

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 102 025
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83108097.3

(51) Int. Cl.³: G 03 G 9/08

(22) Anmeldetag: 17.08.83

(30) Priorität: 28.08.82 DE 3232062

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.03.84 Patentblatt 84/10(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI

(71) Anmelder: AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft

D-5090 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: Podszun, Wolfgang, Dr.
Wolfskaul 4
D-5000 Köln 80(DE)(72) Erfinder: Simm, Walter, Dipl.Phys.
Feuerbachstrasse 1
D-5090 Leverkusen 1(DE)(72) Erfinder: Goossens, John, Dipl.-Ing.
Roggendorfstrasse 51
D-5000 Köln 80(DE)(72) Erfinder: Süling, Carlhans, Dr.
Carl-Leverkus -Strasse 10
D-5068 Odenthal(DE)

(54) Elektrostatographischer Suspensionsentwickler und Verfahren zu dessen Herstellung.

(57) Der Suspensionsentwickler enthält in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit 0,2 bis 2 µm große Tonerteilchen, die einen nach dem Verfahren der Fällungspolymerisation aus unterschiedlichen (Meth)acrylsäureestern, einem Vernetzer und gegebenenfalls einem Vinyl- oder Vinylidenmonomeren hergestellte Hülle aufweist.

EP 0 102 025 A2

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Gs-by-c

Elektrostatographischer Suspensionsentwickler und Ver-
fahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung betrifft einen elektrostatographischen
Suspensionsentwickler, auf der Basis von mit ver-
netztem Fällungspolymerisat umhüllten Pigmentteil-
chen, sowie ein Verfahren zur Herstellung des Ent-
wicklers.

Zum Entwickeln von elektrostatistischen Bildern auf
elektrostatographischen Aufzeichnungsmaterialien sind
Trocken und Naßentwicklungsverfahren bekannt. Dabei
sind die Naßentwicklungsverfahren den Trockenent-
wicklungsverfahren hinsichtlich Randschärfe und Auf-
lösungsvermögen, insbesondere bei Farbkopieverfahren,
überlegen.

Die bekannten elektrostatographischen Suspensionsent-
wickler werden im allgemeinen dadurch hergestellt, daß
man in einer hochisolierenden Trägerflüssigkeit Pig-
mentteilchen zusammen mit löslichem Polymerisat und

einer ladungsbestimmenden Substanz, auch Steuerstoff genannt, dispergiert. Das Polymer wird hierbei von den Pigmentteilchen absorbiert, wobei ein sogenannter Toner entsteht, und verleiht der gebildeten Pigmentdispersion
5 (üblicherweise als Tonerdispersion bezeichnet) eine gewisse Stabilität. Derartige Flüssigentwickler haben bei elektrostatisch-graphischen Verfahren breite Anwendung gefunden. Sie weisen allerdings eine Reihe von Nachteilen auf.

- 10 Besonders nachteilig ist die Anwesenheit von nicht adsorbiertem Polymerisat in der Trägerflüssigkeit, dessen Anteil gesteigert wird, wenn beim Einsatz der Tonerdispersion zur Bildentwicklung der verbrauchte Toner durch Zugabe von Entwicklerkonzentrat ersetzt wird.
15 Die Anreicherung des gelösten Polymerisates führt dann zu Veränderungen der elektrostatisch-graphischen Eigenschaften des Entwicklers und damit zur Qualitätsverschlechterung. Dieser Nachteil ist an das bestehende Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht gebunden und daher bei der Verwendung von löslichem Polymerisat nicht
20 vermeidbar.

Es ist versucht worden, durch die Knüpfung chemischer Bindungen eine feste Verankerung des Polymerisates an der Pigmentoberfläche zu erzielen. So ist aus der
25 DE-A 2 157 143 ein Verfahren zur Herstellung eines elektrostatisch-graphischen Suspensionsentwicklers durch Pfropfpolymerisation von Acrylestermonomeren auf ein

Pigment bekannt. Pfropfpolymerisationsreaktionen haben jedoch den Nachteil, daß neben der Pfropfpolymerisation auch eine "gewöhnliche" Homo- bzw. Copolymerisation stattfindet und auf diese Weise neben dem gewünschten Pfropfprodukt nicht am Pigment verankertes Homo- bzw. Copolymerisat gebildet wird. Zur Reindarstellung des Pfropfproduktes sind aufwendige Trennverfahren notwendig. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß die Pfropf-
5 ausbeute im hohen Maße von der Art des Pfropfsubstrates abhängt, was die Bereitstellung gleichartiger, ver-
10 schiedenfarbiger Suspensionsentwickler für Farbkopierverfahren erschwert.

