

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 285 782 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **25.09.91**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03G 9/08**

(21) Anmeldenummer: **88102604.1**

(22) Anmeldetag: **23.02.88**

(54) **Methinfinanalpigmente enthaltende Trockenton.**

(30) Priorität: **06.03.87 DE 3707262**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.10.88 Patentblatt 88/41**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung:  
**25.09.91 Patentblatt 91/39**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH DE FR GB LI**

(56) Entgegenhaltungen:  
**DE-A- 2 357 584**

**DERWENT ACCESSION Nr. 84-279 376, Que-  
stel Telesystemes (WPIL). DERWENT PUBLI-  
CATIONS LTD., London & JP-A-59172655.**

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**

**W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

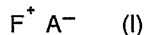
(72) Erfinder: **Raue, Roderich, Dr.**  
**Berta-von-Suttner-Strasse 48**  
**W-5090 Leverkusen(DE)**  
Erfinder: **Psaar, Hubertus, Dr.**  
**Paul-Klee-Strasse 21**  
**W-5090 Leverkusen(DE)**  
Erfinder: **Berneth, Horst, Dr.**  
**Erfurter Strasse 1**  
**W-5090 Leverkusen(DE)**

**EP 0 285 782 B1**

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

## Beschreibung

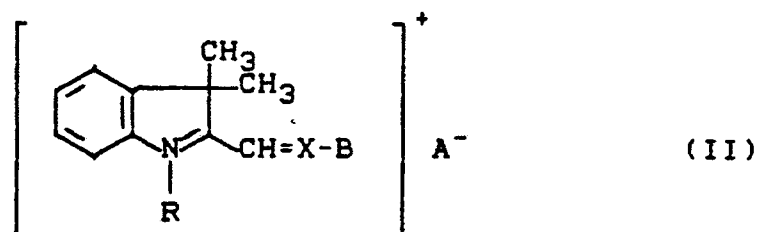
Gegenstand der Erfindung ist ein Trockentoner zum Entwickeln von latenten elektrostatischen Bildern in elektrostatischen Aufzeichnungs- und Druckverfahren, der als Ladungskontrollsubstanz ein Pigment der Formel



enthält, in der

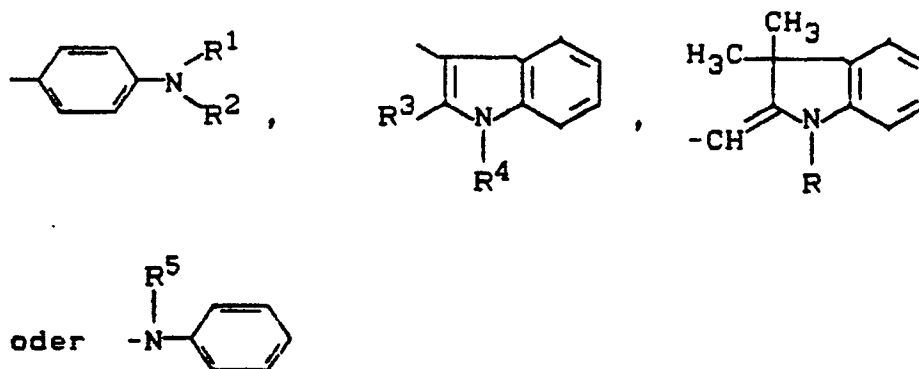
F für den kationischen Rest eines Methinfarbstoffes und  
A<sup>-</sup> für ein Anion einer Heteropolysäure auf der Basis Wolfram und/oder Molybdän mit Phosphor, Silicium, Vanadium, Kobalt, Aluminium, Mangan, Chrom und/oder Nickel oder ein Kupfer-I-hexacyanoferrat-Anion stehen.

Eine bevorzugte Gruppe dieser kationischen Methinfarbstoffe entspricht der Formel



in der

A<sup>-</sup> die oben angegebene Bedeutung hat, und  
R für Alkyl oder Aralkyl,  
X für CH oder N und  
B für die Reste der Formeln



stehen, in denen

R<sup>1</sup> Alkyl oder Aralkyl,

R<sup>2</sup> Alkyl, Aralkyl oder Aryl oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander durch Verknüpfung mit der o-Stellung des Phenylrestes die Glieder eines teilhydrierten fünf- oder sechsgliedrigen Ringes, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam die Glieder eines fünf- oder sechsgliedrigen Ringes,

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl und

R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Alkyl oder durch Verknüpfung mit der o-Stellung des Phenylrestes die Glieder eines teilhydrierten 5- oder 6-gliedrigen Ringes

bedeuten, und in der die Alkyl-, Aralkyl- und Arylreste und die aromatischen Ringe durch in der Farbstoffchemie übliche nichtionische Gruppen substituiert sein können.

Beispiele für nichtionische Gruppen sind Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Alkenyloxy, Aryloxy, Aralkoxy, Cycloalkyloxy, Heteryloxy, Aryl, Heteryl, Alkylmercapto, Arylmercapto, Aralkylmercapto, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, Cyan, Carbamoyl, Alkoxycarbonyl, Amino, das durch 1 oder 2 Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen substituiert sein kann, Acylamino, Alkylcarbonyloxy und Arylcarbonyloxy und als Substituenten der Ringe außerdem Alkyl, Aryl, Aralkyl, Nitro, Alkenyl oder Arylvinyl.

Alkyl steht für C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl, insbesondere für C<sub>1</sub>-bis C<sub>12</sub>-Alkyl.

Die Alkylreste und die Alkylreste in Alkoxy-, Alkylthio-, Alkylamino-, Alkanoylamino-, Alkylsulfonyl- und Alkoxycarbonylgruppen können verzweigt und beispielsweise durch Fluor, Chlor, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyano oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl substituiert sein.

Aralkyl ist insbesondere Phenyl-C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-alkyl, das im Phenylkern durch Halogen, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl und/oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert sein kann, vorzugsweise Benzyl.

Cycloalkyl ist insbesondere gegebenenfalls durch Methyl substituiertes Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Alkenyl ist insbesondere C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkenyl, das durch Hydroxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, Chlor oder Brom monosubstituiert sein kann. Bevorzugt sind Vinyl und Allyl.

Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor.

Aryl ist insbesondere gegebenenfalls durch 1 bis 3 C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Chlor, Brom, Cyan, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Naphthyl.

Alkoxy ist insbesondere gegebenenfalls durch Chlor oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkoxy.

Acyl ist insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylcarbonyl und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Phenyl, Benzyl, mono- oder disubstituiertes Aminocarbonyl oder Aminosulfonyl.

Alkoxycarbonyl ist insbesondere gegebenenfalls durch Hydroxy, Halogen oder Cyan substituiertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl.

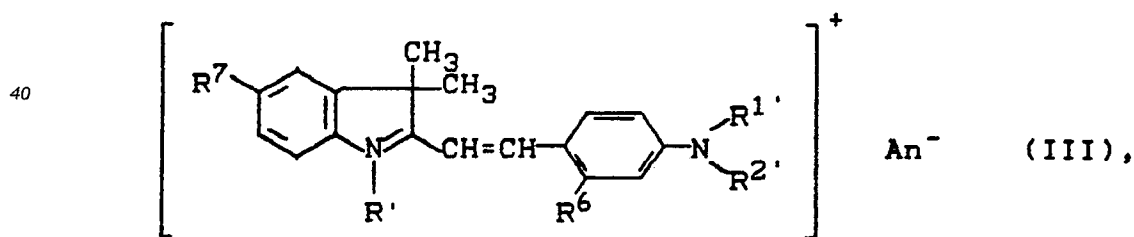
Heteryl ist insbesondere Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazinyl, Triazinyl, Indolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Triazolyl, Thiadiazolyl oder Tetrazolyl, die benzanelliert sein können, sowie ihre teilhydrierten oder ganzhydrierten Derivate.

Bevorzugte nichtionische Substituenten der Ringe sind C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyan, Nitro und Halogen.

Die Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, z.B. einen gegebenenfalls durch 1 bis 4 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituierten Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinring bilden.

Durch Verknüpfung der Substituenten R<sup>1</sup> bzw. R<sup>2</sup> mit der o-Stellung des Phenylrestes bzw. des Substituenten R<sup>5</sup> mit der o-Stellung des Phenylrestes entstehen beispielsweise der Dihydrobenzoxazin-, Tetrahydrochinolin- oder der Indolin-Ring, die durch 1 bis 4 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein können.

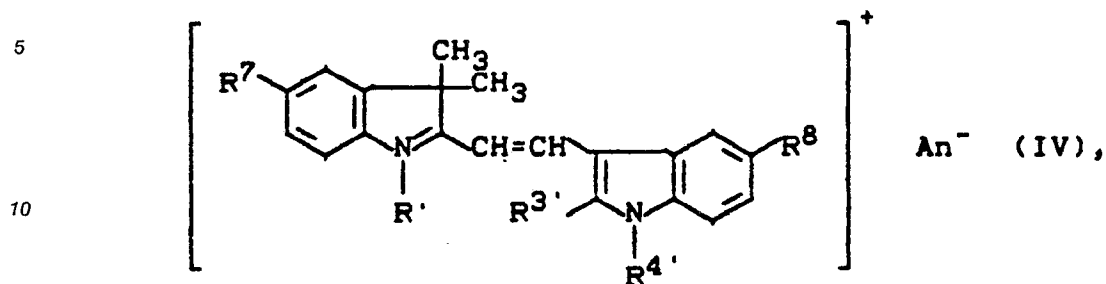
Eine unter den oben angegebenen Verbindungen bevorzugte Gruppe entspricht der allgemeinen Formel



in welcher

- R' für Methyl und Ethyl,
- R<sup>1</sup>' für einen gegebenenfalls durch Chlor, Cyan oder C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Benzylrest,
- R<sup>2</sup>' für die bei R<sup>1</sup>' genannten Substituenten oder einen gegebenenfalls durch Methyl, Chlor oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituierten Phenylrest,
- R<sup>6</sup> für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy,
- R<sup>7</sup> für Wasserstoff, Methyl, Chlor, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy, Cyan, Nitro, Acetylamino, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl und
- An<sup>-</sup> für das Anion einer Heteropolysäure auf Basis Phosphor, Molybdän, Wolfram und/oder Kieselsäure stehen.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Pigmenten der Formel (II) entspricht der Formel



15

in welcher

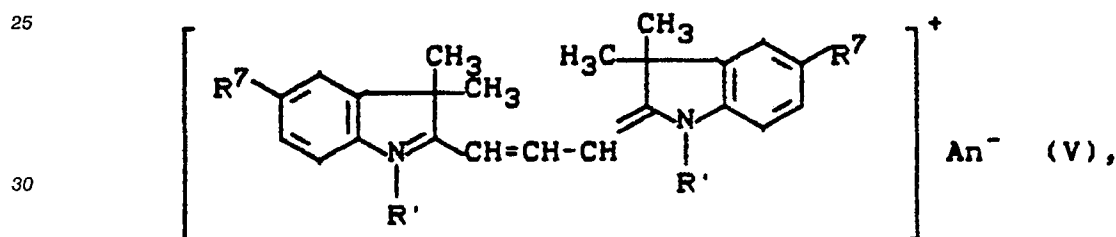
$\text{R}^{3'}$  für Wasserstoff, Methyl oder Phenyl,

$\text{R}^{4'}$  für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Chlor, Cyan oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkoxy substituiertes  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl und

20  $\text{R}^8$  für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkoxy stehen, und

$\text{R}'$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{An}^-$  die oben angegebene Bedeutung haben.

