

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: **90106998.9**

(51) Int. Cl.⁵: **G03G 9/097**

(22) Anmeldetag: **11.04.90**

(30) Priorität: **15.04.89 DE 3912396**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.10.90 Patentblatt 90/43

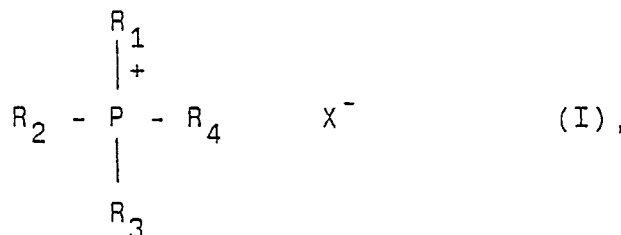
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: **Gitzel, Jörg, Dr.**
Domherrnstrasse 2
D-6234 Hattersheim am Main(DE)
Erfinder: **Macholdt, Hans-Tobias, Dr.**
Waldstrasse 20
D-6100 Darmstadt(DE)
Erfinder: **Knaup, Wolfgang, Dr.**
Kanalstrasse 3
D-8269 Burgkirchen(DE)

(54) **Verwendung farbloser hochgradig fluorsubstituierter Phosphoniumverbindungen als Ladungssteuermittel für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren.**

(57) Verwendung hochgradig fluorsubstituierter Phosphoniumverbindungen der Formel (I)



worin R₁ bis R₄ Wasserstoffatome oder organische Reste bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R₁ bis R₄ einen fluorsubstituierten, ungesättigten und/oder gesättigten Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 3 bis 50 F-Atomen darstellt, der weitere Substituenten enthalten kann, oder einen fluorsubstituierten Arylrest oder einen am aromatischen Kern fluorsubstituierten Aralkylrest darstellt, wobei der Aryl- oder Aralkylrest am aromatischen Kern zusätzlich substituiert sein kann, und im Falle eines Aralkylrestes die Alkylbrücke zwischen Phosphoratom und aromatischem Ring 1 bis 30 C-Atomen enthält, und höchstens drei der Reste R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoffatome, ungesättigte oder gesättigte, ggf. substituierte Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen, Aryl- oder Aralkylreste, die am aromatischen Kern substituiert sein können, darstellen, und X⁻ ein Anion bedeutet, wobei die Reste R₁ bis R₄ eine COO⁻ oder SO₃⁻-Gruppe als Substituent enthalten können und X⁻ in diesem Fall gegenstandslos wird, einzeln oder in Kombination als farblose Ladungssteuermittel mit positiver oder negativer Steuerwirkung in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren.

Verwendung farbloser hochgradig fluorsubstituierter Phosphoniumverbindungen als Ladungssteuermittel für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung hochgradig fluorsubstituierter Phosphoniumverbindungen als farblose Ladungssteuermittel zum Einsatz in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen durch die gezielte Einführung von fluorsubstituierten organischen Resten besonders günstige Ladungssteuereigenschaften. Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird auf einem Photoleiter ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dies erfolgt beispielsweise durch Aufladung eines Photoleiters durch eine Coronaentladung und anschließende bildmäßige Belichtung der elektrostatisch aufgeladenen Oberfläche des Photoleiters, wobei durch die Belichtung der Ladungsabfluß zur geerdeten Unterlage an den belichteten Stellen bewirkt wird. Anschließend wird das so erzeugte "latente Ladungsbild" durch Aufbringen eines Toners entwickelt. In einem darauffolgenden Schritt wird der Toner vom Photoleiter auf beispielsweise Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und dort beispielsweise durch Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmiteleinwirkung fixiert. Der benutzte Photoleiter wird anschließend gereinigt und steht für einen neuen Aufzeichnungsvorgang zur Verfügung.

In zahlreichen Patentschriften wird die Optimierung von Tonern beschrieben, wobei u. a. der Einfluß des Tonerbindemittels (Variation von Harz/Harzkomponenten oder Wachs/Wachskomponenten), der Einfluß von Steuermitteln oder anderen Zusatzstoffen oder der Einfluß von Carriern (bei Zweikomponentenentwicklern) und Magnetpigmenten (bei Einkomponentenentwicklern) untersucht wurden.

Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladung g/m (Ladung pro Masseinheit). Neben Vorzeichen und Höhe der elektrostatischen Aufladung ist vor allem das schnelle Erreichen der gewünschten Ladungshöhe und die Konstanz dieser Ladung über einen längeren Aktivierzeitraum hinweg ein entscheidendes Qualitätskriterium. In der Praxis ist dies insofern von zentraler Bedeutung, als der Toner im Entwicklungsgemisch, bevor er auf den Photoleiter übertragen wird, einer erheblichen Aktivierzeit ausgesetzt sein kann, da er teilweise für einen Zeitraum der Herstellung von bis zu mehreren tausend Kopien im Entwicklergemisch verbleibt. Darüberhinaus ist die Unempfindlichkeit des Toners gegen Klimaeinflüsse, wie Temperatur und Luftfeuchtigkeit, ein weiteres wichtiges Eignungskriterium.

Sowohl positiv als auch negativ aufladbare Toner finden Verwendung in Kopierern und Laserdruckern in Abhängigkeit vom Verfahrens- und Gerätetyp.

Um elektrophotographische Toner oder Entwickler mit entweder positiver oder negativer triboelektrischer Aufladung zu erhalten, werden häufig sogenannte Ladungssteuermittel (auch Ladungskontrollmittel genannt) zugesetzt. Dabei ist neben dem Vorzeichen der Ladungssteuerung das Ausmaß des Steuereffektes von Bedeutung, da eine höhere Wirksamkeit eine geringe Einsatzmenge erlaubt.