In der DE-B 1 933 362 wird die schalenartige Beschichtung von Pigmenten mit Polymerisaten beschrieben. Dabei wird
15 eine innere unlösliche Polymerhülle und eine äußere in der Trägerflüssigkeit quellbare Hülle auf das Pigment aufgebracht. Die verwendeten Polymerisate sind unvernetzt. Sie werden in Abwesenheit des Pigmentes durch Massepolymerisation erzeugt und als Lösung (z.B. in
20 Toluol) oder als Schmelze auf das Pigment aufgebracht. Die Einstellung der Teilchengröße erfolgt durch Mahlen in der Kugelmühle. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß relativ grobe Tonerteilchen (ca. 0,09 mm), die das Auflösungsvermögen begrenzen, erhalten werden.

25 Aus der DE-A 2 026 390 ist die Herstellung von Tonerpartikeln durch Polymerisation von synthetischen Harzmonomeren und färbenden Materialien nach der Verfahrens-

weise der Suspensionspolymerisation bekannt. Die dabei erhaltenen Polymerteilchen sind aufgrund ihrer Teilchengröße und sonstigen Eigenschaften in erster Linie für die Verwendung als Trockenentwickler geeignet.

- 5 In der GB-A 868 974 wird ein flüssiger elektrostato-
graphischer Entwickler, enthaltend Tonerteilchen, die
mit einem Polymeren eines Acryl- oder Methacrylsäure-
esters von hydriertem Abietylalkohol vorbeschichtet
sind, beschrieben. Das Polymerisat wird getrennt her-
10 gestellt oder in Anwesenheit des Pigmentes nach einem
Massepolymerisationsverfahren synthetisiert. Das
Teilchengrößenspektrum des Entwicklers ist relativ
breit, was sich bei der Wiedergabe der Tonwerte
störend bemerkbar macht.
- 15 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen elektro-
statographischen Suspensionsentwickler, der feinteilige
polymerumhüllte Pigmentteilchen enthält, eine ver-
besserte Lagerstabilität aufweist und mit Vorteil für
Farbkopierverfahren verwendet werden kann, bereitzu-
20 stellen.

- Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen elektro-
statographischen Suspensionsentwickler gelöst, der in
einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit mit
einem Volumenwiderstand von mindestens 10^9 Ohm·cm und
25 einer Dielektrizitätskonstanten unter 3 polymerum-
hüllte Pigmentteilchen als Toner suspendiert, sowie
gegebenenfalls einen Steuerstoff gelöst enthält, und

der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Toner eine Teilchengröße von 0,2 bis 2 μm und eine Hülle aus einem vernetzten Fällungspolymerisat hat, das aus

- 5 (A) mindestens 25 Gew.-Teilen eines (Meth)acrylsäureesters mit 8-24 C-Atomen im Alkoholteil,
- (B) 2-50 Gew.-Teilen eines Vernetzers,
- (C) 2-50 Gew.-Teilen eines (Meth)acrylsäureesters mit 1-7 C-Atomen im Alkoholteil und
- 10 (D) 0-25 Gew.-Teilen eines Vinyl- oder Vinylidenmonomeren, das mit (A) und (C) copolymerisierbar und von (A) und (C) verschieden ist,

gebildet worden ist, wobei die Summe der Gewichtsanteile jeweils 100 betragen soll, und daß 25-90 Gew.-% des Tones aus dem vernetzten Fällungspolymerisat bestehen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines elektrostatisch-graphischen

20 Suspensionsentwicklers durch Fällungspolymerisation in einer wie oben definierten Trägerflüssigkeit in Anwesenheit des Pigmentes.

Das erfindungsgemäß gebildete Fällungspolymerisat ist fest auf der Pigmento-oberfläche verankert und weist die

25 für Fällungspolymerisate typische Feinstruktur auf,

die beispielsweise durch Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen sichtbar gemacht werden kann.