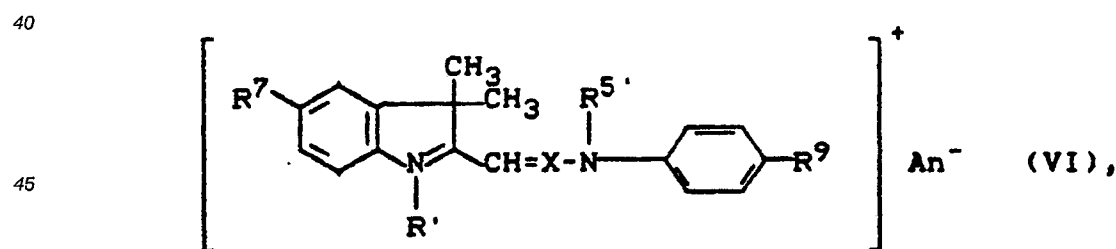
Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) entspricht der Formel



35 in welcher

$\text{R}'$ ,  $\text{R}^7$  und  $\text{An}^-$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Eine weitere bevorzugte Gruppe von Verbindungen der Formel (II) entspricht der allgemeinen Formel



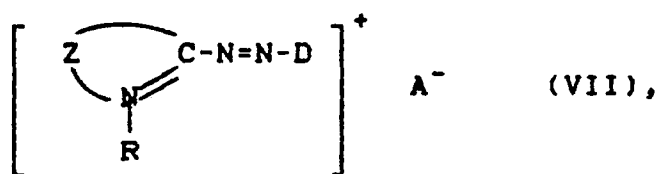
50 in der

$\text{R}^{5'}$  für Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Chlor, Cyan oder  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkoxy substituierten  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylrest steht oder durch Ringschluß in o-Stellung zum Phenylrest mit diesem einen Indolin-, Tetrahydrochinolin- oder Dihydrobenzoxazinring bildet, die durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl substituiert sein können,

55  $\text{R}^9$  für Wasserstoff, Chlor, Methyl,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkoxy, Benzyl, Benzyloxy, Amino und Acetylamo steht, und die Reste

$\text{R}'$ ,  $\text{R}^7$ , X und  $\text{An}^-$  die oben angegebene Bedeutung haben.

Eine weitere bevorzugte Farbstoffklasse der Formel (I) entspricht der allgemeinen Formel



10 in der

R und A<sup>-</sup>

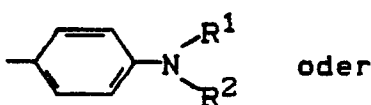
$$Z$$

D

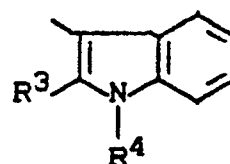
die oben angegebene Bedeutung haben,

für die restlichen Glieder eines Triazol-, Thiazol-, Benzthiazol-, Thiadiazol-, Imidazol-, Benzimidazol-, Pyrazol-, Indazol-, Pyridin- oder Chinolinringes und

für die Reste



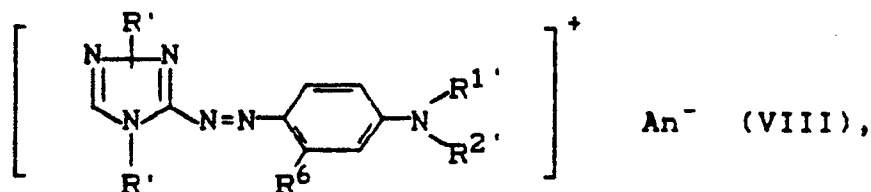
oder



25 stehen, in denen die Substituenten

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> die oben angegebene Bedeutung haben, und die Alkyl-, Aralkyl- und Arylreste, die aromatischen Ringe und der Z enthaltende Ring durch in der Farbstoffchemie übliche nichtionische Gruppen substituiert sein können.

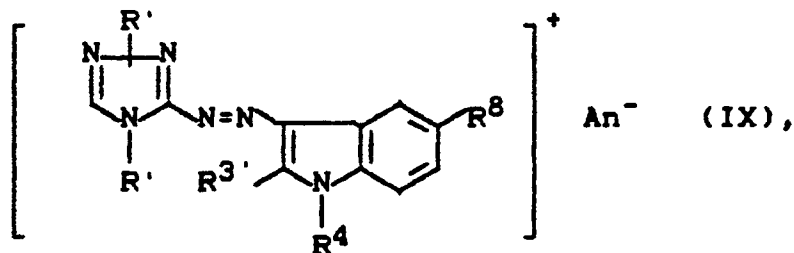
Unter den Farbstoffen der allgemeinen Formel (VII) sind wiederum bevorzugt Farbstoffe der allgemei-  
30 nen Formel



in der

$R'$ ,  $R^{1'}$ ,  $R^{2'}$ ,  $R^6$  und  $An$  die oben angegebene Bedeutung haben;

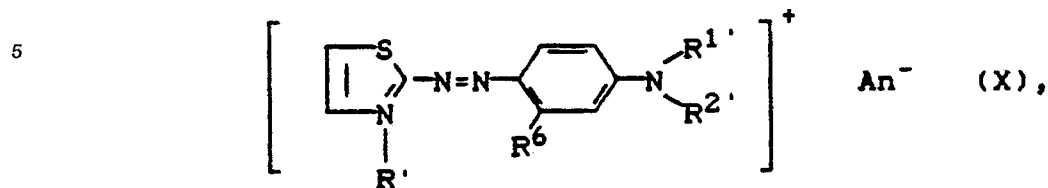
Farbstoffe der Formel



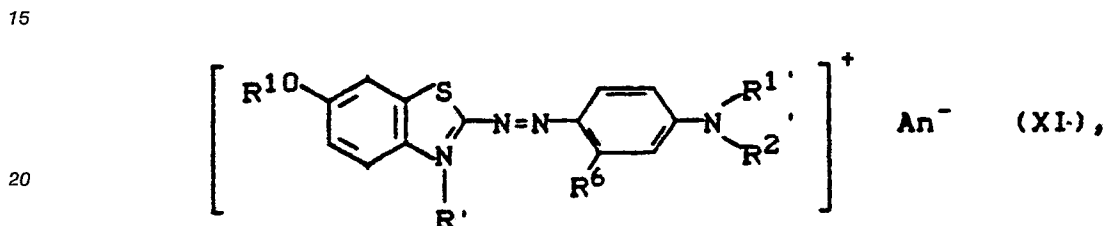
in der

$R'$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^8$  und  $An^-$  die oben angegebene Bedeutung haben;

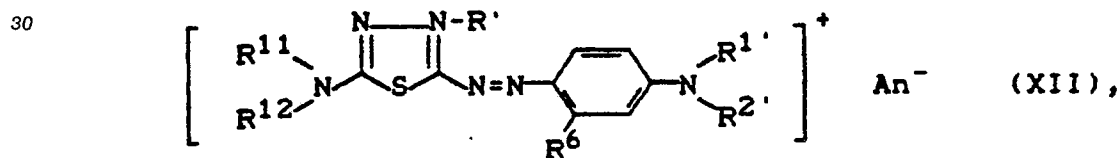
Farbstoffe der Formel



in der  
 R', R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>6</sup> und An<sup>-</sup> die oben angegebene Bedeutung haben;  
 Farbstoffe der Formel



in der  
 25 R<sup>10</sup> für Wasserstoff, Methyl, Chlor, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylamino steht, und  
 R', R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>6</sup> und An<sup>-</sup> die oben angegebene Bedeutung haben,  
 und die Farbstoffe der Formel



in der  
 R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> für Alkylreste mit 1 bis 6 C-Atomen stehen, und  
 R', R<sup>1'</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>6</sup> und An die oben angegebene Bedeutung haben.

40 Unter den in den Formeln (III) bis (VI) und (VIII) bis (XII) aufgeführten Substituenten sind die folgenden  
 von besonderer Bedeutung:

- R' Methyl,  
 R<sup>1'</sup> Methyl, Ethyl, Butyl, Chlorethyl, Cyanethyl und Benzyl,  
 R<sup>2'</sup> Methyl, Ethyl, Butyl, Chlorethyl, Cyanethyl, Benzyl, Phenyl, 4-Methoxy-phenyl und 4-Ethoxyphenyl,  
 45 R<sup>3'</sup> Wasserstoff, Methyl und Phenyl,  
 R<sup>4'</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Cyanethyl,  
 R<sup>5'</sup> Wasserstoff, Methyl, Ethyl sowie die restlichen Glieder zur Ergänzung eines 2-Methyl-indolin-,  
 2,3,3-Trimethyl-indolin-, Tetrahydrochinolin-, 2,4,4-Trimethyl-tetrahydrochinolin- und eines Dihydrobenzoxazinringes,  
 50 R<sup>6</sup> Wasserstoff, Methyl und Chlor,  
 R<sup>7</sup> Wasserstoff, Methyl, Chlor, Cyan, Methylsulfonyl, Methoxy, Ethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl und Acetylamo,  
 R<sup>8</sup> Wasserstoff, Methyl, Chlor, Methoxy und Ethoxy,  
 55 R<sup>9</sup> Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Ethoxy, Amino und Acetylamo.

Unter den Anionen An<sup>-</sup> sind besonders bevorzugt Phosphormolybdat, Phosphorwolframat, Phosphorwolframmolybdat und Silicomolybdat.

Zum Entwickeln von latenten elektrostatischen Bildern in elektrostatischen Aufzeichnungs- und Druck-

verfahren verwendete Trockentoner enthalten im allgemeinen Bindemittelharze, Ladungskontrollsubstanzen und Färbemittel wie Pigmente oder lösliche Farbstoffe. Als Bindemittelharze eignen sich z.B. Styrol-, Epoxy-, Phenol-, Maleinsäure- und Polyamidharze.

Die Styrolharze sind z.B. Styrolhomopolymere oder Styrolcopolymere mit Methacrylsäureestern, Acrylsäureestern, Chlorstyrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinylchlorid oder Vinylacetat.

Polykondensationsharze erhält man aus Di- oder Polycarbonsäuren, wie Terephthalsäure, Trimellitsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Polyhydroxyverbindungen, wie 2,2-Bis-(hydroxyphenyl)-propan.

Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von Pigment der Formel (I) zu Harz beträgt 0,1 bis 15, insbesondere 0,1 bis 5, zu 100 Teile.

Als Färbemittel eignen sich beispielsweise Benzidingelb, Phthalocyanin-, Chinacridon- und Perylentetracarbonsäurediimid-Pigmente.

Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von Färbemittel zu Harz liegt bei 1 bis 20 zu 100 Teilen.

Die erfindungsgemäßen Trockentoner können beispielsweise durch Vermischen der Bestandteile in einem Knetter und anschließendes Pulverisieren hergestellt werden.

Der erhaltene Toner wird zur Herstellung eines Trockenentwicklers mit einem Träger, z.B. Eisenpulver, das auch eine Umhüllung tragen kann, oder mit Glasperlen, vermischt und zeigt hierbei eine stark positive Aufladbarkeit gegenüber dem Träger.

Pigmente der Formel (I) werden bisher zur Herstellung flüssiger elektrophoretischer Tonerdispersionen eingesetzt, die zur Ladungsentwicklung auf mit Zinkoxid beschichteten Papieren verwendet werden. Dieses Verfahren ist in modernen Vervielfältigungsgeräten nicht anwendbar.

Als Ladungskontrollsubstanzen in Trockentonern wurden bisher Farbbasen eingesetzt. Nigrosinfarbbasen zeigen den Nachteil, daß ihre Ladungseigenschaften zwischen den einzelnen Produktionschargen schwanken. Andere Farbbasen geben eine instabile Aufladung, wenn die Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen schwanken.

