



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **235 345 A1**

4(51) G 03 G 9/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 G / 273 886 0	(22)	07.03.85	(44)	30.04.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

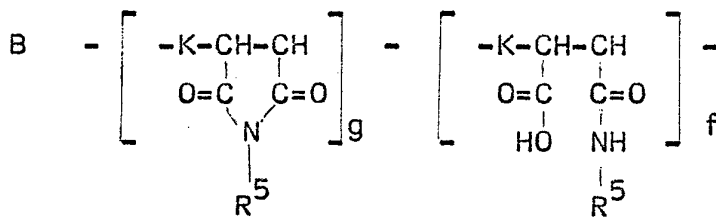
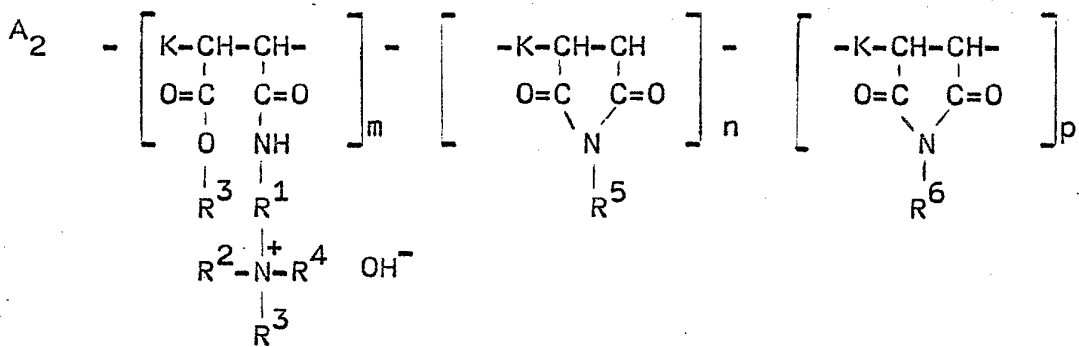
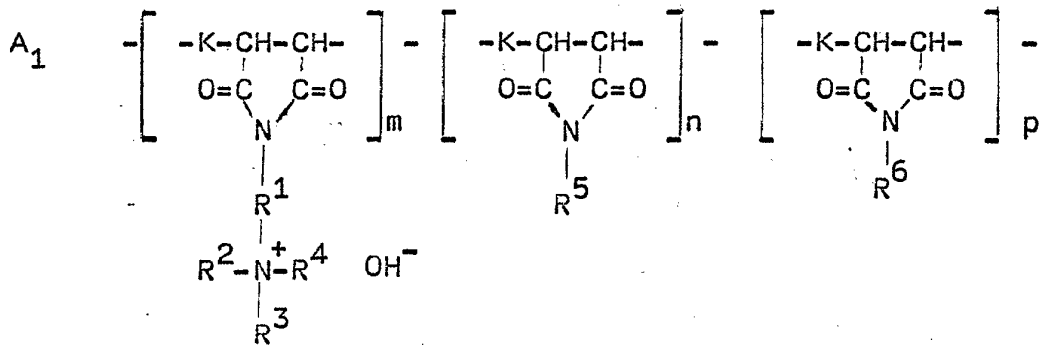
(71)	VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, 4440 Wolfen 1, DD
(72)	Romanenkow, Kristina, Dipl.-Chem.; Epperlein, Joachim, Doz. Prof. Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Elektrofotografischer Flüssigentwickler

(57) Die Erfindung betrifft einen elektrofotografischen Flüssigentwickler zur Entwicklung elektrostatischer Ladungsbilder auf elektrofotografischen Materialien und elektrofotografischen Anordnungen. Das Ziel und die Aufgabe der Erfindung, einen elektrofotografischen Flüssigentwickler zu schaffen, dessen Steuerstoffe erweiterte Möglichkeiten zur gezielten Beeinflussung des Dispersions-, Stabilitäts- und Polaritätsverhalten bieten, werden gelöst, indem der elektrofotografische Flüssigentwickler als Steuerstoffe die Kombination von einem in der Trägerflüssigkeit unlöslichen Copolymer mit Alkyl- und Maleinsäureimid- und -amidsäureeinheiten mit quarternärem Stickstoff und einem in der Trägerflüssigkeit löslichen Copolymer mit Alkyl- und Maleinsäureimid- und -amidsäureeinheiten enthält.