Die erfindungsgemäßen Suspensionsentwickler besitzen eine hervorragende Dispersionsstabilität, die sich
5 beim Gebrauch und bei Lagerung nicht verändert.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionsentwickler hat gegenüber den bisher üblichen Verfahren den Vorteil, daß die getrennt durchzuführenden Arbeitsgänge: Polymerisatherstellung,
10 Pigmentumhüllung, Mahlen und Dispergieren zahlenmäßig reduziert und in einen Arbeitsgang zusammengefaßt werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Suspensionsentwickler geht man von einer Pigmentdispersion in
15 einer als Trägerflüssigkeit geeigneten elektrisch isolierenden Flüssigkeit aus. Als Pigmentteilchen eignen sich die in den üblichen elektrostato-graphischen Suspensionsentwicklern verwendeten Pigmente. Dazu gehören z.B. Azofarbstoffe, Xanthenfarbstoff, Phthalocyanin-farbstoffe, wie sie u.a. in der DE-A 2 944 021 beschrieben
20 werden, Triphenylmethanfarbstoffe, Acridin-farbstoffe, Chinolin-farbstoffe, Chinonimin-farbstoffe, Thiazin-farbstoffe oder Azin-farbstoffe. Gut geeignet sind beispielsweise Spiritschwarz (C.I. Nr. 50415), Anilin-schwarz (C.I. Nr. 50440), Cyaninblau (C.I. Nr. 74250),
25 Brillant Carmine 6 B (C.I. 15850), Echtrot (C.I. Nr.

15865), Benzidinorange (C.I. Nr. 21110) oder Permanentgelb GR 52 (C.I. 21100). Besonders bevorzugt sind Ruß (C.I. Nr. 77266), Helioechtblau HG (C.I. Nr. 74160), Fanalrosa B (C.I. Nr. 45160) und Helioechtgelb GRN (C.I. Nr. 21100).

Als flüssige Komponente oder Trägerflüssigkeit für die Pigmentdispersion werden elektrisch isolierende Flüssigkeiten mit einem Volumenwiderstand von mindestens 10^9 Ohm·cm und einer Dielektrizitätskonstanten unter 3 vorzugsweise auf Kohlenwasserstoffbasis, verwendet, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder Xylole oder aliphatische C_6-C_{15} Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Oktan oder Dekalin. Auch Mischungen unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe können verwendet werden. Besonders geeignet sind verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Isodecan und Isododecan.

Der Gewichtsanteil des Pigmentes soll 0,5 bis 50 %, vorzugsweise 5-30 % bezogen auf die Pigmentdispersion betragen.

Die Pigmentdispersion kann ohne Stabilisierungszusätze verwendet werden. In vielen Fällen ist es jedoch günstig durch geringe Zusätze (0,05-15 Gew.-% bezogen auf den Pigmentanteil) eines löslichen Polymerisates die Dispersion vorzustabilisieren. Zu diesem Zweck eignen sich Homo- oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäureestern,

- beispielsweise ein 1:1 Copolymerisat aus Isobutylmethacrylat und Laurylmethacrylat. Gut geeignet sind auch Copolymerisate mit einem Anteil von 0,1 - 10 Gew.-% an copolymerisierten Monomeren mit -OH, -COOH, -NH₂,
5 -NHR, -NR₂-Gruppen, wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid, NN-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-Vinylpyrrolidon. Das bevorzugte Molekulargewicht liegt im Bereich von 50 000 bis 250 000.
- 10 Unter (Meth)acrylsäureestern (A) mit 8-24 C-Atomen im Alkoholteil werden die Ester aus Acrylsäure bzw. Methacrylsäure und gradkettigen und verzweigten C₈-C₂₄-Alkanen verstanden, beispielhaft seien genannt:
2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Dodecyl-
15 methacrylat, Laurylmethacrylat und Stearylmethacrylat.

Als Vernetzer (B) sind z.B. polyfunktionelle (Meth)acrylate, wie Ethylendi(meth)acrylat, Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Glycerintrimethacrylat und Trimethylolpropantrimethacrylat, aber auch Divinylbenzol und Allylmethacrylat ge-
20 eignet.

Als Komponente (C) sind prinzipiell (Meth)acrylsäureester mit 1-7 C-Atomen im Alkoholteil geeignet. Als Komponente (D) geeignete Verbindungen sind z.B. Hydroxy-
25 und (gegebenenfalls N-alkylsubstituierten) Aminoalkylmethacrylate wie 2-Hydroxyethylmethacrylat oder N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, weiter Styrol, Vinyl-

toluol, α -Methylstyrol, Maleinsäureanhydrid, Vinylacetat, Allylalkohol und Vinylpyrrolidon.