Da Tonerbindemittel allein in der Regel eine starke Änderung der Aufladung von der Aktivierzeit aufweisen, ist es Aufgabe eines Ladungssteuermittels, zum einen Vorzeichen und Höhe der Toneraufladung einzustellen und zum anderen der Aufladungsdrift des Tonerbindemittels entgegenzuwirken und für Konstanz der Toneraufladung zu sorgen. Ladungssteuermittel, die nicht verhindern können, daß der Toner bzw. Entwickler bei längerer Gebrauchsdauer eine hohe Ladungsdrift zeigt (Alterung), die sogar bewirken kann, daß der Toner bzw. Entwickler eine Ladungsumkehr erfährt, sind daher für die Praxis ungeeignet. Vollfarbkopierer und -laserdrucker arbeiten nach dem Prinzip der Trichromie, welches eine exakte Farbtonabstimmung der drei Grundfarben (Gelb, Cyan und Magenta) erforderlich macht. Geringste Farbtonverschiebungen auch nur eines der drei Grundfarben verlangt zwingend eine Farbtonverschiebung der beiden anderen Farben, um auch dann originaltreue Vollfarbkopien bzw. -drucke produzieren zu können.

Wegen dieser in Farbtonern erforderlichen präzisen Abstimmung der Coloristik der einzelnen Farbmittel aufeinander, sind Ladungssteuermittel absolut ohne Eigenfarbe ganz besonders wichtig.

Bei Farbtonern müssen die drei Toner Gelb, Cyan und Magenta neben den genau definierten farblichen Anforderungen auch hinsichtlich ihrer triboelektrischen Eigenschaften exakt aufeinander abgestimmt sein. Diese triboelektrische Abstimmung ist erforderlich, weil beim Vollfarbdruck bzw. bei der Vollfarbkopie aufeinanderfolgend die drei Farbtöne (bzw. vier Farbtöne, wenn Schwarz miteinbezogen wird) im selben Gerät übertragen werden müssen.

Von Farbmitteln ist bekannt, daß sie die triboelektrische Aufladung von Tonern teilweise sehr nachhaltig beeinflussen können (H.-T. Macholdt, A. Sieber, Dyes & Pigments 9 (1988), 119-27, US-PS 4057426, EP-OS 247576). Wegen der unterschiedlichen triboelektrischen Effekte von Farbmitteln und des daraus resultierenden teilweise sehr ausgeprägten Einflusses auf die Toneraufladbarkeit ist es nicht möglich, sie in eine einmal erstellte Tonerbasisrezeptur als ausschließliches Farbmittel hinzuzufügen. Vielmehr kann es notwendig werden, für jedes Farbmittel eine eigene Rezeptur zu erstellen, für welches z.B. Art und Menge

des benötigten Ladungssteuermittels speziell zugeschnitten werden. Dieses Vorgehen ist entsprechend aufwendig und kommt bei Farbtonern für Prozeßfarbe (Trichromie) noch zusätzlich zu den bereits beschriebenen Schwierigkeiten hinzu.

Daher sind hochwirksame farblose Ladungssteuermittel erforderlich, die imstande sind, das unterschiedliche triboelektrische Verhalten verschiedener Farbmittel zu kompensieren und dem Toner die gewünschte Aufladung zu verleihen. Auf diese Art und Weise können triboelektrisch sehr unterschiedliche Farbmittel anhand einer einmal erstellten Tonerbasisrezeptur mit ein und demselben Ladungssteuermittel in den verschiedenen erforderlichen Tonern (Gelb, Cyan, Magenta und gegebenenfalls Schwarz) eingesetzt werden.

Als farblose Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner und Entwickler werden Ammonium- (z.B. EP-OS 203532, EP-OS 242420, US-PS 4683188, US-PS 4684596, JP-OS 63-226665) und Phosphoniumverbindungen (z.B. US-PS 3893935, US-PS 4496643, JP-OS 63-231358), Metallkomplexe und -organyle (z.B. US-PS 4656112, DE-OS 3144017, JP-OS 61-236557 JP-OS 62-287262) sowie eine Reihe anderer Verbindungen (z.B. EP-OS 216295) beansprucht.

Positive farblose Ladungssteuermittel umfassen im wesentlichen quaternäre Ammonium- und Phosphoniumverbindungen sowie einige Zinn- und Antimonorganyle. Allerdings weisen die bisher bekannten farblosen Ladungssteuermittel eine Reihe von Nachteilen auf, die den Einsatz in der Praxis stark einschränken bzw. zum Teil sogar unmöglich machen. So sind die an sich geeigneten quaternären Ammoniumverbindungen schwierig zu dispergieren, können aus bisher nicht geklärten Gründen zu ungleichmäßiger Aufladung des Toners führen, und die durch sie erzeugte Tonerladung ist über eine längere Aktivierzeit nicht stabil, insbesondere bei hoher Temperatur und Luftfeuchte (EP-OS 242420). Ferner können derartige Verbindungen empfindlich gegen Licht oder mechanische Einwirkungen (EP-OS 203532, US-PS 4683188) und thermisch labil sein und liefern Zersetzungsprodukte, die nachteilig für die triboelektrische Aufladung der Toner sein können (US-PS 4684596). Ein Teil dieser Verbindungen ist nicht wirklich farblos und kann somit in Farbtonern nur beschränkten Einsatz finden. Darüberhinaus zeigen sie oft wachsartiges Verhalten, zum Teil Wasserlöslichkeit und geringe Wirksamkeit als Ladungssteuermittel.

Phosphoniumsalze herkömmlicher Art besitzen außer den schon bei den Ammoniumverbindungen erwähnten Nachteilen eine geringere Wirksamkeit als Ladungssteuermittel und schlechtere Ladungskontrolleigenschaften (US-PS 4496643, EP-OS 161128) als Ammoniumverbindungen (s. Vergleichsbeispiel 1).

