DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **241 491 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **G 03 G 9/12**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

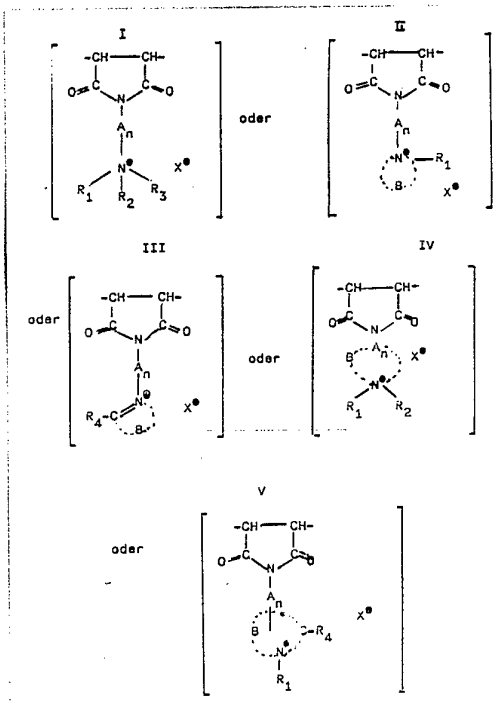
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 G / 281 370 2	(22)	03.10.85	(44)	10.12.86

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, 4440 Wolfen 1, DD
(72) Lischewski, Volker, Dipl.-Chem.; Barheine, Petra, DD

(54) Elektrofotografischer Flüssigentwickler mit positiver Teilchenladung

(57) Die Erfindung betrifft einen flüssigen Entwickler zur Entwicklung elektrostatischer Ladungsbilder bei elektrofotografischen bzw. elektrografischen Materialien und Anordnungen. Ziel und Aufgabe bestehen in der Schaffung eines Flüssigentwicklers mit positiver Teilchenladung mit Steuerstoffen, die es ermöglichen, daß er nach dem Herstellen der gebrauchsfertigen Entwicklerverdünnung ein verbessertes Polaritäts-, Dispersions-, und Stabilitätsverhalten aufweist. Erfindungsgemäß enthält der Flüssigentwickler, bestehend aus einer Trägerflüssigkeit, einem farbigen Pigment und einem oder mehreren, in der Trägerflüssigkeit löslichen Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und beliebigen olefinischen polymerisierbaren Verbindungen als Hilfs- und Steuerstoff zusätzlich einen oder mehrere in der Trägerflüssigkeit unlösliche Steuerstoffe in Form von Copolymeren mit Struktureinheiten I oder II oder III oder IV oder V und weiteren olefinischen polymerisierbaren Verbindungen. Formeln I bis V



R_1, R_2, R_3 Aryl, Alkyl

R_4 H, Alkyl

A $-R_5-$, $-R_5-O-R_6-$, $-R_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R_6-$

R_5, R_6 Alkylen, Arylen, Arylenalkylen

n 0,1

B Rest eines 5- oder 6- gliedrigen Ringes.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **241 491 A1**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **G 03 G 9/12**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

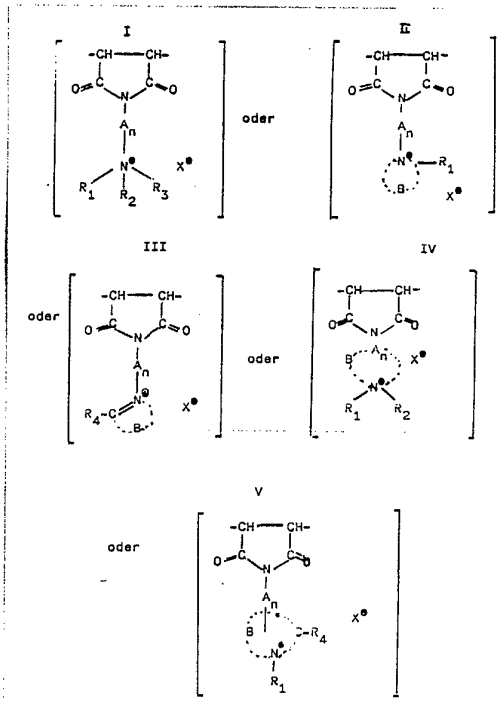
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 G / 281 370 2	(22)	03.10.85	(44)	10.12.86

