

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **85108464.0**

51 Int. Cl. 4: **G 03 G 9/12**  
**// C08F220/00**

22 Anmeldetag: **09.07.85**

30 Priorität: **17.07.84 DE 3426198**

71 Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,**  
**D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **22.01.86**  
**Patentblatt 86/4**

72 Erfinder: **Podszun, Wolfgang, Dr., Wolfskaul 4,**  
**D-5000 Köln 80 (DE)**  
Erfinder: **Goossens, John, Ir., Roggendorfstrasse 51,**  
**D-5000 Köln 80 (DE)**  
Erfinder: **Süling, Carlhans, Dr.,**  
**Carl-Leverkus-Strasse 10, D-5068 Odenthal (DE)**  
Erfinder: **Uytterhoeven, Herman, Dr., Boslaan 6,**  
**B-2820 Bonhelden (BE)**  
Erfinder: **de Winter, Walter, Dr., Parklaan 11, B-2232 's**  
**Grafenwezen (BE)**  
Erfinder: **Hoffarth, Gunther, Dr., Humboldtstrasse 25,**  
**D-5090 Leverkusen 3 (DE)**  
Erfinder: **Richter, Wolfgang, Dr., Scheiblerstrasse 111,**  
**D-4150 Krefeld (DE)**

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB**

54 **Elektrostatographischer Suspensionsentwickler und Verfahren zu seiner Herstellung.**

57 Ein elektrostatographischer Suspensionsentwickler enthält in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit mit einem Volumenwiderstand von mindestens  $10^9$  Ohm·cm und einer Dielektrizitätskonstante unter 3 ein dispergiertes Pigment und ein Polymerisat aus basischen sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthaltenden Monomeren, deren Aminogruppen ganz oder teilweise mit einer Brønstedtsäure, die mindestens einen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen enthält, neutralisiert sind, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren.

AGFA-GEVAERT  
Aktiengesellschaft  
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1  
Gs/Ja-c

Elektrostatographischer Suspensionsentwickler und Ver-  
fahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft einen verbesserten elektrostatographischen Suspensionsentwickler, der zur Erzeugung einer positiven Tonerladung ein basisches Polymerisat und eine Bronstedsäure enthält, sowie ein Verfahren  
5 zu seiner Herstellung.

Zum Entwickeln von elektrostatischen Bildern auf elektrostatographischen Aufzeichnungsmaterialien sind Trocken- und Naßentwicklungsverfahren bekannt. Dabei sind die Naßentwicklungsverfahren unter Verwendung von Suspensionsentwicklern den Trockenentwicklungsverfahren hinsichtlich Randschärfe und Auflösungsvermögen überlegen.  
10

Suspensionsentwickler bestehen im allgemeinen aus einer hochisolierenden Trägerflüssigkeit, einem Pigment, einer ladungsbestimmenden Substanz (auch Steuerstoff genannt) und einem Polymer. Die Trägerflüssigkeit besitzt vorzugsweise einen Volumenwiderstand von mindestens  $10^9$  Ohm.cm und eine Dielektrizitätskonstante unter 3. Als Pigmente werden z. B. übliche Azofarbstoffe, Xanthenfarbstoffe, Phthalocyaninfarbstoffe,  
15

wie sie u. a. in der DE-OS 29 44 021 beschrieben werden, aber auch Triphenylmethanfarbstoffe, Acridinfarbstoffe oder Chinolinfarbstoffe verwendet. Als Schwarzpigmente werden vorzugsweise Rußpigmente verwendet.

- 5 Das Polymer hat in erster Linie die Aufgabe, der Pigmentdispersion eine ausreichende sterische Stabilisierung zu verleihen und eine Haftung bzw. Fixierung der Pigmentteilchen am Bildträger zu gewährleisten.

- 10 Zahlreiche unterschiedlich aufgebaute Polymere können als Komponente von elektrostatischen Suspensionsentwicklern verwendet werden. So ist die Verwendung von statistischen Copolymerisaten, die aus weniger polaren Monomeren (z. B.  $C_6-C_{20}$ -Alkyl(meth)acrylat) und stärker polaren Monomeren (z. B. Amino-
- 15 methacrylate oder Vinylpyrrolidon) aufgebaut sind, vielfach beschrieben worden (z. B. DE-A 19 27 592, DE-A 19 38 001, BE-A 784 367, JP-A 49 129 539 oder JP-A 73 431 54). Die Anwendung von Styrol-Butadien-
- 20 Copolymerisaten ist ebenso möglich (z. B. DE-A 23 37 419, DE-A 24 52 499 oder JP-A 73 290 72).

- Auch verschiedenartige Pfropfcopolymerisate sind zum Aufbau von Suspensionsentwicklern verwendet worden (z. B. DE-A 20 42 804, DE-A 21 03 045, DE-A 24 21 037, DE-A 25 32 281, DE-A 24 32 288, DE-A 29 35 287,
- 25 GB-A 2 157 2343, GB-A 2 029 049 oder US-A 40 33 890. Aus der DE-A 32 32 062 ist bekannt, die Pigmentteilchen eines Suspensionsentwicklers durch den Aufbau einer vernetzten Polymerhülle mittels Fällungspolymerisation sterisch zu stabilisieren.

