

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **05.12.90**

⑤① Int. Cl.⁵: **G 03 G 9/13 // C08F220/00,**
C07C219/00

⑦① Anmeldenummer: **85108465.7**

⑦② Anmeldetag: **09.07.85**

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

③⑩ Priorität: **17.07.84 DE 3426256**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.01.86 Patentblatt 86/04

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
05.12.90 Patentblatt 90/49

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 114 419
US-A-4 229 513

⑦③ Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

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: **Hoffarth, Gunther, Dr.**
Humboldtstrasse 25
D-5090 Leverkusen 3 (DE)
Erfinder: **Richter, Wolfgang, Dr.**
Scheiblerstrasse 111
D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: **Uytterhoeven, Herman, Dr.**
Boslaan 6
B-2820 Bonheiden (BE)
Erfinder: **DE Winter, Walter, Dr.**
Parklaan 11
B-2232 's Grafenwezen (BE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt 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

Die Erfindung betrifft einen verbesserten elektrostatischen Suspensionsentwickler, der zur Erzeugung einer positiven Tonerladung ein ionisches Copolymerisat enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung des Entwicklers.

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

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, wie sie u.a. in der DE-A-29 41 21 beschrieben werden, aber auch Triphenylmethanfarbstoffe, Acridinfarbstoffe oder Chinolinfarbstoffe verwendet. Als Schwarzpigmente werden vorzugsweise Rußpigmente verwendet.

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.

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. Aminomethacrylate 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-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, GB-A-2 157 2343, GB-A-2 029 049 oder US-A-40 33 890).

Aus der DE-OS 3 232 062 ist bekannt, die Pigmentteilchen eines Suspensionsentwicklers durch den Aufbau einer vernetzten Polymerhülle mittels Fällungspolymerisation sterisch zu stabilisieren.

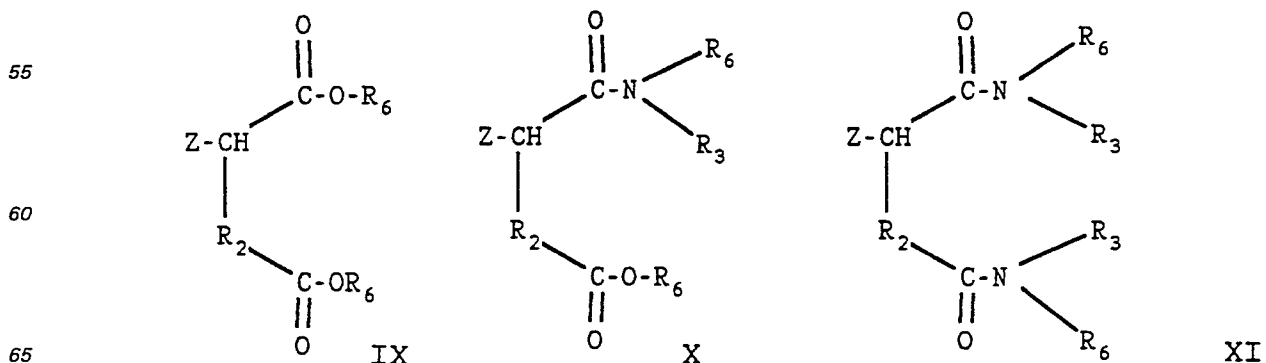
Sofern die Polymeren ionische Gruppen enthalten, können diese eine Rolle beim Aufbau der Tonerladung spielen. Im allgemeinen wird die Ladung der Tonerteilchen jedoch durch öllösliche ionogene Verbindungen, z.B. durch Metallsalze von organischen Säuren mit langen aliphatischen Resten, erzeugt. So können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

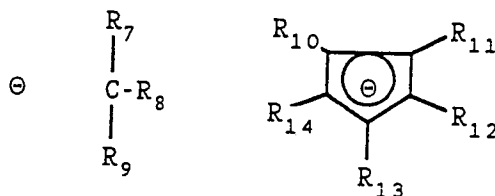
Nachteilig bei der Verwendung der bekannten ladungsbestimmenden Substanzen ist, daß die elektrischen Eigenschaften der Flüssigentwickler, wie Leitfähigkeit und Teilchenladung bei Konzentrationsänderungen nicht stabil sind und im hohen Maße von Wasserspuren (z.B. Luftfeuchtigkeit) beeinflußt werden. Weiterhin zeigen derartige Flüssigentwickler im allgemeinen eine hohe elektrische Leitfähigkeit des Dispersionsmediums, wodurch die elektrophoretische Abscheidung der Tonerteilchen beeinträchtigt wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen elektrostatischen Suspensionsentwickler mit positiver Tonerladung, hoher Ladungsstabilität und geringer Leitfähigkeit des Dispersionsmediums bereitzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch einen Suspensionsentwickler gelöst, der in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit mit einem Volumenwiderstand von mindestens 10^9 Ohm.cm und einer Dielektrizitätskonstanten unter 3 ein dispergiertes Pigment und mindestens ein Copolymerisat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat aus

A. kationischen Monomeren, die Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumgruppen enthalten und deren Anionen den allgemeinen Formeln

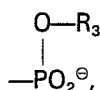




XII

XIII

entsprechen, worin
Z —SO₃[⊖] oder



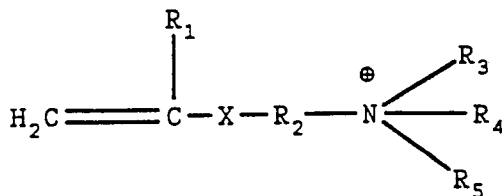
R₂ und R₃ einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen und
R₆ einen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,
R₇ eine der Gruppen —COOR₆ oder —SO₂R₆,
R₈ und R₆ gleich oder verschieden sind und —CN, —NO₂, Halogen, —COOR oder —SO₂R,
R₁₀—R₆ oder —COOR₆,
R₁₁ —CN oder —COOR,
R₁₂, R₁₃, R₁₄ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, die Gruppen —CN, —R oder
—COOR und
R einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeuten,
und
B. radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Verbindungen als Comonomeren gebildet
ist.

Als Trägerflüssigkeit mit einem Volumenwiderstand von mindestens 10⁹ 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 C₆—C₁₅-
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.

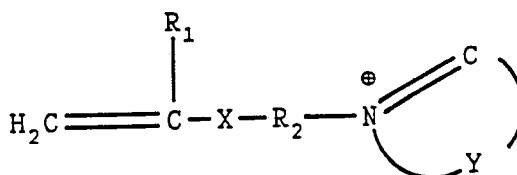
Als Pigmente eignen sich die oben erwähnten üblicherweise für Suspensionsentwickler eingesetzten
Schwarz- und Farbpigmente. Gut geeignet sind beispielsweise Spiritschwarz (C.I. Nr. 50415), Anilinschwarz
(C.I. Nr. 50440), Cyaninblau (C.I. Nr. 74250), Brillant Carmine 6 B (C.I. 15850), Echtröt (C.I. Nr. 15865),
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 Copolymerisat enthält 0,1 bis 80, vorzugsweise 0,5 bis 50 und besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-
% polymerisierte kationische Monomere (A).

Das Kation der ionischen Monomere (A) entspricht vorzugsweise einer der Formeln I—VI

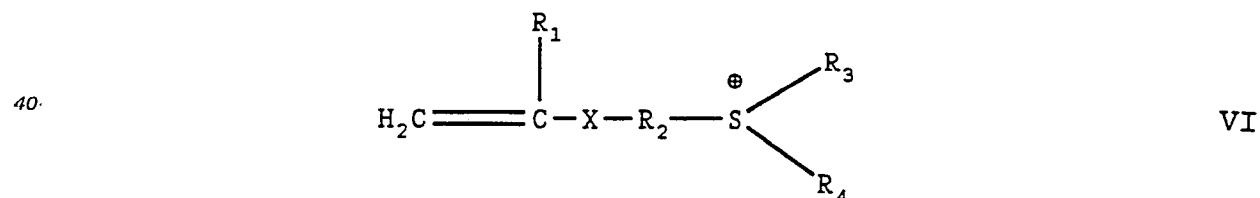
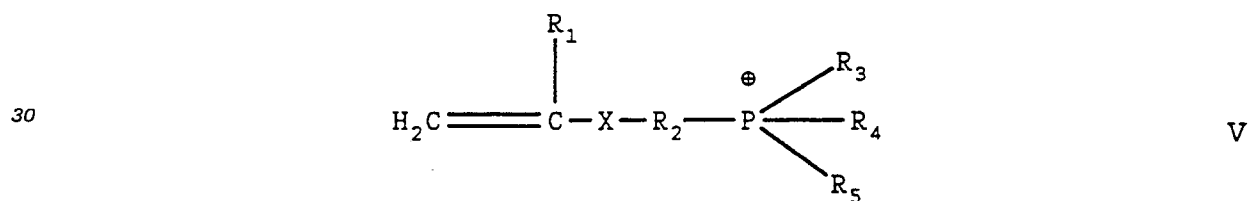
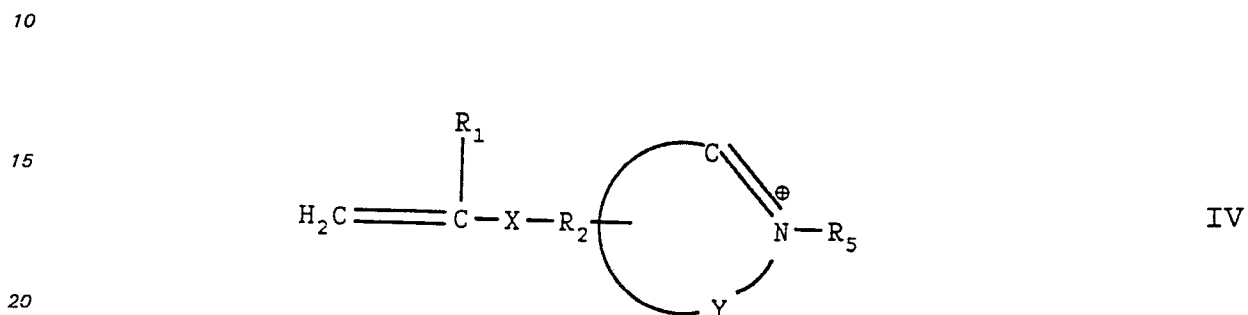
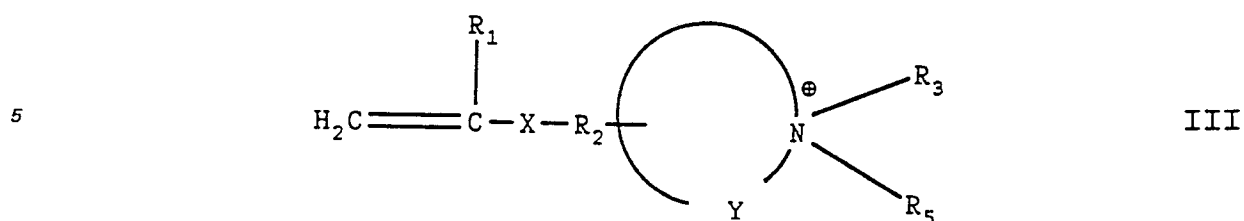