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, 4440 Wolfen 1, DD
(72) Lischewski, Volker, Dipl.-Chem.; Barheine, Petra, DD

(54) Elektrofotografischer Flüssigentwickler mit positiver Teilchenladung

(57) Die Erfindung betrifft einen flüssigen Entwickler zur Entwicklung elektrostatischer Ladungsbilder bei elektrofotografischen bzw. elektrografischen Materialien und Anordnungen. Ziel und Aufgabe bestehen in der Schaffung eines Flüssigentwicklers mit positiver Teilchenladung mit Steuerstoffen, die es ermöglichen, daß er nach dem Herstellen der gebrauchsfertigen Entwicklerverdünnung ein verbessertes Polaritäts-, Dispersions-, und Stabilitätsverhalten aufweist. Erfindungsgemäß enthält der Flüssigentwickler, bestehend aus einer Trägerflüssigkeit, einem farbigen Pigment und einem oder mehreren, in der Trägerflüssigkeit löslichen Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und beliebigen olefinischen polymerisierbaren Verbindungen als Hilfs- und Steuerstoff zusätzlich einen oder mehrere in der Trägerflüssigkeit unlösliche Steuerstoffe in Form von Copolymeren mit Struktureinheiten I oder II oder III oder IV oder V und weiteren olefinischen polymerisierbaren Verbindungen. Formeln I bis V



Zur PS Nr. 241 491 ...
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs.1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

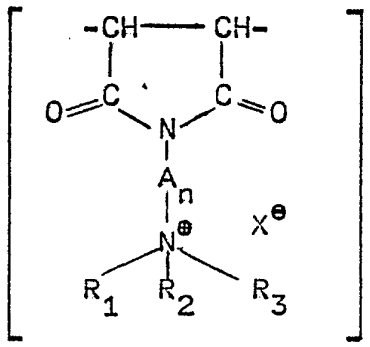
ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

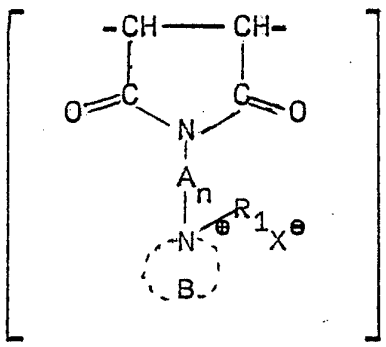
Elektrofotografischer Flüssigentwickler mit positiver Teilchenladung, bestehend aus einer Trägerflüssigkeit, einem farbigen Pigment und einem oder mehreren Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und beliebigen olefinischen polymerisierbaren Verbindungen als Hilfs- und Steuerstoff, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Flüssigentwickler zusätzlich ein oder mehrere polymere Stoffe mit Struktureinheiten der allgemeinen Formel

I



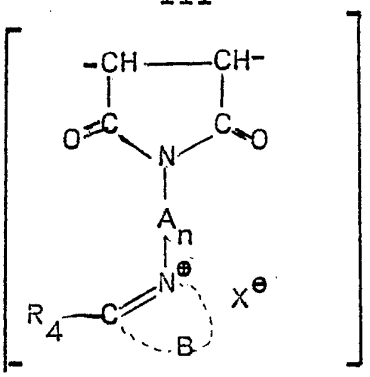
oder

II



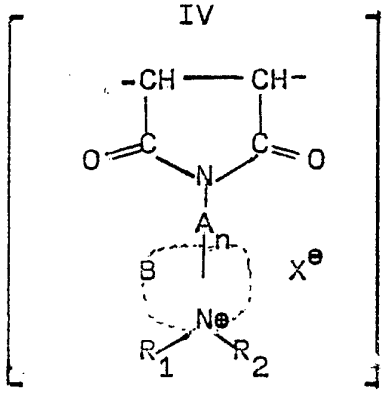
oder

III



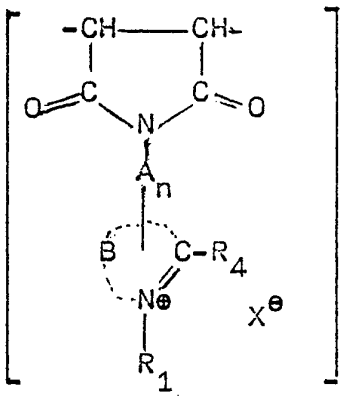
oder

IV



oder

V



in denen

R_1, R_2, R_3 = gleich oder verschieden, Aryl, Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen

R_4 = H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen

A = eine Gruppe $-R_5-$, $-R_5-O-R_6-$, $-R_5-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R_6$ mit R_5, R_6 = gleich oder verschieden Alkylen, Arylen, Arylenalkylen mit 1 bis 20 C-Atomen

n = 0 oder 1

B = Rest eines 5- oder 6gliedrigen Ringes

bedeuten,

und weiteren olefinischen polymerisierbaren Verbindungen enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Elektrofotografische bzw. elektrografische Flüssigentwickler bestehen im allgemeinen aus einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit mit darin dispergierten farbigen Pigmenten, wobei zur Einstellung und Aufrechterhaltung bestimmter Eigenschaften des Entwicklers das System ein oder mehrere meist polymere Hilfs- und Steuerstoffe enthält (z. B. DE-AS 1934613, DE-OS 1772439, DE-AS 2103045). Die Steuerstoffe verleihen den dispergierten farbigen Tonerteilchen eine gegenüber der Trägerflüssigkeit positive oder negative elektrische Ladung. Gleichzeitig gewährleisten sie die Dispergierbarkeit des Toners und die Stabilität der Dispersion sowie die Fixierung der abgeschiedenen Tonerteilchen auf der Unterlage.
Bei bekannten Varianten elektrofotografischer Flüssigentwickler bestehen die polymeren Steuerstoffe aus Copolymeren zwischen Monomereinheiten von 1,2 Dicarbonsäureabkömmlingen und weiteren Monomeren (DD-PS 161025, DD-PS 218699, DD-PS 218697, DD-PS 218698). Bei diesen Ausführungsformen erfüllen die Steuerstoffe ihre Aufgabe, indem es über eine Säure-Base-Wechselwirkung zu einem Ladungsaustausch zwischen Tonerteilchen und Umgebungsflüssigkeit kommt. Dadurch sind die Eigenschaften des Entwicklers stark konzentrationsabhängig und es kommt bei der Herstellung der gebrauchsfertigen Entwicklerverdünnung zu einer spürbaren Verschlechterung des Polaritäts-, Dispersions- und Stabilitätsverhaltens.
Bekannt sind weiterhin Flüssigentwickler, die trägerflüssigkeitslösliche polymere Steuerstoffe mit quaternären Ammoniumgruppen im Molekül enthalten (US-PS 4273849, EP 0098084). Diese Entwickler weisen negative Teilchenladung auf.

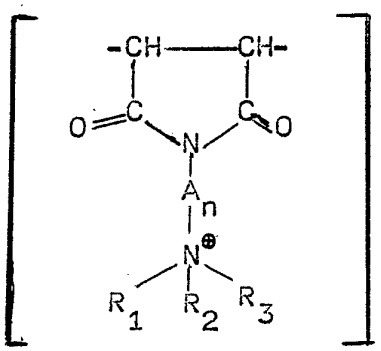
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Flüssigentwickler, der nach dem Herstellen der gebrauchsfertigen Verdünnung ein verbessertes Polaritäts-, Dispersions- und Stabilitätsverhalten aufweist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

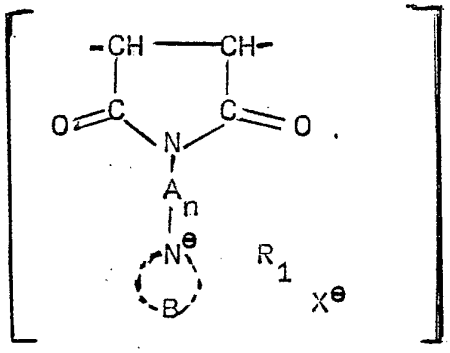
Aufgabe der Erfindung ist es, Steuerstoffe für einen elektrofotografischen Flüssigentwickler mit positiver Teilchenladung zu schaffen, die es ermöglichen, daß nach dem Herstellen der gebrauchsfertigen Entwicklerverdünnung ein verbessertes Polaritäts-, Dispersions- und Stabilitätsverhalten resultiert.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der elektrofotografische Flüssigentwickler, bestehend aus einer Trägerflüssigkeit, einem farbigen Pigment und einem oder mehreren, in der Trägerflüssigkeit löslichen Copolymeren auf Basis von Maleinsäureanhydrid und beliebigen olefinischen polymerisierbaren Verbindungen als Hilfs- und Steuerstoff, einen oder mehrere in der Trägerflüssigkeit unlösliche Steuerstoffe in Form von Copolymeren mit Struktureinheiten der allgemeinen Formeln

