

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 371 360 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **31.03.93**

(51) Int. Cl.⁵: **G03G 9/097**

(21) Anmeldenummer: **89121373.8**

(22) Anmeldetag: **18.11.89**

(54) **Elektrophotographische Toner.**

(30) Priorität: **01.12.88 DE 3840488**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.06.90 Patentblatt 90/23

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
31.03.93 Patentblatt 93/13

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

(56) Entgegenhaltungen:
DD-A- 207 908
DE-C- 879 100
SU-A- 232 421
US-A- 2 752 346

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no.
49 (P-547)(2496) 14 Februar 1987, & JP-A-61
217055 (CANON INC.) 26 September 1986,

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Harnisch, Horst, Dr.**
Heinenbusch 4
W-5203 Much(DE)
Erfinder: **Raue, Roderich, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 48
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Wunderlich, Klaus, Dr.**
Carl-Rumpff-Strasse 21
W-5090 Leverkusen 1(DE)

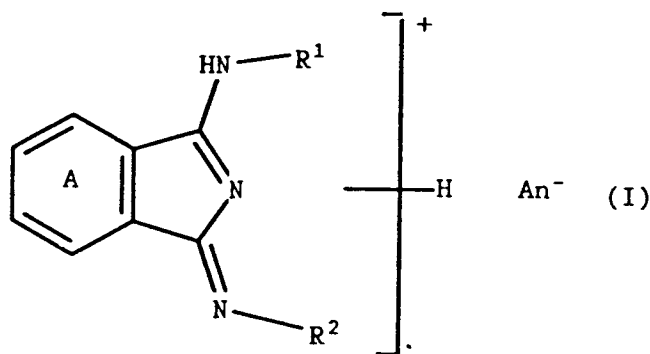
EP 0 371 360 B1

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

Verbindungen der Formel (I) (siehe unten) sind bereits bekannt.

Die Erfindung betrifft positiv geladene elektrophotographische Toner, die neben üblichen Harz- und Pigmentpartikeln ein die kationische Ladung verstärkendes Additiv der allgemeinen Formel



enthalten, worin

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für H, C_1 - C_{22} -Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl oder Phenyl stehen und

An^- ein Anion bedeutet,

worin der Ring A und die cyclischen und acyclischen Reste 1-2 nichtionogene Substituenten tragen können, und worin der an der Klammer stehende Wasserstoff an einem Stickstoffatom sitzt.

Von besonderem technischen Wert sind Verbindungen der Formel (I), in denen

R_1 und R_2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, unsubstituiertes C_4 - C_{18} -Alkyl, Benzyl oder Cyclohexyl stehen und

die nichtionogenen Substituenten C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxy, Halogen wie Chlor und Brom, Cyan, einen Carbamoyl- oder Sulfamoylrest, der durch 1-2 C_1 - C_4 -Alkylreste substituiert sein kann, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl bedeuten.

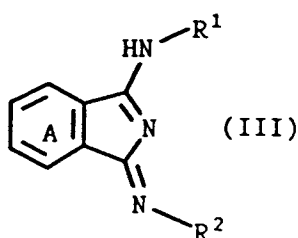
Bevorzugte Substituenten an Alkylresten sind Hydroxy, C_1 - C_4 -Alkoxy, Chlor, Cyan, Carbamoyl oder C_1 - C_2 -Alkoxycarbonyl.

Als Anionen sind übliche Anionen wie Halogenide, z.B. Chlorid, Bromid und Jodid, Tetrafluoroborate und Anionen von Alkyl- und Arylsulfonsäuren, -carbonsäuren, -phosphorsäuren und -phosphonsäuren geeignet. Besonders geeignet sind solche Anionen, die die Wasserlöslichkeit der Verbindungen (I) erniedrigen. Die Verminderung der Wasserlöslichkeit kann aber auch dadurch erfolgen, daß man den Alkylrest R^1 vergrößert, also etwa im Bereich von C_8 - C_{22} -Alkyl wählt. In diesem Falle sind auch hydrophilere Anionen wie Halogenide bestens geeignet.