I



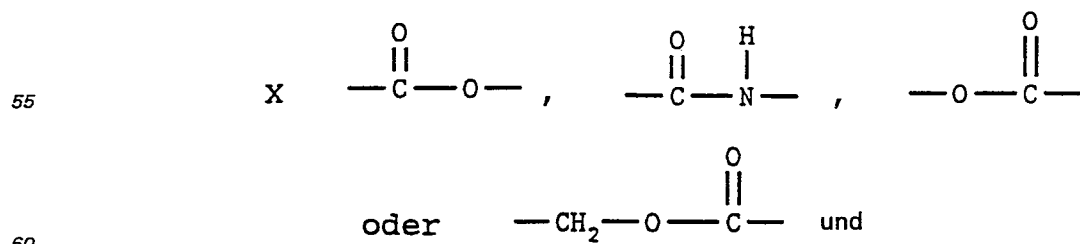
II

EP 0 168 748 B1



45 worin

- R_1 ein Wasserstoffatom oder eine CH_3 -Gruppe,
 R_2 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring,
 R_5 ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,



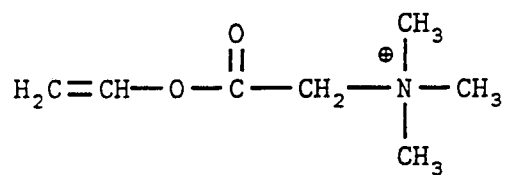
Y die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringes erforderlichen Atome bedeuten.

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

EP 0 168 748 B1

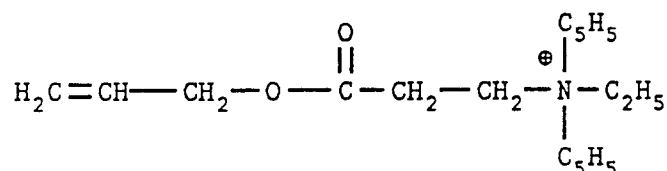
Als geeignete Kationen seien beispielhaft genannt:

5

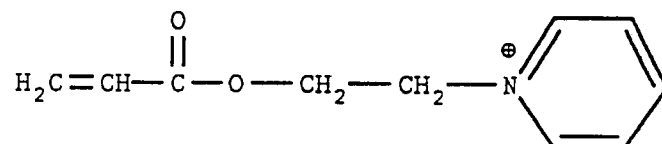


10

15

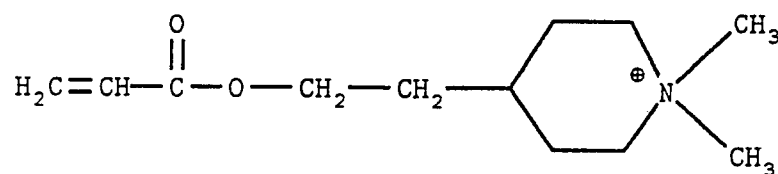


20



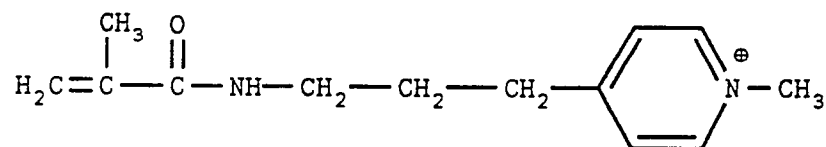
25

30



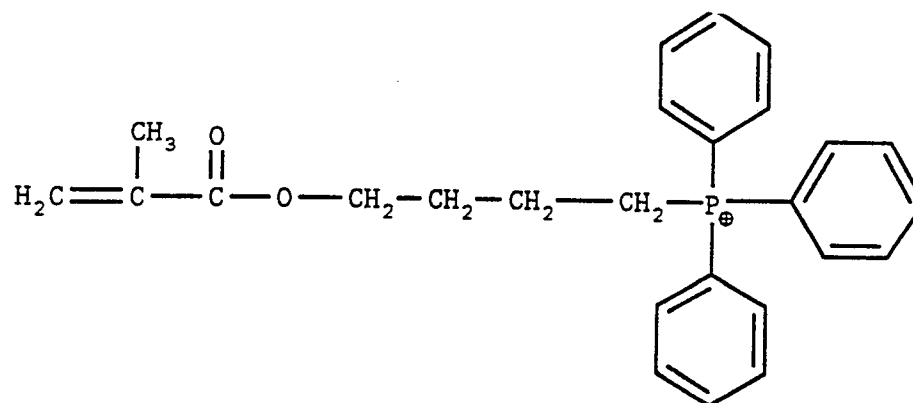
35

40



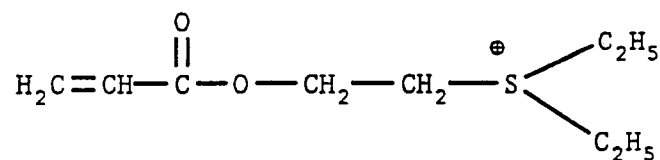
45

50



55

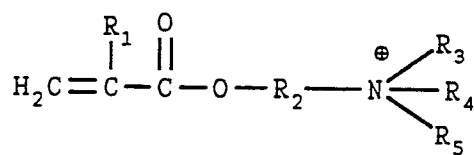
60



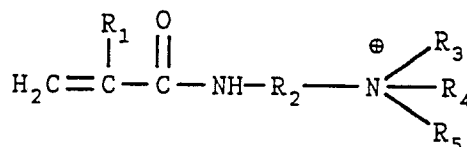
65

EP 0 168 748 B1

Besonders bevorzugte Kationen sind Derivate der Acrylsäure und Methacrylsäure gemäß Formeln VII und VIII

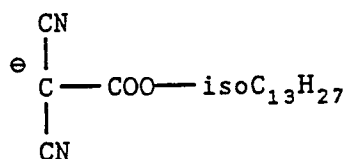
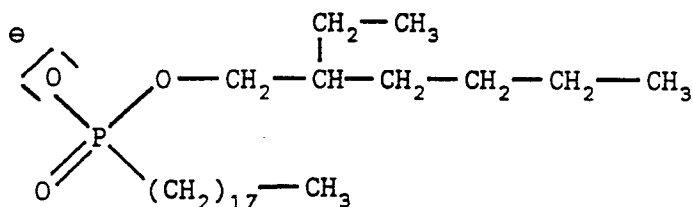
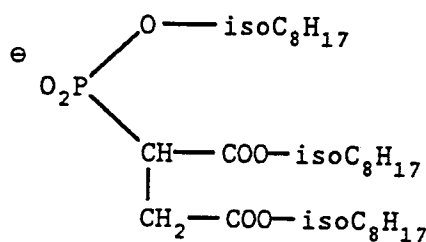
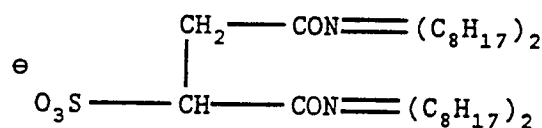
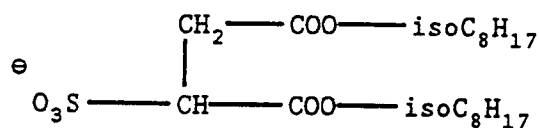


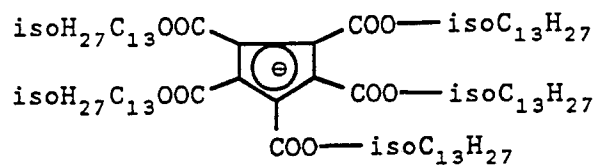
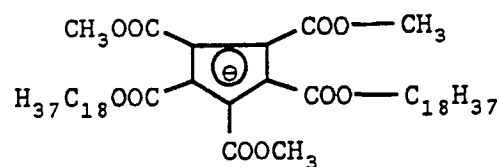
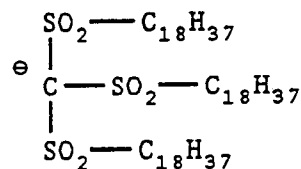
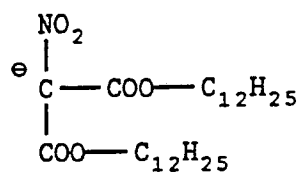
VII