5      Sofern die Polymeren ionische Gruppen enthalten, können  
diese eine Rolle beim Aufbau der Tonerladung spielen. Im  
allgemeinen wird die Ladung der Tonerteilchen jedoch  
durch öllösliche ionogene Verbindungen z. B. durch Me-  
tallsalze von organischen Säuren mit langen aliphatischen  
Resten erzeugt. So können beispielsweise Rußpigmente in  
flüssigem Isoparaffin durch organische Phosphorverbin-  
dungen (GB-A 1 151 141) positiv geladen werden. Ein ne-  
gativer Ladungsaufbau ist durch Zusatz von basischen  
10      Metallalkylsulfonaten möglich (GB-A 1 571 401).

15      Nachteilig bei der Verwendung der bekannten ladungsbe-  
stimmenden Substanzen ist, daß die elektischen Eigen-  
schaften der Suspensionsentwickler, wie Leitfähigkeit  
und Teilchenladung bei Konzentrationsänderungen nicht  
stabil sind und im hohen Maße von Wasserspuren (z. B.  
Luftfeuchtigkeit) beeinflußt werden. Weiterhin zeigen  
derartige Suspensionsentwickler im allgemeinen eine  
hohe elektrische Leitfähigkeit des Dispersionsmediums,  
wodurch die elektrophoretische Abscheidung der Toner-  
20      teilchen beeinträchtigt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen elektro-  
statographischen Suspensionsentwickler mit positiver  
Tonerladung, und verbesserter Ladungsstabilität bereit-  
zustellen.

25      Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Suspen-  
sionsentwickler gelöst, der in einer elektrisch iso-  
lierenden Trägerflüssigkeit mit einem Volumenwider-  
stand von mindestens  $10^9$  Ohm.cm und einer Dielektri-  
zitätskonstanten unter 3 ein dispergiertes Pigment und

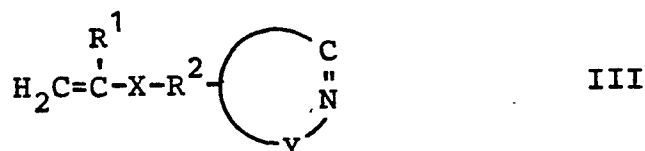
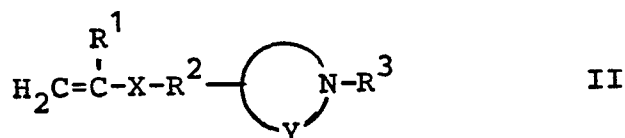
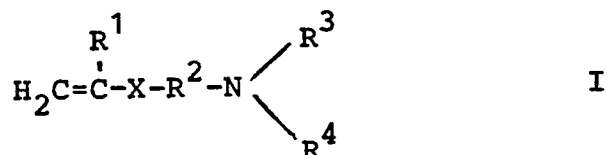
ein Polymerisat mit sekundären oder tertiären Aminogruppen enthält, wobei die sekundären oder tertiären Aminogruppen ganz oder teilweise mit einer Bronsted-säure mit mindestens einer  $C_6-C_{24}$ -Kohlenwasserstoffgruppe neutralisiert sind.

Als Trägerflüssigkeit mit einem Volumenwiderstand von mindestens  $10^9$  Ohm.cm und einer Dielektrizitätskonstanten unter 3 können Kohlenwasserstoffe, Fluorkohlenwasserstoffe oder Silikonöle eingesetzt werden, bevorzugt werden Flüssigkeiten auf Kohlenwasserstoffbasis 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.

Als Pigmente eignen sich die oben erwähnten üblicherweise für Suspensionsentwickler eingesetzten Schwarz- und Farbpigmente.

Gut geeignet sind beispielsweise Spiritschwarz (C.I. Nr. 50415), Anilinschwarz (C.I. Nr. 50440), Cyaninblau (C.I. Nr. 74250), Brillant Carmine 6 B (C.I. 15850), Echtrot (C.I. Nr. 15 865), Benzidinorange (C.I. 21110) oder Permanentgelb GR 52 (C.I. 21100). Besonders bevorzugt sind Ruß (vor allem basische Rußtypen), Helioechtblau HG (C.I. Nr. 74160), Fanalrosa B (C.I. Nr. 45160) und Helioechtgelb GRN (C.I. Nr. 21100).

Das Polymerisat mit sekundären oder tertiären Amino-  
gruppen kann ein Homo- oder Copolymerisat sein, es ist  
vorzugsweise zu 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 -  
70 Gew.-%, aus basischen Monomeren den allgemeinen For-  
meln I - III entsprechend aufgebaut.



worin bedeuten:

10  $\text{R}^1$  = ein Wasserstoffatom oder eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe,

$\text{R}^2$  = ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoff-  
atomen,

$\text{R}^3$  = ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenstoffrest mit  
1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

15  $\text{R}^4$  = ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoff-  
atomen, oder

$R_3$  und  $R_4$  stehen zusammen für die zur Ausbildung eines 5 oder 6 gliedrigen heterocyclischen Ringes erforderlichen Atome,

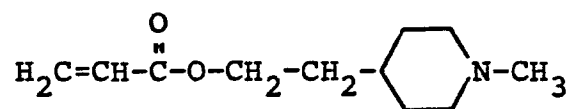
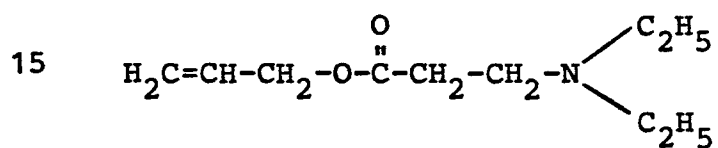
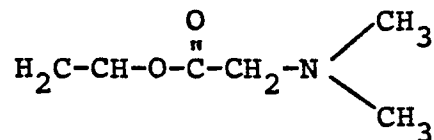
5 X= eine der Gruppen  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-$ ,  $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$  oder  $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$  und

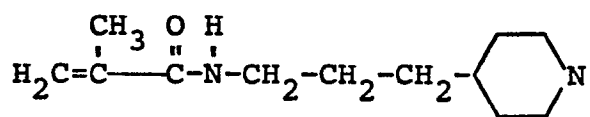
Y= die zur Vervollständigung eine heterocyclischen 5 oder 6 Ringes erforderlichen Atome,

bedeuten.