Die erfindungsgemäßen Ladungskontrollpigmente weisen diese Nachteile nicht auf und ergeben eine stabile Aufladung, die auch im Dauertest die Erzeugung einwandfreier Kopien ermöglicht. Sie zeigen eine breite Vielfalt von Farbtönen, so daß sie sich insbesondere zur Herstellung farbiger Toner eignen.

Die Ladungskontrollsubstanzen eignen sich auch zur Herstellung schwarzer Toner, wenn sie in Kombination mit Ruß eingesetzt werden.

30

#### Beispiel 1

#### Herstellung der Phosphorwolframmolybdatlösung:

35 In 2500 ml Wasser werden 15 g Natriumhydroxid gelöst, die Lösung auf 90° C erhitzt und mit 527,5 g Natriumwolframat + 2 H<sub>2</sub>O, 50 g Molbdän-VI-oxid und 63 g Dinatriumhydrogenphosphat versetzt. Zu der so entstandenen Lösung tropft man 49 g konzentrierte Salzsäure und anschließend 94,5 g 38 %ige Natriumbisulfatlösung. Durch 30 min siedenden Rückfluß wird SO<sub>2</sub> ausgetrieben und die so erhaltene Lösung zur Fällung der Farbstoffe eingesetzt.

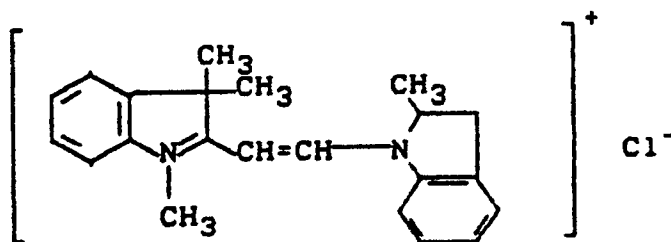
40

#### Pigmentherstellung:

16 g des Farbstoffes der Formel

45

50



55 werden bei 85° C in 2400 ml Wasser gelöst und 0,6 g Nonylphenol, oxethyliert mit 10 mol Ethylenoxid, zugesetzt. Man erwärmt nun auf 90° C und gibt 150 ml Phosphorwolframmolybdatlösung innerhalb von 10 min bei 90 bis 95° C zu. Nach mehrstündigem Rühren wird das ausgefallene Pigment abgesaugt und getrocknet.

Ausbeute: 26 g.

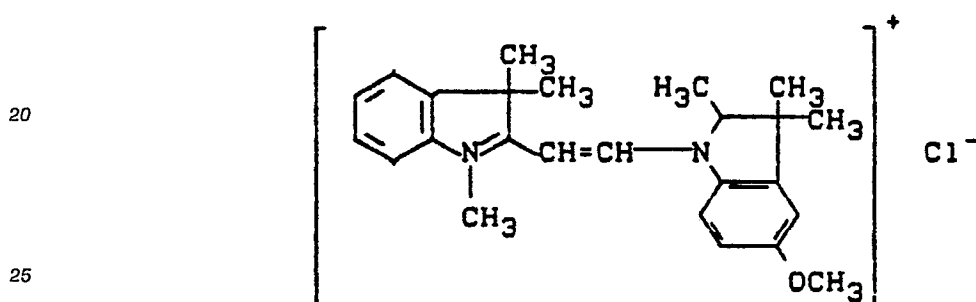
#### Herstellung des Toners:

- 5 100 g Styrol-n-butylmethacrylat-Copolymer (Mol 50 000) und 5 g des Phosphorwolframmolybdatpigmentes, dessen Herstellung oben beschrieben wurde, werden in einem Knetter gleichmäßig vermischt. Nach dem Abkühlen pulverisiert man das Harz in einer Strahlmühle auf eine mittlere Kornfeinheit von 12  $\mu$ . 5 g dieses Tonerpulvers werden mit 95 g eines Carriermaterials aus Eisen mit Polymerbeschichtung durch Rotation aufgeladen und die Ladung nach der Blow-off-Methode bestimmt. Sie beträgt 9,6  $\mu$ C/g und ist  
10 nach 10 000 Kopien noch unverändert hoch.

#### Beispiel 2

50 g des kationischen Farbstoffes der Formel

15

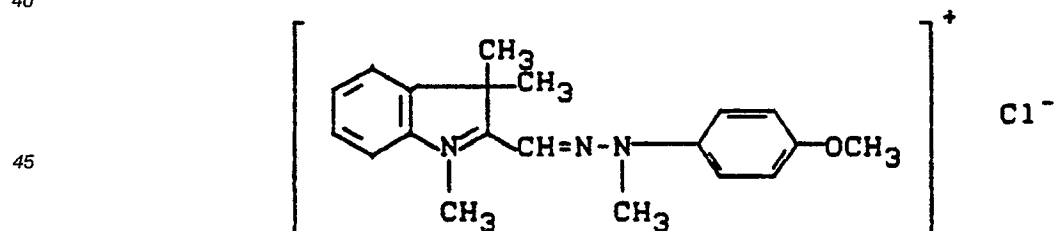


- 30 werden in 1 l Wasser von 90° C gelöst, 0,8 g Nonylphenol, oxethyliert mit 10 mol Ethylenoxid, zugesetzt und 700 g Natriumphosphorwolframmolybdatlösung zugetropft, deren Herstellung in Beispiel 1 beschrieben wurde. Nach mehrstündigem Nachrühren wird das gefällte Pigment abgesaugt und getrocknet. Nach den Angaben des Beispiels 1 wird ein gelbes Tonerpulver hergestellt und nach der Blow-off-Methode die triboelektrische Aufladung bestimmt. Sie beträgt 3,9  $\mu$ C/g.

#### 35 Beispiel 3

50 g des kationischen Farbstoffes der Formel

40



- 50 werden in 1 l Wasser von 90° C gelöst, 0,8 g eines nichtionischen Emulgators zugesetzt und 600 g Natriumphosphorwolframmolybdatlösung zugetropft, die nach den Angaben des Beispiels 1 hergestellt worden war. Man läßt noch 1 h bei 90° C rühren, saugt das Pigment heiß ab und trocknet es im Vakuum.  
Ausbeute: 90,7 g.

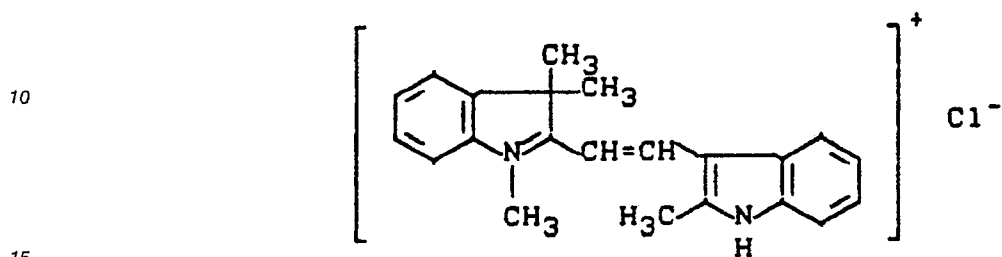
- 55 Nach den Angaben des Beispiels 1 wird ein orangefarbenes Tonerpulver hergestellt und die triboelektrische Aufladung nach der Blow-off-Methode bestimmt. Sie beträgt 3,2  $\mu$ C/g.

In gleicher Weise stellt man Pigmente aus kationischen Farbstoffen der obigen Formel her, in denen anstelle der Methoxygruppe in p-Stellung am Phenylrest Wasserstoff, Methyl, Ethoxy, eine Acetylaminogruppe oder eine Phenylazogruppe steht. Die mit diesen Pigmenten hergestellten Tonerpulver zeigen gleichfalls

eine gute triboelektrische Aufladung.

#### Beispiel 4

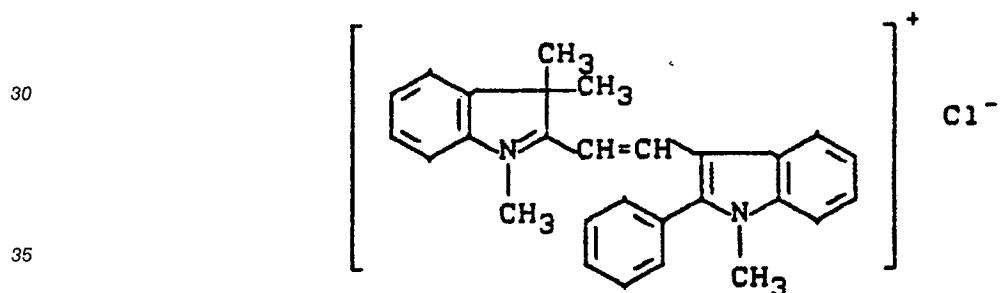
30 g des kationischen Farbstoffs der Formel



werden in 1200 ml Wasser gelöst, 0,8 g eines nichtionischen Emulgators zugesetzt und 600 g der nach Beispiel 1 hergestellten Natriumphosphorwolframmolybdatlösung eingetropft. Man läßt noch 10 min bei 90° C nachrühren und saugt nach Abkühlen das gebildete orangefarbige Pigment ab. Der Preßkuchen wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 55,9 g.

Nach den Angaben des Beispiels 1 wird ein Tonerpulver hergestellt und die triboelektrische Aufladung nach der Blow-off-Methode gemessen. Sie beträgt 9,6  $\mu\text{C/g}$ .

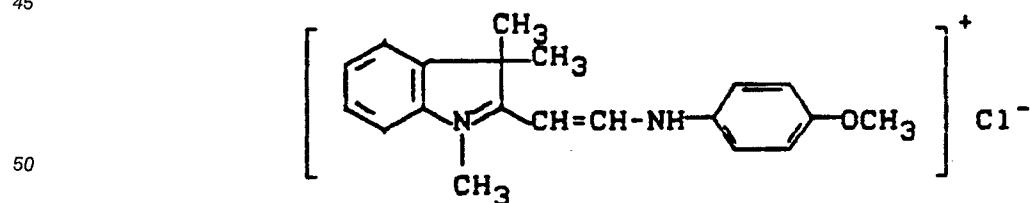
Ein Tonerpulver ähnlich starker triboelektrischer Aufladung erhält man, wenn man den kationischen Farbstoff der Formel



nach den Angaben dieses Beispiels als Phosphorwolframmolybdat fällt.

#### Beispiel 5

30 g des kationischen Farbstoffs der Formel



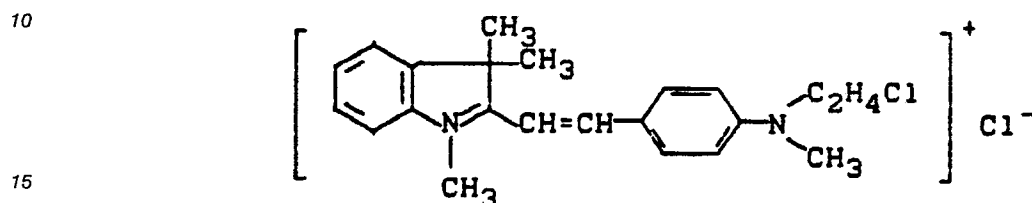
werden in 1 l Wasser bei 90° C gelöst und 600 g der Natriumphosphorwolframmolybdatlösung, hergestellt nach Angaben des Beispiels 1, zugetropft. Man läßt 10 min bei 90° C nachrühren, saugt nach Abkühlen ab und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 38,0 g.