VIII

in denen R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ die oben angegebenen Bedeutungen haben.
Zu obigen allgemeinen Formeln entsprechenden Anionen gehören z.B. folgende:



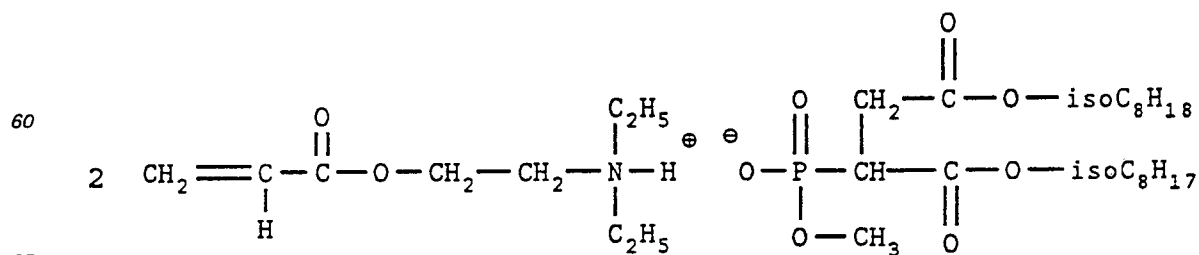
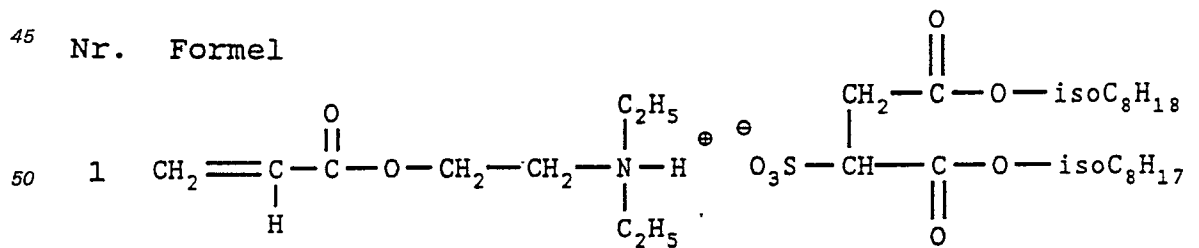


Die folgende Tabelle I zeigt Beispiele für geeignete ionische Monomere.

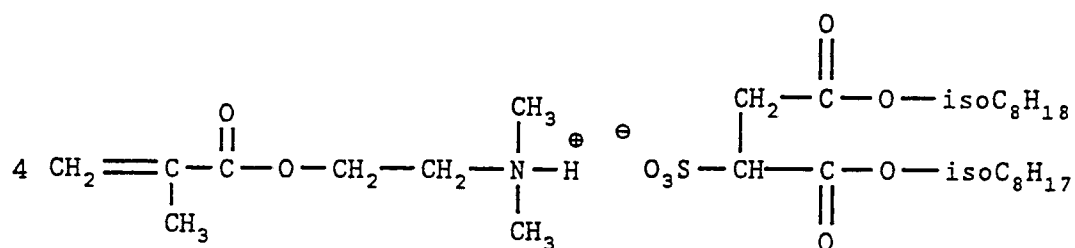
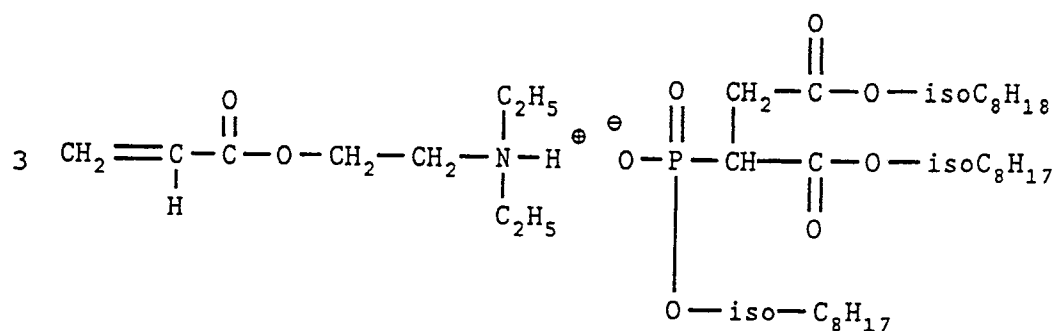
Tabelle 1

Ionische Monomere

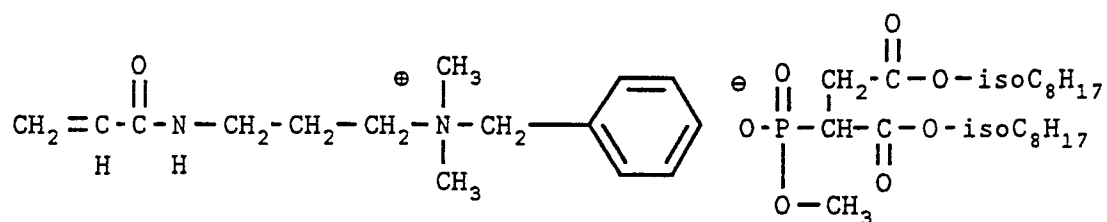
Nr. Formel



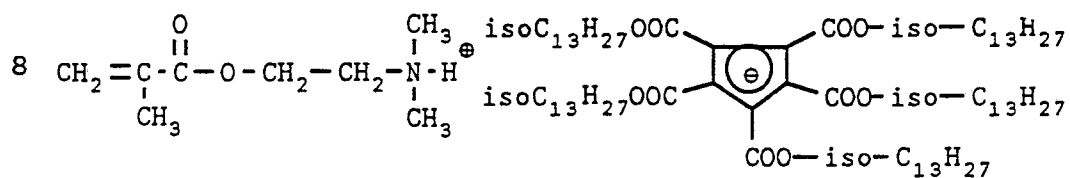
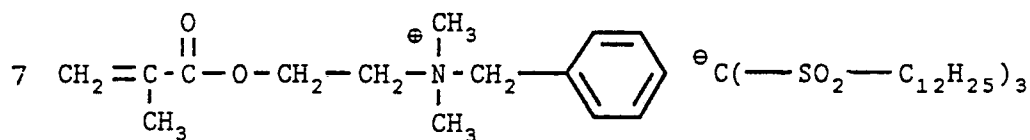
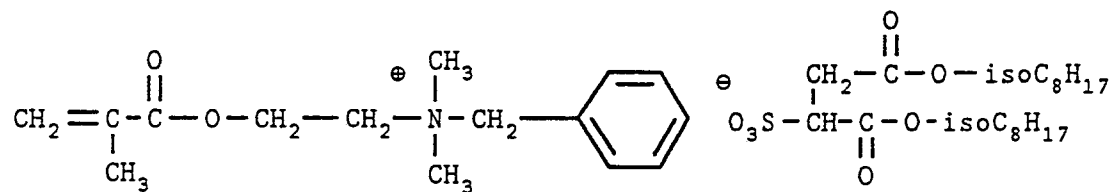
EP 0 168 748 B1

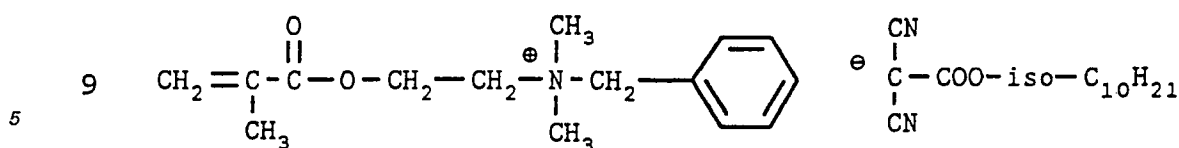


5



6





Die Herstellung der ionischen Monomeren erfolgt aus an sich bekannten Ausgangsverbindungen.

Handelt es sich um kationische Monomere, bei denen der Substituent R₅ H bedeutet, so kann die

10 Synthese der ionischen Verbindung durch direkte Umsetzung im Sinne einer Säure-Basen-Reaktion erfolgen.

Es hat sich dabei als besonders vorteilhaft erwiesen, die dem Kation zugrundeliegende Base, mit der äquivalenten Menge eines Alkalisalzes des gewünschten Anions in Anwesenheit der äquivalenten Menge einer Mineralsäure wie Schwefelsäure in wäßriger Lösung umzusetzen. Das ionische Monomere läßt sich aus diesem wäßrigen Reaktionsgemisch in hoher Reinheit durch Extraktion gewinnen, wobei Toluol, Isobutanol und Mischungen beider Lösungsmittel besonders geeignete Extraktionsmittel sind.

Die Synthese quaternierter Verbindungen erfolgt im allgemeinen in einem Zweistufenprozeß. In der ersten Stufe wird die dem Kation zugrundeliegende N-, P- oder S-Verbindung nach bekannten Methoden quaterniert.

20 Die Quaternierungsreaktion erfolgt dabei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 90°C, in Gegenwart von organischen Lösungsmitteln. Es ist zweckmäßig, bei dieser Stufe an sich bekannte Polymerisationsinhibitoren wie beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether oder 2,6-Di-tert.-butyl-p-methylphenol zuzusetzen.

In einer zweiten Stufe wird die quaternierte Verbindung mit einem Alkalisalz des gewünschten Anions in wäßriger Lösung umgesetzt. Die Isolierung der ionischen Monomeren kann wiederum in vorteilhafter Weise durch Extraktion mit den oben erwähnten Lösungsmitteln erfolgen.

Zur Herstellung der Copolymerisate können bekannte radikalische Polymerisationsmethoden unter Verwendung der ionischen Monomeren angewendet werden. Es ist jedoch auch möglich, zunächst ein Copolymerisat mit den dem Kationenteil zugrundeliegenden basischen Monomeren durchzuführen und die ionischen Gruppen durch Protonierung oder Quaternierung mit gegebenenfalls anschließendem Ionenaustausch einzuführen.