10 Die genannten Kohlenwasserstoffreste können lineare oder verzweigte Alkyl-, Aryl-, Arylalkyl- oder Alkylacrylreste sein.

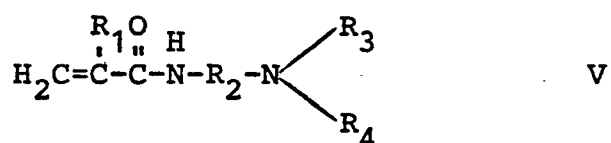
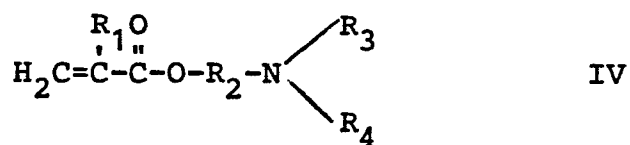
Beispiele für basische Monomere der angegebenen allgemeinen Formeln I bis III sind:





Bevorzugte basische Monomere sind Derivate der Acrylsäure und Methacrylsäure entsprechend den Formeln IV und V

5



worin

10

$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  die oben angegebenen Bedeutungen haben.

15

Als Beispiele für bevorzugte basische Monomere seien genannt: -Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, -Diethylaminoethyl(meth)acrylat, 3-Dimethylamino-2-2-dimethylpropyl(meth)acrylat, tert.-butylaminoethyl(meth)acrylat oder 3-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid.



Die Bezeichnung (Meth)acrylat bedeutet hier Acrylat beziehungsweise Methacrylat. Die genannten basischen Monomeren können mit radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Comonomeren copolymerisiert  
5 sein. Geeignet sind in erster Linie Vinyl- und Vinylidenverbindungen. Beispielhaft seien genannt:

(Meth)acrylsäureester, (Meth)acrylsäureamid, (Meth)-acrylnitril; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat; Vinylaromaten wie Styrol oder  $\alpha$ -Methylstyrol; ferner  
10 Diene wie Butadien und Isopren sowie halogenhaltige Monomere wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Bevorzugte Comonomere sind (Meth)-acrylsäureester mit mindestens einem  $C_1$ -bis  $C_{24}$ - Kohlenwasserstoffrest im Alkoholteil und Styrol. Gut geeignet sind auch Mischungen  
15 verschiedener Monomere. Gute Einbauraten werden vor allem dann erzielt, wenn zumindest anteilmäßig (Meth)-Acrylsäureester als Comonomere verwendet werden. Es können sowohl unvernetzte als auch durch Verwendung von mehrfunktionellen Monomeren wie z. B. Ethylen-  
20 dimethacrylat oder Divinylbenzol vernetzte Copolymerisate aufgebaut werden.

Es ist möglich, durch den Einsatz geeigneter Comonomerer dem Polymerisat verbesserte Dispergatoreigenschaften zu verleihen. In diesem Falle erhöht das Polymerisat die Dispersionsstabilität der Pigmentdisper-  
25

sion durch sterische Abschirmung. Comonomere, die die Dispergatoreigenschaften des Polymerisates verbessern, sind Beispielsweise Vinyl- oder Vinylidenmonomere mit einem Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen wie Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)-acrylat oder 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, wobei diese Comonomere vorzugsweise in Mengen von 10 bis 70 Gew.-% (bezogen auf das Polymerisat) eingesetzt werden.

Verbesserte Dispergatoreigenschaften des Polymeren sind jedoch nicht charakteristisch für vorliegende Erfindung. Es ist durchaus möglich, die Dispersionsstabilität, wie weiter unten ausgeführt wird, durch weitere polymere Zusätze einzustellen.

Zur Herstellung des Polymerisates können bekannte ionische oder radikalische Polymerisationsmethoden angewendet werden.

Der bevorzugte Syntheseweg ist die radikalische Polymerisation der ionischen Monomeren. Die Einleitung der Polymerisation kann mit üblichen Radikalbildnern wie Peroxiden und vorzugsweise Azoverbindungen erfolgen. Auch eine Redoxpolymerisation, beispielsweise unter Verwendung eines Peroxid/ Amin-Systems oder eine Photopolymerisation ist möglich. Das Polymerisat kann nach bekannten Verfahren wie Masse-, Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation in Abwesenheit des Pigmentes synthetisiert werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Polymerisat in Anwesenheit des dispergierten Pigmentes synthetisiert, wobei das gebildete Copolymerisat zu-  
mindest teilweise eine feste physikalische oder chemische  
5 Bindung mit dem Pigment eingeht. Bei dieser Synthesemethode wird das Pigment in Form einer nicht wässrigen 0,5 - 40 %igen Dispersion eingesetzt. Als Dispergiermedium eignen sich dabei in erster Linie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, lineare und verzweigte  
10  $C_6 - C_{15}$  Alkane sowie Cyclohexan oder Dekalin.