Besonders gute Ergebnisse erhält man mit Tonern, die 1-15 Gew.-Teile der Komponente (D) enthalten.

- 5 Das Verhältnis von Pigment zur Gesamtmenge an Monomeren (Summe von (A), (B), (C) und (D) soll 3:1 bis 1:10, vorzugsweise 2:1 bis 1:5 betragen.

- Als Startkomponente für die Herstellung der Toner der erfindungsgemäßen Suspensionsentwickler sind übliche
10 Radikalbildner, insbesondere Peroxide und Azoverbindungen geeignet. Beispielfhaft seien genannt: Aliphatische Azodicarbonsäurederivate wie Azobisisobuttersäurenitril oder Azodicarbonsäureester, Peroxide wie
15 Lauroylperoxid, Succinylperoxid, Dibenzoylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Ketonperoxide wie Methyl-ethylketonperoxid, Methylisobutylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, Alkylester von Persäuren wie tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperbenzoat, Mono-tert.-Butylpermaleinat, Percarbonate wie Dicyclo-
20 hexyl- und Diisopropylpercarbonat, Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid, Dicumylperoxid, Hydroperoxide wie tert.-Butyl- oder Cumolhydroperoxide. Im allgemeinen werden 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1-5 Gew.-% Startkomponente bezogen auf die Monomeren (A)
25 bis (D) verwendet.

Auch eine Kombination verschiedener Startkomponenten, beispielsweise Startkomponenten mit unterschiedlicher Zerfalltemperatur kann in vielen Fällen mit Vorteil angewandt werden.

- 5 Die Verwendung von einpolymerisierbaren Radikalstartern ist dann günstig, wenn die Abgabe von Zerfallprodukten des Starters in die flüssige Phase verhindert werden soll. Geeignete Startkomponenten dieses Typs sind beispielsweise Dimethacryloylperoxid und p,p'-Divinyl-
10 benzoylperoxid (US-A 2 593 399).

- Die Reaktionstemperatur richtet sich nach der Art der angewendeten Startkomponente, sie liegt im allgemeinen im Bereich von 50-150°C. Die Polymerisationsreaktion kann sowohl bei Normaldruck als auch bei
15 Überdruck durchgeführt werden. Die Anwendung von Unterdruck, kann nach Abschluß der Reaktion als Entgasungsstufe angezeigt sein.

- Die Fällungspolymerisationsreaktion kann nach einem "Batch-Verfahren" durchgeführt werden. In diesem Falle
20 werden die Monomeren und die Startkomponente auf einmal der Pigmentdispersion zugesetzt und die Reaktion durch Temperaturerhöhung eingeleitet. Auf diese Weise werden Pigmentteilchen mit weitgehend einheitlicher Polymerhülle erhalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Monomeren und die Startkomponenten während der Polymerisation zudosiert. Diese Ausführungsform eröffnet eine Reihe technisch sehr interessanter Möglichkeiten. So
5 kann man z.B. die Monomerzusammensetzung über den Dosierzeitraum hinweg verändern und auf diese Weise eine schalenförmige Polymerisathülle aufbauen. Es ist möglich, und in bestimmten Fällen sinnvoll, den Vernetzeranteil zunächst hoch einzustellen und dann
10 während des Dosierzeitraumes zu erniedrigen. Bei dieser Verfahrensweise wird eine wenig vernetzte, im Vergleich zur inneren Hülle stärker quellbare, äußere Hülle erhalten. Derartig aufgebaute Pigmentteilchen zeichnen sich durch eine hohe Dispersionsstabilität
15 aus.

Zum Erreichen hoher Stabilitäten ist es weiterhin günstig, die Monomeren (D), insbesondere wenn (D) polare Gruppen wie -OH, -NH₂, -COOH enthält, vorzugsweise zu Beginn der Polymerisation zuzudosieren und
20 damit diese Monomeren in der Nähe der Pigmentoberfläche einzupolymerisieren.

Die Startkomponente wird mit Vorteil ebenfalls über den Reaktionszeitraum zudosiert. Feste Startkomponenten werden zweckmäßigerweise in Lösungsmitteln oder Monomeren
25 gelöst.