I

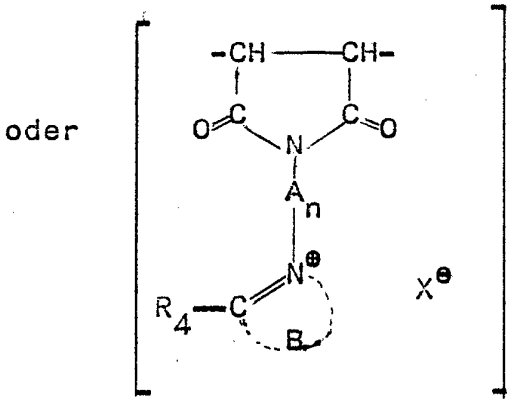


oder

II

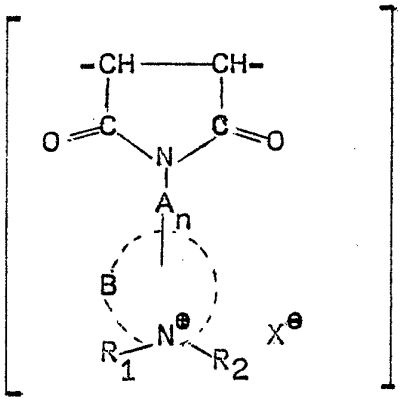


III



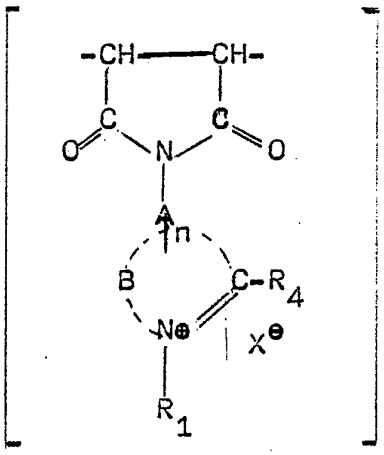
oder

IV



oder

V



oder

in denen

R_1, R_2, R_3	=	gleich oder verschieden, Aryl, Alkyl mit 1 bis 30 C-Atomen
R_4	=	H oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen
A	=	eine Gruppe $-R_5-$, $-R_5-O-R_6$, $-R_5-OC(=O)-R_6-$ mit R_5, R_6 = gleich oder verschieden Alkylen, Arylen, Arylenalkylen mit 1 bis 20 C-Atomen
n	=	0 oder 1
B	=	Rest eines 5 oder 6gliedrigen Ringes,

bedeuten,
und weiteren olefinischen polymerisierbaren Verbindungen, enthält. Ein erfindungsgemäßer Flüssigentwickler, der in bekannter Weise durch Verkneten oder Vermahlen eines farbigen Pigments mit einem oder mehreren in der angegebenen Art und Weise aufgebauten Steuerstoffen und Dispergieren in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit, die gegebenenfalls einen oder mehrere weitere trägerflüssigkeitslösliche Steuerstoffe enthält, hergestellt wird, zeigt über lange Zeit hinweg gute und reproduzierbare Dispersions- und Entwicklungseigenschaften und liefert Bilder mit hoher Dichte und geringem Schleier.
Als farbige Pigmente können Ruß, in der Trägerflüssigkeit unlösliche Farbstoffe wie z. B. Anilinschwarz, Sudanschwarz, Wofanolechtschwarz oder Phthalocyanine, Echtrotfarbstoffe, benzinunlösliche Gelbfarbstoffe, Wofanolechtgrün u. a. verwendet werden. Trägerflüssigkeiten sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, Chlor-, Fluor- oder Fluorchlorkohlenwasserstoffe mit einem Volumenwiderstand von $> 10^{13} \Omega$ cm und einer Dielektrizitätskonstanten < 3.
Geeignete olefinische polymerisierbare Verbindungen sind z. B. Ethylen, Propylen, Styren, Methylstyren, Isobutylen, Butadien, Acrylate und Methacrylate usw.