Das gelbe Pigment wird nach den Angaben des Beispiels 1 zu einem Tonerpulver verarbeitet und die triboelektrische Aufladung bestimmt. Sie beträgt nach der Blow-off-Methode 4,1  $\mu\text{C/g}$ .

Einen Toner mit gleichguten triboelektrischen Eigenschaften erhält man, wenn man einen kationischen Farbstoff obiger Formel, der in o-Stellung zur Aminogruppe eine zweite Methoxygruppe trägt, in gleicher Weise als Pigment fällt und zum Toner verarbeitet.

#### 5 Beispiel 6

36 g des kationischen Farbstoffes der Formel



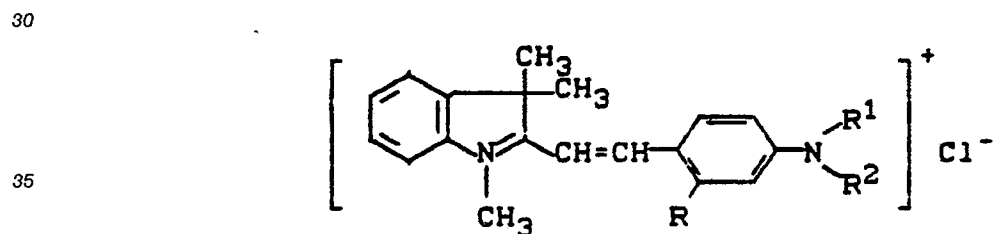
werden in 1,2 l Wasser bei 85° C gelöst und bei 90° C tropfenweise mit 500 g der nach Beispiel 1 hergestellten Natriumphosphorwolframmolybdatlösung versetzt. Man läßt noch 10 min bei 90° C nachrühren, kühlt auf Raumtemperatur ab, saugt ab und trocknet das Pigment im Vakuum bei 50° C.

Ausbeute: 55,0 g

Das rote Pigment wird nach den Angaben des Beispiels 1 zu einem Tonerpulver verarbeitet und die triboelektrische Aufladung nach der Blow-off-Methode bestimmt. Sie beträgt 5,3 µC/g.

Tonerpulver mit gleichguter triboelektrischer Aufladung erhält man, wenn man Pigmente einsetzt, die aus kationischen Farbstoffen obiger Formel hergestellt werden, die in p-Stellung zum Stickstoff des Indoleninrestes durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiert sind.

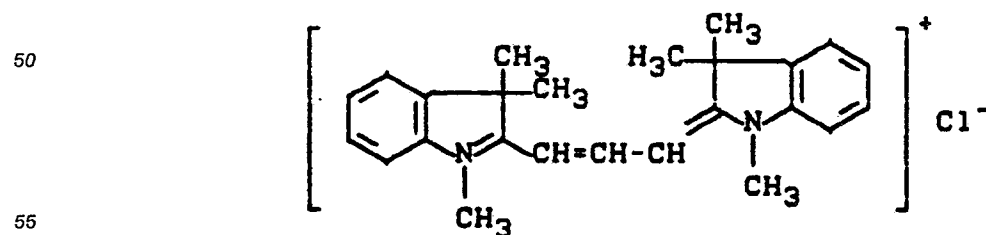
Mit gleichgutem Ergebnis wurden auch die folgenden kationischen Farbstoffe eingesetzt:



- 40 mit R = H, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
 mit R = H, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> und  
 mit R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

#### Beispiel 7

16 g des kationischen Farbstoffes der Formel



werden in 2,5 l Wasser bei 85° C gelöst und 132 g der Lösung des Natriumphosphorwolframmolybdat

zugemischt, deren Herstellung in Beispiel 1 angegeben ist. Man läßt 6 h bei Raumtemperatur nachrühren, saugt das Pigment ab und trocknet es bei 50 °C im Vakuum. Ausbeute: 24,5 g. Nach den Angaben des Beispiels 1 wird ein Tonerpulver hergestellt und die triboelektrische Aufladung nach der Blow-off-Methode gemessen. Sie beträgt 6,1 µC/g.

- 5 Ähnlich gute Toner erhält man aus Farbstoffen der obigen Formel, bei denen die Indoleninringe in p-Stellung zum Stickstoff durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiert sind.

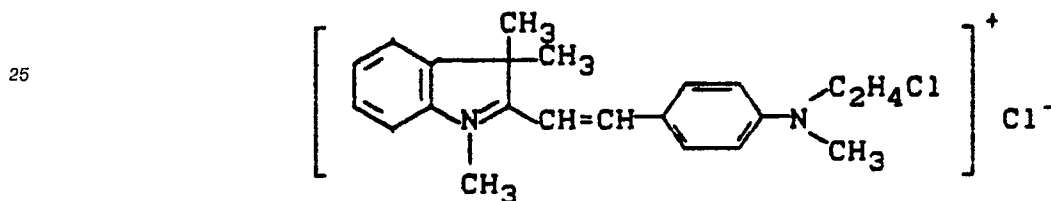
#### Beispiel 8

##### 10 Herstellung einer Natriumsilicomolybdatlösung:

- 900 ml Wasser werden auf 30 °C erwärmt, 82,5 g Natriummolybdat-dihydrat und 9,9 g Natriummetasilikat-pentahydrat zugesetzt und die Lösung 10 min bei 30 °C gerührt. Dann werden 0,9 g Natriumdichromat zugegeben und der pH-Wert durch Eintropfen von 64 ml 32 %iger Salzsäure auf 2,5 bis  
15 2,6 eingestellt. Man rührt weitere 15 min bei 30 °C und verdünnt mit Wasser auf 1575 ml. Die Lösung wird auf 50 °C erwärmt und 10 min bei 50 °C gerührt.

##### Herstellung des Pigmentes:

- 20 30 g des kationischen Farbstoffes der Formel

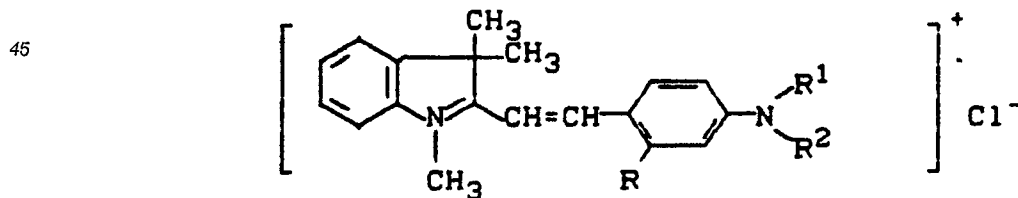


werden bei 50 °C in 1 l Wasser gelöst und 750 ml Silicomolybdatlösung bei 50 °C zugetropft, deren Herstellung oben beschrieben wurde. Man läßt noch 10 min bei 50 °C nachrühren, kühlt die Suspension ab, saugt das Pigment ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuum bei 50 °C. Ausbeute: 49,9 g.

- 35 Das Pigment wird nach den Angaben des Beispiels 1 zu einem Tonerpulver verarbeitet und die triboelektrische Aufladung nach der Blow-off-Methode bestimmt. Sie beträgt 4,4 µC/g.

Gleichgute Tonermaterialien erhält man, wenn man Pigmente einsetzt, die aus kationischen Farbstoffen der obigen Formel hergestellt wurden, in denen der Indoleninrest in p-Stellung zum Stickstoff durch Methyl, Chlor oder Methoxy substituiert ist.

- 40 Ebenfalls gute Ergebnisse erhält man, wenn man zur Pigmentherstellung die nachfolgenden drei Farbstoffe einsetzt:



a) R = H, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

b) R = H, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

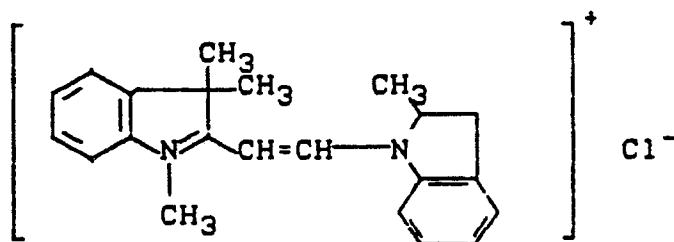
- 55 c) R = CH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN, R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

#### Beispiel 9

30 g des kation

5

10



15 ischen Farbstoffes der Formel werden bei 50 ° C in 1 l Wasser gelöst und 750 ml der Silicomolybdatlösung zugetropft, deren Herstellung in Beispiel 8 beschrieben wurde. Man läßt die Suspension noch 1 h bei 50 ° C nachrühren, kühlt sie ab, saugt das gelbe Pigment ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuum bei 50 ° C.

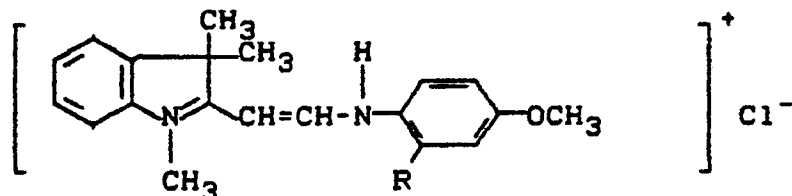
Ausbeute: 61,3 g.

20 Das gelbe Pigment wird nach den Angaben des Beispiels 1 zu einem Tonerpulver verarbeitet und nach der Blow-off-Methode die triboelektrische Aufladung gemessen. Sie beträgt 3,1 µC/g.

Tonerpulver ähnlich guter triboelektrischer Aufladung erhält man mit Pigmenten, die aus kationischen Farbstoffen obiger Formel hergestellt wurden, in denen der Indoleninrest in p-Stellung zum Stickstoff durch eine Methoxy- oder eine Methoxycarbonylgruppe substituiert ist.

25 Zur Herstellung gelber Tonerpulver eignen sich auch die kationischen Farbstoffe der Formeln:

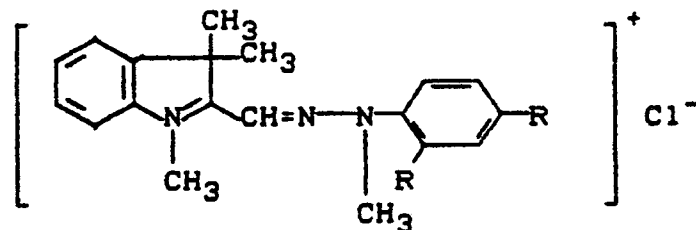
30



35

mit R = H, OCH<sub>3</sub>

40



45

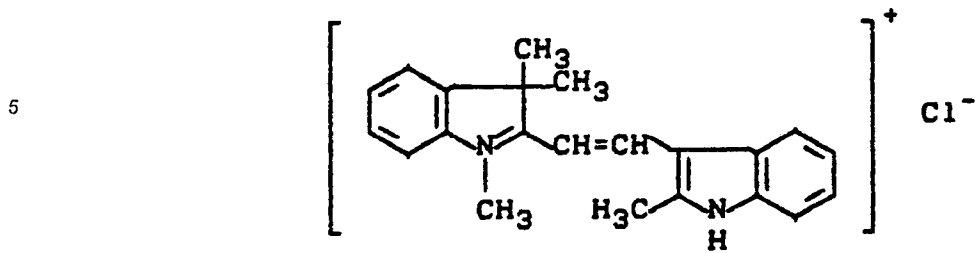
50

mit R = H, CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>, -N=N-

#### Beispiel 10

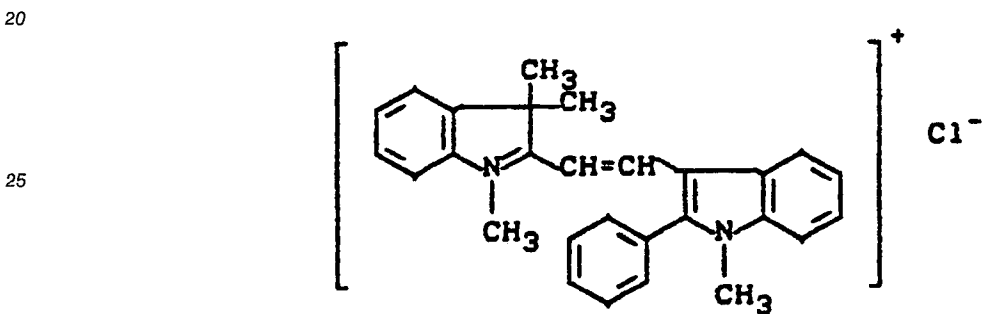
55

30 g des kationischen Farbstoffes der Formel



werden bei 90 ° C in 1,3 l Wasser gelöst. Man tropft bei dieser Temperatur 590 ml Silicomolybdatlösung zu, deren Herstellung in Beispiel 8 beschrieben wurde. Dann rührt man noch 10 min bei 90 ° C, kühlt die Suspension ab, saugt das orangefarbige Pigment ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuum bei 50 ° C. Ausbeute: 59,7 g. Aus dem Pigment wird ein orangefarbiges Tonerpulver hergestellt, dessen triboelektrische Aufladung nach der Blow-off-Methode gemessen wird. Die Ladung beträgt 7,7  $\mu\text{C/g}$ .