Bevorzugt wird ein Polymerisationsverfahren, bei dem die Pigmentdispersion, die gegebenenfalls ein Stabilisierungsmittel enthalten kann, mit basischen Monomeren und gegebenenfalls Comonomeren versetzt und  
15 mittels eines Radikalbildners als Startkomponente die Polymerisation eingeleitet wird.

Als Stabilisierungsmittel können dabei lösliche, hochmolekulare Verbindungen, wie Homo- oder Mischpolymerisate aus (Meth)acrylsäureestern, beispielsweise ein  
20 1:1 Mischpolymerisat aus Isobutylmethacrylat und Laurylmethacrylat eingesetzt werden. Gut geeignet sind auch Mischpolymerisate mit einem Anteil von 0,1 - 10 Gew.-% an einpolymerisierten Monomeren mit -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>,  
25 -NHR, -NR<sub>2</sub>-Gruppen, wie z. B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamid, NN-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-Vinylpyrrolidon.

Besonders gut geeignete Stabilisierungsmittel sind Blockcopolymerisate, zum Beispiel Styrol-Stearylmeth-

acrylat-Blockcopolymerisate oder merkaptanmodifizierte Styrol-Butadien-Blockcopolymere (DE-A 3 412 085).

5 Die Polymerisationsreaktion kann nach einem "Batch-Verfahren" durchgeführt werden. In diesem Falle werden die Monomeren und die Startkomponente auf einmal der Pigmentdispersion zugesetzt und die Reaktion durch Temperaturerhöhung eingeleitet. Man erhält auf diese Weise eine weitgehend einheitliche Polymerisathülle.

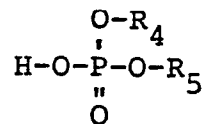
10 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Monomeren und die Startkomponenten während der Polymerisation zudosiert (Zulaufverfahren). Bei dieser Ausführungsform ist es möglich, die Monomerzusammensetzung über den Dosierzeitraum hinweg zu verändern.

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

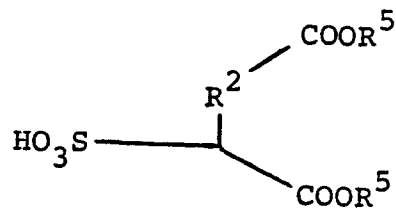
20 Das Copolymerisat wird in Mengen von 10 bis 300, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Pigment eingesetzt.

25 Als Bronstedsäuren vor allem geeignet sind Schwefelsäuremonoester und Phosphorsäure-mono-und-diester, Sulfonsäuren, Phosphonsäure sowie CH-azide Verbindungen mit der Maßgabe, daß die Bronstedsäure mindestens einen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweist. Bevorzugt werden dabei Bronstedsäuren mit verzweigten Kohlenwasserstoffresten. Besonders geeignet

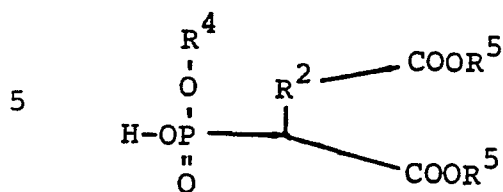
sind Bronstedsäuren die den Formeln VI, VII, VIII, IX und X entsprechen:



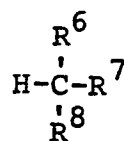
VI



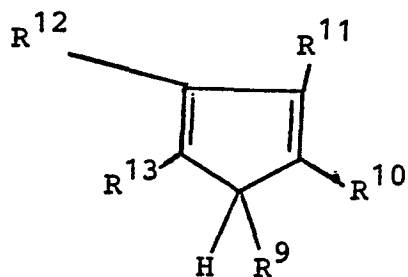
VII



VIII



IX

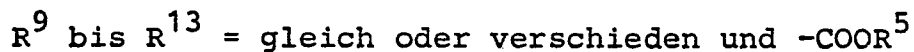
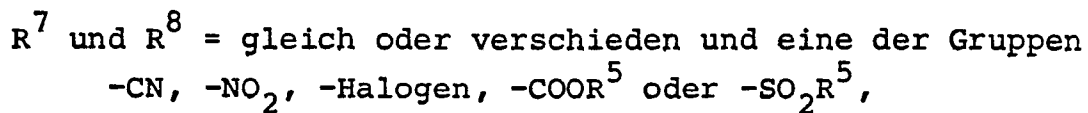
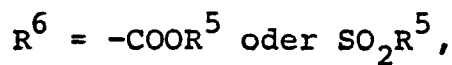


X

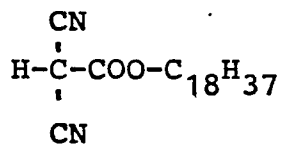
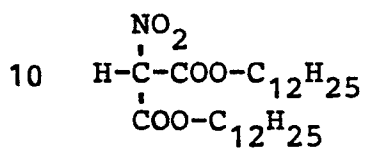
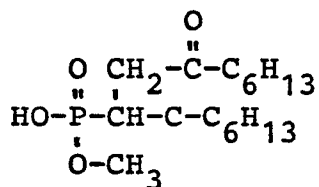
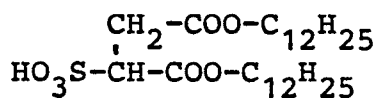
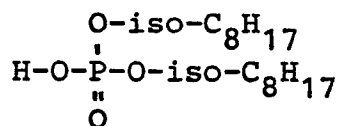
worin bedeuten:

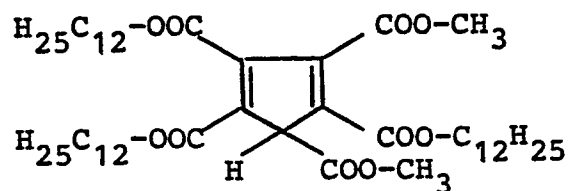
$\text{R}^2$  und  $\text{R}^4$  = gleich oder verschieden und ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

10  $\text{R}^5$  = ein Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,

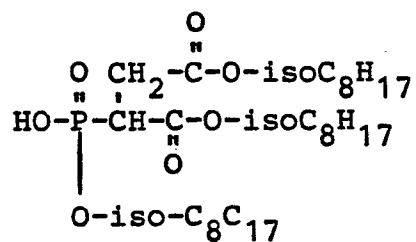
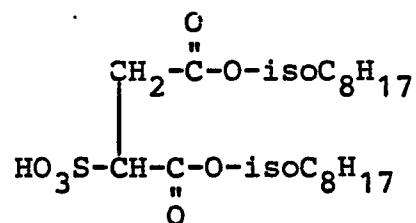


- 5 Beispiele für geeignete Bronstedsäuren gemäß obigen Formeln sind:

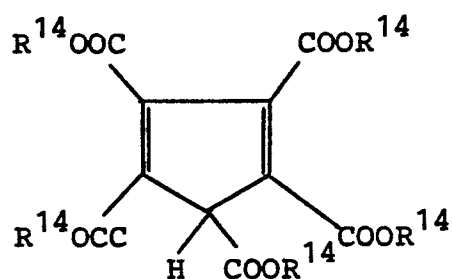
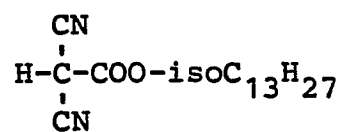




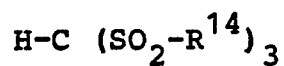
Als bevorzugte Brønstedsäuren seien genannt



5



$R^{14} = \text{iso } C_{13}H_{27}$



Die erfindungsgemäß als Brønstedtsäuren eingesetzten Sulfonsäuren, Schwefelsäuremonoester, Phosphonsäuren und Phosphorsäure-mono- oder diester sind aus bekannten Salzen zugänglich, aus denen sie mit Hilfe von Ionen-

5 austauschern in einfacher Weise gewonnen werden können.

Die neuartigen 1, 2, 3, 4, 5-Pentaalkoxycarbonylcyclopentadiene mit  $C_6$  bis  $C_{24}$ -Kohlenwasserstoffresten erhält man durch Umesterung des 1, 2, 3, 4, 5-Pentamethoxycarbonylcyclopentadiens mit den entsprechenden  $C_6$  bis

10  $C_{24}$ -Alkoholen. Bei dieser Reaktion kann auf die Anwendung eines Umesterungskatalysators verzichtet werden.

Die Synthese der Dicyanessigsäureester erfolgt durch Umsetzung von Natriummalodinitril mit Chlorameisensäureester im Molverhältnis 2:1 in Ethanol als Lösungsmittel. Das zunächst entstehende Natriumsalz wird

15 durch Digerieren mit beispielsweise Methylenchlorid von Malodinitril befreit und mit Hilfe eines Ionenaustauschers in die Säureform überführt.

Die Trisalkylsulfonylmethane mit mindestens einem  $C_6$  bis  $C_{24}$ -Kohlenwasserstoffrest können durch Reaktion der entsprechenden Trithioorthoameisensäureester mit Peressigsäure in chlorierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise in 1,2-Dichlorpropan synthetisiert werden, wobei die Iso-

20 lierung der im chlorierten Kohlenwasserstoff lösliche Verbindungen durch Abdestillieren des Lösungsmittels unter Zusatz von Wasser erfolgt.

15

Die Brønstedtsäuren werden im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, be-



- zogen auf den Feststoffgehalt des erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers eingesetzt. Die Einsatzmenge wird dabei so bemessen, daß die im Polymer enthaltenen sekundären bzw. tertiären Aminogruppen ganz oder teilweise, vorzugsweise jedoch nur teilweise neutralisiert werden. Über die Art und die Menge der Brønstedtsäure läßt sich in einfacher Weise das Ausmaß der positiven Tonerladung einstellen. Neben dem Polymerisat mit sekundären oder tertiären Aminogruppen können zur Herstellung des erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers weitere polymere Zusätze angewendet werden, beispielsweise um die Dispersionsstabilität zu erhöhen oder die Haft- und Fixiereigenschaften des dispergierten Pigmentes zu verbessern.
- 15 Für die Erhöhung der Dispersionsstabilität eignen sich in erster Linie die weiter oben angegebenen Stabilisierungsmittel auf der Basis löslicher hochmolekularer Verbindungen.
- 20 Als fixierende Substanzen eignen sich Harze, die mit dem Bindemittel des photoleitfähigen Aufzeichnungsmaterials verträglich sein sollen, z. B. mit dem Bindemittel einer photoleitfähigen Zinkoxidschicht, damit nach der Erfindung eine gute Haftung des erzeugten Bildes auf der Unterlage erhalten wird. Beispiele für
- 25 geeignete Harze sind Ester von hydrogeniertem Kolophonium und fettem Öllack ("long-oil"), kolophoniummodifiziertes Phenol-Formaldehydharz, Pentaerythritolester von Kolophonium, Glycerinester von hydrogeniertem Kolophonium, Ethylcellulose, verschiedene Alkyldharze, Poly-
- 30 acryl- und 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.