Erfindungsanspruch:

Elektrofotografischer Flüssigentwickler, bestehend aus einer Trägerflüssigkeit, Steuerstoffen und mindestens einem Pigment, gekennzeichnet dadurch, daß er als Steuerstoffe die Kombination der Copolymere A₁ und B, A₂ und B oder A₁, A₂ und B der Strukturformeln



worin bedeuten

$$m + n + p = 1$$

$$g + f = 1$$

$$m = 0,05 \text{ bis } 1$$

$$g = 0,7 \text{ bis } 0,8$$

$$n = 0 \text{ bis } 0,4$$

$$f = 0,2 \text{ bis } 0,3$$

$$p = 0 \text{ bis } 0,95$$

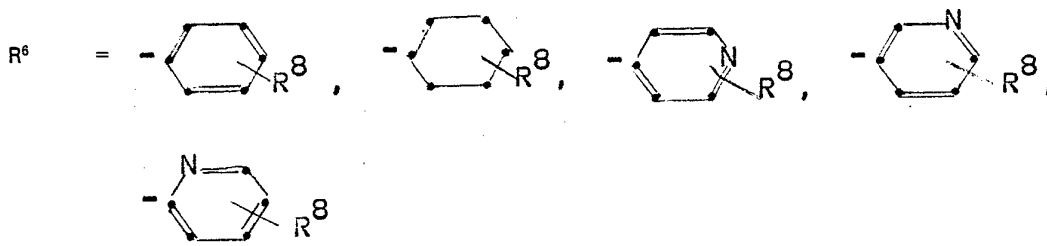
R¹ = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

R² = Methyl, Ethyl,

R³, R⁴ = gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,



R⁵ = Alkyl mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen



R⁷, R⁸ = H, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen
 K = Cokomponente aus einer olefinischen, polymerisierbaren Verbindung, enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen elektrofotografischen Flüssigentwickler zum Sichtbarmachen elektrostatischer Ladungsbilder auf elektrofotografischen bzw. elektrografischen Materialien.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Elektrofotografische bzw. elektrografische Flüssigentwickler bestehen im allgemeinen aus einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit mit darin dispergierten schwarzen oder farbigen Pigmenten, die zur Einstellung der Entwicklereigenschaften mit einem polymeren Hilfs- oder Steuerstoff umkleidet sind. (z. B. DE-AS 1 934 613, DE-OS 1 772 439, DE-AS 2 103 045, DE-AS 1 933 362)

Oft werden als Steuerstoffe geeignete modifizierte Maleinsäureanhydrid-Copolymere verwendet (WP G 03 C / 238 898 4, WP G 03 C / 238 896 8, WP G 03 C / 238 897 6, DD-WP 161 026, DD-WP 161 025). Die polymeren Steuerstoffe verleihen den dispergierten Pigmenten eine gegenüber der Trägerflüssigkeit positive oder negative elektrische Ladung der gewünschten Höhe und ermöglichen damit das Sichtbarmachen des Ladungsbildes. Gleichzeitig gewährleisten die Steuerstoffe die Dispergierbarkeit der Pigmente und Dispersionsstabilität des Entwicklers. Die Steuerstoffe sind in der Trägerflüssigkeit unlöslich, sie umhüllen nur die Pigmente und stabilisieren ihre elektrische Ladung. Die zugehörige Gegenladung ist normalerweise diffus in der Trägerflüssigkeit verteilt und somit nicht speziell stabilisiert.

Dies führt zu Schwierigkeiten bei der Herausbildung und Aufrechterhaltung der Polaritäts- und der Dispersitätseigenschaften des Entwicklers und hat negativen Einfluß auf das Entwicklungsvermögen und die Langzeitstabilität des gebrauchsfertigen Entwicklers. Bekannt ist ebenfalls, daß die Eigenschaften des Entwicklers stark von Feuchtigkeit beeinflußt werden, Schaffert, R. M.

Elektrophotography, Focal Press New York (1975). In elektrofotografischen bzw. elektrografischen Flüssigentwicklern können auch zusätzliche, in der Trägerflüssigkeit gut lösliche Steuerstoffe eingesetzt werden, deren Aufgabe darin besteht, die Dispersitäts- und Ladungsstabilitätseigenschaften des Flüssigtonersystems zu verbessern. (z. B. WP G 03 C / 238 896 8, WP G 03 C / 238 898 4, US-PS 4 273 849). Dabei wird eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung der eingesetzten Steuerstoffe untereinander hervorgerufen, die sich dann auf die elektrischen Eigenschaften des Toners positiv auswirkt. Diese Wechselwirkung beruht auf reversiblen Protonen- oder Ionenaustausch, Elektronendonator-akzeptor-komplexbildung oder selektiver Adsorption von Ionen. Bei allen diesen Systemen bestehen Rekombinationsmöglichkeiten, die die resultierende Tonerladung verringern und die Entwicklereigenschaften verschlechtern.

