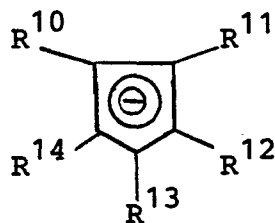


Bevorzugte Anionen die sich von CH-aziden Verbindungen ableiten, entsprechen den Formeln XII und XIII

5



XII



XIII

worin

R^7 für eine der Gruppen $-COOR^6$ oder $-SO_2R^6$ steht,
wobei R^6 einen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24
C-Atomen bedeutet,

5 R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und $-CN$, $-NO_2$,
Halogen, $-COOR$ oder $-SO_2R$ bedeutet,

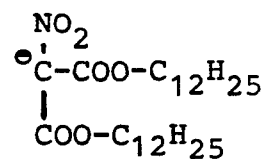
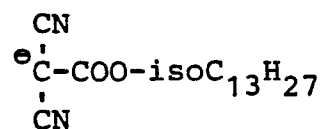
R^{10} für einen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlen-
stoffatomen oder $-COOR^6$

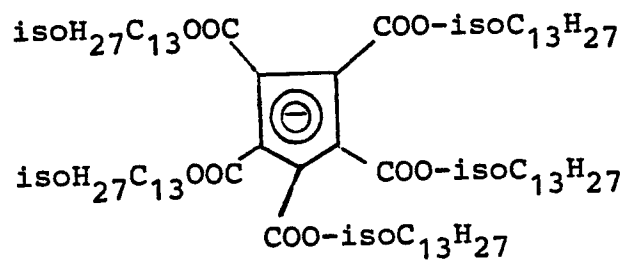
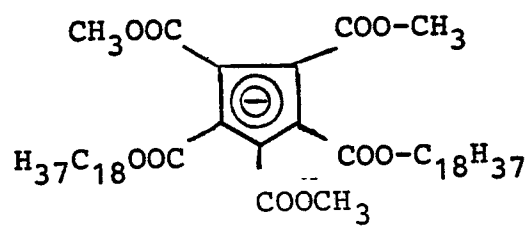
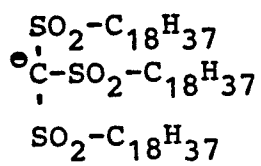
R^{11} für eine der Gruppen $-CN$ oder $-COOR$ steht und

10 R^{12} , R^{13} , R^{14} gleich oder verschieden sind und ein
Wasserstoffatom, die Gruppen $-CN$, $-R$ oder $-COOR$ be-
deuten

und R ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoff-
atomen ist.

15 Beispiele für Anionen, die diesen Formeln entsprechen
sind:





Die folgende Tabelle I zeigt Beispiele für geeignete ionische Monomere,

Tabelle 1

Ionische Monomere

5 Nr. Formel

1

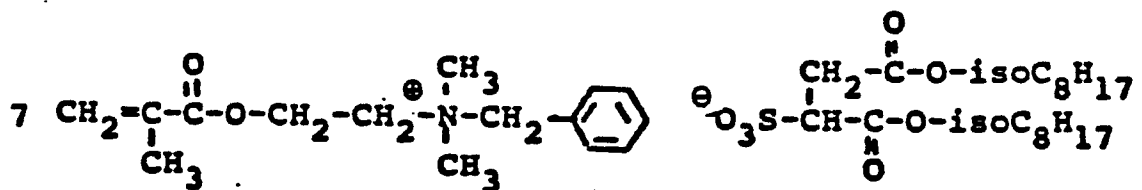
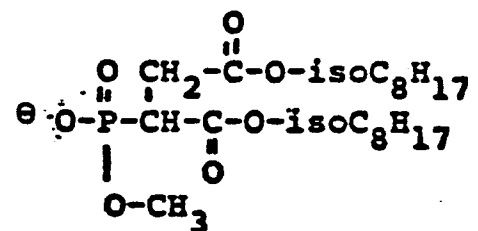
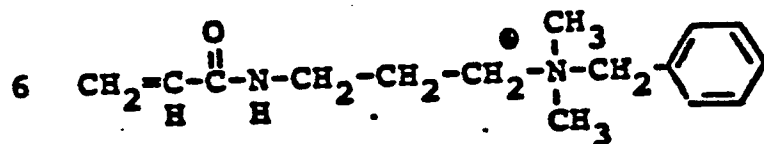
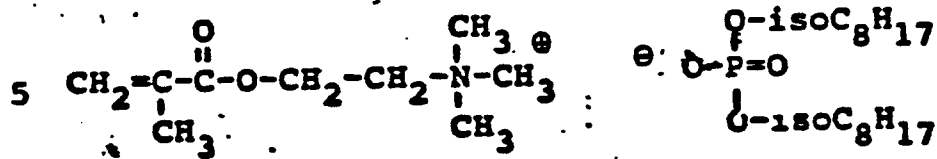
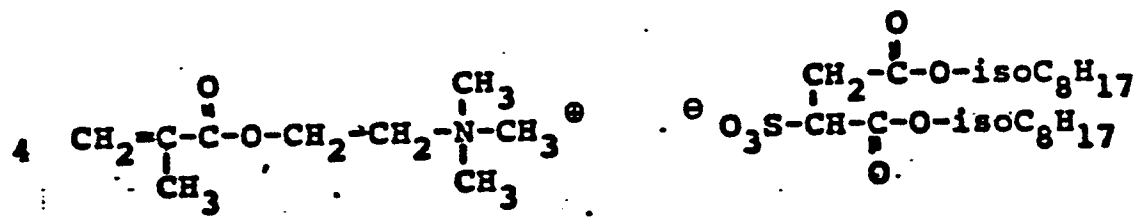
$$\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{N}}}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{H}}^{\oplus} \quad \ominus \quad \text{O}_3\text{S}-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{O}-\text{isoC}_8\text{H}_{17}$$