- 5 Die erfindungsgemäßen Suspensionsentwickler können mit Hilfe üblicher Dispergiermethoden hergestellt werden. Gute Ergebnisse werden unter Verwendung von Kugelmøhlen, Perlmøhlen, Kolloidmøhlen sowie Hochgeschwindigkeitsrøhrern erzielt. Es kann dabei gønstig sein, zunæchst
- 10 beispielsweise durch Aufschmelzen in einem Knetter eine Mischung aus dem Pigment, dem Polymerisat und den weiteren polymeren Zusætzen herzustellen und diese Mischung in einem zweiten Verfahrensschritt in der Trægerfløssigkeit zu dispergieren.
- 15 Bei Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens der Polymerisation in Anwesenheit des Pigmentes wird im allgemeinen direkt eine stabile Dispersion erhalten, so daò auf einen zusætztlichen Dispergierschritt verzichtet werden kann.
- 20 Es ist zweckmæsig, zunæchst ein Tonerkonzentrat aus Trægerfløssigkeit, Pigment und Polymer mit einem Gehalt von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Feststoff herzustellen, das durch Zugabe von weiterer Trægerfløssigkeit auf die Gebrauchskonzentrationen von 0,05 bis 2 %, 25 vorzugsweise 0,1 bis 1 % verdønnst wird.

Mit den folgenden Beispielen wird die Synthese geeigneter Brønstedsæuren sowie die Herstellung und Prøfung erfindungsgemæßer Suspensionsentwickler im einzelnen erlæutert.

Beispiel 1

Herstellung von Penta-isotridecyloxycarbonylcyclopentadien.

7,13 g (20 mmol) 1,2,3,4,5-Pentamethoxycarbonylcyclopentadien werden mit 20,0 g (100 mmol) Isotridecylalkohol versetzt. Bei 100°C werden innerhalb von 8 Stunden zunächst bei 1013 mbar, anschließend bei 363 - 18 mbar 3,12 g (97,5 % der Theorie) Methanol abdestilliert. Man erhält 24 g 1,2,3,4,5-Penta-isotridecyloxycarbonylcyclopentadien.

Beispiel 2

Herstellung von Dicyanessigsäureisodecylester.

Zu 15,0 g (170 mmol) Natriummalodinitril in 150 ml absolutem Ethanol werden 19,5 g (88,3 mmol) Chlorameisensäureisodecylester in 20 ml Diethylether bei -10°C innerhalb von 30 Minuten getropft. Dann läßt man auf Raumtemperatur erwärmen und erhitzt anschließend 30 Minuten am Rückfluß (68°C). Der Niederschlag von NaCl 5,7 g (Theorie 5,1 g) wird abfiltriert und das Filtrat zum Trocknen eingeengt. Der Rückstand (26,8 g) wird mit Methylenchlorid versetzt, um Malodinitril herauszulösen, dann abgesaugt und mehrfach mit Methylenchlorid gewaschen. Der Niederschlag wird im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 19,5 g (81 % der Theorie) Na-dicyanessigsäureisodecylester.

Das Natriumsalz wird mit Hilfe eines Kationenaustauschers in quantitativer Ausbeute in Dicyanessigsäureisodecylester überführt.

### Beispiel 3

#### 5     A.     Herstellung eines modifizierten Blockpolymerisates

In einem 2-Liter Glasautoklaven werden unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff 1 000 ml Cyclohexan, 5 ml Glykoldimethylether und 50 g Styrol vorgelegt. Die Mischung wird mit einer 1 molaren  
10     n-Butyllithiumlösung in n-Hexan vorsichtig bis zur schwachen Gelbfärbung titriert. Dann gibt man 3 ml der 1 molaren Butyllithiumlösung zu. Durch Außenkühlung wird die Polymerisationstemperatur bei 40°C gehalten. Nach einer Reaktionszeit von  
15     60 Minuten gibt man 50 g Butadien zu und polymerisiert bei 50°C für 60 Minuten. Danach ist der Umsatz vollständig. Man gibt 48 ml n-Dodecylmercaptan und 0,5 g Azodiisobutylronitril zu und erwärmt 5 Stunden lang auf 80°C. Nach Abkühlen auf Raum-  
20     temperatur wird das Blockcopolymerisat mit 2 000 ml Ethanol, dem 2 g 2,6-Di-tertiär-butyl-p-methylphenol zugesetzt wurden, aus der Cyclohexanlösung ausgefällt und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhält 140 g eines farblosen Block-  
25     copolymerisats.  $[\eta] = 0,272$  dl/g, Toluol, 25°C; 4,5 Gew.-% Schwefel im Polymerisat.

#### B.     Herstellung einer Pigmentdispersion

5 80 g Helioechtblau HG (C. I. 74160), 16 g modifiziertes Blockpolymerisat aus A. und 304 g Isododecan werden 16 Stunden lang in einer Stahlkugelmühle gemischt, wobei eine stabile Dispersion gebildet wird.