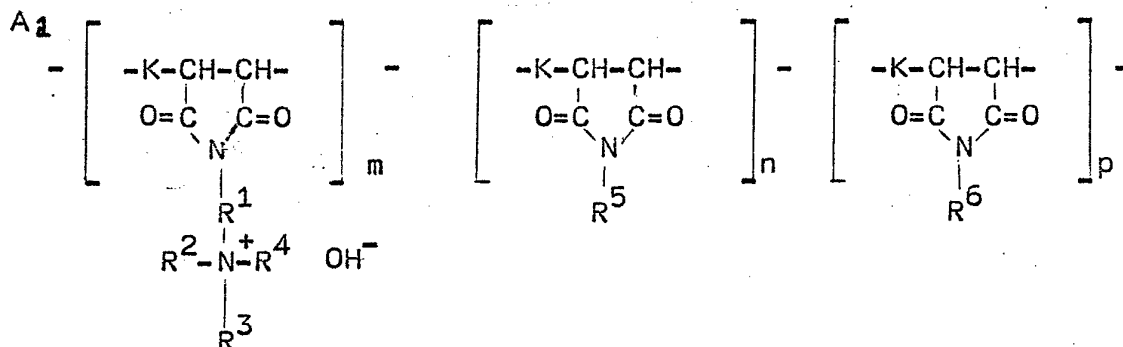
Ziel der Erfindung

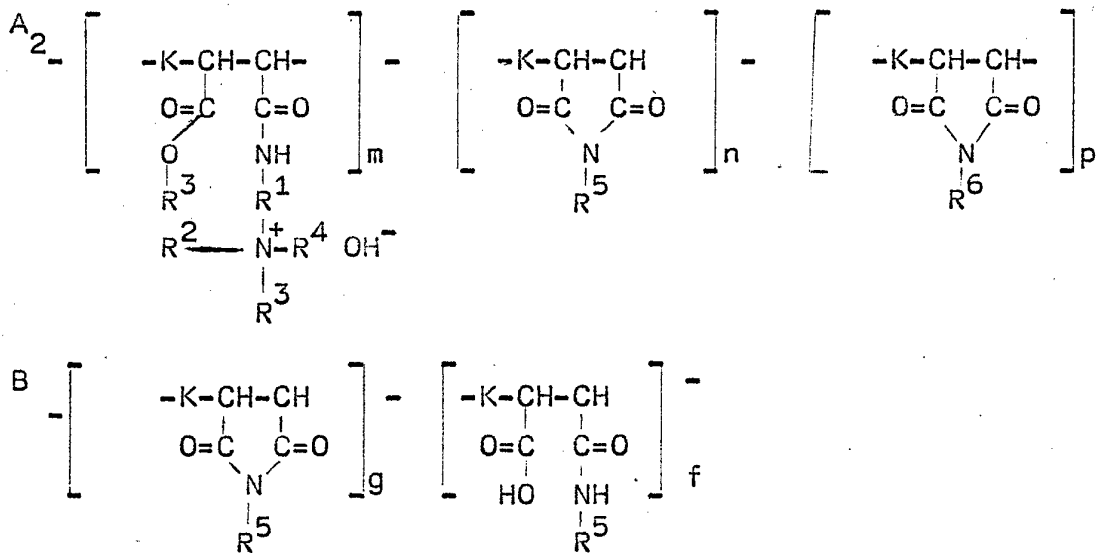
Ziel der Erfindung ist es, die Entwicklereigenschaften und die Stabilität elektrofotografischer Flüssigentwickler zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, einen elektrofotografischen Flüssigentwickler zu schaffen, der durch eine verbesserte Wechselwirkung zwischen seiner homogenen und seiner dispersen Phase ein verbessertes Ladungshaltevermögen und eine erhöhte Dispersionsstabilität aufweist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch einen elektrofotografischen Flüssigentwickler, bestehend aus einer Trägerflüssigkeit, Steuerstoffen und mindestens einem Pigment, der als Steuerstoffe die Kombination der Copolymere A₁ und B, A₂ und B oder A₁, A₂ und B der Strukturformeln