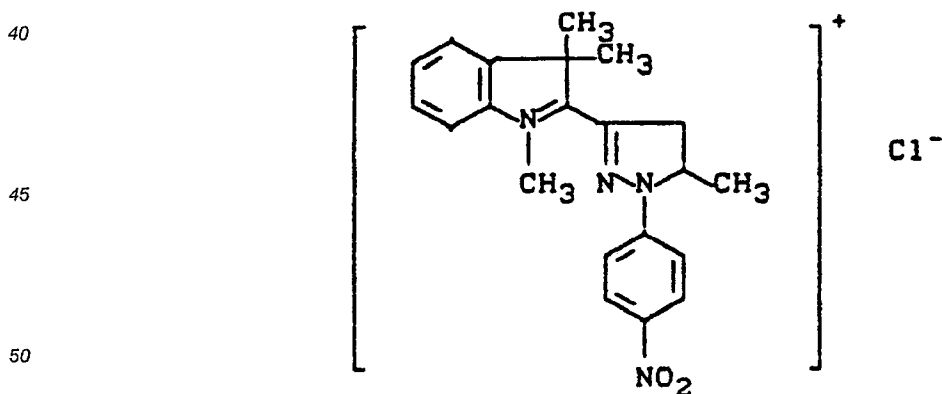
Ein Tonerpulver mit gleichguter triboelektrischer Aufladung erhält man, wenn man ein Pigment einsetzt, das aus dem kationischen Farbstoff der Formel



hergestellt wurde, oder wenn man Farbstoffe dieser Formel einsetzt, in denen der Indoleninring in p-Stellung zum Stickstoff durch Methyl, Methoxy oder Chlor substituiert ist.

### 35 Beispiel 11

30 g des kationischen Farbstoffes der Formel



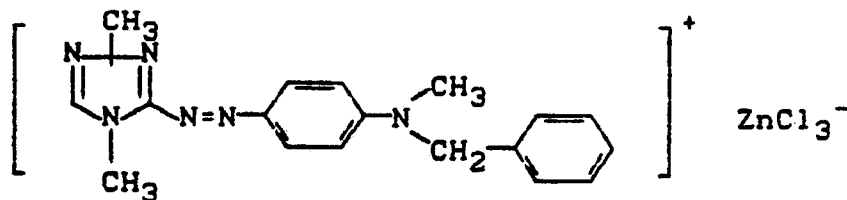
55 werden in 1,5 l Wasser und 50 ml Eisessig bei 90 ° C gelöst und mit 500 ml Silicomolybdatlösung gefällt, deren Herstellung in Beispiel 8 beschrieben wurde. Man läßt 10 min bei 90 ° C nachrühren, kühlt die Suspension ab, saugt das rote Pigment ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuum bei 50 ° C. Ausbeute: 51,9 g. Nach den Angaben des Beispiels 1 wird aus diesem Pigment ein Tonerpulver hergestellt und nach der Blow-off-Methode die triboelektrische Aufladung untersucht. Sie beträgt 6,2  $\mu\text{C/g}$ .

Beispiel 12

100 g des kationischen Farbstoffes der Formel

5

10



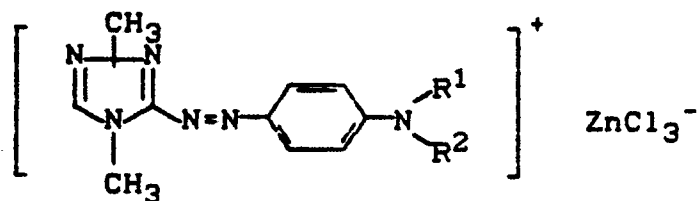
15 werden in 1,5 l Wasser bei 85° C gelöst. Bei 90° C werden 700 g Natriumphosphorwolframmolybdatlösung eingetroppt, deren Herstellung in Beispiel 1 beschrieben ist. Man rührt noch 10 min bei 90° C nach, kühlt die Farbstoffsuspension auf Raumtemperatur ab, filtriert das Pigment ab und trocknet es im Vakuum bei 50° C. Ausbeute: 44,6 g.

Nach den Angaben des Beispiels 1 wird aus diesem Pigment ein rotes Tonerpulver hergestellt und nach 20 der Blow-off-Methode die triboelektrische Aufladung bestimmt. Sie beträgt 9,1 µC/g.

Toner mit gleichguter triboelektrischer Aufladung erhält man unter Verwendung von Pigmenten, die aus kationischen Farbstoffen der Formel

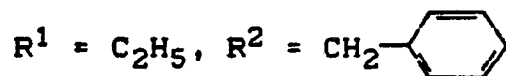
25

30

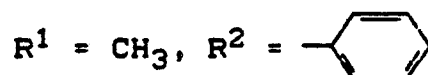


35  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$   
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$   
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_4\text{H}_9$

40



45

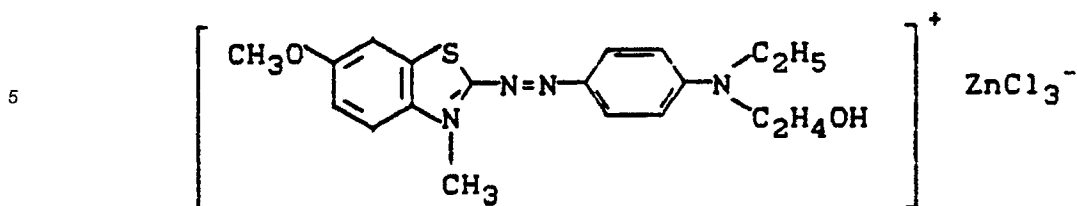


hergestellt wurden.

50 Beispiel 13

20 g des kationischen Farbstoffes der Formel

55



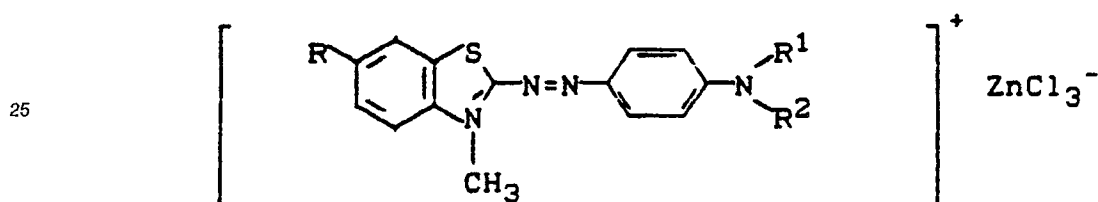
10

werden bei 85° C in 1,5 l Wasser gelöst. Bei 90° C werden 600 g einer Lösung von Natriumphosphorwolframmolybdat zugesetzt, deren Herstellung in Beispiel 1 beschrieben wurde, und 10 min bei 90° C nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur saugt man die Pigmentsuspension ab und trocknet das Pigment im Vakuum bei 50° C. Ausbeute: 17,7 g.

15 Nach den Angaben des Beispiels 1 wird aus dem Pigment ein blaues Tonerpulver hergestellt und die triboelektrische Aufladung nach der Blow-off-Methode bestimmt. Sie beträgt 8,8 µC/g.

Tonerpulver mit ähnlich guter triboelektrischer Aufladung erhält man unter Verwendung von Pigmenten, die aus kationischen Farbstoffen der folgenden Formel hergestellt wurden:

20



30

R = OCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

R = OCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CN, R<sup>2</sup> = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

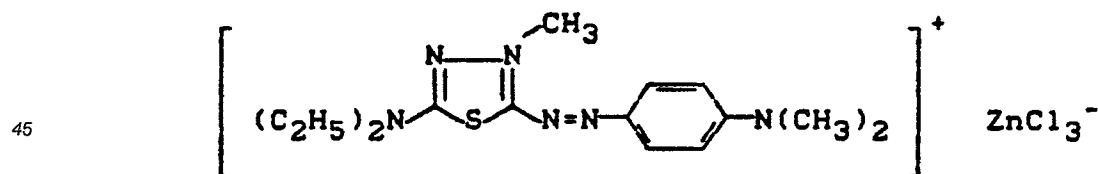
R = H, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>

35 R = OCH<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

#### Beispiel 14

20 g des kationischen Farbstoffes der Formel

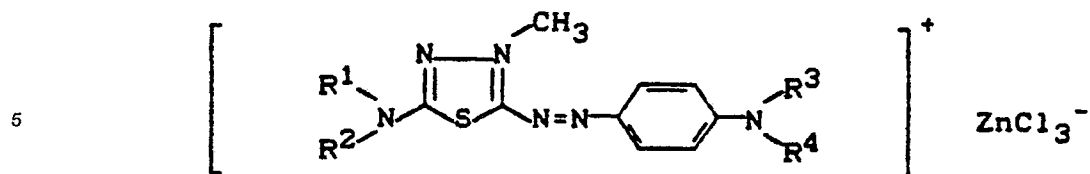
40



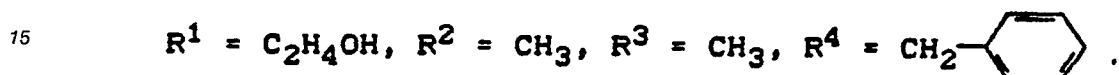
50 werden in 0,5 l Wasser bei 85° C gelöst. Bei 90° C tropft man innerhalb von 15 min 250 g einer Lösung von Natriumphosphorwolframmolybdat zu, deren Herstellung in Beispiel 1 beschrieben wurde. Man läßt 10 min bei 90° C nachrühren, kühlt die Pigmentsuspension auf Raumtemperatur ab, saugt das Pigment ab und trocknet es im Vakuum bei 50° C. Ausbeute: 17,6 g.

Nach den Angaben des Beispiels 1 wird aus diesem Pigment ein blaues Tonerpulver hergestellt und die triboelektrische Aufladung geprüft. Sie beträgt 8,9 µC/g.