Während der gesamten Reaktion wird die Pigmentdispersion durch Schütteln oder Rühren gemischt, auch die

Anwendung von Ultraschall ist eine gute Methode. Insbesondere Pigmentdispersionen, die nicht mit löslichem Polymerisat vorstabilisiert sind, müssen zu Beginn der Reaktion durch ausreichend hohe Scherkräfte dispergiert werden. Im Laufe der Reaktion setzt eine zunehmende Stabilisierung durch das gebildete Polymerisat ein, so daß die angewendete Mischenergie reduziert werden kann.

Es ist von Vorteil, bei der Polymerisationsreaktion einen möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen, um eine Beeinträchtigung der Funktionsfähigkeit des Suspensionsentwicklers durch nicht umgesetzte Monomere auszuschließen. Der Umsatz sollte deshalb mindestens 80 % betragen. Er läßt sich in bekannter Weise durch die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur und die Konzentration der Startkomponente beeinflussen.

Die umhüllten Pigmentteilchen besitzen eine mittlere Teilchengröße von 0,2 bis 2 μm . Die nach dem vorliegenden Verfahren durch Fällungspolymerisation erhaltene Dispersion kann durch Zugabe von weiterer Trägerflüssigkeit auf die gewünschte Arbeitskonzentration, beispielsweise auf 0,01 % bis 1 % verdünnt werden. Bei dieser Gelegenheit kann, falls dies erwünscht sein sollte, die vorliegende Trägerflüssigkeit gegen eine andere ausgetauscht werden.

Zur Regulierung der elektrischen Ladung der Toner-
teilchen in den Suspensionsentwicklern der Erfindung

können die bekannten Steuerstoffe verwendet werden. Dies sind z.B. öllösliche ionogene Verbindungen wie etwa Metallsalze langkettiger organischer Säuren. Es können auch Gemische von verschiedenen Steuerstoffen z.B. ein
5 Gemisch von verschiedenen Steuerstoffen mit entgegengesetzten Ladungseffekten verwendet werden, so daß die Stärke der Ladung auf dem Toner oder deren Polarität durch Änderung des Mischungsverhältnisses der beiden Steuerstoffe eingestellt werden kann (GB-A 1 411 287,
10 1 411 537 und 1 411 739). Besonders geeignete, positiv arbeitende Steuerstoffe werden in der GB-A 1 151 141 beschrieben. Diese Steuerstoffe sind zwei- oder dreiwertige Metallsalze einer von Phosphor abgeleiteten, einen organischen Rest enthaltenden Oxysäure, im einzelnen
15 Salze der Metalle Zink, Kupfer, Cadmium, Aluminium oder Eisen von

- (a) einem Mono- oder Diester einer von Phosphor abgeleiteten Oxysäure,
- (b) einer von Phosphor abgeleiteten Oxysäure, welche
20 eine oder zwei durch ein Kohlenstoffatom an den Phosphor gebundene organische Gruppe enthält, oder
- (c) einer von Phosphor abgeleiteten Oxysäure, die eine Estergruppe und eine über ein Kohlenstoffatom an den Phosphor gebundene organische Gruppe enthält,
25 wobei diese organische Gruppe aliphatisch, cycloaliphatisch oder aromatisch ist.

Die organische Gruppe enthält vorzugsweise eine Kette von mindestens 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere von 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, und sie kann auch durch ein oder mehrere Heteroatome substituiert und/oder
5 unterbrochen sein, z.B. durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.

Besonders gute Ergebnisse werden mit den Zinksalzen erzielt. Es können jedoch auch andere Salze verwendet werden, z.B. Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-,
10 Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Cadmium-, Aluminium- und Bleisalze.

Die Löslichkeit der beschriebenen Metallsalze in der elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit kann durch eine oder mehrere organische Gruppen von verzweigter
15 Struktur, z.B. durch verzweigte aliphatische Gruppen, wie eine 2-Butyloctylgruppe, gefördert werden.

Andere geeignete positiv arbeitende Ladungssteuermittel enthalten ein Metallalkylsulfonat, in welchem das Metallion eines der zweiwertigen Metallionen
20 Zink(II), Blei(II), Cadmium(II) oder Kupfer(II) oder ein dreiwertiges Metallion aus der VIII. Gruppe des Periodensystems, z.B. Eisen(III), oder aus der Gruppe VIB, z.B. Chrom(III), ist und worin die Sulfonatgruppe direkt an einer geradkettigen Alkylkette
25 mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen vorliegt.