worin bedeuten

$$m + n + p = 1 \quad g + f = 1$$

$$m = 0,05 \text{ bis } 1 \quad g = 0,7 \text{ bis } 0,8$$

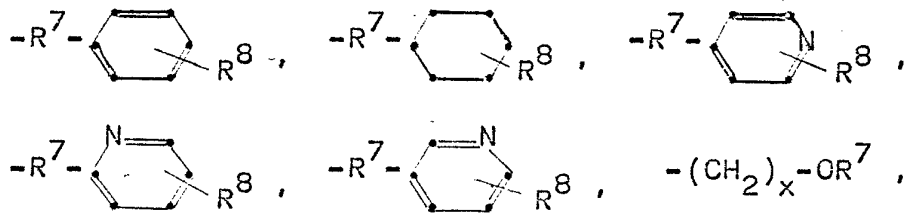
$$n = 0 \text{ bis } 0,4 \quad f = 0,2 \text{ bis } 0,3$$

$$p = 0 \text{ bis } 0,95$$

R¹ = Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

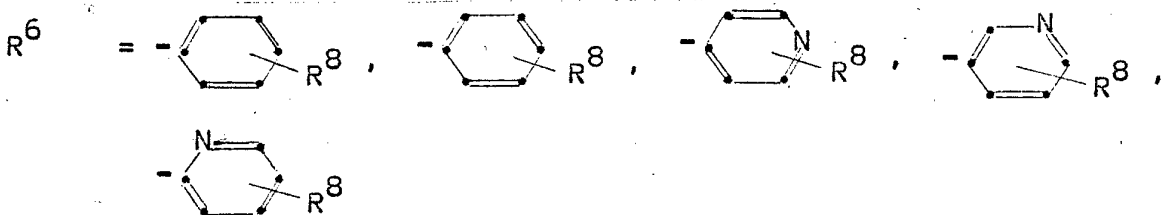
R² = Methyl, Ethyl,

R₃, R⁴ = gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,



$$x = 1 \text{ bis } 10$$

R⁵ = Alkyl mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen



R⁷, R⁸ = H, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen

K = Cokomponente aus einer olefinischen, polymerisierbaren Verbindung, enthält.

Der Anteil an Monomereinheiten n in den Copolymeren A₁ und A₂ wird so gewählt, daß die Copolymeren in der Trägerflüssigkeit unlöslich bleiben, während gleichzeitig die Entwicklungseigenschaften günstig beeinflußt werden.

Die erfindungsgemäßen Steuerstoffe A₁ und A₂ stellen quaternäre Ammoniumbasen dar, deren Basizität um 6 Einheiten größer ist als die der entsprechenden Copolymeren mit tertiären Aminogruppen. Die in Trägerflüssigkeit unlöslichen Steuerstoffe A₁ und A₂ sind in der Lage mit dem löslichen Steuerstoff B ein System A₁⁺B⁻ oder A₂⁺B⁻ zu bilden. Diese Säure-Base-Wechselwirkung ist bei der erfindungsgemäßen Kombination so groß, daß eine Rekombination der Ladungen fast vollständig ausgeschlossen wird.

Der erfindungsgemäße Flüssigentwickler, der in bekannter Weise durch Vermahlen eines schwarzen oder farbigen Pigments unter Beifügung eines trägerflüssigkeitsunlöslichen Sauerstoffes in einer Kugelmühle und Dispergieren in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit, die ein erfindungsgemäßes Copolymer B gelöst enthält, hergestellt wird, zeigt über lange Zeit hinweg konstante und reproduzierbare Dispersions- und Entwicklungseigenschaften.

Durch die Stabilisierung der mit den Tonerteilchen korrespondierenden Gegenladung erhöht sich die spezifische Ladung, die Dispersionsstabilität, und durch Ausschluß von Rekombinationsmöglichkeiten der Teilchen wird ein hohes Auflösungsvermögen der damit entwickelten Materialien erzielt.

Mit den erfindungsgemäßen Bausteinen lassen sich positive Teilchenladungen sicher und stabil realisieren. Als Pigmente können verwendet werden:

- Verschieden Rußarten,
- in Trägerflüssigkeit unlösliche Farbstoffe, wie z. B. Anilinschwarz, Sudanschwarz, Wofanolechtwarz, Phthalocyanine, Echtrotfarbstoffe, Wofanolechtgrün, Permanentgelb GRL.

Als Trägerflüssigkeit sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, Chlor- oder Fluorkohlenwasserstoffe mit einem spezifischen Widerstand größer als $10^{13} \Omega \text{ cm}$ und einer Dielektrizitätskonstante kleiner als 3 geeignet.