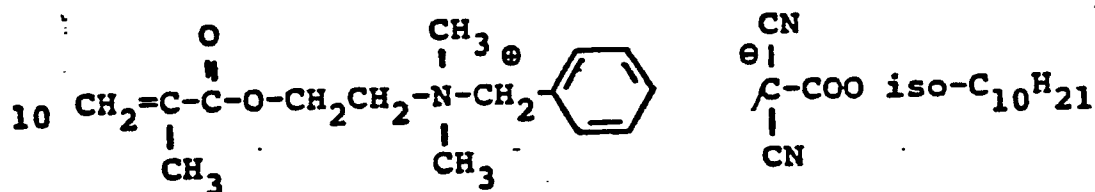
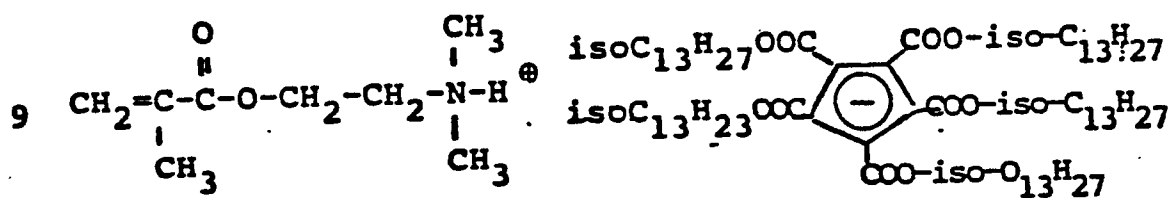
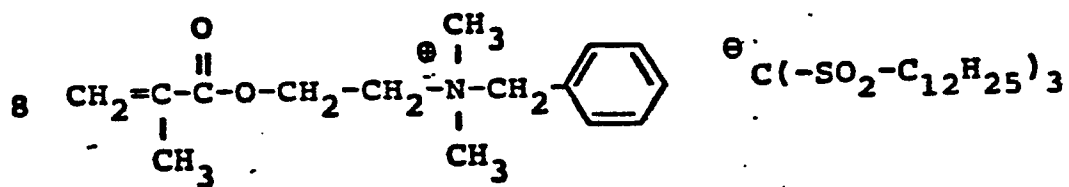
2

$$\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{N}}}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{H}}^{\oplus} \quad \ominus \quad \text{O}-\underset{\text{O}-\text{CH}_3}{\underset{||}{\text{P}}}-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{O}-\text{isoC}_8\text{H}_{17}$$

3

$$\text{CH}_2=\underset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{|}{\text{N}}}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{H}}^{\oplus} \quad \ominus \quad \text{O}-\underset{\text{O}-\text{iso-C}_8\text{H}_{17}}{\underset{||}{\text{P}}}-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\overset{||}{\text{C}}}-\text{O}-\text{isoC}_8\text{H}_{17}$$





Die Herstellung der ionischen Monomeren erfolgt aus an sich bekannten Ausgangsverbindungen.

Handelt es sich um kationische Monomere, bei denen der Substituent $R^5 H$ bedeutet, so kann die Synthese der ionischen Verbindung durch direkte Umsetzung im Sinne einer Säure-Basen-Reaktion erfolgen.

Es hat sich dabei als besonders vorteilhaft erwiesen, die dem Kation zugrundeliegende Base, mit der äquivalenten Menge eines Alkalisalzes des gewünschten Anions in Anwesenheit der äquivalenten Menge einer Mineralsäure wie Schwefelsäure in wässriger Lösung umzusetzen. Das ionische Monomere läßt sich aus diesem wässrigen Reaktionsgemisch in hoher Reinheit durch Extraktion gewinnen, wobei Toluol, Isobutanol und Mischungen beider Lösungsmittel besonders geeignete Extraktionsmittel sind.

Die Synthese quaternierter Verbindungen erfolgt im allgemeinen in einem Zweistufenprozeß. In der ersten Stufe wird die dem Kation zugrundeliegende N-, P- oder S-Verbindung nach bekannten Methoden quaterniert.

Die Quaternierungsreaktion erfolgt dabei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 90°C, in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln. Es ist zweckmäßig, bei dieser Stufe an sich bekannte Polymerisationsinhibitoren wie beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder 2,6 Di-tert.-butyl-p-methylphenol zuzusetzen.

In einer zweiten Stufe wird die quaternierte Verbindung mit einem Alkalisalz des gewünschten Anions in wässriger Lösung umgesetzt. Die Isolierung der ionischen Monomeren kann wiederum in vorteilhafter Weise durch Extraktion
5 mit den oben erwähnten Lösungsmitteln erfolgen.