Der bevorzugte Syntheseweg für die Copolymerisate 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 Fotopolymerisation ist möglich.

Als Comonomere (B) eignen sich prinzipiell alle radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere die bekannten Vinyl- und Vinylidenverbindungen. Beispielfhaft seien aufgeführt: (Meth)acrylsäure und ihre Derivate wie z.B. (Meth)acrylsäureester mit C₁- bis C₂₄-Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil, (Meth)acrylsäureamid, (Meth)acrylnitril, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylaromaten wie Styrol oder α-Methylstyrol, ferner Diene wie Butadien und Isopren, sowie halogenhaltige Monomere, wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid. Bevorzugte Comonomere sind (Meth)acrylsäureester mit mindestens einem C₁- bis C₂₄-Kohlenwasserstoffrest im Alkoholteil und Styrol. Gut geeignet sind auch Mischungen 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 multifunktionellen Monomeren wie z.B. Ethylendimethylacrylat oder Divinylbenzol vernetzte Copolymerisate aufgebaut werden.

Es ist möglich, durch die Auswahl der Comonomeren (B) dem Copolymerisat verbesserte Dispergatoreigenschaften zu verleihen. In diesem Fall bewirkt das Copolymerisat nicht nur eine Aufladung des dispergierten Pigmentes, sondern erhöht auch die Dispersionsstabilität der Pigmentdispersion durch sterische Abschirmung. Comonomere, die die Dispergatoreigenschaften des Copolymerisates verbessern, sind beispielsweise Vinyl- oder Vinylidenmonomere mit einem C₆- bis C₂₄-Kohlenwasserstoffrest, insbesondere (Meth)acrylsäureester mit C₆- bis C₂₄-Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil, z.B. Stearylmetacrylat, Laurylmetacrylat oder 2-Ethylhexylmethacrylat, wobei diese Comonomere vorzugsweise in Mengen von 10 bis 70 Gew.-% (bezogen auf Copolymerisat) eingesetzt werden. Es ist in diesem Falle von Vorteil, die hier genannten Comonomeren mit solchen mit C₁- bis C₅-Kohlenwasserstoffresten zu kombinieren.

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

Das Copolymerisat kann nach bekannten Verfahren, wie Masse-, Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation in Abwesenheit des Pigmentes synthetisiert werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das Copolymerisat in Anwesenheit des dispergierten Pigmentes synthetisiert, wobei das gebildete Copolymerisat zumindest teilweise eine feste physikalische oder chemische Bindung mit dem Pigment eingeht. Bei dieser Synthesemethode wird das Pigment in Form

einer nicht wäßrigen 0,5—40 gew.-%igen Dispersion eingesetzt. Als Dispergiermedium eignen sich dabei in erster Linie aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, lineare und verzweigte C₆—C₁₅-Alkane sowie Cyclohexan oder Dekalin.

Bevorzugt wird ein Polymerisationsverfahren, bei dem die Pigmentdispersion, die gegebenenfalls ein Stabilisierungsmittel enthalten kann, mit dem ionischen Monomeren und Comonomeren versetzt und 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 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, —NH₂, —NHR, —NR₂-Gruppen, wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat, (Meth)-acrylsäure, (Meth)-acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und N-Vinylpyrrolidon.

Besonders gut geeignete Stabilisierungsmittel sind Blockcopolymerisate, zum Beispiel Styrol-Stearyl-methacrylat-Blockcopolymerisate oder mercaptanmodifizierte Styrol-Butadien-Blockcopolymerisate (DE—A 34 12 085).

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. Auf diese Weise wird eine weitgehend einheitliche Polymerisathülle erzeugt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Monomeren und die Startkomponenten während der Polymerisation zudosiert (Zulaufverfahren). Diese Ausführungsform eröffnet eine Reihe technisch sehr interessanter Möglichkeiten. Man kann z.B. die Monomerzusammensetzung über den Dosierzeitraum hinweg verändern, um besondere Effekte zu erzielen. So hat es sich als günstig erwiesen, zu Beginn des Dosierzeitraums die oben erwähnten geeigneten Comonomere ohne Zusatz von ionischen Monomeren zuzusetzen und erst nach einem Polymerisationsumsatz von 10 bis 50% die ionischen Monomeren im Gemisch mit weiteren Comonomeren zuzusetzen.

Die Startkomponente wird mit Vorteil ebenfalls über den Reaktionszeitraum zudosiert. Feste Startkomponenten werden zweckmäßigerweise in Lösungsmitteln oder Monomeren gelöst. Das Copolymerisat wird in Mengen von 10 bis 300, vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, bezogen auf Pigment, eingesetzt.

Neben dem Copolymerisat 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.

Für die Erhöhung der Dispersionsstabilität eignen sich in erster Linie die weiter oben angeführten Stabilisierungsmittel auf Basis löslicher hochmolekularer Verbindungen.

Als fixierende Substanzen eignen sich Harze, die mit dem Bindemittel des fotoleitfähigen Aufzeichnungsmaterials verträglich sind, z.B. mit dem Bindemittel einer fotoleitfähigen 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 und fettem Öllack ("long-oil"), kolophoniummodifiziertes Phenol-Formaldehydharz, Pentaerythritolester von Kolophonium, Glycerinester von hydrogeniertem Kolophonium, Ethylcellulose, verschiedene Alkydharze, Polyacryl- und Polymethacrylharz, Polystyrol, Polyketonharz und Polyvinylacetat. Spezifische Beispiele solcher Harze sind in der Literatur über elektrostatische Suspensionsentwickler zu finden, z.B. in der BE—PS 699 157 und in der GB—A—1 151 141.

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 günstig sein, zunächst beispielsweise durch Aufschmelzen in einem Knetter eine Mischung aus dem Pigment, dem Polymerisat und den weiteren polymeren Zusätzen herzustellen und diese Mischung in einem zweiten Verfahrensschritt in der Trägerfløssigkeit zu dispergieren.

Bei Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens der Polymerisation in Anwesenheit des Pigmentes wird im allgemeinen direkt eine stabile Dispersion erhalten, so daß auf einen zusätzlichen Dispersions-schritt verzichtet werden kann. Es ist zweckmäßig, zunächst ein Tonerkonzentrat aus Trägerfløssigkeit, Pigment und Polymer mit einem Gehalt von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Feststoff herzustellen, das durch Zugabe von weiterer Trägerfløssigkeit auf die Gebrauchskonzentrationen von 0,05 bis 2%, vorzugsweise 0,1 bis 1%, verdünnt wird.

Mit den folgenden Beispielen wird die Synthese ionischer Monomere, die Herstellung der Copolymerisate sowie die Herstellung und Prüfung erfindungsgemäßer Suspensionsentwickler im einzelnen erläutert.

Beispiel 1

Herstellung eines ionischen Monomeren (Verbindung 1 aus Tabelle 1)

17,1 g N,N-Diethylaminoethylacrylat werden in 100 ml entionisiertem Wasser geløst und mit 100 ml 1N-HCl und 50 mg Hydrochinon versetzt. Anschließend werden unter Røhren bei Raumtemperatur 59,2 g Sulfobernsteinsäurediisooktyl-ester-Na-Salz zugegeben. Das gebildete ionische Monomer wird mit 100 ml

EP 0 168 748 B1

eines Gemisches aus gleichen Teilen Isobutanol und Toluol extrahiert und durch Abdampfen des Lösungsmittels isoliert.

Ausbeute: 85%.

Beispiel 2

- 5 Herstellung eines ionischen Monomeren (Verbindung 8 aus Tabelle 1)

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-Pentaisotridecyl-oxycarbonylcyclopentadien.

- 10 4,79 g (4 mmol) 1,2,3,4,5-Pentaisotridecyl-oxycarbonylcyclopentadien werden mit 0,66 g (4 mmol) Dimethylaminoethylmethacrylat innigst vermischt.

In exothermer Reaktion entsteht 2-Methacryloxyethyl-dimethylammonium-1,2,3,4,5-pentaisotridecyl-oxycarbonylcyclopentadienid als grünes Öl; 5,45 g (quantitativ).

15

Beispiel 3

Herstellung eines ionischen Monomeren (Verbindung 9 aus Tabelle 1)

- Zu 15,0 g (170 mmol) Natriummalodinitril in 150 ml absolutem Ethanol werden 19,5 g (88,3 mmol) Chloramiesensäureisodecylester in 20 ml Diethylether bei -10°C innerhalb von 30 Minuten getropft. Dann erwärmt man auf Raumtemperatur und erhitzt anschließend 30 Minuten am Rückfluß (68°C). Der Niederschlag von 5,7 g NaCl (Theorie 5,1 g) wird abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingedunstet. 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.

- 25 4,1 g (15 mmol) Na-dicyanessigsäureisodecylester, gelöst in 20 ml Wasser, werden mit 4,95 g (15 mmol) Benzyl-2-methacryloxyethyl-dimethylammoniumchlorid in 20 ml Wasser versetzt. Sofort fällt ein braun-grünes Öl aus, welches man mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und Methylenchlorid mit Stickstoff abgedampft.

Die Ausbeute an Benzyl-2-methacryloxyethyl-dimethylammonium-dicyanessigsäureisodecylester beträgt 5,9 g (70% der Theorie).

30

Beispiel 4

Herstellung eines Copolymerisates

- 2 g des ionischen Monomeren aus Beispiel 2, 9 g Styrol, 9 g Laurylmethacrylat und 20 mg Azodiisobuttersäuredinitril werden in 20 g Toluol gelöst und 6 Stunden bei 80°C gerührt. Das gebildete Polymerisat wird durch Ausfällen mit Methanol isoliert und durch Umfällen gereinigt.