Organozinnborate, wie in EP-PS 216295 beschrieben, sowie Zinn-(JP-OS 62-287262) und Antimonorganyle (JP-OS 61-236557), sind wegen ihrer Schwermetallhaltigkeit problematisch.

Als negative farblose Ladungssteuermittel sind einige Ammonium-(JP-OS 63-226665) und Phosphoniumverbindungen (JP-OS 63-231358) sowie eine Reihe von Schwermetallverbindungen bekannt, nämlich Chrom-, Eisen-, Kobalt-(DE-OS 3144017) und Zink-Komplexe (US-PS 4656112, JP-OS 62-127754). Für Ammonium- und Phosphoniumverbindungen gelten auch hier die schon oben erwähnten Nachteile bzw. Einschränkungen.

Neben Einarbeitung in das Tonerharz werden Ladungssteuermittel auch zur Beschichtung von Carriern eingesetzt. Dabei kommen die gleichen Verbindungsklassen wie bei Einarbeitung in Tonerharze zum Einsatz, z.B. Ammonium (JP-OS 61-258270) und Phosphoniumverbindungen (JP-OS 61-260258) sowie Schwermetallkomplexe und -organyle (JP-OS 61-147261, JP-OS 61-259267).

Grundsätzlich kann festgestellt werden, daß farblose Ladungssteuermittel sowohl für Positiv- als auch für Negativtoner im Prinzip bekannt, doch für den Einsatz in der Praxis nur bedingt oder nicht tauglich bzw. noch weitgehend verbesserungsbedürftig sind. Dies zeigt sich auch daran, daß sich insbesondere die Ammonium- und Phosphoniumverbindungen bisher in der Praxis nicht durchgesetzt haben.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es daher, verbesserte Ladungssteuermittel zu finden, die sich durch absolutes Fehlen einer Eigenfarbe auszeichnen, eine höhere Wirksamkeit besitzen, insbesondere für den Einsatz in Farbtonern geeignet sind und die elektrostatische Aufladung von Tonern und Entwicklern konzentrationsabhängig und schnell einstellen. Des weiteren sollen sie die elektrostatische Aufladung über einen längeren Aktivierungszeitraum konstant halten (keine Alterung), bei hoher Luftfeuchte einwandfrei wirken und mit gängigen Tonerharzen verträglich und gut dispergierbar sein.

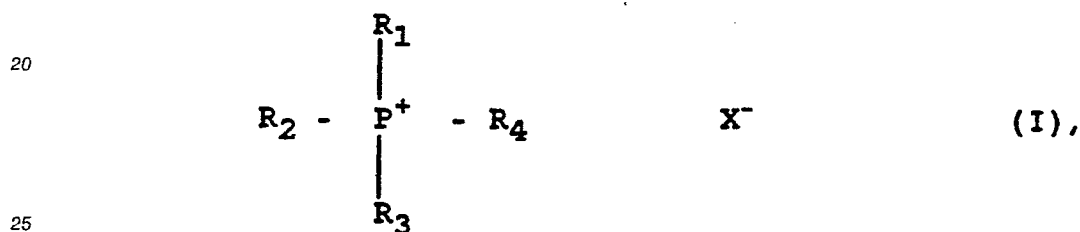
Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, daß möglichst hochgradig fluorsubstituierte Phosphoniumverbindungen als farblose Ladungssteuermittel für elektrophotographische Toner und Entwickler besonders günstige Eigenschaften besitzen. Aufgrund ihrer Farblosigkeit, hohen Wirksamkeit, guten Verträglichkeit und Dispergierbarkeit in gängigen Tonerharzen und chemischen Inertheit sind die Verbindungen insbesondere für den Einsatz in Farbtonern bzw. -entwicklern für Vollfarbkopierer und -laserdrucker nach dem Prinzip der Trichromie (substraktive Farbmischung), aber auch für farbige Toner bzw. Entwickler im allgemeinen und für schwarze Toner oder Entwickler geeignet. Besonders überraschend ist, daß Substanzen ein und derselben Verbindungsklasse je nach chemischer Modifizierung entweder als positive oder auch als

negative Ladungssteuermittel geeignet sind (siehe Anwendungsbeispiele 1 bis 4). Des weiteren eignen sich die Verbindungen auch für das Beschichten von Carriern.

Ein großer technischer Vorteil dieser gut dispergierbaren Verbindungen liegt darin, daß Substanzen derselben Verbindungsklasse entweder als positives oder als negatives Steuermittel eingesetzt werden können. Somit werden Probleme bei der Einarbeitung in das Tonerbindemittel und der Verträglichkeit mit dem Tonerbindemittel nach Erstellung einer Tonerbasisrezeptur minimiert. Es können so Positiv- wie auch Negativtoner anhand einer festen Tonerbasisrezeptur (bestehend aus Tonerbindemittel, Farbmittel, Fließhilfsmittel und ggfs. weiteren Komponenten) durch Einarbeitung des gewünschten Steuermittels hergestellt werden.