Zur Herstellung der Copolymerisate können bekannte radikalische Polymerisationsmethoden unter Verwendung der ionischen Monomeren angewendet werden. Es ist jedoch auch möglich, zunächst ein Copolymerisat mit
10 den dem Kationenteil zugrundeliegenden basischen Monomeren durchzuführen und die ionischen Gruppen durch Protonierung oder Quarternierung mit gegebenenfalls anschließendem Anionenaustausch einzuführen.

Der bevorzugte Syntheseweg für die Copolymerisate ist
15 die radikalische Polymerisation der ionischen Monomeren. Die Einleitung der Polymerisation kann mit üblichen Radikalbildnern wie Peroxiden und vorzugsweise Azoverbindungen erfolgen. Auch eine Redoxpolymerisation, beispielsweise unter Verwendung eines Peroxid/ Amin-
20 Systems oder eine Photopolymerisation ist möglich.

Als Comonomere (B) eignen sich prinzipiell alle radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere die bekannten Vinyl- und Vinylidenverbindungen. Beispielfhaft seien aufgeführt: (Meth)-
25 acrylsäure und ihre Derivate wie z. B. (Meth)-acrylsäureester mit C₁- bis C₂₄-Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil, (Meth)-acrylsäureamid, (Meth)-Acrylnitril, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaromaten wie Styrol oder α -Methylstyrol, ferner Diene wie Bu-

tadien und Isopren, sowie halogenhaltige Monomere, wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Bevorzugte Comonomere sind (Meth)-acrylsäureester mit mindestens einem C_1 - bis C_{24} -Kohlenwasserstoffrest im Alkoholteil und Styrol.

5 Gut geeignet sind auch Mischungen verschiedener Monomere. Gute Einbauraten werden vor allem dann erzielt, wenn zumindest anteilmäßig (Meth)-acrylsäureester als Comonomere verwendet werden. Es können sowohl unvernetzte als auch durch Verwendung von mehrfunktionellen Monomeren wie z. B. Ethylendimethacrylat oder Divinylbenzol

10 vernetzte Copolymerisate aufgebaut werden.

Es ist möglich, durch die Auswahl der Comonomeren (B) dem Copolymerisat verbesserte Dispergatoreigenschaften zu verleihen. In diesem Falle bewirkt das Copolymerisat

15 nicht nur eine Aufladung des dispergierten Pigmentes, sondern erhöht auch die Dispersionsstabilität der Pigmentdispersion durch sterische Abschirmung. Comonomere, die die Dispergatoreigenschaften des Copolymerisates verbessern, sind beispielsweise Vinyl- oder Vinyliden-

20 monomere mit einem C_6 - bis C_{24} -Kohlenwasserstoffrest, insbesondere (Meth)-acrylsäureester mit C_6 - bis C_{24} -Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil, z. B. Stearyl-methacrylat, Laurylmethacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat, wobei diese Comonomere vorzugsweise in

25 Mengen von 10 bis 70 Gew.-% (bezogen auf Copolymerisat) eingesetzt werden. Es ist in diesem Falle von Vorteil, die hier genannten Comonomeren mit solchen mit C_1 - bis C_5 -Kohlenwasserstoffresten zu kombinieren.

Verbesserte Dispergatoreigenschaften des Comonomeren

30 sind jedoch nicht charakteristisch für die vorliegende

Erfindung. Es ist durchaus möglich, die Dispersionsstabilität, wie weiter unten ausgeführt wird, durch weitere polymere Zusätze einzustellen.

5 Das Copolymerisat kann nach bekannten Verfahren, wie Masse-, Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation in Abwesenheit des Pigmentes synthetisiert werden.

10 Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Copolymerisat in Anwesenheit des dispergierten Pigmentes synthetisiert, wobei das gebildete Copolymerisat zumindest teilweise eine feste physikalische oder chemische Bindung mit dem Pigment eingeht. Bei dieser Synthesemethode wird das Pigment in Form einer nicht wässrigen 0,5 - 40 gew.-%igen Dispersion eingesetzt.

15 Als Dispergiermedium eignen sich dabei in erster Linie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, lineare und verzweigte $C_6 - C_{15}$ Alkane sowie Cyclohexan oder Dekalin.

20 Bevorzugt wird ein Polymerisationsverfahren, bei dem die Pigmentdispersion, die gegebenenfalls ein Stabilisierungsmittel enthalten kann, mit dem ionischen Monomeren und Comonomeren versetzt und mittels eines Radikalbildners als Startkomponente die Polymerisation eingeleitet wird.

25 Als Stabilisierungsmittel können dabei lösliche, hochmolekulare Verbindungen, wie Homo- oder Mischpolymerisate aus (Meth)-acrylsäureestern, beispielsweise ein 1:1 Mischpolymerisat aus Isobutylmethacrylat und Lauryl-

methacrylat eingesetzt werden. Gut geeignet sind auch Mischpolymerisate mit einem Anteil von 0,1 - 10 Gew.-% an einpolymerisierten Monomeren mit -OH, -COOH, -NH₂, -NHR, -NR₂-Gruppen, wie z. B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, (Meth)-acrylsäure, (Meth)-acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-Vinylpyrrolidon.

Besonders gut geeignete Stabilisierungsmittel sind Blockcopolymerisate, zum Beispiel Styrol-Stearylmethacrylat-Blockcopolymerisate oder merkaptanmodifizierte Styrol-Butadien-Blockcopolymere (DE-A 34 12 085).