55 Tonerpulver mit gleichfalls guter triboelektrischer Aufladung erhält man unter Verwendung von Pigmenten, die aus kationischen Farbstoffen der folgenden Formel hergestellt wurden:



- 10  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$   
 $\text{R}^1 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$   
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $\text{R}^3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{CN}$ ,  $\text{R}^4 = \text{CH}_3$



20

### Patentansprüche

1. Positiv aufladbarer Trockentoner für elektrostatische Aufzeichnungs- und Druckverfahren, der als Ladungskontrollsubstanz ein Pigment der allgemeinen Formel

25



enthält, in der

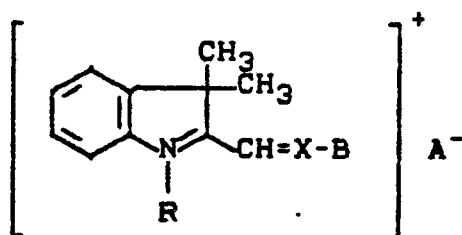
30

- $\text{F}^+$  für den kationischen Rest eines Methinfarbstoffes und  
 $\text{A}^-$  für ein Anion einer Heteropolysäure auf der Basis Wolfram und/oder Molybdän mit Phosphor, Silicium, Vanadium, Kobalt, Aluminium, Mangan, Chrom und/oder Nickel oder ein Kupfer-I-hexacyanoferrat-Anion stehen.

35

2. Positiv aufladbarer Trockentoner gemäß Anspruch 1, der als Ladungsregler ein Pigment der allgemeinen Formel

40



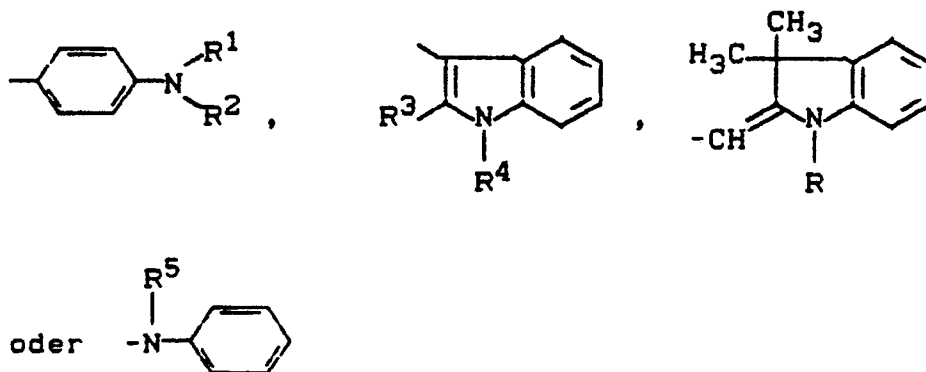
45

enthält, in der

- $\text{A}^-$  die oben angegebene Bedeutung hat, und  
 $\text{R}$  für Alkyl oder Aralkyl,  
 $\text{X}$  für CH oder N und  
 $\text{B}$  für die Reste der Formeln

50

55



15 stehen, in denen

R<sup>1</sup> Alkyl oder Aralkyl,

R<sup>2</sup> Alkyl, Aralkyl oder Aryl oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander durch Verknüpfung mit der o-Stellung des Phenylrestes  
20 die Glieder eines teilhydrierten fünf- oder sechsgliedrigen Ringes, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam die Glieder eines fünf- oder sechsgliedrigen Ringes,

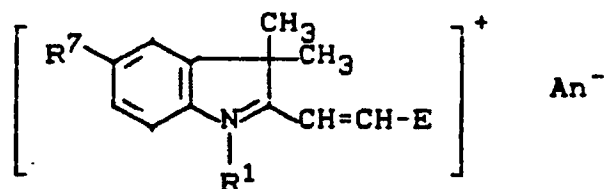
R<sup>3</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aryl,

R<sup>4</sup> Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl und

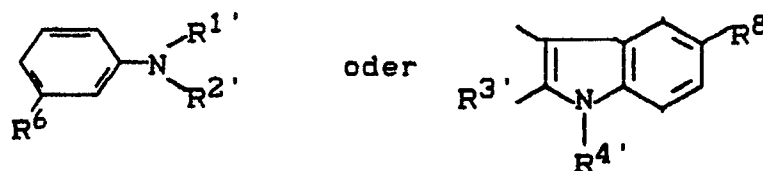
R<sup>5</sup> Wasserstoff oder Alkyl oder durch Verknüpfung mit der o-Stellung des Phenylrestes  
25 die Glieder eines teilhydrierten 5- oder 6-gliedrigen Ringes

bedeuten, und in der die Alkyl-, Aralkyl- und Arylreste und die aromatischen Ringe durch in der Farbstoffchemie übliche nichtionische Gruppen substituiert sein können.

3. Positiv aufladbarer Trockentoner gemäß Anspruch 1 der als Ladungskontrollsubstanz ein Pigment der  
30 allgemeinen Formel



enthält, in der  
E für die Reste



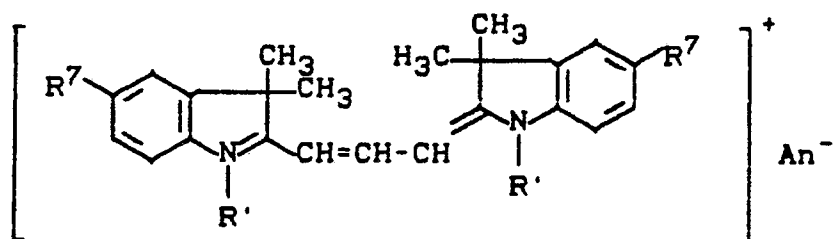
55 R' für Methyl und Ethyl,

R<sup>1'</sup> für einen gegebenenfalls durch Chlor, Cyan oder C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl- oder Benzylrest,

R<sup>2'</sup> für die bei R<sup>1'</sup> genannten Substituenten oder einen gegebenenfalls durch Methyl, Chlor oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy substituierten Phenylrest,

- $R^3$  für Wasserstoff, Methyl oder Phenyl,  
 $R^4$  für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Chlor, Cyan oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy substituiertes  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl,  
 $R^6$  für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy,  
 $R^7$  für Wasserstoff, Methyl, Chlor,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy, Cyan, Nitro, Acetylamo,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy-carbonyl,  
 $R^8$  für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy und  
 $An^-$  für das Anion einer Heteropolysäure auf Basis Phosphor, Molybdän, Wolfram und/oder Kieselsäure stehen.

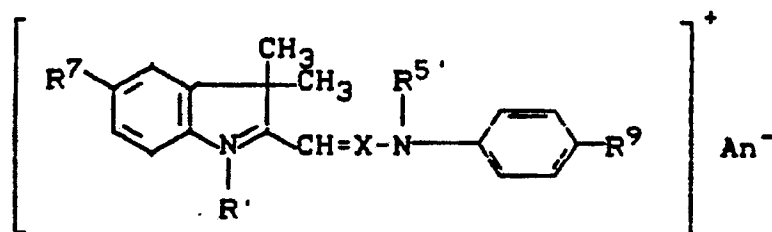
4. Positiv aufladbarer Trockentoner gemäß Anspruch 1, der als Ladungskontrollsubstanz ein Pigment der allgemeinen Formel



enthält, in der

$R'$ ,  $R^7$  und  $An^-$  die oben angegebene Bedeutung haben.

5. Positiv aufladbarer Trockentoner gemäß Anspruch 1, der als Ladungskontrollsubstanz ein Pigment der allgemeinen Formel



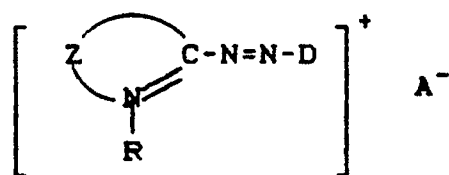
enthält, in der

$R^{5'}$  für Wasserstoff, einen gegebenenfalls durch Chlor, Cyan oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy substituierten  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylrest steht oder durch Ringschluß in o-Stellung zum Phenylrest mit diesem einen Indolin-, Tetrahydrochinolin- oder Dihydrobenzoxazinring bildet, die durch  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl substituiert sein können,

$R^9$  für Wasserstoff, Chlor, Methyl,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkoxy, Benzyl, Benzyloxy, Amino und Acetylamo steht, und die Reste

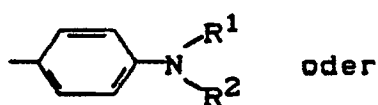
$R'$ ,  $R^7$ , X und  $An^-$  die oben angegebene Bedeutung haben.

6. Positiv aufladbarer Trockentoner gemäß Anspruch 1, der als Ladungskontrollsubstanz ein Pigment der allgemeinen Formel

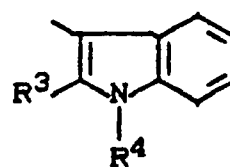


enthält, in der

Z für die restlichen Glieder eines Triazol-, Thiazol-, Benzthiazol-, Thiadiazol-, Imidazol-, Benzimidazol-, Pyrazol-, Indazol-, Pyridin- oder Chinolinringes und  
D für die Reste



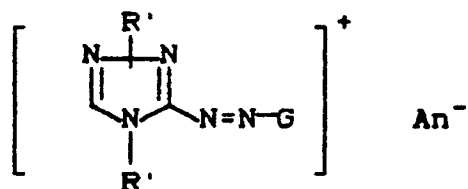
oder



stehen, in denen die Substituenten

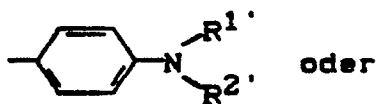
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und A die Bedeutung von Anspruch 2 haben.

7. Positiv aufladbarer Trockentoner gemäß Anspruch 1, der als Ladungskontrollsubstanz ein Pigment der allgemeinen Formel

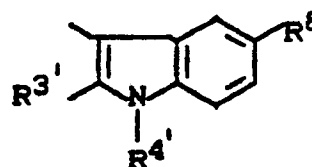


enthält, in der

G für die Reste



oder



steht und

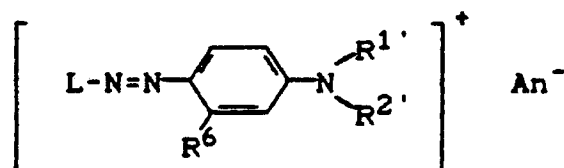
R', R<sup>1</sup>', R<sup>2</sup>', R<sup>3</sup>', R<sup>4</sup>', R<sup>5</sup>', R<sup>6</sup>' und An<sup>-</sup> die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung haben.

8. Positiv aufladbarer Trockentoner gemäß Anspruch 1, der als Ladungskontrollsubstanz ein Pigment der

allgemeinen Formel

5

10



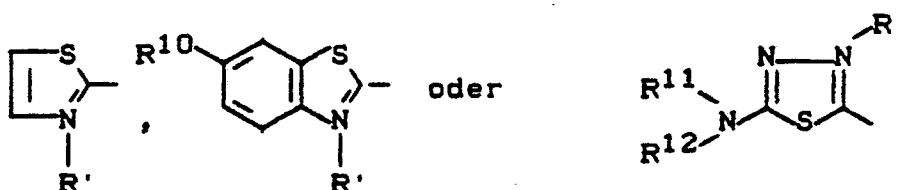
enthält, in der

L

für die Reste

15

20



25

R<sup>10</sup>

für Wasserstoff, Methyl, Chlor, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylcarbonylami-  
no und

R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup>

für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl stehen und

R', R<sup>1'</sup> R<sup>2'</sup> R<sup>6</sup> und An<sup>-</sup> die in Anspruch 3 angegebene Bedeutung haben.