Der Steuerstoff wird entweder dem Konzentrat des Suspensionsentwicklers oder bei der Verdünnung des Entwicklers auf die gewünschte Arbeitskonzentration zugesetzt. Die günstigste Menge läßt sich durch einfache Versuche leicht
5 ermitteln.

Bevorzugt wird Zink-mono(2-butyl)-octylphosphat als Steuerstoff.

Obwohl der erfindungsgemäße Suspensionsentwickler bereits über eine ausreichende Haftfähigkeit verfügt, können
10 für besondere Anwendungen der Suspensionsentwickler, z.B. zur Entwicklung von Ladungsbildern auf elektrophotographischen Bindemittelschichten, dem fertigen Entwickler sogenannte Fixiermittel einverleibt werden. Als fixierende Substanzen eignen sich Harze, die mit
15 dem Bindematerial des photoleitfähigen Aufzeichnungsmaterials verträglich sein sollen, z.B. mit dem Bindemittel einer photoleitfähigen Zinkoxidschicht, damit nach der Entwicklung eine gute Haftung des erzeugten Bildes auf der Unterlage erhalten wird. Beispiele für geeignete Harze sind Ester von hydrogeniertem Kolophonium
20 und fettem Öllack ("long-oil"), kolophoniummodifiziertes Phenol-Formaldehydharz, Pentaerythritolester von Kolophonium, Glycerinester von hydrogeniertem Kolophonium, Ethylcellulose, verschiedene Alkydharze, Polyacryl- und
25 Polymethacrylharz, Polystyrol, Polyketonharz und Polyvinylacetat. Spezifische Beispiele solcher Harze sind in der Literatur über elektrostatische Suspensionsentwickler zu finden, z.B. in der BE-A 699 157 und in der GB-A 1 151 141.

Mit den folgenden Beispielen wird die Umhüllung von
Pigmentteilchen in einer Trägerflüssigkeit durch
Fällungspolymerisation, sowie die Herstellung erfin-
dungsgemäßer Suspensionsentwickler im einzelnen er-
5 läutert.

Beispiel 1

In einem 1 l Rührtopf mit Blattrührer, Rückflußkühler, Tropftrichter, Gaseinlaß- und Gasauslaßrohr wurde eine Pigmentdispersion, hergestellt mit Hilfe einer Kugelmühle aus 30 g Helioechtgelb GRN (C.I. 21100) 270 g Isododecan und 0,3 g Polylaurylmethacrylat (MG 150000), vorgelegt und auf 80°C aufgeheizt. Die Dispersion wurde mit N₂- begast, mit 500 UpM gerührt und mit 0,5 g Azobuttersäuredinitril (AIBN) versetzt.

10 Danach wurden

3 g N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat
6 g Ethylendimethacrylat
3 g Dodecylmethacrylat und
3 g Tetradecylmethacrylat

15 in 34 ml Isododecan gelöst und kontinuierlich mit gleichmäßiger Tropfgeschwindigkeit innerhalb einer Stunde in die Dispersion eingebracht. Schließlich wurden nochmals 0,5 g AIBN zugegeben und während einer weiteren Stunde

20 3 g Ethylendimethacrylat
6 g Dodecylmethacrylat und
6 g Tetradecylmethacrylat gelöst in
34 g Isodidecan

zugetropft.

Nach beendeter Zugabe wurde 1 Stunde bei 80°C und anschließend eine weitere Stunde bei 90°C nachgerührt.

Es entstand eine stabile Dispersion. Vor dem Einsatz der Dispersion als Entwickler in einem elektrostato-
graphischen Gerät bekannter Art wurde die Dispersion
5 mit Isododecan auf 4 Gew.-% Feststoffgehalt verdünnt
und mit 12 mg Zink-mono-(2-butyl)-octylphosphat pro
Gramm Feststoff versetzt. Die Ladung der Tonerteilchen
war nach 24 Stunden Lagerung stabilisiert. Die Teil-
10 chengröße betrug 0,8 - 1,2 µm.