Die Polymerisationsreaktion kann nach einem "Batch-Verfahren" durchgeführt werden. In diesem Falle werden die Monomeren und die Startkomponente auf einmal der Pigmentdispersion zugesetzt und die Reaktion durch Temperaturerhöhung eingeleitet. Auf diese Weise wird eine weitgehend einheitliche Polymerisathülle erzeugt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Monomeren und die Startkomponenten während der Polymerisation zudosiert (Zulaufverfahren). Diese Ausführungsform eröffnet eine Reihe technisch sehr interessanter Möglichkeiten. Man kann z. B. die Monomerzusammensetzung über den Dosierzeitraum hinweg verändern, um besondere Effekte zu erzielen. So hat es sich als günstig erwiesen, zu Beginn des Dosierzeitraums die oben erwähnten geeigneten Comonomere ohne Zusatz von ionischen Monomeren zuzusetzen und erst nach einem Polymerisationsumsatz von 10 bis 50 % die ionischen Monomeren im Gemisch mit weiteren Comonomeren zuzusetzen.

Die Startkomponente wird mit Vorteil ebenfalls über den Reaktionszeitraum zudosiert. Feste Startkomponenten werden zweckmäßigerweise in Lösungsmitteln oder Monomeren gelöst. Das Copolymerisat wird in Mengen von 10
5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Pigment eingesetzt.

Neben dem Copolymerisat können zur Herstellung des erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers weitere polymere Zusätze angewendet werden, beispielsweise um die
10 Dispersionsstabilität zu erhöhen oder die Haft- und Fixiereigenschaften des dispergierten Pigmentes zu verbessern.

Für die Erhöhung der Dispersionsstabilität eignen sich in erster Linie die weiter oben angeführten Stabilisierungsmittel auf Basis löslicher hochmolekularer Verbindungen.
15

Als fixierende Substanzen eignen sich Harze, die mit dem Bindemittel des photoleitfähigen Aufzeichnungsmaterials verträglich sind, z. B. mit dem Bindemittel einer photoleitfähigen Zinkoxidschicht, damit nach der
20 Entwicklung eine gute Haftung des erzeugten Bildes auf der Unterlage erhalten wird. Beispiele für geeignete Harze sind Ester von hydrogeniertem Kolophonium und fettem Öllack ("long-oil"), kolophoniummodifiziertes
25 Phenol-Formaldehydharz, Pentaerythritolester von Kolophonium, Glycerinester von hydrogeniertem Kolophonium,

Ethylcellulose, verschiedene Alkydharze, Polyacryl- und Polymethacrylharz, Polystyrol, Polyketonharz und Polyvinylacetat. Spezifische Beispiele solcher Harze sind in der Literatur über elektrostatische Suspensionsentwickler zu finden, z. B. in der BE-PS 699 157 und in der GB-A 1 151 141.

Die erfindungsgemäßen Suspensionsentwickler können mit Hilfe üblicher Dispergiermethoden hergestellt werden. Gute Ergebnisse werden unter Verwendung von Kugelmøhlen, Perlmøhlen, Kolloidmøhlen sowie Hochgeschwindigkeitsrøhrern erzielt. Es kann dabei gønstig sein, zunæchst beispielsweise durch Aufschmelzen in einem Knetter eine Mischung aus dem Pigment, dem Polymerisat und den weiteren polymeren Zusætzen herzustellen und diese Mischung in einem zweiten Verfahrensschritt in der Trægerfløssigkeit zu dispergieren.

Bei Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens der Polymerisation in Anwesenheit des Pigmentes wird im allgemeinen direkt eine stabile Dispersion erhalten, so daò auf einen zusætztlichen Dispergierschritt verzichtet werden kann. Es ist zweckmæòig, zunæchst ein Tonerkonzentrat aus Trægerfløssigkeit, Pigment und Polymer mit einem Gehalt von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Feststoff herzustellen, das durch Zugabe von weiterer Trægerfløssigkeit auf die Gebrauchskonzentrationen von 0,05 bis 2 %, vorzugsweise 0,1 bis 1 % verdønnert wird.

Mit den folgenden Beispielen wird die Synthese ionischer Monomerer, die Herstellung der Copolymerisate sowie die Herstellung und Prüfung erfindungsgemäßer Suspensionsentwickler im einzelnen erläutert.

Beispiel 1

Herstellung eines ionischen Monomeren
(Verbindung 1 aus Tabelle 1).

- 5 17,1 g N,N-Diethylaminoethylacrylat werden in 100 ml
entionisiertem Wasser gelöst und mit 100 ml 1n-HCl und
50 mg Hydrochinon versetzt. Anschließend werden unter
Rühren bei Raumtemperatur 59,2 g Sulfobernsteinsäure-
diisooktylester-Na-Salz zugegeben. Das gebildete
10 ionische Monomer wird mit 100 ml eines Gemisches aus
gleichen Teilen Isobutanol und Toluol extrahiert und
durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert.
Ausbeute: 85 %

Beispiel 2

- 15 Herstellung eines ionischen Monomeren
(Verbindung 9 aus Tabelle 1)

- 20 7,13 g (20 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonylcyclopentadien werden mit 20,0 g (100 mmol) Isotridecylalkohol versetzt. Bei 100°C werden innerhalb von 8 Stunden zunächst bei 1013 mbar, anschließend bei 363 - 18 mbar
3,12 g (97,5 % der Theorie) Methanol abdestilliert. Man erhält 24 g 1,2,3,4,5-Pentaisotridecyloxycarbonylcyclopentadien.