Die Synthese von fluorsubstituierten Phosphoniumverbindungen ist bekannt und z.B. in J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 1233-34, Chem. Ber. 114(1981), 3589-3598, J. Fluorine Chem. 23(1983), 339 und in der deutschen Offenlegungsschrift DE-OS 2936211 beschrieben. Eingesetzt werden derartige Verbindungen z.B. als Vorstufen zu Wittig-Yliden, als Vorstufen zu fluorsubstituierten Styrolen oder als oberflächenaktive Substanzen. Völlig neu ist jedoch deren Verwendung als Ladungssteuermittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung hochgradig fluorsubstituierter Phosphoniumverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher R₁ bis R₄ Wasserstoffatome oder organische Reste bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R₁ bis R₄ einen geradkettigen oder verzweigten, fluorsubstituierten, ungesättigten und/oder gesättigten Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 3 bis 50 F-Atomen darstellt, welcher weitere Halogenatome, wie Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome, Hydroxyl- und/oder Chlormethyl- und/oder Carbonsäureamid- und/oder Sulfonsäureamid- und/oder Urethan- und/oder Keto- und/oder Amino- und/oder R₅-O-R₆- und/oder R₇-C(O)-O-R₈-Gruppen, worin R₅, R₆, R₇ und R₈ Alkyl (C₁-C₃₀)-reste darstellen, enthalten kann, oder einen fluorsubstituierten Arylrest, wie beispielsweise einen Phenyl-, Toluyl- oder Naphthylrest, oder einen am aromatischen Kern fluorsubstituierten Aralkylrest, wie beispielsweise einen Benzylrest darstellt, wobei der Aryl- oder Aralkylrest am aromatischen Kern zusätzlich durch gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkyl(C₁-C₃₀), Alkoxy(C₁-C₃₀), Halogenalkyl(C₁-C₃₀), bevorzugt Fluoralkyl(C₁-C₃₀), Halogenalkoxy(C₁-C₃₀), bevorzugt Fluoralkoxy(C₁-C₃₀), oder Hydroxylgruppen oder weitere Halogenatome, wie beispielsweise Chlor-, Brom- oder Jodatome substituiert sein kann, und im Falle eines Aralkylrestes die Alkylbrücke zwischen Phosphoratom und aromatischem Ring 1 bis 30 C-Atome enthält, und höchstens drei der Reste R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettig oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylreste mit 1 bis 30 C-Atomen, Arylreste, wie beispielsweise Phenyl-, Toluyl- oder Naphthylreste, Aralkylreste, beispielsweise Benzylreste, sind, wobei die Aryl- oder Aralkylreste am aromatischen Kern durch Alkyl(C₁-C₃₀), Alkoxy(C₁-C₃₀), Halogenalkyl(C₁-C₃₀), Halogenalkoxy (C₁-C₃₀) oder Hydroxylgruppen oder Halogenatome, wie beispielsweise Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome, substituiert sein können, und X⁻ ein organisches oder anorganisches Anion bedeutet, wobei die Reste R₁ bis R₄ eine COO⁻- oder SO₃⁻-Gruppe als Substituent enthalten können und X⁻ in diesem Fall gegenstandslos wird, einzeln oder in Kombination als farblose Ladungssteuermittel mit positiver oder negativer Steuerwirkung in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren.

X⁻ als anorganisches oder organisches Anion kann beispielsweise sein Hal⁻, wie beispielsweise F⁻, Cl⁻, Br⁻ oder J⁻, ferner PF₆⁻, Sulfat, Phosphat, Cyanat, Thiocyanat, BF₄⁻, B(Aryl)₄⁻, wie z.B. Tetraphenylborat, p-Chlortetraphenylborat, p-Methyltetraphenylborat, Tetranaphthylborat, ferner Phenolat, Nitrophenolat, Zinktetraacyanat, Zinktetraithiocyanat, CH₃OSO₃⁻, gesättigtes oder ungesättigtes aliphatisches oder aromatisches Carboxylat oder Sulfonat, wie beispielsweise Acetat, Lactat, Benzoat, Salicylat, 2-Hydroxy-3-naphthoat, 2-Hydroxy-6-naphthoat, Ethylsulfonat, Phenylsulfonat, ferner perfluoriertes gesättigtes oder ungesättigtes aliphatisches oder aromatisches Carboxylat oder Sulfonat, wie beispielsweise Perfluoracetat, Perfluoralkylbenzoat, Perfluorethylsulfonat oder Perfluoralkylbenzolsulfonat.

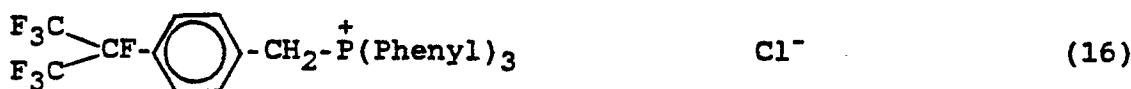
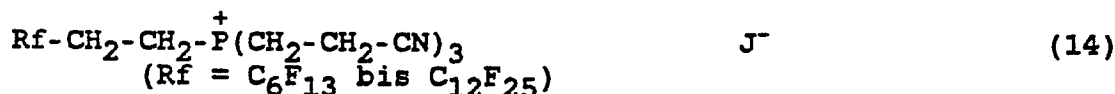
Die Phosphoniumverbindungen der vorstehend genannten allgemeinen Formel (I) können für sich allein oder in Kombination in Tonern bzw. Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden. Darüberhinaus können diese Verbindungen für die Beschichtung von Carriern und in Pulvern und Lacken zur Oberflächenbeschichtung, insbesondere in elektrokinetisch versprühten Pulverlacken, als ladungsverbessernde Mittel verwendet werden und sind wirksam als Dispergierhilfsmittel.