Geeignete mit Maleinsäureanhydrid copolymerisierbare Verbindungen sind z. B. Ethylen, Propylen, Isobutylen, Styren, Methylstyren. Erfindungsgemäße polymere Steuerstoffe sind Copolymere mit einer im wesentlichen aus Kohlenstoffatomen bestehenden Hauptkette und mit die Unlöslichkeit (A_1 und A_2) bzw. Löslichkeit (B) in der verwendeten Trägerflüssigkeit gewährleistenden Substituenten in den Seitenketten, die außerdem noch funktionelle Gruppen, wie quaternäre Aminogruppen, zur Stabilisierung der entsprechenden Ladung enthalten.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein Copolymer aus 50 Mol-% Ethylen und 50 Mol-% Maleinsäureanhydrid wurde mit Diethylaminopropylamin versetzt, mittels Methyljodid in Alkohol quaternisiert und durch Umsetzung mit Silberhydroxyd in die entsprechende quaternäre Ammoniumbase überführt. 8,5 g des erhaltenen Copolymers werden in einer Kugelmühle mit 2 g Ruß vermahlen.

6 g dieses polymerumhüllten Pigmentes werden in einer Lösung dispergiert, die 6,5 g eines Copolymeres aus 50 Mol-% Propylen und 50 Mol-% Maleinsäureesterarylimid-Einheiten in 100 ml einer paraffinischen Trägerflüssigkeit (Parosol 40 H-Produkt des VEB PCK Schwedt) enthält.

Nach Verdünnen von 10 g dieses Konzentrates mit 1 l Trägerflüssigkeit erhält man einen Flüssigentwickler für elektrofotografische Zwecke. Die Dispersion ist über mehrere Monate stabil, die Teilchenladung positiv. Auf Zinkoxidpapier Pecozet Z 10 des VEB Papierfabriken Penig wird damit in einem Kopiergerät R 110 des VEB Pentacon Dresden eine Bildichte von 0,9 erzielt.

Beispiel 2

10 g eines α -Methylstyren-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisates, welches mit Dimethylaminoethylamin, Stearylamin und 2-Aminopyridin im Verhältnis 30:40:30 umgesetzt und wie Beispiel 1 quaternisiert wurde, wird mit 12 g eines alternierenden Copolymers aus Propylen und Maleinsäurelaurylimid, 2 g Ruß und 35 ml Trägerflüssigkeit gemäß Beispiel 1 in der Kugelmühle verarbeitet. 10 ml des erhaltenen Konzentrates werden mit 1 l Trägerflüssigkeit verdünnt, man erhält einen Flüssigentwickler mit positiven Tonerteilchen. Auf Zinkoxidpapier gemäß Beispiel 1 wird damit eine Bildichte von 1,05 erhalten.

Beispiel 3

9 g eines Styren-Maleinsäureanhydrid-Copolymerisates wird mit Dimethylaminobutylamin zur entsprechenden Amidsäure umgesetzt, und anschließend mit Methyljodid quaternisiert. Die Säuregruppen werden mit Methanol verestert. Das erhaltene Copolymer wird analog Beispiel 1 mit 2 g Ruß, 35 ml Trägerflüssigkeit und 10 g eines Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres, welches zu 70% mit Stearylamin und 30% mit Laurylamin umgesetzt wurde, zum Entwicklerkonzentrat verarbeitet. Nach dem Verdünnen mit Trägerflüssigkeit im Verhältnis 1:100 erhält man einen elektrofotografischen Entwickler mit positiver Teilchenladung. Auf Zinkoxidpapier gemäß Beispiel 1 wird damit eine Bildichte von 0,95 erzielt.

Beispiel 4

10 g eines alternierenden Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeres, das zu 60% mit Dimethylaminohexylamin und 40% mit Laurylamin umgesetzt und wie in Beispiel 1 quaternisiert wurde, werden mit 35 ml Trägerflüssigkeit und 2 g Ruß in einer Kugelmühle vermahlen. Nach 2 h werden 11,5 g α -Styren-Maleinsäurelaurylimid-Copolymerisat zugegeben und weitere 3 h in der Kugelmühle verarbeitet. 10 ml dieses Konzentrates werden mit 1 l Trägerflüssigkeit verdünnt. Man erhält einen Flüssigentwickler mit positiv geladenen Tonerteilchen. Auf Zinkoxidpapier gemäß Beispiel 1 wird damit eine Bildichte von 0,9 erhalten.