- 25 4,79 g (4 mmol) 1,2,3,4,5-Pentaisotridecyloxycarbonylcyclopentadien werden mit 0,66 g (4 mmol) Dimethylaminoethylmethacrylat innigst vermischt.

In exothermer Reaktion entsteht 2-Methacryloxyethyl-dimethylammonium- 1,2,3,4,5-pentaisotridecyloxycarbonylcyclopentadienid als grünes Öl; 5,45 g (quantitativ).

Beispiel 3

5 Herstellung eines ionischen Monomeren (Verbindung 10 aus Tabelle 1)

- Zu 15,0 g (170 mmol) Natriummalodinitril in 150 ml absolutem Ethanol werden 19,5 g (88,3 mmol) Chlorameisensäureisodecylester in 20 ml Diethylether bei -10°C
- 10 innerhalb von 30 Minuten getropft. Dann erwärmt man auf Raumtemperatur und erhitzt anschließend 30 Minuten am Rückfluß (68°C). Der Niederschlag von 5,7 g NaCl (Theorie 5,1 g) wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockne
- 15 eingeengt. Der Rückstand (26,8 g) wird mit Methylenchlorid versetzt, um Malodinitril herauszulösen, dann abgesaugt und mehrfach mit Methylenchlorid gewaschen. Der Niederschlag wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 19,5 g (81 % der Theorie) Na-dicyanessigsäureisodecylester.
- 20 4,1 g (15 mmol) Na-dicyanessigsäureisodecylester, gelöst in 20 ml Wasser, werden mit 4,95 g (15 mmol) Benzyl-2-methacryloxyethyl-dimethylammoniumchlorid in 20 ml Wasser versetzt. Sofort fällt ein braun-grünes Öl aus, welches man mit Methylenchlorid extrahiert.
- 25 Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und Methylenchlorid mit Stickstoff abgedampft.

Die Ausbeute an Benzyl-2-methacryloxyethyl-dimethyl-ammonium-dicyanessigsäureisodecylester beträgt 5,9 g (70 % der Theorie).

Beispiel 4

5 Herstellung eines Copolymerisates

- 2 g des ionischen Monomeren aus Beispiel 2, 9 g Styrol, 9 g Laurylmethacrylat und 20 mg Azodiisobuttersäuredinitril werden in 20 g Toluol gelöst und 6 Stunden bei 80°C gerührt. Das gebildete Polymerisat wird durch
- 10 Ausfällen mit Methanol isoliert und durch Umfällen gereinigt.

Ausbeute: 14 g, $[\eta]$: 0,62 dl/g in Toluol, bei 25°C

Beispiel 5

Herstellung eines Copolymerisates

- 15 Nach der in Beispiel 4 angegebenen Arbeitsweise wird aus 2 g ionischem Monomer aus Beispiel 3, 9 g Styrol und 9 g Laurylmethacrylat ein Copolymerisat hergestellt.
- Ausbeute: 15 g, $[\eta]$: 0,72 dl/g in Toluol, bei 25°C

Beispiel 6

- 20 Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

5 g des Copolymerisates aus Beispiel 4 und 5 g Rußpigment

mit einer BET-Oberfläche von 30 m²/g werden mit 5 g Isododecan versetzt und 10 Stunden lang in einer Kugelmühle gemahlen. Das erhaltene Entwicklerkonzentrat wird anschließend mit Isododecan auf eine Gewichts-

5 konzentration von 0,4 Gew.-% verdünnt.

Die Ladung und die Ladungsstabilität der dispergierten Pigmentteilchen (Tonerteilchen) wurde durch folgende Testmethode geprüft:

In einer Elektrophoresezelle mit 2 planaren Elektroden

10 mit einer Oberfläche von je 20 cm² und einem Elektrodenabstand von 0,15 cm wird der Suspensionsentwickler eingefüllt. Der elektrische Strom, der beim Anlegen einer Spannung von 500 V für 0,5 s auftritt, wird gemessen. Das Integral des Stromes über die Periode von 0,5 s ist

15 der Q_T -Wert. Q_T ist ein Maß für die Ladung der Toner-
teilchen.

Die Abscheidung der Tonerteilchen (Schwärzung) an der negativen Elektrode (Kathode) zeigt, daß diese positiv geladen sind. Die Ladungsstabilität der Tonerteilchen

20 wurde überprüft, indem der Wert Q_{T1} unmittelbar nach Herstellung des Flüssigentwicklers und Q_{T2} nach 7
tägiger Lagerung gemessen wurde:

$$Q_{T1} : + 4 \cdot 10^{-8} \text{C} \qquad Q_{T2} + 5 \cdot 10^{-8} \text{C}$$

Beispiel 7

Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

- Beispiel 6 wurde unter Verwendung von 5 g des Copolymerisates aus Beispiel 5 und 5 g Rußpigment mit einer
5 BET-Oberfläche von 90 m²/g wiederholt:

$$Q_{T1} : + 6 \cdot 10^{-8} \text{C} \quad Q_{T2} : + 5 \cdot 10^{-8} \text{C}$$