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde eine
Dispersion aus 35 g Helioechtblau HG (C.I. 74160) und
315 g Isododecan vorgelegt. Zu der Dispersion wurden bei
15 60°C unter Rühren mit 600 UpM

34,3 g Decylmethacrylat
28 g Isobutylmethacrylat
7 g Ethylendimethacrylat und
1,75 g Cyclohexylpercarbonat

20 über einen Zeitraum von 60 Minuten kontinuierlich zu-
gegeben. Dann wurde die Temperatur 1 Stunde lang auf
70°C gehalten und nach Zugabe von 0,88 g Dibenzoyl-
peroxid noch 2 Stunden bei 80°C nachgerührt. Es ent-
stand eine stabile Dispersion.

Nach dem Verdünnen der Dispersion auf 4 Gew.-% Feststoffgehalt wurden 6 mg Zink-mono-(2-butyl)-octylphosphat pro Gramm Feststoff zugegeben. Der Entwickler war nach 24 Stunden einsatzfähig. Die Teilchengröße war 0,86 μm . Der Suspensionsentwickler zeigte eine sehr gute Lagerstabilität. Die Teilchengröße war noch nach 6 monatiger Lagerung unverändert.

Beispiel 3

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wurde eine aus 30 g Fanalrosa B (C.I. Nr. 45160), 1,5 g Copolymerisat aus Isobutylmethacrylat und Laurylmethacrylat (1:1) und 268,5 g Isododekan hergestellte Dispersion vorgelegt. Der Dispersion wurde anschließend bei 60°C unter Rühren mit 500 UpM ein Gemisch aus

15	15 g Dodecylmethacrylat
	9 g Ethylendimethacrylat
	3 g Isobutylmethacrylat
	3 g 2-Hydroxypropylmethacrylat
	1 g Dibenzoylperoxid und
20	1 g Cyclohexylpercarbonat

über einen Zeitraum von 80 Minuten mit konstanter Tropfgeschwindigkeit zugegeben. Danach wurde die Temperatur auf 65°C erhöht und innerhalb von 60 Minuten ein Gemisch aus

- 20 -

- 15 g Dodecylmethacrylat
3 g Ethylendimethacrylat
9 g Isobutylmethacrylat
0,5 g Dibenzoylperoxid und
5 0,5 g Cyclohexylpercarbonat

mit konstanter Tropfgeschwindigkeit zugesetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Temperatur 90 Minuten lang auf 75°C und weitere 90 Minuten lang auf 85°C gehalten.

- 10 Es entstand eine stabile Dispersion (Teilchengröße ca. 0,6 µm). Nach Verdünnen mit Isododecan und nach Zugabe von Zink-mono-(2-butyl)-octyl-phosphat wurde ein Suspensionsentwickler mit guten Entwicklereigenschaften und hervorragender Lagerstabilität erhalten.

- 15 Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

- Gemäß dem im Beispiel 1 der DE-A 2 157 143 angegebenen Pfropfpolymerisationsverfahren wurden 50 g des Esters der Methacrylsäure mit Oleylalkohol, 50 g feingemahlenes Helioechtgelb GRN (C.I. 21100) und 1 g
20 Azobisisobutyronitril in Benzol umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch mehrmaliges Eingießen in Methanol von löslichen Bestandteilen befreit und in dem in der genannten DE-A angegebenen isoparaffinischen Lösungsmittel dispergiert.

Die erhaltene Dispersion zeigte eine für die praktische Verwendung ungenügende Stabilität. Die Tonerteilchen neigen zur Agglomeration und Sedimentation.

5 Der Entwickler liefert unsaubere Bilder durch Tonerablagerung an den bildfreien Stellen.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

10 Entsprechend Beispiel 1 der DE-B 1 933 362 wurde Helioechtblau HG (C.I. 74160) mit 2 Kunststoffschichten überzogen. Die erhaltenen Granalien wurden in einer Kugelmühle auf 0,09 mm Teilchengröße zerkleinert und in Isododecan dispergiert.

15 Die erhaltene Suspension war zwar zum Entwickeln von latenten elektrostatischen Bildern prinzipiell geeignet, die mit dem Entwickler erreichte Auflösung der Bilder war jedoch mangelhaft und insbesondere für die Wiedergabe von Farbbildern unzureichend.