30

9. Positiv aufladbarer Trockentoner nach Anspruch 1, der ein Bindemittelharz enthält.

10. Verwendung von Pigmenten der Formel des Anspruchs 1 als Ladungskontrollsubstanzen in Trockent-  
tonern.

35

## Claims

1. Positively chargeable dry toner for electrostatic recording and printing methods, which contains, as  
charge-control substance, a pigment of the general formula

40

F<sup>+</sup> A<sup>-</sup>

in which

F represents the cationic radical of a methine dyestuff and

A<sup>-</sup> represents an anion of a heteropolyacid based on tungsten and/or molybdenum with phos-  
phorus, silicon, vanadium, cobalt, aluminium, manganese, chromium and/or nickel or a  
copper(I) hexacyanoferrate anion.

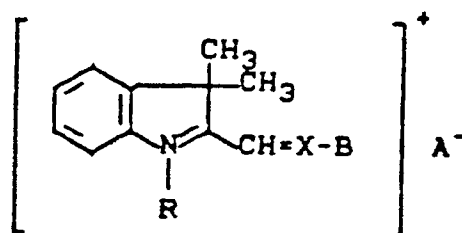
45

2. Positively chargeable dry toner according to Claim 1, which contains, as charge regulator, a pigment of  
the general formula

50

55

5



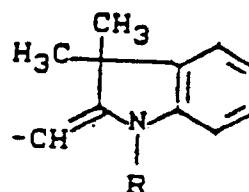
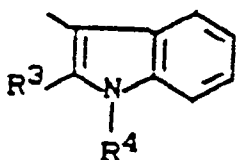
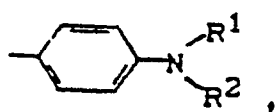
10

in which

- A has the abovementioned meaning, and  
 R represents alkyl or aralkyl,  
 X represents CH or N, and  
 B represents a radical of the formula

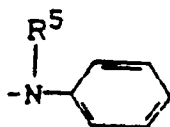
15

20



25

or



30

in which

- R<sup>1</sup> denotes alkyl or aralkyl,  
 R<sup>2</sup> denotes alkyl, aralkyl or aryl, or  
 R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently of one another, denote, through linking with the o-position of the phenylene radical, the members of a partly hydrogenated five- or six-membered ring,  
 or  
 R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> together denote the members of a five- or six-membered ring,  
 R<sup>3</sup> denotes hydrogen, alkyl or aryl,  
 R<sup>4</sup> denotes hydrogen, alkyl or aralkyl, and  
 R<sup>5</sup> denotes hydrogen or alkyl or, through linking with the o-position of the phenyl radical, the members of a partly hydrogenated 5- or 6-membered ring,

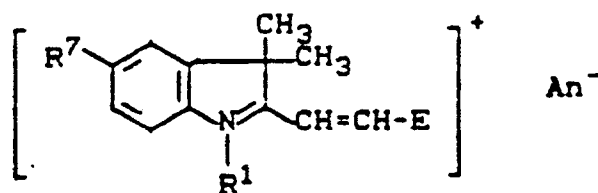
40

and in which the alkyl, aralkyl and aryl radicals and the aromatic rings may be substituted by the nonionic groups which are conventional in dyestuffs chemistry.

45

3. Positively chargeable dry toner according to Claim 1, which contains, as charge-control substance, a pigment of the general formula

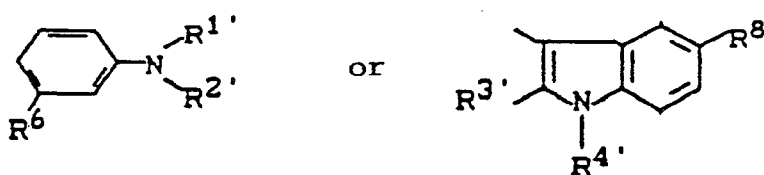
50



55

in which

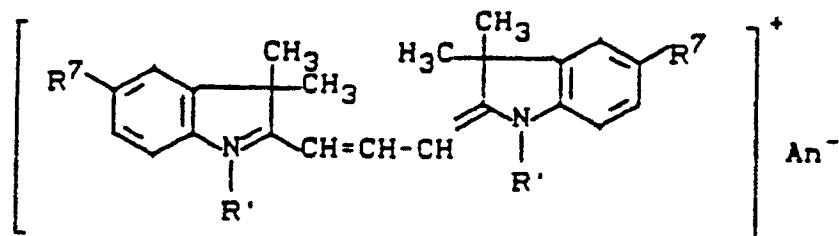
E represents a



radical,

- 10
- R' represents methyl or ethyl,  
 R<sup>1'</sup> represents a C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl or benzyl radical which is optionally substituted by chlorine, cyano or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxy,  
 R<sup>2'</sup> represents the substituents mentioned in the case of R<sup>1'</sup> or a phenyl radical which is optionally substituted by methyl, chlorine or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxy,  
 15 R<sup>3'</sup> represents hydrogen, methyl or phenyl,  
 R<sup>4'</sup> represents hydrogen or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl which is optionally substituted by chlorine, cyano or C<sub>1</sub>-to C<sub>4</sub>-alkoxy,  
 R<sup>6</sup> represents hydrogen, methyl, chlorine or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxy,  
 20 R<sup>7</sup> represents hydrogen, methyl, chlorine, C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxy, cyano, nitro, acetylamino, C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkylsulphonyl, phenylsulphonyl or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxycarbonyl,  
 R<sup>8</sup> represents hydrogen, methyl, chlorine or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxy, and  
 An<sup>-</sup> represents the anion of a heteropolyacid based on phosphorus, molybdenum, tungsten and/or silica.

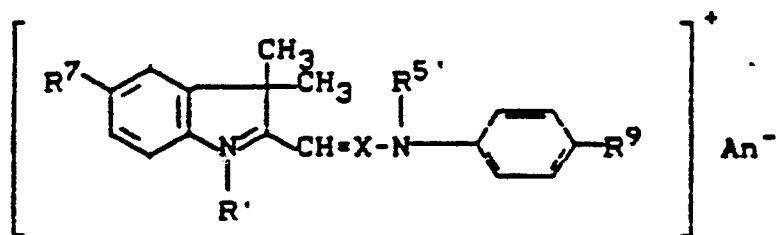
- 25
4. Positively chargeable dry toner according to Claim 1, which contains, as charge-control substance, a pigment of the general formula



in which

40 R', R<sup>7</sup> and An<sup>-</sup> have the abovementioned meaning.

5. Positively chargeable dry toner according to Claim 1, which contains, as charge-control substance, a pigment of the general formula



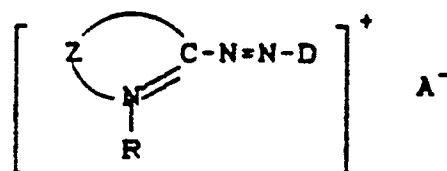
in which

55 R<sup>5'</sup> represents hydrogen, a C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl radical which is optionally substituted by chlorine, cyano or C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxy, or, through ring closure in the o-position to the phenylene radical, forms, with the latter, an indoline, tetrahydroquinoline or dihydrobenzoxazine ring which may

be substituted by C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl,  
 R<sup>9</sup> represents hydrogen, chlorine, methyl, C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkoxy, benzyl, benzyloxy, amino or  
 acetylamino, and

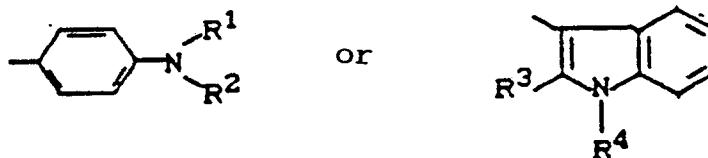
the R', R<sup>7</sup>, X and An radicals have the above-mentioned meaning.

6. Positively chargeable dry toner according to Claim 1, which contains, as charge-control substance, a pigment of the general formula



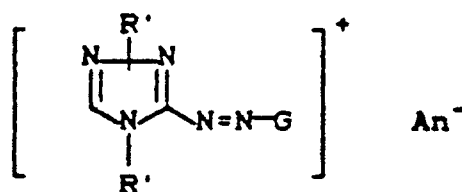
in which

- Z represents the remaining members of a triazole, thiazole, benzothiazole, thiadiazole, imidazole, benzimidazole, pyrazole, indazole, pyridine or quinoline ring, and  
 D represents a



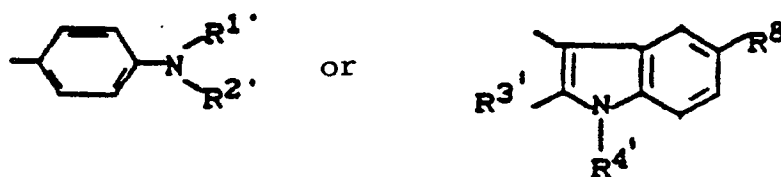
radical in which the  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> and A substituents have the meaning of Claim 2.

7. Positively chargeable dry toner according to Claim 1, which contains, as charge-control substance, a pigment of the general formula



in which

G represents a



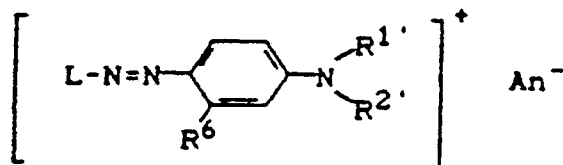
radical and

$R^1, R^{1'}, R^2, R^3, R^4, R^6, R^8$  and  $An$  have the meaning given in Claim 3.

8. Positively chargeable dry toner according to Claim 1, which contains, as charge-control substance, a pigment of the general formula

5

10



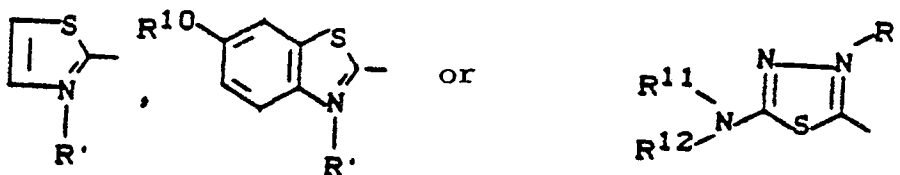
in which

L

represents a

15

20



25

$R^{10}$

radical,

represents hydrogen, methyl, chlorine,  $C_1$ - to  $C_4$ -alkoxy or  $C_1$ - to  $C_4$ -alkylcarbonylamino, and

$R^{11}$  and  $R^{12}$

represent  $C_1$ - $C_6$ -alkyl, and

30

$R^1, R^{1'}, R^2, R^6$  and  $An$  have the meaning given in Claim 3.

9. Positively chargeable dry toner according to Claim 1, which contains a binder resin.

10. Use of pigments of the formula of Claim 1 as charge-control substances in dry toners.

35

## Revendications

40

1. Encre sèche pouvant prendre une charge positive, pour les techniques d'enregistrement et d'impression électrostatiques, qui contient en tant que substance contrôlant la charge un pigment de formule générale

$F^+A^-$

dans laquelle

45

F représente le radical cationique d'un colorant de méthine, et

$A^-$  représente un anion d'un hétéropolyacide à base de tungstène et/ou de molybdène accompagnés de phosphore, de silicium, de vanadium, de cobalt, d'aluminium, de chrome et/ou de nickel, ou un anion d'hexacyanoferrate cuivreux.