Die bevorzugte Wasserlöslichkeit der Verbindungen (I) bei 20 °C liegt bei unter 3 Gew.%, insbesondere unter 1 Gew.%. Bevorzugte Anionen sind außer Halogeniden und Tetrafluoroboraten, insbesondere Arylsulfonate, wie ggf. durch C_1 - C_{12} -Alkyl oder Chlor substituierte Benzolsulfonate, C_5 - C_{18} -Alkylsulfonate, Salze von C_5 - C_{18} -Alkylcarbonsäuren und von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Arylsulfonsäuren und/oder ggf. sulfoniertem 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie Anionen von Heteropolysäuren auf Basis Wolfram und/oder Molybdän mit Phosphor oder Silicium, insbesondere Phosphorwolframmolybdate.

Von besonderem technischen Wert sind solche Verbindungen der Formel (I), worin $R^2 = R^1$ ist.

Die Verbindungen der Formel (I) können nach an sich bekannten Methoden dadurch hergestellt werden, daß man Verbindungen der Formel

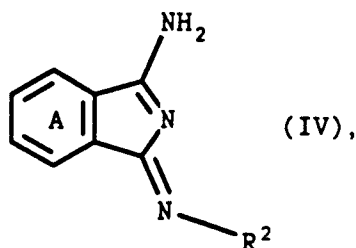


oder ein Tautomeres von (III), worin
 R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzen,
 mit Verbindungen der Formel HX, worin
 X für eine ein Anion bildende Gruppe steht,
 5 umgesetzt und anschließend ggf. das Anion austauscht.

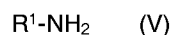
Die Reaktion wird zweckmäßig in einem inerten organischen Lösungsmittel im Temperaturbereich von
 10-200 °C, vorzugsweise bei 20-140 °C durchgeführt.

Das Reaktionsprodukt (I) kristallisiert in der Regel aus der Reaktionslösung aus und kann daraus durch
 Abfiltrieren isoliert werden. Man kann die Lösung aber auch im Schaufeltrockner eindampfen und (I) auf
 10 diese Weise als kristallines Pulver gewinnen.

Die Ausgangsverbindungen mit R^1 ungleich H können dadurch hergestellt werden, daß man eine
 Verbindung der Formel



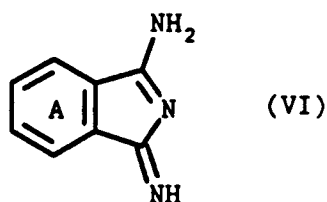
worin R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzt,
 25 mit einem primären Amin der Formel



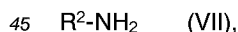
unter Abspaltung von Ammoniak kondensiert.

30 Auch diese Reaktion wird zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel im Temperaturbereich von 50-
 150 °C, vorzugsweise bei 70-130 °C durchgeführt.

Verbindungen der Formel (IV) oder Tautomere von (IV) werden dadurch hergestellt, daß man eine
 Verbindung der Formel



mit einem primären Amin der Formel



worin R^2 die oben angegebene Bedeutung besitzt,
 unter Abspaltung von Ammoniak kondensiert.

Diese Reaktion wird zweckmäßig unter gleichartigen oder gleichen Bedingungen durchgeführt wie die
 50 Umsetzung von (IV) und (V).

Liegt der bevorzugte Fall vor, daß $R^1 = R^2$ ist, so kondensiert man (VI) zweckmäßig mit 2 Äquivalenten
 R^1-NH_2 .

Eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung von (I) mit $R^2 = R^1$ besteht darin, daß
 man zunächst (VI) mit 2 Äquivalenten R^1-NH_2 kondensiert und die so erhaltene Verbindung (III) ohne
 55 Zwischenisolierung im gleichen Reaktionsmedium mit HX weiter umsetzt und anschließend gewünsch-
 falls das Anion, z.B. analog DE-A 37 38 948, austauscht.