Beispiel 8

Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

- 10 80 g Rußpigment mit einer BET-Oberfläche von 30 m²/g werden mit 20 g eines Mischpolymerisates aus gleichen Teilen Laurylmethacrylat und Isobutylmethacrylat mit einem Molekulargewicht von 120 000 versetzt und mit Hilfe einer Kugelmühle in 100 g Isododecan dispergiert.
- 15 250 g der erhaltenen Dispersion werden in einen Rührreaktor überführt und auf 80°C aufgeheizt. Unter Rühren werden zunächst 250 mg Azoisobuttersäuredinitril zugesetzt und unmittelbar anschließend über einen Zeitraum von 60 Minuten eine Lösung aus 75 g Toluol, 7,5 g
- 20 Laurylmethacrylat, 7,5 g Isobutylmethacrylat, 5 g Divinylbenzol, 5 g des ionischen Monomeren aus Beispiel 1 und 100 mg Azoisobuttersäuredinitril gleichmäßig zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird die Dispersion unter weiterem Rühren 1 Stunde bei 80°C und 3 Stunden
- 25 bei 90°C gehalten.

Die Dispersion wird zur Reinigung mit Hilfe einer Becherzentrifuge zentrifugiert; der gebildete Feststoff wird isoliert und in 250 g reinem Isododecan unter Anwendung eines Schüttlers redispergiert. Dieser Vorgang wird einmal wiederholt. Die Dispersion wird anschließend durch Zugabe von weiterem Isododecan auf 0,4 Gew.-% Feststoff eingestellt und geprüft:

$$Q_{T1}: + 5 \cdot 10^{-8} \text{C} \quad Q_{T2}: + 6 \cdot 10^{-8} \text{C}$$

mittlere Teilchengröße: 314 nm

10 Beispiel 9

Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

40 g Pigment Helioechtblau HG (C.I. 74 160) werden mit 40 g des in Beispiel 8 beschriebenen Mischpolymerisates mit Hilfe einer Kugelmühle in 320 g Isododecan dispergiert.

100 g der erhaltenen Dispersion werden mit 150 g Isododecan verdünnt, in einen Rührreaktor überführt und auf 80°C aufgeheizt. Unter Rühren werden zunächst 250 mg Azoisobuttersäuredinitril und anschließend über einen Zeitraum von 30 Minuten die Lösung I gleichmäßig zudosiert.

Lösung I

- 40 g Toluol
- 2 g Divinylbenzol
- 8 g Butylacrylat
- 5 100 mg Azoisobuttersäuredinitril

Unmittelbar nach Beendigung der Zugabe der Lösung I wird Lösung II zudosiert.

Lösung II

- 40 g Toluol
- 10 0,5 g Divinylbenzol
- 1 g ionisches Monomer aus Beispiel 3
- 8,5 g Stearylmethacrylat
- 100 mg Azoisobuttersäuredinitril

- 15 Nach Beendigung der Zugabe der Lösung II wird die Dispersion unter weiterem Rühren 1 Stunde bei 80°C und 3 Stunden bei 90°C gehalten.

- 20 Die Dispersion wird zur Reinigung mit Hilfe einer Becherzentrifuge zentrifugiert, der gebildete Feststoff wird isoliert und in 250 g reinem Isododecan unter Anwendung eines Schüttlers redispergiert. Dieser Vorgang wird einmal wiederholt. Die Dispersion wird anschließend durch Zugabe von weiterem Isododecan auf 0,4 Gew.-% Feststoff eingestellt und geprüft.

$$Q_{T1} = + 5 \cdot 10^{-8} \text{C} \quad Q_{T2} = + 5 \cdot 10^{-8} \text{C}$$

mittlere Teilchengröße: 780 nm

Beispiel 10

Beispiel 9 wird unter Verwendung des ionischen Monomeren
5 aus Beispiel 2 wiederholt

$$Q_{T1}: + 8 \cdot 10^{-8} \text{C} \quad Q_{T2}: + 8 \cdot 10^{-8} \text{C}$$

Beispiel 11

Beispiel 5 wird unter Verwendung des ionischen Monomeren
aus Beispiel 1 wiederholt

10

$$Q_{T1}: + 9 \cdot 10^{-8} \text{C} \quad Q_{T2}: + 8 \cdot 10^{-8} \text{C}$$

Beispiel 12

Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

80 g Rußpigment mit einer BET-Oberfläche von 95 m²/g
werden mit 20 g des in Beispiel 8 beschriebenen Misch-
15 polymerisates mit Hilfe einer Kugelmühle in 300 g
Isododecan dispergiert.

250 g der erhaltenen Dispersion werden in einem Rühr-
reaktor überführt und auf 80°C aufgeheizt. Unter Rühren
werden 250 mg Azoisobuttersäuredinitril zugesetzt und
20 anschließend über einen Zeitraum von 30 Minuten die
Lösung I gleichmäßig zudosiert.

Lösung I

- 43, 75 g Toluol
- 2,5 g Laurylmethacrylat
- 2,5 g Isobutylmethacrylat
- 5 1,25 g Divinylbenzol
- 50 mg Azoisobuttersäuredinitril

Unmittelbar nach Beendigung der Zugabe der Lösung I wird Lösung II zudosiert.