C. Polymerisation eines Polymerisates mit tertiären Aminogruppen in Anwesenheit des Pigmentes

10 100 g der Dispersion aus B. und 120 g Isododecan werden in einen Rührreaktor überführt und auf 80°C erhitzt. Unter wirksamen Rühren und Spülen mit Stickstoff werden zunächst 200 mg Azoisobuttersäuredinitril zugesetzt und unmittelbar anschließend über einen Zeitraum von 60 Minuten eine  
15 Mischung aus 10 g Methylmethacrylat, 10 g Dimethylaminoethylmethacrylat und 100 mg Azoisobuttersäuredinitril gleichmäßig zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird die Dispersion unter weiterem Rühren 1 Stunde bei 80°C und 3 Stunden bei 90°C gehalten.

20 Die Dispersion wird zur Reinigung mit Hilfe einer Becherzentrifuge zentrifugiert; der gebildete Feststoff wird isoliert und in 250 g reinen Isododecan unter Anwendung eines Schüttlers redispersiert. Dieser Vorgang wird einmal wiederholt. Die Dispersion wird anschließend durch Zugabe  
25 von weiterem Isododecan auf 0,4 Gew.-% Feststoff eingestellt. Die mittlere Teilchengröße beträgt 314 nm.

## D. Herstellung und Prüfung des Flüssigentwicklers

Die Dispersion aus C. wird mit einer Brønstedssäure versetzt. Die Ladung und die Ladungsstabilität der dispergierten Pigmentteilchen (Tonerteilchen) wurde durch folgende Testmethode geprüft:

In einer Elektrophoresezelle mit 2 planaren Elektroden mit einer Oberfläche von je 20 cm<sup>2</sup> und einem Elektrodenabstand von 0,15 cm wird der Suspensionsentwickler eingefüllt. Der elektrische Strom, der beim Anlegen einer Spannung von 500 V für 0,5 s auftritt, wird gemessen. Das Integral des Stromes über die Periode von 0,5 s ist der Q-Wert.  $Q_T$  ist ein Maß für die Ladung der Tonerteilchen.

Die Abscheidung der Tonerteilchen (Blaufärbung) an der negativen Elektrode (Kathode) zeigt, daß diese positiv geladen sind. Die Ladungsstabilität der Tonerteilchen wurde überprüft, indem der Wert  $Q_{T1}$  unmittelbar nach Herstellung des Flüssigentwicklers und  $Q_{T2}$  nach 7-tägiger Lagerung gemessen wurde:

| Brønstedssäure                        | Einsatzmenge<br>(Gew.-%, bez.<br>auf Feststoff) | $Q_{T1} \cdot 10^{-8} \text{ C/g}$ | $Q_{T2} \cdot 10^{-8} \text{ C/g}$ |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Säure aus Beispiel 1                  | 1                                               | + 9                                | + 8                                |
| Säure aus Beispiel 1                  | 2                                               | +12                                | +12                                |
| Säure aus Beispiel 2                  | 1                                               | + 4                                | + 3                                |
| Bernsteinsäureisooctyestersulfonsäure | 1                                               | + 4                                | + 4                                |

Beispiel 4

Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei anstelle von Helio-  
echtblau HG (C. I. 74160) ein Rußpigment mit einer BET-  
Oberfläche von 30 m<sup>2</sup>/g eingesetzt wurde. Die Prüfung  
5 ergab folgende Werte:

|    | Brønstedsäure        | Einsatzmenge<br>(Gew.-%, bezogen auf<br>Feststoff) | $\frac{Q_{T1}}{10^{-8}C}$ | $\frac{Q_{T2}}{10^{-8}C}$ |
|----|----------------------|----------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
|    |                      |                                                    |                           |                           |
| 10 | Säure aus Beispiel 1 | 1                                                  | + 5                       | + 5                       |
|    | Säure aus Beispiel 1 | 2                                                  | + 6                       | + 6                       |

Beispiel 5

Vergleichsbeispiel mit einem positiv polarisierendem  
15 Mittel gemäß GB-A 1 151 141

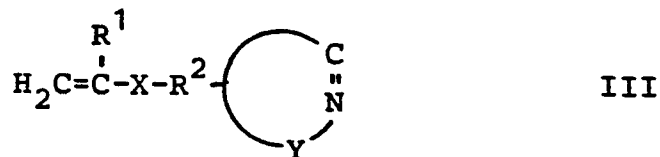
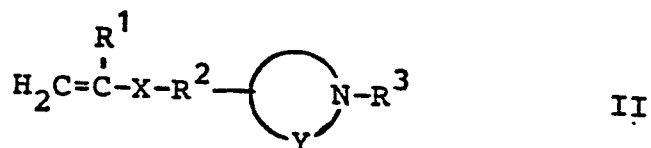
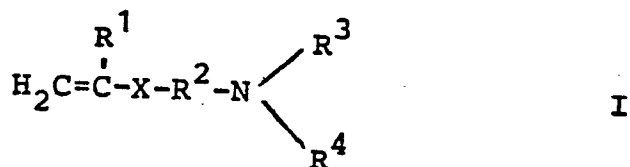
In einer Kugelmühle werden aus 4 g Rußpigment mit einer  
BET-Oberfläche von 30 m<sup>2</sup>/g, 1 g eines Mischpolymerisates  
aus 85 % Isobutylmethacrylat und 15 % Stearylmethacrylat  
mit einem Molekulargewicht Mw von 170 000 und in 45 g  
20 Isododecan eine Dispersion hergestellt. Die Dispersion  
wird auf 0,4 % Feststoff verdünnt, mit 80 mg Zink (2-  
butyl)octylphosphat (Herstellung gemäß GB-A 1 151 141)  
versetzt und geprüft.