Patentansprüche

1. Elektrostatographischer Suspensionsentwickler, der
in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit
mit einem Volumenwiderstand von mindestens 10^9 Ohm·cm
5 und einer Dielektrizitätskonstanten unter 3 polymerumhüllte Pigmentteilchen als Toner suspendiert,
sowie gegebenenfalls einen Steuerstoff gelöst enthält,
dadurch gekennzeichnet, daß der Toner eine
Teilchengröße von 0,2 bis 2 µm und eine Hülle aus
10 einem vernetzten Fällungspolymerisat hat, das aus
- (A) mindestens 25 Gew.-Teilen eines (Meth)acrylsäureesters mit 8-24 C-Atomen
im Alkoholteil,
- (B) 2-50 Gew.-Teilen eines Vernetzers
- 15 (C) 2-50 Gew.-Teilen eines (Meth)acrylsäureesters mit 1-7 C-Atomen im Alkoholteil und
- (D) 0-25 Gew.-Teilen eines Vinyl- oder Vinylidenmonomeren, das mit (A) und (C)
20 copolymerisierbar und von (A) und (C) verschieden ist,
- gebildet worden ist, wobei die Summe der Gewichtsanteile jeweils 100 betragen soll, und daß 25-90
Gew.-% des Toners aus dem vernetzten Fällungspolymerisat bestehen.
25

2. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle des Toners aus mindestens zwei Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung besteht.
- 5 3. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle des Toners aus einer höher vernetzten inneren und einer weniger vernetzten äußeren Schicht besteht.
- 10 4. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle des Toners aus einem aus
- (A) Dodecylmethacrylat
- (B) Ethylenglykoldimethacrylat
- (C) Isobutylmethacrylat und
- 15 (D) einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe der Hydroxyalkylmethacrylate und Aminoalkylmethacrylate, einschließlich der N-alkylsubstituierten Aminoalkylmethacrylate,
- 20 gebildeten vernetzten Fällungspolymerisat besteht.

5. Suspensionsentwickler nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Steuerstoff ein zwei- oder dreiwertiges Metallsalz einer vom Phosphor abgeleiteten, einen organischen Rest enthaltenden Oxysäure enthalten ist.
- 5
6. Suspensionsentwickler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Steuerstoff Zink-mono-(2-butyl)-octylphosphat ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines elektrostatisch-schen Suspensionsentwicklers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einer, gegebenenfalls ein Stabilisierungsmittel enthaltenden, 0,5 bis 50 gewichtsprozentigen Dispersion eines Pigmentes in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit mit einem Volumenwiderstand von mindestens 10^9 Ohm*cm und einer Dielektrizitätskonstanten unter 3 ein Monomeregemisch, bestehend aus
- 10
- 15
- (A) mindestens 25 Gew.-Teilen eines (Meth)acrylsäureesters mit 8-24 C-Atomen im Alkoholteil,
- 20
- (B) 2-50 Gew.-Teilen eines Vernetzers,
- (C) 2-50 Gew.-Teilen eines (Meth)acrylsäureesters mit 1-7 C-Atomen im Alkoholteil und

(D) 0-25 Gew.-Teilen eines Vinyl- oder Vinylidenmonomeren, das mit (A) und (C) copolymerisierbar und von (A) und (C) verschieden ist,

- 5 wobei die Summe der Gewichtsanteile jeweils 100 betragen soll, zugesetzt und, mittels eines Radikalbildners als Startkomponente, bei einer Temperatur von 50 bis 150°C eine Fällungspolymerisation eingeleitet, die Polymerisation unter ständiger Durch-
- 10 mischung bis zu einem Umsatz von mindestens 80 % geführt und die daraus entstandene Dispersion durch Zugabe der gleichen oder einer anderen Trägerflüssigkeit zum gebrauchsfertigen Suspensionsentwickler verdünnt wird.
- 15 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Dispersion eines Pigmentes verwendet wird, die 0,05-15 Gew.-%, bezogen auf den Pigmentanteil, eines löslichen Homo- oder Copolymerisats auf der Basis von Methacrylsäureestern mit einem Molekulargewicht von 50 000 bis 250 000 als Stabilisierungsmittel enthält.
- 20
9. Verfahren nach den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren (A) bis (D) der Dispersion einzeln oder als Mischung kontinuierlich
- 25 zugefügt werden, wobei das Mengenverhältnis der Monomeren gegebenenfalls verändert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß während der Zugabe der Monomeren (A) bis (D) die Menge des Monomeren (B) oder (D) verringert wird.