Lösung II

- 10 43,75 g Toluol
 - 1,25 g Laurylmethacrylat
 - 1,25 g Isobutylmethacrylat
 - 1,25 g Divinylbenzol
 - 2,5 g ionisches Monomer aus Beispiel 1
- 15 Nach Beendigung der Zugabe der Lösung II wird die Dispersion unter weiterem Rühren 1 Stunde bei 80°C und 3 Stunden bei 90°C gehalten.

- Die Dispersion wird zur Reinigung mit Hilfe einer Becherzentrifuge zentrifugiert, der gebildete Feststoff wird
- 20 isoliert und in 300 g reinem Isododecan redispergiert. Dieser Vorgang wird einmal wiederholt. Die Dispersion wird anschließend durch Zugabe von weiterem Isododecan auf einen Feststoffgehalt von 0,4 % eingestellt und geprüft.

$$Q_{T1}: + 15 \cdot 10^{-8}C \quad Q_{T2}: + 16 \cdot 10^{-8}C$$

mittlere Teilchengröße: 825 nm

Beispiel 13

Vergleichsbeispiel mit einem positiv polarisierendem

5 Mittel gemäß GB-A 1 151 141

In einer Kugelmühle werden aus 4 g Rußpigment mit einer
BET-Oberfläche von 30 m²/g, 1 g eines Mischpolymerisates
aus 85 % Isobutylmethacrylat und 15 % Stearylmethacrylat
mit einem Molekulargewicht Mw von 170 000 und in 45 g
10 Isododecan eine Dispersion hergestellt. Die Dispersion
wird auf 0,4 % Feststoff verdünnt, mit 80 mg Zink(2-
butyl)octylphosphat (Herstellung gemäß GB-PS 1 151 141)
versetzt und geprüft.

$$Q_{T1}: + 23 \cdot 10^{-8}C \quad Q_{T2}: + 12 \cdot 10^{-8}C$$

15 Beispiel 14

Leitfähigkeitsmessungen

Nach der von Kohler et al. (Photographic Science and
Engineering 22, 4 (1978) 218 - 227) beschriebenen
Methode wurde die Leitfähigkeit des Gesamtentwicklers
20 (χ_E) und die Leitfähigkeit der Trägerflüssigkeit des
Entwicklers (χ_M) nach Abtrennen der Pigmentteilchen
durch Zentrifugieren bestimmt.

AG 1967

Suspensionsentwickler $\chi_E \text{ } \Omega\text{hm}^{-1}\text{m}^{-1}$ $\chi_M \text{ } \Omega\text{hm}^{-1}\text{m}^{-1}$

Beispiel 11	$2,0 \cdot 10^{-10}$	0*
Beispiel 12	$9,3 \cdot 10^{-10}$	0*
Beispiel 13	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$

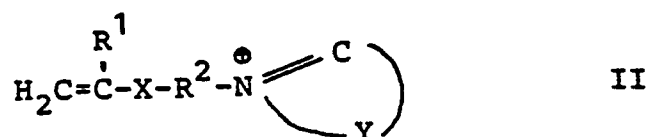
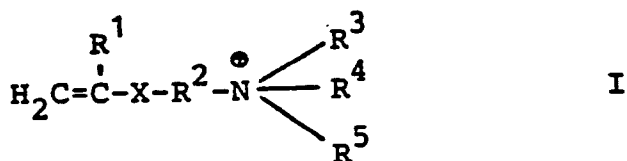
5 (Vergleichsbeispiel)

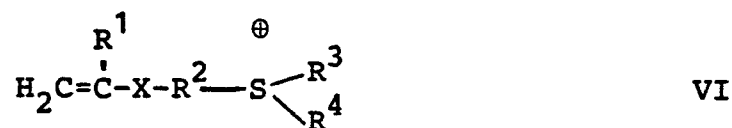
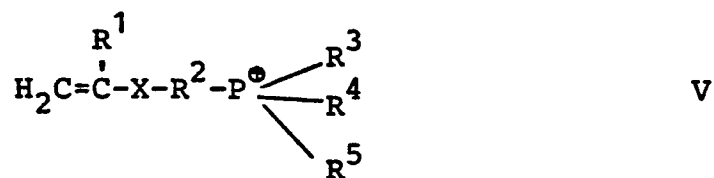
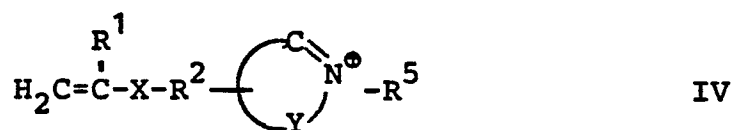
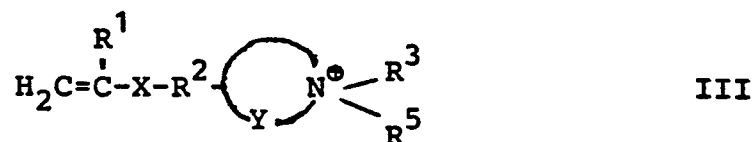
*Die Erfassungsgrenze des Meßgerätes liegt bei $10^{-12} \text{ } \Omega\text{hm}^{-1}\text{m}^{-1}$

Die Tabelle zeigt, daß die erfindungsgemäßen Suspensions-
entwickler keine Leitfähigkeit der Trägerflüssigkeit
10 aufweisen.