Geeignete inerte Lösungsmittel sind beispielsweise Sulfolan, Aromaten wie Toluol, Chlorbenzol, o-
 Dichlorbenzol, Trichlorbenzole und Xylol, Alkanole wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, 2-Me-

thoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, Alkandiole wie Ethylenglykol, Dialkoxyalkane wie Ethylenglykoldimethylether, Nitrile wie Acetonitril, chlorierte Aliphaten wie Methylenchlorid oder Chloroform, und dipolar aprotische Lösungsmittel wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Dimethylsulfoxid.

Die Verbindungen der Formel (I) sind zumeist farblos oder nur schwach gefärbt. Verbindungen der Formel (I), in denen R¹ und R² für Phenyl stehen, haben eine gelbliche Eigenfarbe.

Ladungsverstärkende Additive für elektrophotographische Toner, auch Ladungskontrollsubstanzen genannt, sind bereits bekannt. Sie werden beispielsweise in der DE-A 36 04 827 und 37 38 948, in der EP-A 2 33 544, in den US-A 3 893 935, 3 944 493, 4 007 293, 4 079 014, 4 265 990, 4 298 672, 4 338 390, 4 394 430, 4 493 883, und in der JA-A 61-156 144 beschrieben.

Latente elektrostatische Bildaufzeichnungen werden dadurch entwickelt, daß der Toner auf dem elektrostatischen Bild induktiv abgeschieden wird. Die Ladungskontrollsubstanzen verstärken die kationische Ladung des Toners. Dadurch wird das Bild kräftiger und konturenschärfer.

Die in den Tonern enthaltenen Harze sind bekannt. Sie sind thermoplastisch und haben einen Erweichungspunkt zwischen 50 und 130 °C, vorzugsweise zwischen 65 und 115 °C. Beispiele für derartige Harze umfassen Polystyrol, Copolymere von Styrol mit einem Acrylat oder Methacrylat, Copolymere von Styrol mit Butadien und/oder Acrylnitril, Polyacrylate und Polymethacrylate, Copolymere eines Acrylates oder Methacrylates mit Vinylchlorid oder Vinylacetat, Polyvinylchlorid, Copolymere von Vinylchlorid mit Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylchlorid mit Vinylacetat, Polyesterharze (US-PS 3 590 000), Epoxiharze, Polyamide und Polyurethane. Zusätzlich zu den Verbindungen (I) und den thermoplastischen Harzen enthalten die erfindungsgemäßen Toner in bekannten Mengen Färbungsmaterialien und ggf. magnetisch anziehbares Material. Das Färbungsmaterial kann aus einem organischen Farbstoff wie Nigrosin, Anilinblau, 2,9-Dimethylchinacridon, C.I. Disperse Red 15 (= C.I. 60 10), C.I. Solvent Red 19 (= C.I. 26 050), C.I. Pigment Blue 15 (= C.I. 74 160), C.I. Pigment Blue 22 (= C.I. 69 810) und C.I. Solvent Yellow 16 (= C.I. 12 700), oder einem anorganischen Pigment wie Ruß, Rotblei, gelbem Bleidioxid oder Chromgelb bestehen. Allgemein überschreitet die Menge des in dem Toner vorhandenen Färbungsmaterials etwa 15 Gew.% nicht.

Das magnetisch anziehbare Material kann beispielsweise aus Eisen, Nickel, Chromoxid, Eisenoxid oder einem Ferrit der allgemeinen Formel MFe₂O₄, worin M ein zweiwertiges Metall wie Eisen, Kobalt, Zink, Nickel oder Mangan darstellt, bestehen.

Die Herstellung der die Verbindungen (I) enthaltenden Toner erfolgt nach üblichen Verfahren, z.B. durch Vermischen der Bestandteile in einem Knetter und anschließendes Pulverisieren oder durch Schmelzen des thermoplastischen Harzes oder eines Gemisches der thermoplastischen Harze, anschließende feine Zerteilung einer oder mehrerer Ladungskontrollsubstanzen der Formel (I), sowie der anderen Zusätze, falls verwendet, in dem geschmolzenen Harz unter Anwendung der für diesen Zweck bekannten Misch- und Knetmaschinen, anschließende Abkühlung der Schmelze zu einer festen Masse und schließlich Vermahlen der festen Masse zu Teilchen der gewünschten Teilchengröße. Es ist auch möglich, das thermoplastische Harz und die Verbindung (I) in einem gemeinsamen Lösungsmittel zu suspendieren und die anderen Zusätze in die Suspension einzuverleiben. Die Suspension kann so als Flüssigtoner verwendet werden.