Ausbeute: 14 g, $[\eta]$: 0,62 dl/g in Toluol, bei 25°C.

Beispiel 5

Herstellung eines Copolymerisates

- 40 Nach der in Beispiel 4 angegebenen Arbeitsweise wird aus 2 g ionischem Monomer aus Beispiel 3, 9 g Styrol und 9 g Laurylmethacrylat ein Copolymerisat hergestellt.

Ausbeute: 15 g, $[\eta]$: 0,72 dl/g in Toluol, bei 25°C.

Beispiel 6

- 45 Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

5 g des Copolymerisats aus Beispiel 4 und 5 g Rußpigment mit einer BET-Oberfläche von 30 m²/g werden mit 5 g Isododecan versetzt und 10 Stunden lang in einer Kugelmühle gemahlen. Das erhaltene Entwicklerkonzentrat wird anschließend mit Isododecan auf eine Gewichtskonzentration von 0,4 Gew.-% verdünnt.

- 50 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 cm² 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_T -Wert. Q_T ist ein Maß für die Ladung der Tonerteilchen.

- 55 Die Abscheidung der Tonerteilchen (Schwärzung) 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:

60

$$Q_{T1}: + 4 \cdot 10^{-8} \text{C} \quad Q_{T2}: + 5 \cdot 10^{-8} \text{C}$$

65

EP 0 168 748 B1

Beispiel 7

Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

Beispiel 6 wurde unter Verwendung von 5 g des Copolymerisates aus Beispiel 5 und 5 g Rußpigment mit einer BET-Oberfläche von 90 m²/g wiederholt:

5

$$Q_{T1}: + 6 \cdot 10^{-8}C \quad Q_{T2}: + 5 \cdot 10^{-8}C$$

Beispiel 8

Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

10 80 g Rußpigment mit einer BET-Oberfläche von 30 m²/g werden mit 20 g eines Mischpolymerisates aus gleichen Teilen Laurylmethacrylat und Isobutylmethacrylat mit einem Molekulargewicht von 120 000 versetzt und mit Hilfe einer Kugelmühle in 100 Isododecan dispergiert.

250 g der erhaltenen Dispersion werden in einen Rührreaktor überführt und auf 80°C aufgeheizt. Unter Rühren werden zunächst 250 mg Azoisobuttersäuredinitril zugesetzt und unmittelbar anschließend über
15 einen Zeitraum von 60 Minuten eine Lösung aus 75 g Toluol, 7,5 g Laurylmethacrylat, 7,5 g Isobutylmethacrylat, 5 g Divinylbenzol, 5 g des ionischen Monomeren aus Beispiel 1 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.

Die Dispersion wird zur Reinigung mit Hilfe einer Becherzentrifuge zentrifugiert; der gebildete Feststoff
20 wird isoliert und in 250 g reinem Isododecan unter Anwendung eines Schüttlers redispergiert. Dieser Vorgang wird einmal wiederholt. Die Dispersion wird anschließend unter Zugabe von weiterem Isododecan auf 0,4 Gew.-% Feststoff eingestellt und geprüft:

25

$$Q_{T1}: + 5 \cdot 10^{-8}C \quad Q_{T2}: + 6 \cdot 10^{-8}C$$

Mittlere Teilchengröße: 314 nm

Beispiel 9

Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

30 40 g Pigment Helioechtblau HG (C.I. 74 160) werden mit 40 g des in Beispiel 8 beschriebenen Mischpolymerisates mit Hilfe einer Kugelmühle in 320 g Isododecan dispergiert.

100 g der erhaltenen Dispersion werden mit 150 g Isododecan verdünnt, in einen Rührreaktor überführt und auf 80°C aufgeheizt. Unter Rühren werden zunächst 250 mg Azoisobuttersäuredinitril und anschließend über einen Zeitraum von 30 Minuten die Lösung I gleichmäßig zudosiert.

35

Lösung I

40 g Toluol

2 g Divinylbenzol

8 g Butylacrylat

40 100 mg Azobuttersäuredinitril

Unmittelbar nach Beendigung der Zugabe der Lösung I wird Lösung II zudosiert.

Lösung II

45 40 g Toluol

0,5 g Divinylbenzol

1 g ionisches Monomer aus Beispiel 3

8,5 g Stearylmethacrylat

100 mg Azoisobuttersäuredinitril

50

Nach Beendigung der Zugabe der Lösung II wird die Dispersion unter weiterem Rühren 1 Stunde bei 80°C und 3 Stunden bei 90°C gehalten.

Die Dispersion wird zur Reinigung mit Hilfe einer Becherzentrifuge zentrifugiert, der gebildete Feststoff wird isoliert und in 250 g reinem Isododecan unter Anwendung eines Schüttlers redispergiert. Dieser
55 Vorgang wird einmal wiederholt. Die Dispersion wird anschließend durch Zugabe von weiterem Isododecan auf 0,4 Gew.-% Feststoff eingestellt und geprüft.

$$Q_{T1} = + 5 \cdot 10^{-8}C \quad Q_{T2} = + 5 \cdot 10^{-8}C$$

60 mittlere Teilchengröße: 780 nm

Beispiel 10

Beispiel 9 wird unter Verwendung des ionischen Monomeren aus Beispiel 2 wiederholt.

65

$$Q_{T1}: + 8 \cdot 10^{-8}C \quad Q_{T2}: + 8 \cdot 10^{-8}C$$

EP 0 168 748 B1

Beispiel 11

Beispiel 5 wird unter Verwendung des ionischen Monomeren aus Beispiel 1 wiederholt.

$$Q_{T1}: + 9 \cdot 10^{-8}C \quad Q_{T2}: + 8 \cdot 10^{-8}C$$

5

Beispiel 12

Herstellung eines erfindungsgemäßen Suspensionsentwicklers

80 g Rußpigment mit einer BET-Oberfläche von 95 m²/g werden mit 20 g des in Beispiel 8 beschriebenen Mischpolymerisates mit Hilfe einer Kugelmühle in 300 g Isododecan dispergiert.

10 250 g der erhaltenen Dispersion werden in einen Rührreaktor überführt und auf 80°C aufgeheizt. Unter Rühren werden 250 mg Azoisobuttersäuredinitril zugesetzt und anschließend über einen Zeitraum von 30 Minuten die Lösung I gleichmäßig zudosiert.

Lösung I

15 43,75 g Toluol
2,5 g Laurylmethacrylat
2,5 g Isobutylmethacrylat
1,25 g Divinylbenzol
50 mg Azoisobuttersäuredinitril

20

Unmittelbar nach Beendigung der Zugabe der Lösung I wird Lösung II zudosiert.

Lösung II

43,75 g Toluol
25 1,25 g Laurylmethacrylat
1,25 g Isobutylmethacrylat
1,25 g Divinylbenzol
2,5 g ionisches Monomer aus Beispiel 1

30 Nach Beendigung der Zugabe der Lösung II wird die Dispersion unter weiterem Rühren 1 Stunde bei 80°C und 3 Stunden bei 90°C gehalten.

Die Dispersion wird zur Reinigung mit Hilfe einer Becherzentrifuge zentrifugiert, der gebildete Feststoff wird isoliert und in 300 g reinem Isododecan redispergiert. Dieser Vorgang wird einman wiederholt. Die Dispersion wird anschließend durch Zugabe von weiterem Isododecan auf einen Feststoffgehalt von 0,4% eingestellt und geprüft.

35

$$Q_{T1}: + 15 \cdot 10^{-8}C \quad Q_{T2}: + 16 \cdot 10^{-8}C$$

mittlere Teilchengröße: 825 nm

Beispiel 13

40 Vergleichsbeispiel mit einem positiv polarisierendem Mittel gemäß GB—A—1 151 141

In einer Kugelmühle werden aus 4 g Rußpigment mit einer BET-Oberfläche von 30 m²/g, 1 g eines Mischpolymerisates aus 85% Isobutylmethacrylat und 15% Stearylmetacrylit mit einem Molekulargewicht Mw von 170 000 und in 45 g Isododecan eine Dispersion hergestellt. Die Dispersion wird auf 0,4% Feststoff verdünnt, mit 80 mg Zink(2-butyl)octylphosphat (Herstellung gemäß GB—PS 1 151 141) versetzt und geprüft.

45

$$Q_{T1}: + 23 \cdot 10^{-8}C \quad Q_{T2}: + 12 \cdot 10^{-8}C$$

Beispiel 14

50 Leitfähigkeitsmessungen

Nach der von Kohler et al. (Photographic Science and Engineering 22, 4 (1978) 218—227) beschriebenen Methode wurde die Leitfähigkeit des Gesamtentwicklers (K_E) und die Leitfähigkeit der Trägerflüssigkeit des Entwicklers (K_M) nach Abtrennen der Pigmentteilchen durch Zentrifugieren bestimmt.

55 Suspensionsentwickler K_E [Ohm⁻¹m⁻¹] K_M [Ohm⁻¹m⁻¹]

Beispiel 11 2,0 · 10⁻¹⁰ O*

Beispiel 12 9,3 · 10⁻¹⁰ O*

60

Beispiel 13 4,6 · 10⁻¹⁰ 1,1 · 10⁻¹⁰

(Vergleichsbeispiel)

65 *Die Erfassungsgrenze des Meßgerätes liegt bei 10⁻¹² [Ohm⁻¹m⁻¹].