Patentansprüche

1. Elektrostatographischer Suspensionsentwickler, der
in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit
von einem Volumenwiderstand von mindestens 10^9 Ohm.
5 cm und einer Dielektrizitätskonstante unter 3 ein
dispergiertes Pigment, und mindestens ein Copoly-
merisat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das
Copolymerisat aus
- 10 A. kationischen Monomeren, die Ammonium-, Phospho-
nium- oder Sulfoniumgruppen enthalten und deren
Anionen sich von CH-aziden oder Schwefel oder
Phosphor enthaltenden aziden Verbindungen mit
mindestens einem Kohlenwasserstoffrest mit
6 bis 24 Kohlenstoffatomen ableiten, und
- 15 B. radikalisch polymerisierbaren, olefinisch unge-
sättigten Verbindungen als Comonomeren gebil-
det ist.
2. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Kationen der Monomeren (A) den
20 allgemeinen Formeln





5 entsprechen, worin bedeuten:

R^1 = ein Wasserstoffatom oder eine CH_3 -Gruppe,

R^2 = ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

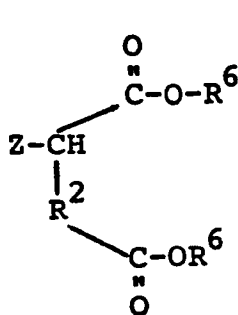
10 R^3 und R^4 = gleich oder verschieden und ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder die Reste R^3 und R^4 bilden zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring,

R^5 = ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

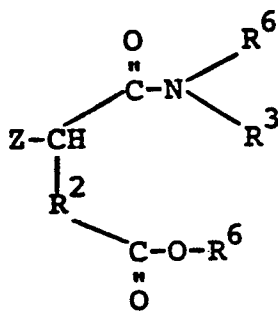
X = eine der Gruppen $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}-$, $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{O}-\text{C}-$ oder $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ und

5 Y = die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes erforderlichen Atome.

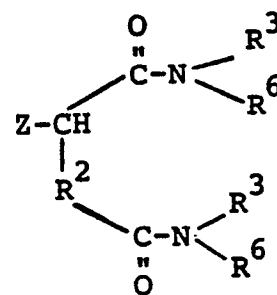
3. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Anionen der kationischen Verbindungen den allgemeinen Formeln



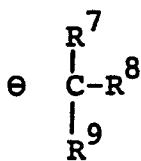
IX



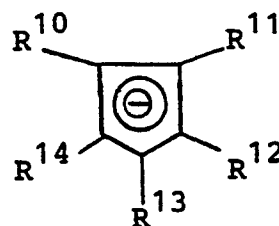
X



XI



XII



XIII

entsprechen, worin bedeuten:

$Z =$ eine der Gruppen $-\text{SO}_3^\ominus$ oder $-\text{PO}_2^\ominus$,

R^2 und $R^3 =$ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

5 $R^6 =$ ein Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,

$R^7 =$ eine der Gruppen $-\text{COOR}^6$ oder $-\text{SO}_2\text{R}^6$,

R^8 und $R^9 =$ gleich oder verschieden und eine der Gruppen $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Halogen}$, $-\text{COOR}$ oder $-\text{SO}_2\text{R}$,

10 $R^{10} = R^6$ oder $-\text{COOR}^6$

$R^{11} =$ eine der Gruppen $-\text{CN}$ oder $-\text{COOR}$, und

R^{12} , R^{13} , und $R^{14} =$ gleich oder verschieden und ein Wasserstoffatom oder die Gruppen $-\text{CN}$, $-\text{R}$ oder $-\text{COOR}$ und

15 R einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeutet.

4. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Comonomeren (B) Vinyl- oder Vinylidenverbindungen aus der Gruppe (Meth)-Acrylsäureester mit C_1 - bis C_{24} -Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil, (Meth)-Acrylsäureamid, (Meth)-Acrylsäurenitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol,

20

α -Methylstyrol, Butadien, Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Ethylendimethacrylat, Divinylbenzol, Stearylmethacrylat, Laurylmethacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat sind.

- 5 5. Suspensionsentwickler nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Comonomeren (B) ein (Meth)-acrylsäureester mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil ist.
- 10 6. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Monomeren (A) im Copolymerisat 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, beträgt.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung eines elektrostatisch-graphischen Suspensionsentwicklers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomeren (A) mit den Comonomeren (B) in Gegenwart des Pigmentes in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff mit den Eigenschaften der Trägerflüssigkeit als Dispergiermedium polymerisiert, und
- 20 so eine das pigmentierte Copolymerisat enthaltende und als Suspensionsentwickler geeignete Dispersion bildet.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren (A) und (B) der Dispersion des Pigmentes in dem Dispergiermedium in einem Zulaufverfahren zugesetzt werden, bei dem man in einer

ersten Polymerisationsphase nur die Comonomeren (B) und in einer zweiten Polymerisationsphase die Monomeren (A) im Gemisch mit einer weiteren Menge der Comonomeren (B) zugibt.

- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß der als Dispergiermedium verwendete Kohlenwasserstoff im Styrol-, Stearylmethacrylat- oder im merkaptan-modifiziertes Styrol-Butadien-Blockpolymerisat als Stabilisierungsmittel ent-
10 hält.