Man kann die Flüssigkeit aber auch in an sich bekannter Weise sprühtrocknen oder die Lösungsmittel abdampfen und den festen Rückstand zu Teilchen der gewünschten Teilchengröße vermahlen.

Entsprechend einer Abänderung dieses Herstellungsverfahrens wird die Ladungskontrollsubstanz der Formel (I) nicht gelöst, sondern fein in der Lösung des thermoplastischen Harzes dispergiert.

Die so erhaltene Tonerzubereitung wird dann, beispielsweise analog US-PS 4 265 990, in einem xerographischen Bildaufzeichnungssystem eingesetzt.

Die verwendeten Ladungskontrollsubstanzen müssen vielseitige Anforderungen erfüllen.

1. Fähigkeit zur Entwicklung des latenten elektrostatischen Bildes zu einem farbstarken sichtbaren Bild.
2. Leichte Verteilbarkeit in der Tonerzubereitung und gleichmäßige Verteilung auf der Bildoberfläche, um ein störungsfreies, konturenscharfes, gleichförmiges Bild zu erzeugen.
3. Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit.
4. Hohe Thermostabilität.
5. Beständigkeit gegenüber der heißen Mischung aus Blei dioxid und einem Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymerisat-Harz (z.B. VITON[®]E430 von Dupont), mit der das Bild mit Hilfe einer heißen Walze fixiert werden kann. Die Beschichtungsmasse darf sich nicht durch Zersetzungsprodukte schwarz färben.

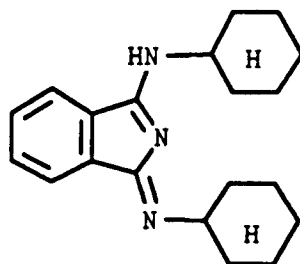
Die aus den oben genannten Patent- und Offenlegungsschriften bekannten Ladungskontrollsubstanzen erfüllen nicht alle diese Anforderungen.

Überraschenderweise zeigte sich nun, daß die Substanzen der Formel (I) gegenüber den genannten, bisher bekannten kationischen Verbindungen eine weitere Verbesserung der Bildschärfe, eine noch geringe-

re Empfindlichkeit gegenüber hoher Luftfeuchtigkeit und eine noch höhere Lebensdauer des Toners (mehr als 70 000 Kopien) aufweisen.

Beispiel 1

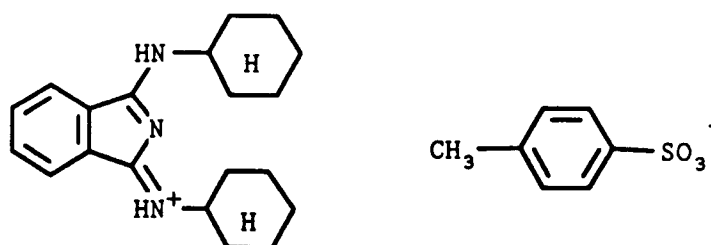
110 g 3-Amino-1-imino-isindolenin 92%ig (0,7 mol) werden in 700 ml Isopropanol mit 160 g Cyclohexylamin (ca. 1,6 mol) 16 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei Ammoniak entweicht und eine klare, leicht grünliche Lösung entsteht. Ein Dünnschichtchromatogramm einer 5%igen methanolischen Lösung in einem Laufmittelgemisch von 350 ml Butylacetat, 100 ml Wasser, 250 ml Eisessig und 100 ml Ameisensäure zeigt eine praktisch einheitliche Umsetzung zu der Verbindung der Formel



(1A)

$C_{20}H_{25}N_3$ (307,44) m/e = 307 (M^+).