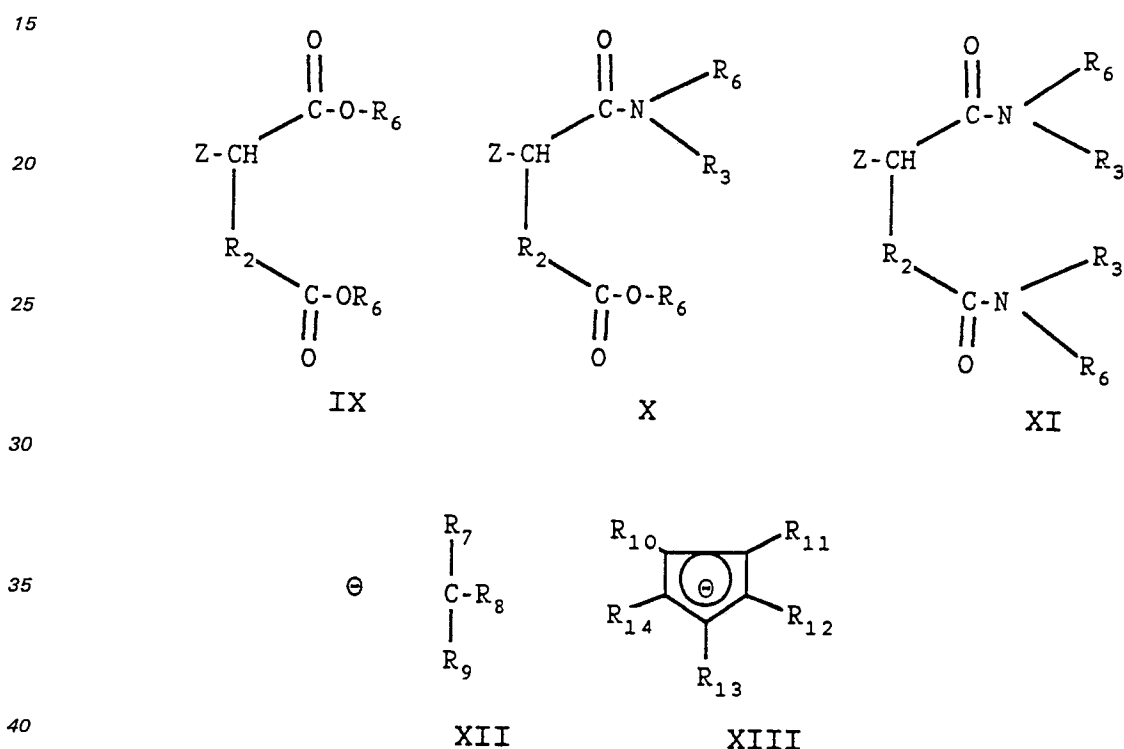
EP 0 168 748 B1

Die Tabelle zeigt, daß die erfindungsgemäßen Suspensionsentwickler keine Leitfähigkeit der Trägerflüssigkeit aufweisen.

5 Patentansprüche

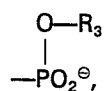
1. Elektrostatographischer Suspensionsentwickler, der in einer elektrisch isolierenden Trägerflüssigkeit von einem Volumenwiderstand von mindestens 10^9 Ohm.cm und einer Dielektrizitätskonstante unter 3 ein dispergiertes Pigment, und mindestens ein Copolymerisat enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat aus

A. kationischen Monomeren, die Ammonium-, Phosphonium- oder Sulfoniumgruppen enthalten und deren Anionen den allgemeinen Formeln



entsprechen, worin

Z —SO₃[⊖] oder

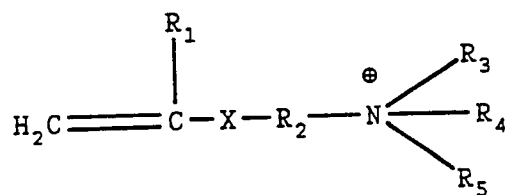


R₂ und R₃ einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,
R₆ einen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen,
R₇ eine der Gruppen —COOR₆ oder —SO₂R₆,
R₈ und R₉ gleich oder verschieden sind und —CN, —NO₂, Halogen, —COOR oder —SO₂R,
R₁₀ —R₆ oder —COOR₆,
R₁₁ —CN oder —COOR,
R₁₂, R₁₃, R₁₄ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, die Gruppen —CN, —R oder —COOR und
R einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeuten,
und
B. radikalisch polymerisierbaren, olefinisch ungesättigten Verbindungen als Comonomeren gebildet ist.

2. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kationen der Monomeren (A) den allgemeinen Formeln

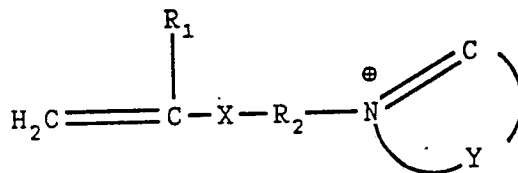
EP 0 168 748 B1

5



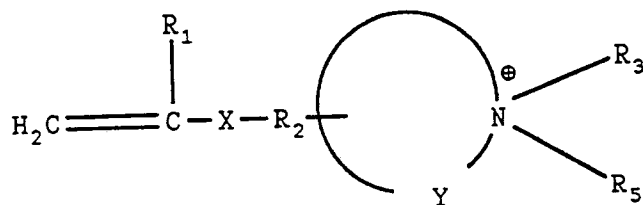
I

10



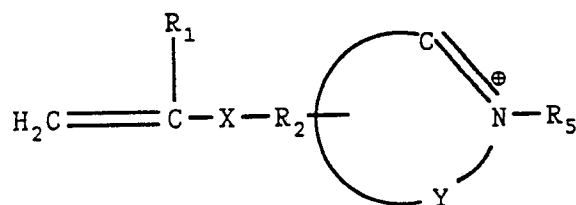
II

20



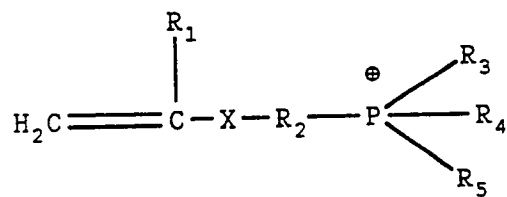
III

30



IV

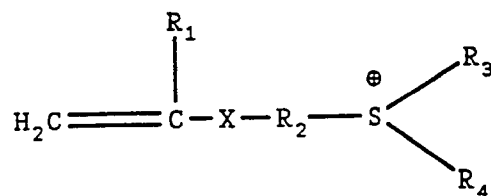
40



V

45

50



VI

55

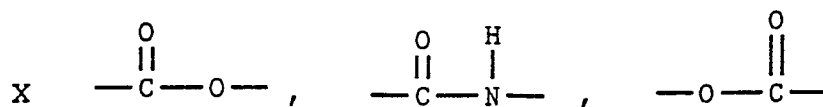
60 entsprechen, worin

R_1 ein Wasserstoffatom oder eine CH_3 -Gruppe,

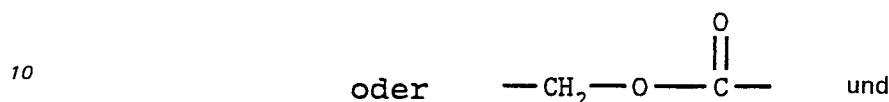
R_2 einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,

R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, oder zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen Ring,

65 R_5 ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen,



5



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

3. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Comonomeren (B) Vinyl- oder Vinylidenverbindungen aus der Gruppe (Meth)-Acrylsäureester mit C₁- bis C₂₄- Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil, (Meth)-Acrylsäureamid, (Meth)-Acrylsäurenitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol, α-Methylstyrol, Butadien, Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Ethylendimethacrylat, Divinylbenzol, Stearylmethacrylat, Laurylmethacrylat und 2-Ethylhexylmethacrylat sind.

4. Suspensionsentwickler nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Comonomeren (B) ein (Meth)-Acrylsäureester mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen im Alkoholteil ist.

5. Suspensionsentwickler nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Monomeren (A) im Copolymerisat 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-%, beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung eines elektrostatisch dispersiblen Suspensionsentwicklers gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monomeren (A) mit den Comonomeren (B) in Gegenwart des Pigmentes in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff mit den Eigenschaften der Trägerflüssigkeit als Dispergiermedium polymerisiert, und so eine das pigmentierte Copolymerisat enthaltende und als Suspensionsentwickler geeignete Dispersion bildet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren (A) und (B) der Dispersion des Pigmentes in dem dispergiermedium in einem Zulaufverfahren zugesetzt werden, bei dem man in einer ersten Polymerisationsphase nur die Comonomeren (B) und in einer zweiten Polymerisationsphase die Monomeren (A) im Gemisch mit einer weiteren Menge der Comonomeren (B) zugibt.

8. Verfahren nach Ansprüchen 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß der als Dispergiermedium verwendete Kohlenwasserstoff ein Styrol-Stearylmethacrylat-Blockcopolymerisat oder ein mercaptanmodifiziertes Styrol-Butadien-Blockcopolymerisat als Stabilisierungsmittel enthält.