Ausführungsbeispiele

Vergleichsbeispiel
0,65 g eines alternierenden Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, dessen Anhydridgruppen zu 20 Mol-% mit Stearylamin, zu 40 Mol-% mit Anilin und zu 40 Mol-% mit Dimethylaminopropylamin umgesetzt und anschließend 4 Std. bei 140 °C imidisiert wurden, werden unter Zusatz einer hochsiedenden aliphatischen Trägerflüssigkeit mit 2 g Ruß 10 Stunden in einer Kugelmühle vermahlen. Das nach Abtrennung von der Trägerflüssigkeit erhaltene Pigment wird in 70 ml einer Lösung von 0,5 g eines alternierenden Propylen- Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, dessen Anhydridgruppen vollständig mit Stearylamin umgesetzt und anschließend bei 140 °C zu 80 % imidisiert worden sind, durch 4stündiges Vermahlen in einer Kugelmühle dispergiert. Durch Verdünnen von 10 ml dieses Konzentrats mit 1 Liter der genannten Trägerflüssigkeit erhält man einen Entwickler für elektrofotografische Zwecke mit positiver Teilchenladung.

Beispiel 1
0,70 g eines alternierenden Propylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, dessen Anhydridgruppen zu 20 Mol-% mit Stearylamin, zu 40 Mol-% mit Anilin, zu 30 Mol-% mit Dimethylaminopropylamin und zu 10 Mol-% mit Aminopropyltrimethylammoniumbromid umgesetzt und anschließend imidisiert wurden, werden wie im Vergleichsbeispiel mit 2 g Gasruß zum Pigment und dieses zum Tonerkonzentrat verarbeitet.
10 ml dieses Konzentras verdünnt man mit 1 Liter Trägerflüssigkeit zum gebrauchsfertigen Positiventwickler.

Beispiel 2
0,72 g eines alternierenden Propylen-Maleinsäureanhzydrid-Copolymeren, desseb Anhydridgruppen zu 20 Mol-% mit Stearylamin, zu 40 Mol-% mit Anilin, zu 20 Mol-% mit Morpholinopropylamin und zu 20 Mol-% mit Aminopropylmorpholinium-p-toluolsulfonat umgesetzt und imidisiert wurden, werden wie im Vergleichsbeispiel mit 2 g Gasruß zum Pigment und dieses zum Tonerkonzentrat verarbeitet.
10 ml dieses Konzentrats verdünnt man mit 1 Liter Trägerflüssigkeit zum gebrauchsfertigen Entwickler.

Beispiel 3
0,74 g eines alternierenden Isobutylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, dessen Anhydridgruppen zu 15% mit Laurylamin, zu 35% mit Butylamin, zu 35% mit 4- Aminopyridin und zu 15% mit 4-Amino-N-Methylpridinium-methylsulfat umgesetzt und imidisiert worden sind, werden analog dem Vergleichsbeispiel mit 2 g Gasruß zum Pigment und weiter zum Tonerkonzentrat verarbeitet.
Verdünnt man 10 ml dieses Konzentrats mit 1 l der genannten Trägerflüssigkeit, erhält man einen gebrauchsfertigen elektrofotografischen Flüssigentwickler mit positiver Teilchenladung. Die hergestellten Entwickler der Beispiele 1 bis 3 werden zur Herstellung einer Rückvergrößerung von einem Test- Mikrofiche am Gerät PENTAKTA R 120 (VEB Pentacon Dresden) auf ZnO-Papier Pecozet Z 10 (VEB Papierfabriken Penig) verwendet. Mit den aufgeführten Beispielen erhält man folgende Ergebnisse:

	Vergleichsbeispiel	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Teilchenladung	+	+	+	+
Teilchengröße	0,1 ... 0,3 μm	< 0,1 μm	< 0,1 μm	< 0,1 μm
Dichteabnahme nach 48 Std.[1])	~ 0,25	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Maximaldichte	0,4	0,68	0,73	0,71
Schleier	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2

1) Angabe stellt die Verringerung der optischen Dichte der gebrauchsfertigen Entwicklerlösung, ausgehend von D = 1,0 (500 nm) der frisch angesetzten Lösung, auf Grund des Absetzens der Tonerteilchen im ruhenden Entwickler dar.