Die Lösung wird, bei 40 °C beginnend, in kleinen Portionen mit insgesamt 171 g p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (0,9 mol) versetzt, kurz auf 85 °C erhitzt, abgekühlt auf Raumtemperatur und 5 h bei 20 °C sowie 1 h bei 5 °C verrührt. Der farblose kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mit eiskaltem Isopropanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält 283 g, entspr. 84 % der Theorie Verbindung der Formel

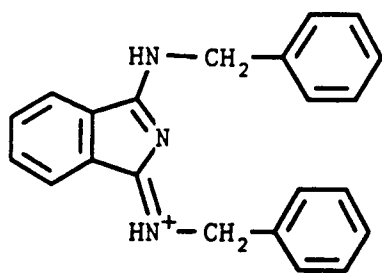


(1)

als farbloses Kristallpulver vom Schmelzpunkt 235-237 °C (aus Isopropanol).

Beispiel 2

Man wiederholt Beispiel 1, setzt aber anstelle von Cyclohexylamin 1,6 mol Benzylamin ein. Man erhält 286 g (82 % der Theorie) Verbindung der Formel

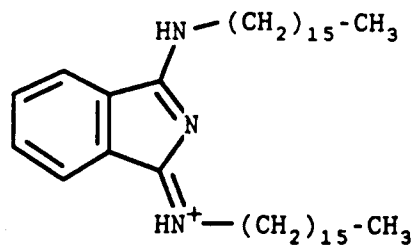


(2)

als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 217-218° C.

Beispiel 3

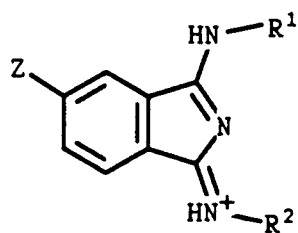
Man verfährt wie in Beispiel 1, setzt aber anstelle von Cyclohexylamin 1,6 mol Hexadecylamin ein. Man erhält 424 g (79 % der Theorie) Verbindung der Formel



(3)

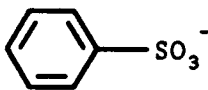
als farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 81-83° C.

Analog Beispiel I werden auch folgende Verbindungen der Formel

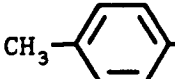
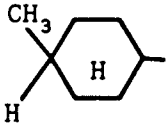
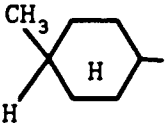
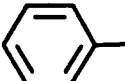
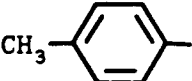
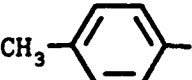


An⁻

hergestellt.

	Beisp. z	R ¹	R ²	An ⁻	
5					
	4	H	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	CH ₃ (CH ₂) ₃ -	
10					
	5	H	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	CH ₃ (CH ₂) ₇ -	
15					
20					
25					
30					
35					
40					
45					
50					
55					

Beisp. Z		R ¹	R ²	An ⁻

6	H	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -	NH ₂ SO ₃ ⁻
7	H	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ -	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ -	Br ⁻
8	H	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ -	CH ₃ (CH ₂) ₂₁ -	CH ₃ -  -SO ₃ ⁻
9	H	Cl-  -CH ₂ -	Cl-  -CH ₂ -	BF ₄ ⁻
10	NC-			J ⁻
11	H			CH ₃ -  -SO ₃ ⁻
12	Cl	CH ₃ -	CH ₃ -	CH ₃ -SO ₃ ⁻
13	CH ₃	CH ₂ =CH-CH ₂ -	CH ₂ =CH-CH ₂ -	Br ⁻
14	H	 -CH ₂ -	CH ₃ -(CH ₂) ₁₅ -	CH ₃ -  -SO ₃ ⁻
15	H	 -C ₂ H ₄ -	 -C ₂ H ₄ -	Cl ⁻

50 Beispiel 16

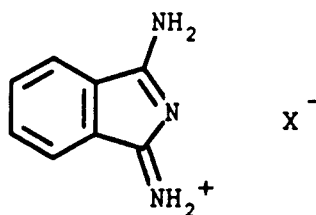
a) Herstellung einer Phosphorwolframmolybdatlösung:

1 290 g Wasser werden vorgelegt und mit 8,5 g Natriumhydroxid (0,2 mol) versetzt. Die Lösung wird
 55 auf 90 °C erwärmt. Anschließend trägt man in der angegebenen Reihenfolge 416,4 g Ammoniumwolframat-
 lösung (50 % WO₃, entspr. 230,7 g, 100%ig, entspr. 1 mol), 28,5 g Molybdän-6-oxid (ca. 0,2 mol), 35,7 g
 Dinatriumhydrogenphosphat-dihydrat, 27,9 g Salzsäure roh (32%ig, entspr. 0,24 mol) und 53,6 g Natriumbi-
 sulfidlösung 40%ig (0,2 mol) ein, erwärmt die Lösung 30 min zum Sieden (ca. 102 °C), kühlt sie auf 30 °C

ab und stellt den pH-Wert mit ca. 6,2 ml Salzsäure (ca. 32%ig) auf 4.

b) Fällung

5 148 g 3-Amino-1-imino-isoindolenin 98%ig (1 mol) werden in 2 l Wasser bei 60 °C gelöst. In die so hergestellte Lösung läßt man unter Rühren bei 50-55 °C innerhalb von 30-60 min 1 600 ml der unter a) hergestellten Lösung einlaufen. Das Umsetzungsprodukt kristallisiert aus und der pH-Wert steigt auf >4 an. Durch Zutropfen von ca. 5,7 ml Salzsäure stellt man den pH-Wert auf 3,3 und rührt die Suspension 30 min bei 50-55 °C nach. Der kristalline Niederschlag wird bei 30 °C abgesaugt, in 5 Portionen mit insgesamt 1000
10 ml Wasser gewaschen und bei 80 °C im Vakuum getrocknet.
Ausbeute: 183 g Verbindung der Formel

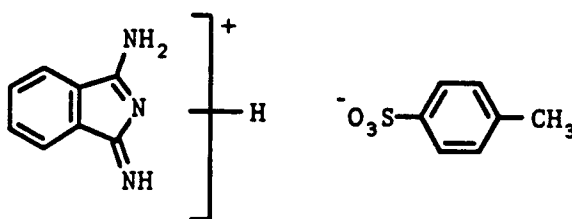


X⁻ = Phosphorwolframmolybdat-Anion
(16)

25

Beispiel 17

30 165,2 g wasserfreie p-Toluolsulfonsäure werden in 200 ml Dimethylformamid eingetragen und bei 80 °C mit einer bei 70 °C hergestellten Lösung von 116,0 g 3-Amino-1-iminoisoindolenin in 800 ml Dimethylformamid versetzt. Nach Verdünnen mit 400 ml Dimethylformamid wird nach 1/2 h Rühren bei 80 °C auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach weiteren 3,5 h Rühren wird abgesaugt, mit 200 ml Dimethylformamid und anschließend mit Aceton gewaschen. Nach Trocknung bei 70 °C werden 190,0 g der Verbindung der Formel
35



erhalten.

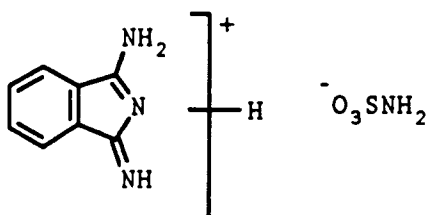
Elementaranalyse:	C	H	N	O	S
ber.	56,8	4,7	13,3	15,1	10,1 %
gef.	54,3	5,0	12,4	16,4	10,9 %

50

Beispiel 18

55 23,3 g Amidosulfonsäure werden in 75 ml Dimethylformamid gelöst und anschließend mit einer bei 80 °C bereiteten Lösung von 29,0 g 3-Amino-1-imino-isoindolenin in 200 ml Dimethylformamid versetzt. Nach 3 h Ruhren bei 65 °C wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wird mit 250 ml Aceton verdunnt und nach 1/4 h Ruhren abgesaugt. Nach dem Waschen mit 100 ml Aceton und Trocknen bei 60 °C werden 32,7

g der Verbindung der Formel



erhalten.