Besonders geeignet sind Verbindungen der genannten allgemeinen Formel (I), in welcher mindestens einer der Reste R_1 bis R_4 einen geradkettigen oder verzweigten, fluorsubstituierten, ungesättigten und/oder gesättigten Alkylrest mit 4 bis 17 C-Atomen und 3 bis 25 F-Atomen bedeutet, welcher weitere Halogenatome, wie Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome, Hydroxyl- und/oder Chlormethyl- und/oder Carbonsäureamid- und/oder Urethan- und/oder Keto- und/oder Amino- und/oder R_5 -O- R_6 und/oder R_7 -C(O)-O- R_8 -Gruppen, worin R_5 , R_6 , R_7 und R_8 Alkyl(C_1 - C_{18})-reste darstellen, enthalten kann, oder einen fluorsubstituierten Arylrest, wie beispielsweise Phenyl-, Toluyl- oder Naphthylrest, oder einen am aromatischen Kern fluorsubstituierten Aralkylrest, wie beispielsweise Benzylrest, darstellt, wobei der Aryl- oder Aralkylrest am aromatischen Kern zusätzlich durch gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkyl(C_1 - C_{18}) Alkoxy(C_1 - C_{18})-, Halogenalkyl(C_1 - C_{18})-, bevorzugt Fluoralkyl(C_1 - C_{18})-, Halogenalkoxy(C_1 - C_{18})-, bevorzugt Fluoralkoxy(C_1 - C_{18})-, oder Hydroxylgruppen oder weitere Halogenatome, wie beispielsweise Chlor-, Brom- oder Jodatome, substituiert sein kann, und im Fall eines Aralkylrestes die Alkylbrücke zwischen Phosphoratom und aromatischem Ring 1-18 C-Atome, bevorzugt 1 bis 5 C-Atome, enthält, und höchstens drei der Reste R_1 bis R_4 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkyreste mit 1 bis 18 C-Atomen, Arylreste, wie beispielsweise Phenyl-, Toluyl- oder Naphthylreste, oder Aralkylreste, wie beispielsweise Benzylreste, wobei die Aryl- oder Aralkylreste am aromatischen Kern durch Alkyl(C_1 - C_{18})-, Alkoxy(C_1 - C_{18})-, Halogenalkyl(C_1 - C_{18})-, Halogenalkoxy(C_1 - C_{18})- oder Hydroxylgruppen oder Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome substituiert sein können, und X^- ein organisches oder anorganisches Anion darstellen, wobei die Reste R_1 bis R_4 eine COO^- - oder SO_3^- -Gruppe als Substituent enthalten können und X^- in diesem Fall gegenstandslos wird.

Ganz besonders geeignet sind Verbindungen der genannten allgemeinen Formel (I), in welcher höchstens drei der Reste R_1 bis R_4 eine Phenylgruppe und mindestens einer der Reste R_1 bis R_4 eine Gruppe aus der Reihe $C_8F_{17}-CH_2-CH_2-$, und $Rf-CH_2-CH_2-$ ($Rf = C_6F_{13}$ bis $C_{12}F_{25}$) bedeuten, und X^- BF_4^- , Hal^- , wie z.B. F^- , Cl^- , Br^- , J^- , oder PF_6^- , $(B(Aryl)_4)^-$, wie z.B. Tetraphenylborat oder p-Chlortetraphenylborat, p-Methyltetraphenylborat oder Tetranaphthylborat, darstellt.

An Einzelverbindungen oder Verbindungsgemischen der genannten allgemeinen Formel (I) seien beispielsweise genannt:

- $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ PF_6^- (1)
- 5 $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ $\text{B}(\text{Phenyl})_4^-$ (2)
- 10 $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ $\text{B}(\text{p-Toluy})_4^-$ (3)
- 15 $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ J^- (4)
- $\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ J^- (5)
- 20 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ J^- (6)
- 25 $\text{Rf}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ J^- (7)
 (Rf = C_6F_{13} bis $\text{C}_{12}\text{F}_{25}$)
- 30 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ Br^- (8)
- $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ Br^- (9)
- 35 $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ Br^- (10)
- 40 $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ Br^- (11)
- 45 $\text{F}_3\text{C}-\text{CF}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{P}}(\text{Phenyl})_3$ Br^- (12)
 F_3C
- 50
- 55



(Auf verschiedene der vorstehend aufgeführten Verbindungen wird in einigen der Herstellungs- und Anwendungsbeispiele Bezug genommen).

Beispielsweise zeigt ein Toner mit 1,0 Gewichtsprozent von Verbindung (1) eine Aufladung von +18,5 $\mu\text{C/g}$ nach 10 Minuten und von +19,3 $\mu\text{C/g}$ nach 24 Stunden Aktivierzeit (siehe Anwendungsbeispiel 1 der nachstehenden Anwendungsbeispiele).

Ein Toner mit 1,0 Gewichtsprozent der Verbindung (2) besitzt eine Aufladung von -2,8 $\mu\text{C/g}$ nach 10 Minuten und von -2,7 $\mu\text{C/g}$ nach 24 Stunden Aktivierzeit (Anwendungsbeispiel 2).

Die Verbindungen der genannten allgemeinen Formel (I) können auch aus geeigneten Medien, wie z.B. Lösungen, auf geeignete Trägermaterialien, wie z.B. Kieselgel, Aluminiumoxid, Titandioxid, aufgezogen werden. Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen werden in der Regel in einer Konzentration von etwa 0,01 bis etwa 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 5,0 Gewichtsprozent, in das jeweilige Trägermaterial in bekannter Weise, z.B. durch Einkneten oder Extrudieren, homogen eingearbeitet. Dabei können die Ladungssteuermittel für Toner bzw. ladungsverbessernde Mittel für Pulver und Lacke zur Oberflächenbeschichtung, insbesondere für elektrokinetisch versprühte Pulverlacke, als getrocknete und gemahlene Pulver, Dispersionen oder Lösungen, Preßkuchen, Masterbatch, als auf geeignete Träger aus wässriger oder nichtwässriger Lösung aufgezoogene Verbindungen oder in sonstiger Form zugegeben werden. Ebenso können die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen grundsätzlich auch schon bei der Herstellung der jeweiligen Bindemittel zugegeben werden, d.h. im Verlauf von deren Polymerisation oder Polykondensation. Typische Tonerbindemittel sind beispielsweise Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Amid-, Amin-, Ammonium-, Ethylen-, Phenol und Epoxidharze, einzeln oder in Kombination, die noch weitere Inhaltstoffe, wie Farbmittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können bzw. im Nachhinein zugesetzt bekommen können. Typische Trägermaterialien (Harze) für Pulver und Lacke zur Oberflächenbeschichtung, insbesondere für elektrokinetisch versprühte Pulverlacke, sind beispielsweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze und Acrylharze zusammen mit Härtern, wie beispielsweise Säureanhydride, Imidazole, Melamin- oder Phenolharze.