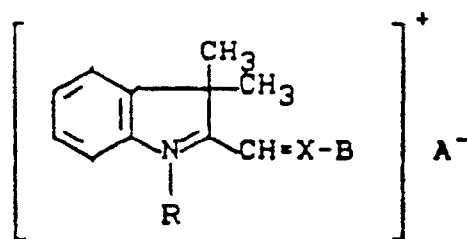
50

2. Encre sèche pouvant prendre une charge positive selon la revendication 1, contenant en tant que régulateur de charge un pigment de formule

55

5

10

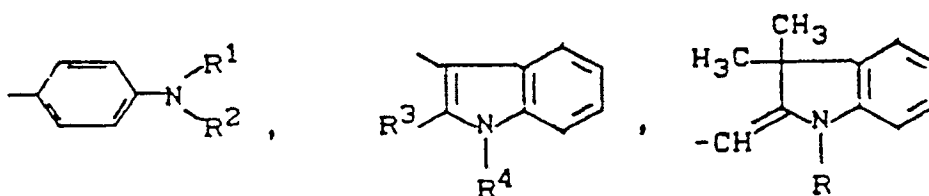


dans laquelle

15

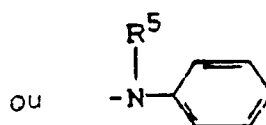
- A a les significations indiquées ci-dessus, et  
 R représente un groupe alkyle ou aralkyle,  
 X représente CH ou N, et  
 B représente les groupes de formules

20



25

30



35

dans lesquelles

40

- R<sup>1</sup> représente un groupe alkyle ou aralkyle,  
 R<sup>2</sup> représente un groupe alkyle, aralkyle ou aryle, ou bien  
 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> forment chacun, indépendamment l'un de l'autre, par liaison avec la position ortho du groupe phénylène, les chaînons d'un cycle pentagonal ou hexagonal partiellement hydrogéné, ou bien  
 R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> forment ensemble les chaînons d'un noyau pentagonal ou hexagonal,  
 R<sup>3</sup> représente l'hydrogène, un groupe alkyle ou aryle,  
 R<sup>4</sup> représente l'hydrogène, un groupe alkyle, ou aralkyle, et  
 R<sup>5</sup> représente l'hydrogène ou un groupe alkyle ou aryle, par liaison avec la position ortho du groupe phényle, les chaînons d'un noyau pentagonal ou hexagonal partiellement hydrogéné,

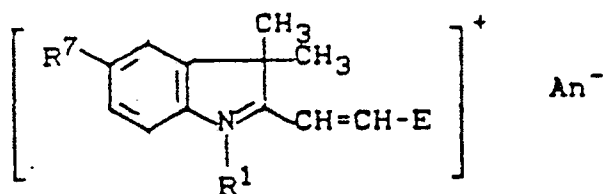
45

et dans laquelle les groupes alkyle, aralkyle et aryle et les noyaux aromatiques peuvent être substitués par les groupes non ioniques usuels dans la chimie des colorants.

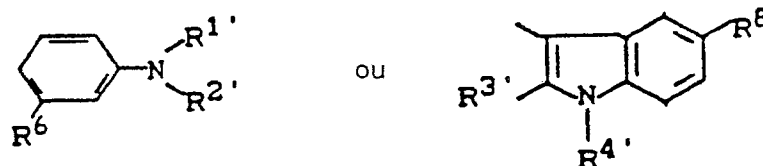
50

3. Encre sèche pouvant prendre une charge positive selon la revendication 1, contenant en tant que substance contrôlant la charge un pigment de formule générale

55

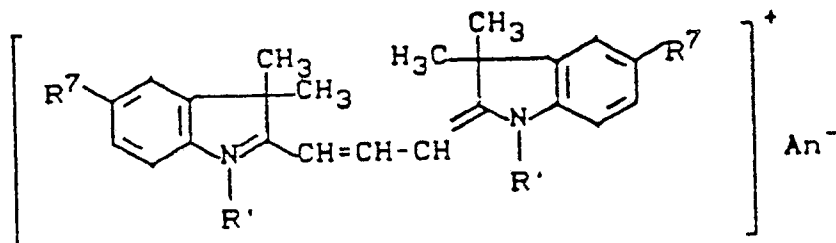


10 dans laquelle  
E représente les groupes



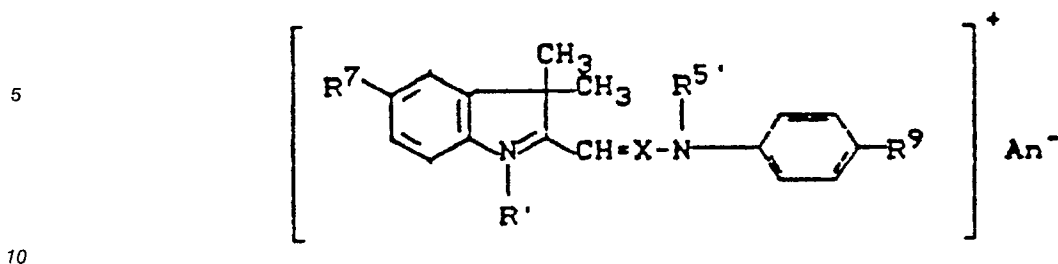
- 20
- R' représente un groupe méthyle ou éthyle,  
R<sup>1</sup>' représente un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou benzyle éventuellement substitué par le chlore, des groupes cyano ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
25 R<sup>2</sup>' représente les substituants mentionnés en référence à R<sup>1</sup> ou un groupe phényle éventuellement substitué par des groupes méthyle, le chlore ou des groupes alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
R<sup>3</sup>' représente l'hydrogène, un groupe méthyle ou phényle,  
R<sup>4</sup>' représente l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> éventuellement substitué par le chlore, des groupes cyano ou alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.  
30 R<sup>6</sup> représente l'hydrogène, un groupe méthyle, le chlore ou un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.  
R<sup>7</sup> représente l'hydrogène, un groupe méthyle, le chlore, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cyano, nitro, acétylamino, alkylsulfonyl en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, phénylsulfonyl ou (alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonyle,  
R<sup>8</sup> représente l'hydrogène, un groupe méthyle, le chlore ou un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> et  
35 An<sup>-</sup> représente l'anion d'un hétéropolyacide à base de phosphore, molybdène, de tungstène et/ou de silice.

4. Encre sèche pouvant prendre une charge positive selon la revendication 1, contenant en tant que substance contrôlant la charge un pigment de formule générale



50 dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>7</sup> et An<sup>-</sup> ont les significations indiquées ci-dessus.

5. Encre sèche pouvant prendre une charge positive selon la revendication 1, contenant en tant que substance contrôlant la charge un pigment de formule générale



dans laquelle

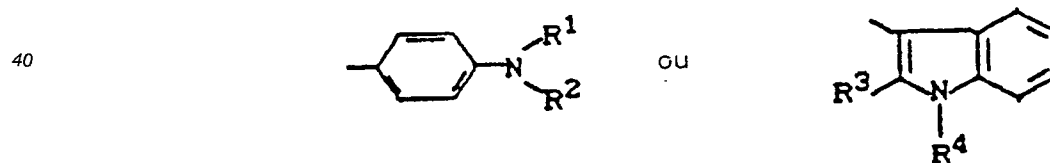
- 15  $\text{R}^{5'}$  représente l'hydrogène, un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  - $\text{C}_4$  éventuellement substitué par le chlore, des groupes cyano ou alcoxy en  $\text{C}_1$  - $\text{C}_4$ , ou forme par cyclisation en position ortho du groupe phénylène et avec celui-ci un cycle indoline, tétrahydroquinoléine ou dihydrobenzoxazine qui peut être substitué par des groupes alkyle en  $\text{C}_1$  - $\text{C}_4$ .
- 20  $\text{R}^9$  représente l'hydrogène, le chlore, un groupe méthyle, alcoxy en  $\text{C}_1$  - $\text{C}_4$ , benzyle, benzyloxy, amino ou acétylamino, et
- $\text{R}'$ ,  $\text{R}^7$ , X et  $\text{An}^-$  ont les significations indiquées ci-dessus.

6. Encre sèche pouvant prendre une charge positive selon la revendication 1, contenant en tant que substance contrôlant la charge un pigment de formule générale



dans laquelle

- 35 Z représente les chaînons restants d'un cycle triazole, thiazole, benzothiazole, thiadiazole, imidazole, benzimidazole, pyrazole, indazole, pyridine ou quinoléine, et
- D représente les groupes

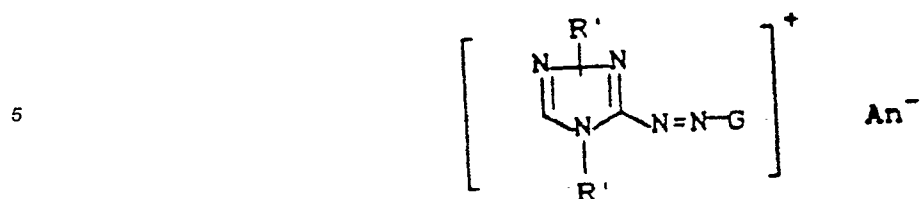


dans lesquels  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  et A ont les significations indiquées dans la revendication 2.

7. Encre sèche pouvant prendre une charge positive selon la revendication 1, contenant en tant que substance contrôlant la charge un pigment de formule générale

50

55

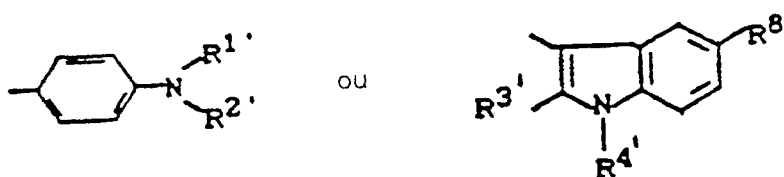


10

dans laquelle  
G représente les groupes

15

20



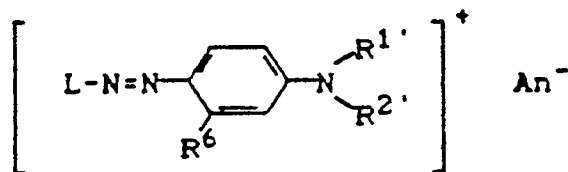
25

et R', R<sup>1</sup>', R<sup>2</sup>', R<sup>3</sup>', R<sup>4</sup>', R<sup>6</sup>, R<sup>8</sup> et An<sup>-</sup> ont les significations indiquées dans la revendication 3.

8. Encre sèche pouvant prendre une charge positive selon la revendication 1, contenant en tant que substance contrôlant la charge un pigment de formule générale

30

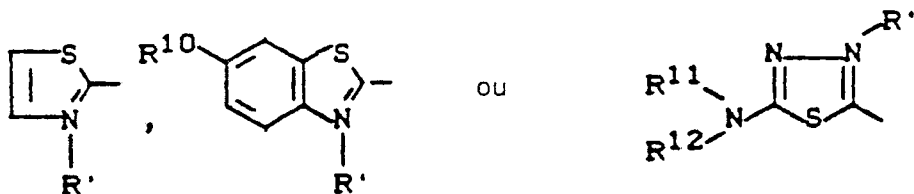
35



dans laquelle  
L représente les groupes

40

45



50

R<sup>10</sup> représente l'hydrogène, un groupe méthyle, le chlore, un groupe alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou (alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-carbonylamino, et  
R<sup>11</sup> et R<sup>12</sup> représentent des groupes alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, et  
R', R<sup>1</sup>', R<sup>2</sup>', R<sup>6</sup> et An ont les significations indiquées dans la revendication 3.

55

9. Encre sèche pouvant prendre une charge positive selon la revendication 1, contenant une résine liante.
10. Utilisation des pigments répondant à la formule de la revendication 1 en tant que substances contrôlant la charge dans des encres sèches.