Elementaranalyse:	C	H	N	O	S
ber.	39,7	4,1	23,1	19,8	13,2 %
gef.	39,4	4,0	23,1	19,9	13,2 %

Anwendungsbeispiel A

100 g Styrol-n-butylmethacrylat-Copolymer (Mol: 50 000) und 5 g des in Beispiel 16 genannten Phosphorwolframmolybdat werden in einem Knetter gleichmäßig vermischt. Nach dem Abkühlen pulverisiert man das Harz in einer Strahlmühle auf eine mittlere Kornfeinheit von 12 μ . 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 20,2 $\mu\text{C/g}$ und ist nach 70 000 Kopien noch unverändert hoch.

Setzt man anstelle von Verbindung des Beispiels 16 eine in den übrigen Beispielen beschriebene Verbindung ein, so erhält man ähnlich gute Aufladungseffekte.

Anwendungsbeispiel B

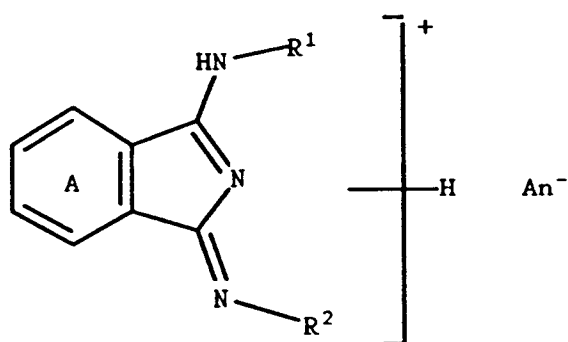
2 Gewichtsprozent Verbindung des Beispiels 1, 6 Gewichtsprozent Ruß und 92 Gewichtsprozent eines Styrol-Butadien-Harzes, welches 89 Gewichtsprozent Styrol und 11 Gewichtsprozent Butadien enthält, werden im Extruder bei 100 °C verschmolzen und verknetet, dann zerkleinert und gemahlen, bis der Partikeldurchmesser kleiner als 5 μ ist.

Diese Toner-Zubereitung wird in ein xerographisches Bildaufzeichnungssystem, wie es in US-A 4 265 990 beschrieben ist, eingearbeitet. Dazu geht man in der Weise vor, daß man ein MYLAR^R-Substrat mit einer bei Belichtung ladungserzeugenden Schicht aus Polyvinylcarbazol versieht, in das trigonales Selen frei dispergiert ist, darüber eine transparente, ladungstransportierende Schicht aufbringt, die als ladungstransportierende Moleküle N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(3-methyl-phenyl)-1,1'-bisphenyl-4,4'-diamin, dispergiert in einer MAKROLON^R-Polycarbonatmasse enthält.

Man erhält gestochen scharfe Bildaufzeichnungen.

Patentansprüche

1. Elektrophotographische Toner, die ein die kationische Ladung verstärkendes Additiv der allgemeinen Formel



enthalten, worin

15 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für H, C_1 - C_{22} -Alkyl, Allyl, Cyclohexyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl oder Phenyl stehen,

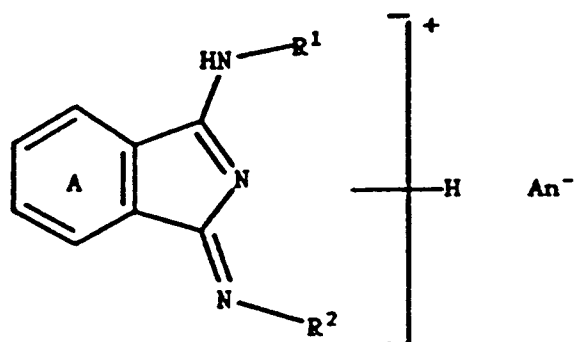
An^- ein Anion bedeutet,

worin der Ring A und die cyclischen und acyclischen Reste 1-2 nichtionogene Substituenten tragen können, und worin der an der Klammer stehende Wasserstoff an einem Stickstoffatom sitzt.