$$Q_{T1}: + 23 \cdot 10^{-8}C$$

$$Q_{T2}: + 12 \cdot 10^{-8}C$$

Patentansprüche

1. Elektrostatographischer Suspensionsentwickler, der  
in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit  
von einem Volumenwiderstand von mindestens  $10^9$   
5 Ohm. cm und einer Dielektrizitätskonstante unter  
3 ein dispergiertes Pigment und mindestens ein  
Polymerisat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß  
das Polymerisat basische, sekundäre oder tertiäre  
Aminogruppen enthaltende polymerisierte Monomeren  
10 enthält ist, deren Aminogruppen ganz oder teilweise  
mit einer Brønstedsäure, die mindestens einen Kohlen-  
wasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen enthält,  
neutralisiert sind.
2. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch  
15 gekennzeichnet, daß die Aminogruppen enthaltenden  
Monomeren den allgemeinen Formeln





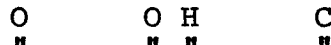
entsprechen, worin bedeuten:

$R^1$  = ein Wasserstoffatom oder eine  $CH_3$ -Gruppe,

$R^2$  = ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

5  $R^3$  = ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

10  $R^4$  = ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder  $R^3$  und  $R^4$  zusammen stehen für die zur Ausbildung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes erforderlichen Atome,



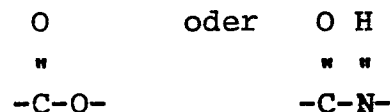
X = eine der Gruppen -C-O-, -C-N-, -O-C- oder



-CH<sub>2</sub>-O-C- und

15 Y = die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes erforderlichen Atome.

3. Suspensionsentwickler nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aminogruppen enthaltenden Monomeren der Allgemeinen Formel I entsprechen, worin X eine der Gruppen

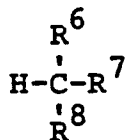
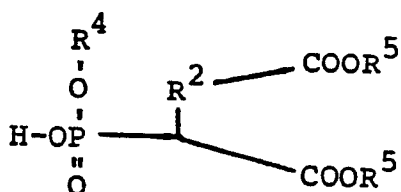
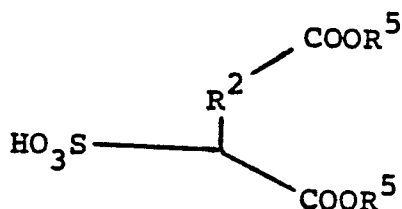
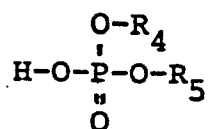


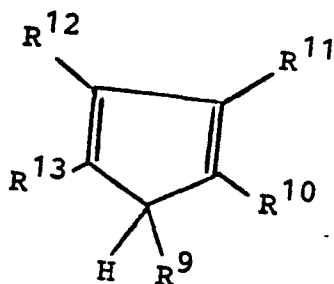
20 bedeutet.

4. Suspensionsentwickler nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% an Aminogruppen enthaltenden Monomeren enthält.

5. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Brønstedtsäuren Sulfonsäure-, Phosphonsäure- oder Sulfinsäureestergruppen enthaltende Verbindungen oder CH-acide Verbindungen sind.

10 6. Suspensionsentwickler nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Brønstedtsäuren den allgemeinen Formeln





entsprechen, worin bedeuten:

5  $R^2$  und  $R^4$  = gleich oder verschieden und ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

$R^5$  = ein Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,

$R^6$  =  $-\text{COOR}^5$  oder  $-\text{SO}_2\text{R}^5$ ,

10  $R^7$  = gleich oder verschieden und eine der Gruppen  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Halogen}$ ,  $-\text{COOR}^5$  oder  $-\text{SO}_2\text{R}^5$ ,

$R^9$  bis  $R^{13}$  = gleich oder verschieden und  $-\text{COOR}^5$ .

15 7. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat copolymerisierte radikalisch polymerisierbare, olefinisch ungesättigte Verbindungen enthält.

8. Suspensionsentwickler nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat als Comonomere Vinyl- oder Vinylidenverbindungen aus der

- Gruppe (Meth)-Acrylsäureester mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>24</sub>-  
Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil, (Meth)-  
Acrylsäureamid, (Meth)-Acrylsäurenitril, Vinyl-  
acetat, Vinylpropionat, Styrol, -Methylstyrol,  
5 Butadien, Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid,  
Ethyldimethacrylat, Divinylbenzol, Stearyl-meth-  
acrylat, Laurylmethacrylat und 2-Ethylhexylmeth-  
acrylat enthält.
9. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch  
10 gekennzeichnet, daß der Anteil an Aminogruppen  
enthaltenden Monomeren in Polymerisat 1 bis  
100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% beträgt.
10. Verfahren zur Herstellung eines elektrostato-  
graphischen Suspensionsentwicklers gemäß Anspruch 1,  
15 dadurch gekennzeichnet, daß man die Aminogruppen  
enthaltenden Monomeren in Gegenwart des Pigmentes  
in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlen-  
wasserstoff mit den Eigenschaften der Trägerflüs-  
sigkeit als Dispergiermedium polymerisiert, und so  
20 eine pigmentierte und das basische Polymerisat ent-  
haltende und als Suspensionsentwickler geeignete Dis-  
persion bildet.