Die Höhe der elektrostatischen Aufladung der elektrophotographischen Toner, in welche die erfindungsgemäß beanspruchten Ladungssteuermittel homogen eingearbeitet wurden, wurde an Standardtestsystemen unter gleichen Bedingungen (wie gleiche Dispergierzeiten, gleiche Teilchengrößenverteilung, gleiche Teilchenform) bei Raumtemperatur und 50 % relativer Luftfeuchte gemessen. Die Aktivierung des Toners in einem Zweikomponentenentwickler erfolgte durch Verwirbelung mit einem Carrier (3 Gewichtsteile Toner auf 97 Gewichtsteile Carrier) auf einer Rollbank (150 Umdrehungen pro Minute). Anschließend wurde an einem üblichen q/m-Meßstand die elektrostatische Aufladung gemessen (vgl. J.H. Dessauer, H.E. Clark, "Xerography and related Processes", Focal Press, N.Y., 1965, Seite 289). Bei der Bestimmung des q/m-Wertes ist die Teilchengröße von großem Einfluß, weshalb bei den durch Sichtung erhaltenen Tonerproben streng auf einheitliche Teilchengrößenverteilung geachtet wurde.

Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne diese darauf zu beschränken. Die angegebenen Teile bedeuten Gewichtsteile.

Herstellungsbeispiel 1

- 8,4 g (0,01 Mol) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}^+(\text{Phenyl})_3 \text{J}^-$ (Molekulargewicht 836, Darstellung beschrieben in J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 1233-34) werden in 150 ml Wasser/Isopropanol (1:1 Volumenteile) gelöst und dann langsam 1,9 g (0,01 Mol) Kalium-hexa-fluorophosphat unter Rühren zugegeben. Anschließend wird mit Wasser/Isopropanol auf 400 ml aufgefüllt und 30 Minuten zum Sieden erhitzt. Der weiße Niederschlag wird heiß abgenutscht, m.t Wasser/Isopropanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.
- Ausbeute 7,9 g (92,5 % d. Th.) der Verbindung (1)
- Molekulargewicht: 854
- Schmelzpunkt: 176-177 °C
- Elementaranalyse:
- ber. 39,3 % C, 2,2 % H, 51,2 % F, 7,3 % P
- gef. 39,1 % C, 2,1 % H, 51,7 % F, 6,9 % P
- 0,18 % Wasser
- ¹H-NMR (in DMSO-d₆):
- 2,62 (Multipllett, 2 Methylen-H), 4,06 (Multipllett, Methylen-H), 7,85 (Multipllett, 15 Phenyl-H) ppm.

Herstellungsbeispiel 2

- Zur Darstellung der Verbindung (2) wird wie in Herstellungsbeispielen 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß statt Kalium-hexafluorophosphat 3,4 g (0,1 Mol) Natrium-tetra-phenylborat verwendet werden.
- Ausbeute: 9,3 g (90,5% d. Th.) der Verbindung (2)
- Molekulargewicht: 1028
- Schmelzpunkt: 169-170 °C
- Elementaranalyse:
- ber. 60,7 % C, 3,8 % H, 3,0 % P, 1,1 % B
- gef. 60,7 % C, 3,7 % H, 3,0 % P, 0,9 % B,
- 0,06 % Wasser
- ¹H-NMR (in DMSO-d₆):
- 2,58 (Multipllett, 2 Methylen-H), 4,02 (Multipllett, 2 Methylen-H), 7,00 (Multipllett, 20 Phenyl-H des Tetraphenylboratanions), 7,83 15 Phenyl-H des Phosphoniumkations) ppm.

Herstellungsbeispiel 3

- Zur Darstellung der Verbindung (3) wird wie in Herstellungsbeispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß statt Kalium-hexa-fluorophosphat 4,0 g (0,01 Mol) Natrium-tetra-p-toluyllborat verwendet werden.
- Ausbeute: 9,7 g (89,5 % d. Th.) der Verbindung (3) Molekulargewicht: 1084 Schmelzpunkt: 189-190 °C
- Elementaranalyse:
- ber. 62,0 % C, 4,3 % H, 2,9 % P, 1,0 % B
- gef. 62,1 % C, 4,2 % H, 2,4 % P, 0,9 % B,
- 0,07 % Wasser
- ¹H-NMR (in DMSO-d₆):
- 2,14 (Singulett, 3 Toluyll-H), 2,60 (Multipllett, 2 Methylen-H), 3,99 (Multipllett, 2 Methylen-H), 6,88 (Multipllett, 16 p-Toluyll- H), 7,82 (Multipllett, 15 Phenyl-H des Phosphoniumkations) ppm.

Anwendungsbeispiel 1

- 1,0 Teil der Verbindung (1) wurde mittels eines Kneters der Firma Werner & Pfleiderer (Stuttgart) 45 Minuten in 99,0 Teilen Tonerbindemittel (Dialec S 309 der Firma Diamond Shamrock, Styrol-Methacrylat-Copolymerisat 60:40) homogen eingearbeitet. Anschließend wurde auf der Laboruniversalmühle 100 LU (Firma Alpine, Augsburg) gemahlen und dann auf dem Zentrifugalsichter 100 MZR (Firma Alpine) klassifiziert.
- Die gewünschte Teilchenfraktion (4- 25 µm) wurde mit einem Carrier aus mit Styrol-Methacrylat-Copolymerisat 90:10 beschichteten Magnetitteilchen der Größe 50 bis 200 µm des Types 90 µm Xerographic Carrier

der Firma Plasma Materials Inc. (Manchester, N.H., USA) aktiviert.