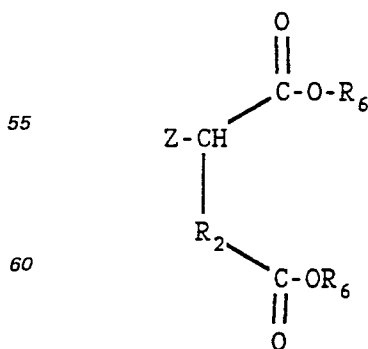
40

Revendications

1. Révélateur électrostatographique en suspension contenant un pigment dispersé dans un liquide de support isolant électriquement possédant une résistivité d'au moins 10⁹ Ohm.cm et une constante diélectrique inférieure à 3 et au moins un copolymère, caractérisé en ce que le copolymère se compose de

A. des monomères cationiques contenant des groupes ammonium, phosphonium ou sulfonium et dont les anions répondent aux formules générales

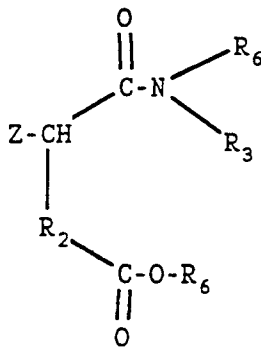
50



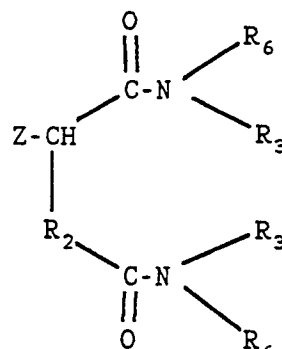
60

65

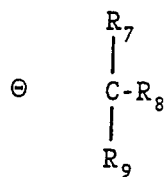
IX



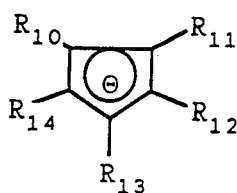
X



XI

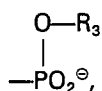


XII

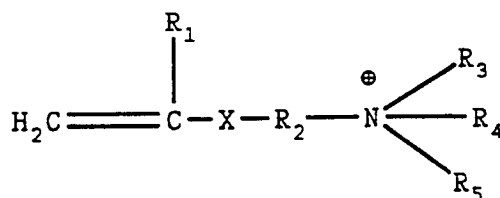


XIII

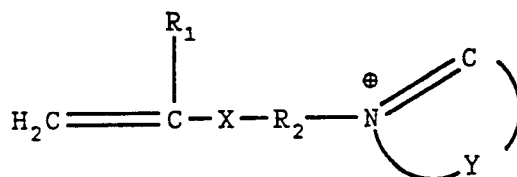
dans lesquelles
Z représente $-\text{SO}_3^\ominus$ ou



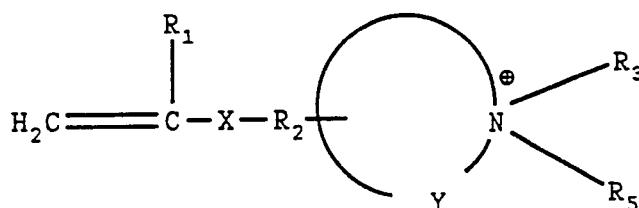
- R_2 et R_3 représentent un reste hydrocarboné avec 1 à 18 atomes de carbone et
 R_6 un reste hydrocarboné avec 6 à 24 atomes de carbone,
 R_7 un des groupes $-\text{COOR}_6$ ou $-\text{SO}_2\text{R}_6$,
 R_8 et R_9 sont identiques ou différents et représentent $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, un halogène, $-\text{COOR}$ ou $-\text{SO}_2\text{R}$,
 R_{10} représente R_6 ou $-\text{COOR}_6$,
 R_{11} $-\text{CN}$ ou $-\text{COOR}$,
 R_{11} , R_{13} , R_{14} sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, les groupes $-\text{CN}$, $-\text{R}$
ou $-\text{COOR}$, et
R représente un reste hydrocarboné avec 1 à 24 atomes de carbone, et
B. des composés à insaturation oléfinique susceptibles de polymérisation radicalaire, comme
comonomères.
2. Révélateur en suspension selon la revendication 1, caractérisé en ce que les cations des monomères
(A) répondent aux formules générales



I

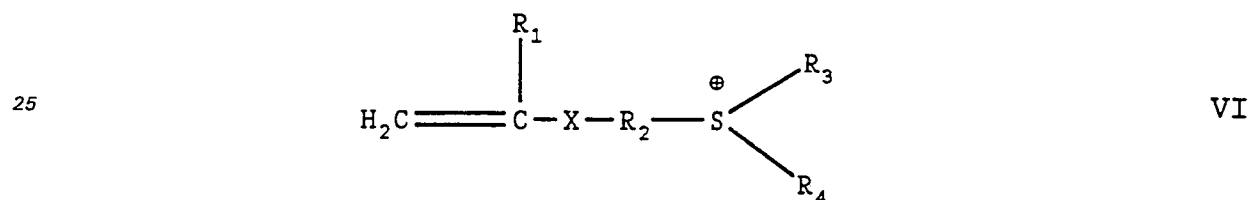
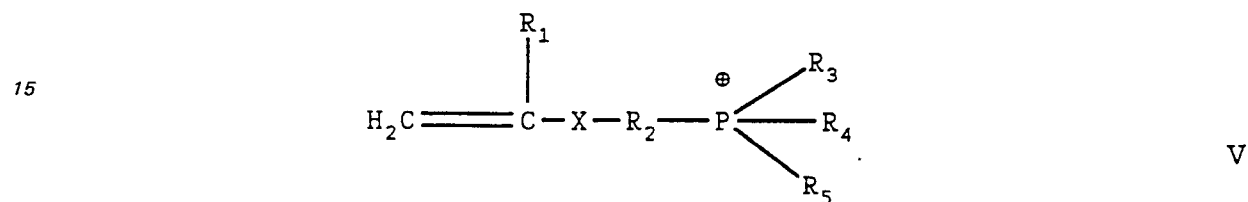
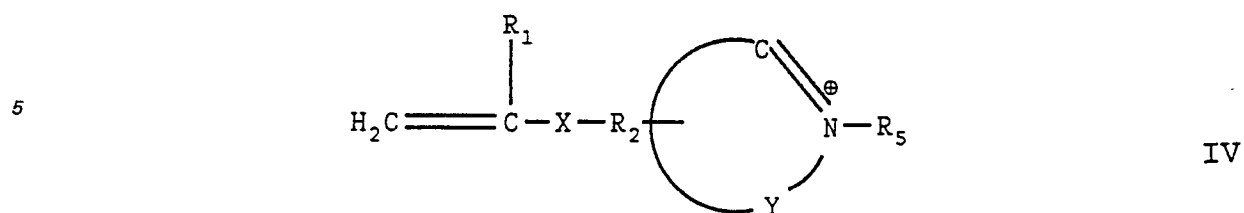


II



III

EP 0 168 748 B1



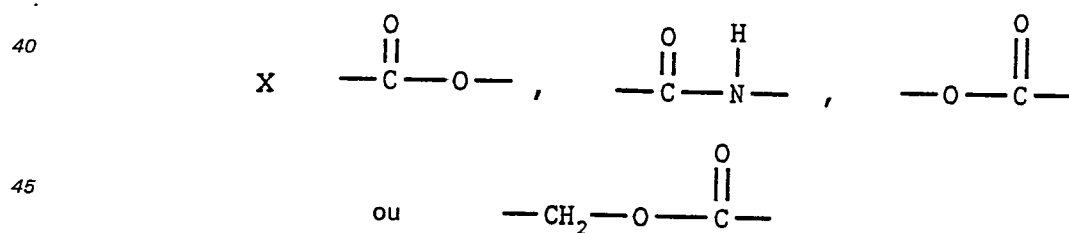
dans lesquelles

R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe CH_3 ,

R_2 un reste hydrocarboné avec 1 à 18 atomes de carbone,

R_3 et R_4 sont identiques ou différents et représentent un reste hydrocarboné avec 1 à 18 atomes de carbone, ou représentent ensemble un cycle à 5 ou 6 chaînons,

R_5 représente un atome d'hydrogène ou un reste hydrocarboné avec 1 à 18 atomes de carbone,



et

50 Y représente l'atome nécessaire pour compléter un cycle hétérocyclique à 5 ou 6 chaînons.

3. Révélateur en suspension selon la revendication 1, caractérisé en ce que les comonomères (B) sont des composés de vinyle ou de vinylidène du groupe comportant les esters d'acide (méth)acrylique avec des restes hydrocarbonés en C_1 à C_{24} dans la partie alcool, l'amide d'acide(méth)acrylique, le nitrile d'acide(méth)acrylique, l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le styrène, l' α -méthylstyrène, le butadiène, l'isoprène, le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le diméthacrylate d'éthylène, le divinylbenzène, le méthacrylate de stéaryle, le méthacrylate de lauryle et le méthacrylate de 2-éthylhexyle.

4. Révélateur en suspension selon la revendication 3, caractérisé en ce qu'une partie des comonomères (B) est un ester d'acide (méth)acrylique avec 6 à 24 atomes de carbone dans la partie alcool.

5. Révélateur en suspension selon la revendication 1, caractérisé en ce que la partie de monomères (A) dans le copolymère est de 0,1 à 80% en poids, de préférence 0,5 à 50% en poids.

6. Procédé pour la fabrication d'un révélateur électrostatographique en suspension selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on polymérise les monomères (A) avec les comonomères (B) en présence du pigment dans un hydrocarbure aliphatique ou aromatique avec les propriétés du liquide de support comme milieu de dispersion, et qu'on obtient ainsi une dispersion appropriée comme révélateur en suspension contenant le copolymère pigmenté.

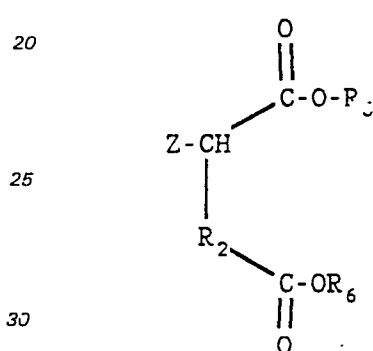
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que les monomères (A) et (B) de la dispersion du pigment dans le milieu de dispersion sont ajoutés dans un procédé avec afflux, dans lequel on ajoute, dans une première phase de polymérisation, uniquement les comonomères (B) et dans une seconde phase de polymérisation, les monomères (A) dans le mélange avec une quantité supplémentaire des comonomères (B).