- 20 2. Elektrophotographische Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, unsubstituiertes C_4 - C_{18} -Alkyl, Benzyl oder Cyclohexyl stehen und die nichtionogenen Substituenten C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Hydroxy, Halogen wie Chlor und Brom, Cyan, einen Carbamoyl- oder Sulfamoylrest, der durch 1-2 C_1 - C_4 -Alkylreste substituiert sein kann, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl bedeuten.
- 25 3. Elektrophotographische Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $R^1 = R^2$ ist.
- 30 4. Elektrophotographische Toner nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie außer dem die kationische Ladung verstärkenden Additiv Harz- und Pigmentpartikel enthalten.

Claims

- 35 1. Electrophotographic toners which contain an additive which intensifies the cationic charge, of the general formula



wherein

R^1 and R^2 independently of one another represent H, C_1 - C_{22} -alkyl, allyl, cyclohexyl, phenyl- C_1 - C_2 -alkyl or phenyl and

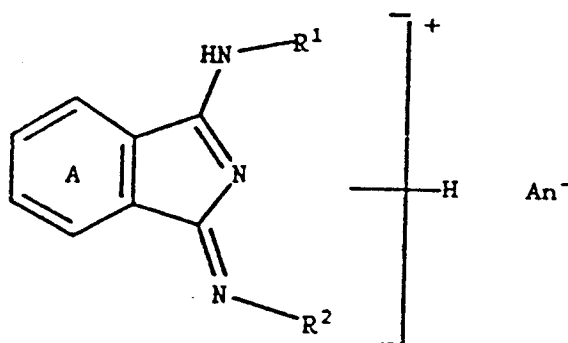
An^- denotes an anion,

wherein the ring A and the cyclic and acyclic radicals can carry 1-2 nonionic substituents, and wherein the hydrogen on the bracket is located on a nitrogen atom.

2. Electrophotographic toners according to Claim 1, characterized in that R^1 and R^2 independently of one another represent hydrogen, unsubstituted C_4 - C_{18} -alkyl, benzyl or cyclohexyl and the nonionic substituents denote C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkoxy, hydroxyl, halogen, such as chlorine and bromine, cyano, a carbamoyl or sulphamoyl radical, which can be substituted by 1-2 C_1 - C_4 -alkyl radicals, C_1 - C_4 -alkoxycarbonyl or phenyl.
3. Electrophotographic toners according to Claim 1, characterized in that $R^1 = R^2$.
4. Electrophotographic toners according to Claim 1, characterized in that, in addition to the additive which intensifies the cationic charge, they contain resin and pigment particles.

Revendications

1. Encres électrophotographiques ("toners") contenant un additif renforçant la charge cationique qui répond à la formule générale :



dans laquelle

R^1 et R^2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_{22} , allyle, cyclohexyle, phényl-alkyle en C_1 - C_2 ou phényle,

An^- représente un anion,

le cycle A et les radicaux cycliques et acycliques pouvant porter 1 à 2 substituants non ioniques, l'hydrogène représenté à droite du crochet étant sur un atome d'azote.

2. Encres électrophotographiques selon la revendication 1, caractérisées en ce que R^1 et R^2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, un groupe alkyle non substitué en C_4 - C_{18} , benzyle ou cyclohexyle et les substituants non ioniques sont des groupes alkyle en C_1 - C_4 , alcoxy en C_1 - C_4 , hydroxy, des halogènes tels que le chlore et le brome, des groupes cyano, un groupe carbamoyle ou sulfamoyle qui peut lui-même être substitué par un ou deux groupes alkyle en C_1 - C_4 , les groupes (alcoxy en C_1 - C_4)-carbonyle ou phényle.
3. Encres électrophotographiques selon la revendication 1, caractérisées en ce que $R^1 = R^2$.
4. Encres électrophotographiques selon la revendication 1, caractérisées en ce que, outre l'additif renforçant la charge cationique, elles contiennent des particules de résines et de pigments.