Die Messung erfolgte an einem üblichen q/m-Meßstand (Firma Epping GmbH, Neufahrn); durch Verwenden eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 µm (Firma Gebr. Kufferath, Düren) wurde sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen werden konnte.

5 In Abhängigkeit von der Aktivierdauer wurden folgende q/m-Werte (µC/g) gemessen:

10

15

	q/m (µC/g)
Aktivierdauer	50 % rel. Luftfeuchte
10 Min.	+18,5
30 Min.	+18,4
2 Std.	+20,4
24 Std.	+19,3

20 Anwendungsbeispiel 2

Es wurde, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, gearbeitet, mit dem Unterschied, daß 1,0 Teil der Verbindung (2) in 99,0 Teilen Tonerbindemittel homogen eingearbeitet wurde.

25

30

35

	q/m (µC/g)
Aktivierdauer	50 % rel. Luftfeuchte
10 Min.	-2,8
30 Min.	-2,3
2 Std.	-1,9
24 Std.	-2,7

Anwendungsbeispiel 3

40 Es wurde, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, gearbeitet, mit dem Unterschied, daß 2,5 Teile der Verbindung (2) in 97,5 Teilen Tonerbindemittel homogen eingearbeitet wurden.

45

50

	g/m (µC/g)
Aktivierdauer	50 % rel. Luftfeuchte
10 Min.	-5,4
30 Min.	-3,9
2 Std.	-4,2
24 Std.	-6,5

55

Anwendungsbeispiel 4

Es wurde, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, gearbeitet, mit dem Unterschied, daß 0,5 Teile der

Verbindung (3) in 99,5 Teilen Tonerbindemittel homogen eingearbeitet wurden.

	q/m ($\mu\text{C/g}$)
Aktivierdauer	50 % rel. Luftfeuchte
10 Min.	-17,0
30 Min.	-16,1
2 Std.	-14,1
24 Std.	-13,2

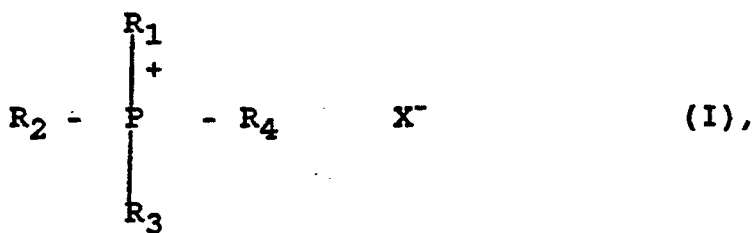
Vergleichsbeispiel 1

Es wurde, wie in Anwendungsbeispiel 1 beschrieben, gearbeitet, mit dem Unterschied, daß 1,0 Teil Tetramethylphosphoniumchlorid in 99,0 Teilen Tonerbindemittel homogen eingearbeitet wurde.

	q/m ($\mu\text{C/g}$)
Aktivierdauer	50 % rel. Luftfeuchte
10 Min.	+5,4
30 Min.	+2,5
2 Std.	-1,8
24 Std.	-4,4

Ansprüche

1. Verwendung hochgradig fluorsubstituierter Phosphoniumverbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher R_1 bis R_4 Wasserstoffatome oder organische Reste bedeuten, wobei mindestens einer der Reste R_1 bis R_4 einen geradkettigen oder verzweigten, fluorsubstituierten, ungesättigten und/oder gesättigten Alkylrest mit 1 bis 30 C-Atomen und 3 bis 50 F-Atomen darstellt, welcher weitere Halogenatome, Hydroxyl- und/oder Chlormethyl- und/oder Carbonsäureamid- und/oder Sulfonsäureamid- und/oder Urethan- und/oder Keto- und/oder Amino- und/oder $\text{R}_5\text{-O-R}_6$ und/oder $\text{R}_7\text{-C(O)-O-R}_8$ -Gruppen, worin R_5 , R_6 , R_7 und R_8 Alkyl- ($\text{C}_1\text{-C}_{30}$)-reste darstellen, enthalten kann, oder einen fluorsubstituierten Arylrest oder einen am aromatischen Kern fluorsubstituierten Aralkylrest darstellt, wobei der Aryl- oder Aralkylrest am aromatischen Kern zusätzlich durch gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkyl($\text{C}_1\text{-C}_{30}$)-, Alkoxy($\text{C}_1\text{-C}_{30}$)-, Halogenalkyl, Halogenalkoxy($\text{C}_1\text{-C}_{30}$) oder Hydroxylgruppen oder weitere Halogenatome substituiert sein kann, und im Falle eines Aralkylrestes die Alkylbrücke zwischen Phosphoratom und aromatischem Ring 1 bis 30 C-Atome enthält, und höchstens drei der Reste R_1 bis R_4 unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylreste

mit 1 bis 30 C-Atomen, Aryl-oder Aralkylreste, die am aromatischen Kern durch Alkyl(C₁-C₃₀)-, Alkoxy(C₁-C₃₀)-, Halogenalkyl(C₁-C₃₀)-, Halogenalkoxy(C₁-C₃₀)- oder Hydroxylgruppen oder Halogenatome substituiert sein können, darstellen, und X⁻ ein organisches oder anorganisches Anion bedeutet, wobei die Reste R₁ bis R₄ eine COO⁻ oder SO₃⁻-Gruppe als Substituent enthalten können und X⁻ in diesem Fall gegenstandslos wird, einzeln oder in Kombination als farblose Ladungssteuermittel mit positiver oder negativer Steuerwirkung in Tonern und Entwicklern für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren.