8. Procédé selon les revendications 6 et 7, caractérisé en ce que l'hydrocarbure utilisé comme milieu de dispersion contient un copolymère séquencé de styrène-méthacrylate de stéaryle ou un copolymère séquencé de styrène-butadiène modifié au mercaptan, comme agent de stabilisation.

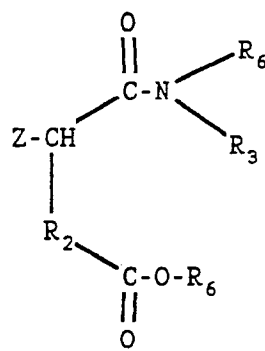
10 Claims

1. An electrographic suspension developer containing a dispersed pigment and at least one copolymer in an electrically insulating carrier liquid having a volume resistance of at least 10^9 ohms.cm and a dielectric constant below 3, characterized in that the copolymer consists of

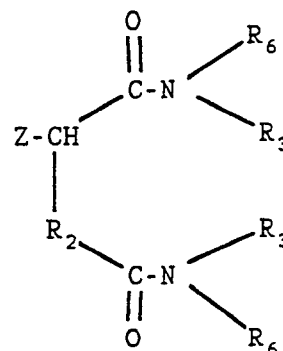
15 A. cationic monomers which contain ammonium, phosphonium or sulfonium groups and of which the anions correspond to the following general formulæ



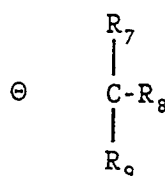
IX



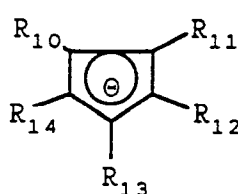
X



XI



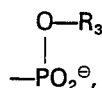
XII



XIII

in which

50 Z represents $-\text{SO}_3^-$ or



R_2 and R_3 represent a C_{1-18} hydrocarbon radical,

R_6 represents a C_{6-24} hydrocarbon radical,

R_7 represents one of the groups $-\text{COOR}_6$ or $-\text{SO}_2\text{R}_6$,

60 R_8 and R_9 may be the same or different and represent $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, halogen, $-\text{COOR}$ or $-\text{SO}_2\text{R}$,

R_{10} represents R_6 or $-\text{COOR}_6$,

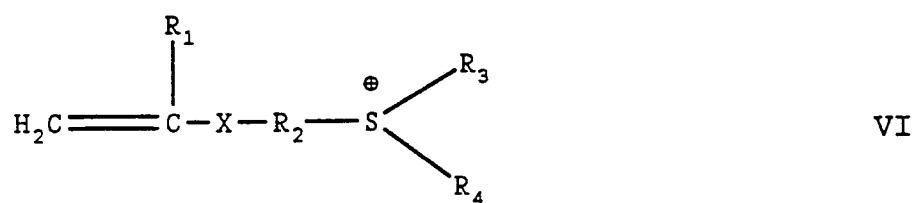
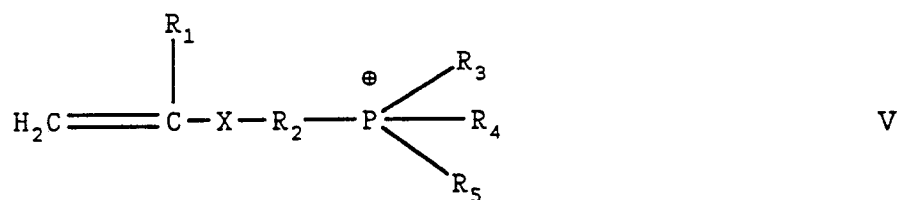
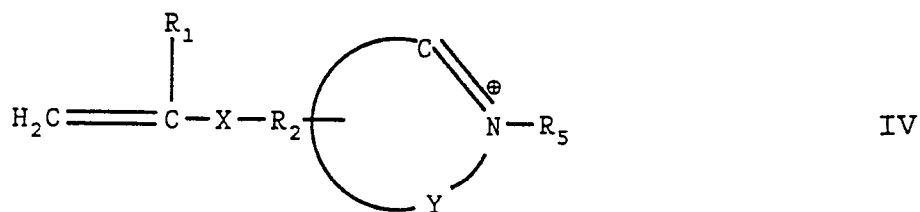
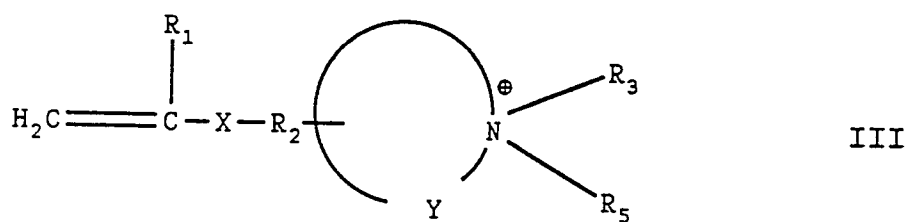
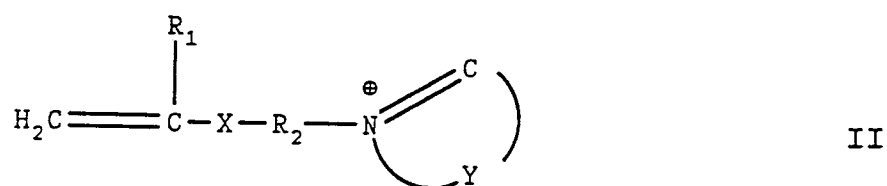
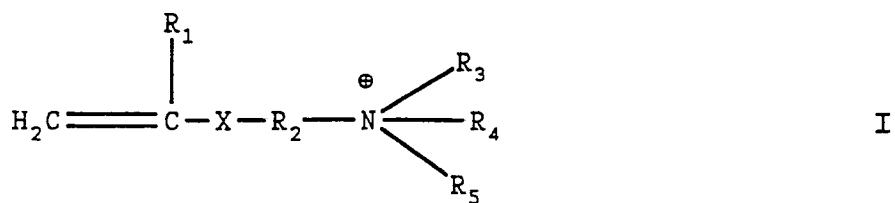
R_{11} represents $-\text{CN}$ or $-\text{COOR}$,

R_{12} , R_{13} and R_{14} are the same or different and represent a hydrogen atom, the groups $-\text{CN}$, $-\text{R}$ or $-\text{COOR}$ and R represents a C_{1-24} hydrocarbon radical, and

65 B. radically polymerizable, olefinically unsaturated compounds as comonomers.

EP 0 168 748 B1

2. A suspension developer as claimed in claim 1, characterized in that the cations of the monomers (A) correspond to the following general formulae:



in which

R₁ represents a hydrogen atom or a CH₃ group,

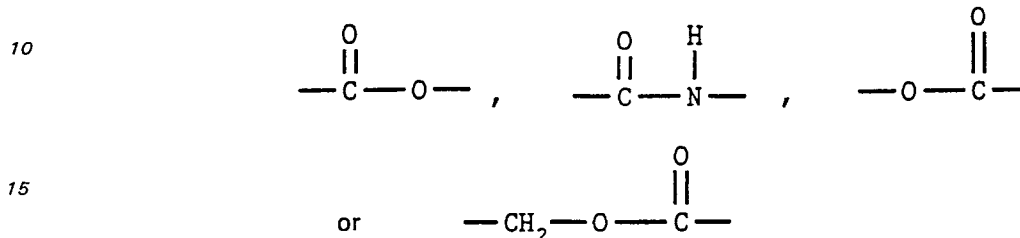
R₂ represents a C₁₋₁₈ hydrocarbon radical,

R₃ and R₄ may be the same or different and represent a C₁₋₁₈ hydrocarbon radical or, together, form a

5 5- or 6-membered ring,

R₅ represents a hydrogen atom or a C₁₋₁₈ hydrocarbon radical,

X represents



and

Y represents the atoms required to complete a 5- or 6-membered heterocyclic ring.

3. A suspension developer as claimed in claim 1, characterized in that the comonomers (B) are vinyl or vinylidene compounds from the group consisting of (meth)acrylates containing C₁₋₂₄ hydrocarbon radicals in the alcohol part, (meth)acrylamide, (meth)acrylonitrile, vinyl acetate, vinyl propionate, styrene, α-methyl styrene, butadiene, isoprene, vinyl chloride, vinylidene chloride, ethylene dimethacrylate, divinyl benzene, stearyl methacrylate, lauryl methacrylate and 2-ethyl hexyl methacrylate.

4. A suspension developer as claimed in claim 3, characterized in that the comonomers (B) are partly a (meth)acrylate containing 6 to 24 carbon atoms in the alcohol part.

5. A suspension developer as claimed in claim 1, characterized in that the monomers (1) make up 0.1 to 80% by weight and preferably 0.5 to 50% by weight of the copolymer.

6. A process for the production of the electrographic suspension developer claimed in claim 1, characterized in that the monomers (A) are polymerized with the comonomers (B) in the presence of the pigment in an aliphatic or aromatic hydrocarbon having the properties of the carrier liquid as the dispersion medium and a dispersion containing the pigmented copolymer and suitable as a suspension developer is thus formed.

7. A process as claimed in claim 6, characterized in that the monomers (A) and (B) are added to the dispersion of the pigment in the dispersion medium by an inflow method in which only the comonomers (B) are added in a first polymerization phase and the monomers (A) in admixture with more of the comonomers (B) are added in a second polymerization phase.

8. A process as claimed in claims 6 and 7, characterized in that the hydrocarbon used as the dispersion medium contains a styrene/stearyl methacrylate block copolymer or a mercaptan-modified styrene/butadiene block copolymer as stabilizer.