2. Verwendung hochgradig fluorsubstituierter Phosphoniumverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der in Anspruch 1 genannten allgemeinen Formel (I) mindestens einer der Reste R₁ bis R₄ einen geradkettigen oder verzweigten, fluorsubstituierten, ungesättigten und/oder gesättigten Alkylrest mit 4 bis 17 C-Atomen und 3 bis 25 F-Atomen bedeutet, welcher weitere Halogenatome, Hydroxyl- und/oder Chlormethyl- und/oder Carbonsäureamid- und/oder Urethan- und/oder Keto- und/oder Amino- und/oder R₅-O-R₆- und/oder R₇-C(O)-R₈-Gruppen, worin R₅, R₆, R₇ und R₈ Alkyl(C₁-C₁₈)-reste darstellen, enthalten kann, oder einen fluorsubstituierten Arylrest oder einen am aromatischen Kern fluorsubstituierten Aralkylrest darstellt, wobei der Aryl- und Aralkylrest am aromatischen Kern zusätzlich durch gesättigte oder ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Alkyl(C₁-C₁₈)-, Alkoxy(C₁-C₁₈)-, Halogenalkyl(C₁-C₁₈)-, Halogenalkoxy(C₁-C₁₈)- oder Hydroxylgruppen oder Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome substituiert sein kann, und im Falle eines Aralkylrestes die Alkylbrücke zwischen Phosphoratom und aromatischem Ring 1 bis 18 C-Atome enthält und höchstens drei der Reste R₁ bis R₄ unabhängig voneinander Wasserstoffatome, geradkettige oder verzweigte, ungesättigte oder gesättigte, substituierte oder unsubstituierte Alkylreste mit 1 bis 18 C-Atomen, Aryl-oder Aralkylreste, die am aromatischen Kern durch Alkyl(C₁-C₁₈)-, Alkoxy(C₁-C₁₈)-, Halogenalkyl(C₁-C₁₈)-, Halogenalkoxy(C₁-C₁₈)- oder Hydroxylgruppen oder Fluor-, Chlor-, Brom- oder Jodatome substituiert sein können, darstellen, und X⁻ ein organisches oder anorganisches Anion bedeutet, wobei die Reste R₁ bis R₄ eine COO⁻ oder SO₃⁻-Gruppe als Substituenten enthalten können und X⁻ in diesem Fall gegenstandslos wird.

3. Verwendung hochgradig fluorsubstituierter Phosphoniumverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der in Anspruch 1 genannten allgemeinen Formel (I) X⁻ F⁻, Cl⁻, Br⁻, J⁻, PF₆⁻, Sulfat, Phosphat, Cyanat, Thiocyanat, BF₄⁻, Tetraphenylborat, p-Chlortetraphenylborat, p-Methyltetraphenylborat, Tetranaphthylborat, Phenolat, Nitrophenolat, Zinktetraacyanat, Zinktetraithiocyanat, CH₃OSO₃⁻, gesättigtes oder ungesättigtes aliphatisches oder aromatisches Carboxylat oder Sulfonat, perfluoriertes gesättigtes oder ungesättigtes aliphatisches oder aromatisches Carboxylat oder Sulfonat bedeutet.

4. Verwendung hochgradig fluorsubstituierter Phosphoniumverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der in Anspruch 1 genannten allgemeinen Formel (I) höchstens drei der Reste R₁ bis R₄ eine Phenylgruppe und mindestens einer der Reste R₁ bis R₄ eine Gruppe aus der Reihe C₈F₁₇-CH₂-CH₂- und Rf-CH₂-CH₂-

(Rf = C₆F₁₃ bis C₁₂F₂₅) bedeuten, und X⁻ BF₄⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻ und J⁻, PF₆⁻, Tetraphenylborat, p-Chlortetraphenylborat, p-Methyltetraphenylborat oder Tetranaphthylborat darstellt.

5. Verwendung von in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 genannten Phosphoniumverbindungen, einzeln oder in Kombination, zur Herstellung von Tonern oder Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren oder Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden.

6. Verwendung von in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 genannten Phosphoniumverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Phosphoniumverbindungen, einzeln oder in Kombination, in einer Konzentration von etwa 0,01 bis etwa 10 Gewichtsprozent einsetzt.

7. Verwendung von in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 genannten Phosphoniumverbindungen, einzeln oder in Kombination, zum Beschichten von Carriern, die in Entwicklern zum elektrophotographischen Kopieren oder Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen oder im Colorproofing eingesetzt werden.

8. Verwendung von in mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4 genannten Phosphoniumverbindungen, einzeln oder in Kombination, als ladungsverbessernde Mittel in Pulvern und Lacken zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk, insbesondere in elektrokinetisch versprühten Pulverlacken.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 6998

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	US-A-4 496 643 (JOHN C. WILSON et al.) * Spalte 1, Zeilen 53-68; Spalte 2, Zeilen 1-41; Zusammenfassung *	1-3,5	G 03 G 9/097
A	EP-A-0 274 858 (XEROX CORP.) * Seite 4, Zeilen 15-30; Ansprüche 2-4,8 *	1-3,5,6	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 10, Nr. 358 (P-522)[2415], 2. Dezember 1986; & JP-A-61 156 142 (RICOH CO., LTD) 15-07-1986 * Insgesamt *	1-3,5	
A	US-A-4 537 848 (RAYMOND A. YOURD et al.) * Spalte 3, Zeilen 45-60; Spalte 4, Zeilen 1-31; Ansprüche 1,10-14,29,30; Zusammenfassung *	1-3,5,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G 03 G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 07-06-1990	Prüfer HINDIAS E.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	