

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 660 193 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94118845.0**

51 Int. Cl.⁸: **G03G 9/083**, G03G 9/09,
G03G 9/097

22 Anmeldetag: **30.11.94**

30 Priorität: **08.12.93 DE 4341726**

71 Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.95 Patentblatt 95/26

D-67056 Ludwigshafen (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES GB IE IT LI

72 Erfinder: **Beck, Karin Heidrun, Dr.**
Dackenheimer Strasse 3

D-67067 Ludwigshafen (DE)

Erfinder: **Dyllick-Brenzinger, Rainer, Dr.**

Weinheimer Strasse 44

D-69469 Weinheim (DE)

Erfinder: **Schröder, Joerg, Dr.**

Ammenpfad 11

D-69469 Weinheim (DE)

54 Verwendung von Metalloxidpigmenten als Ladungsstabilisatoren in elektrostatischen Tonern.

57 Verwendung von Metalloxidpigmenten als Ladungsstabilisatoren in elektrostatischen Tonern.

EP 0 660 193 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft die neue Verwendung von Metalloxidpigmenten als Ladungsstabilisatoren in elektrostatischen Tonern.

In der Elektrophotographie wird durch selektive Belichtung einer elektrostatisch aufgeladenen Photoleiterwalze mit vom zu kopierenden Original reflektiertem Licht ein latentes elektrostatisches Bild erzeugt.
5 Beim Laserdrucker geschieht dies durch einen Laserstrahl.

Zur Entwicklung des elektrostatischen Bildes werden Tonerteilchen über eine "Magnetbürste", das sind entlang der Feldlinien eines Sektormagneten ausgerichtete Carrierteilchen, zur Photoleiterwalze transportiert. Die Tonerteilchen haften dabei elektrostatisch an den Carrierteilchen und erhalten beim Transport im Magnetfeld durch Reibung eine den Carrierteilchen entgegengesetzte elektrostatische Aufladung. Die so
10 von der Magnetbürste auf die Photoleiterwalze übertragenen Tonerteilchen ergeben ein "Tonerbild", das anschließend auf Papier oder Folie übertragen und fixiert wird.

Um kräftige, konturenscharfe Bilder zu erhalten, werden dem Toner zur Stabilisierung seiner elektrostatischen Aufladung sog. Ladungsstabilisatoren (charge controlling agents) zugesetzt.

An die Ladungsstabilisatoren sind dabei eine Reihe von Anforderungen zu stellen: Sie müssen die
15 Fähigkeit zur Entwicklung des latenten elektrostatischen Bildes zu einem farbstarken sichtbaren Bild besitzen. Weiterhin müssen sie leicht in der Tonerzubereitung verteilbar sein, um störungsfreie, konturenscharfe und gleichförmige Bilder zu erzeugen. Nicht zuletzt müssen sie unempfindlich gegen Feuchtigkeit sein und eine hohe thermische Stabilität aufweisen.

Diese Anforderungen sind gleichzeitig nur sehr schwer zu erfüllen. Die Ladungsstabilisatoren des
20 Standes der Technik weisen deshalb häufig Mängel in ihrem Eigenschaftsprofil auf.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Ladungsstabilisatoren mit vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurde die Verwendung von Metalloxidpigmenten als Ladungsstabilisatoren in elektrostatischen Tonern gefunden.

Unter Metalloxidpigmenten sind erfindungsgemäß die Metalloxide selbst sowie auch Metalloxidhydrate und Mischungen von Metalloxiden und Metalloxidhydraten zu verstehen. Selbstverständlich können auch
25 Mischoxide und Mischoxidhydrate, d.h. Oxide bzw. Oxidhydrate, die verschiedene Metalle enthalten, vorliegen.

Bevorzugt sind Oxidpigmente, die Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente,
30 besonders Cobalt oder Nickel und ganz besonders Eisen, enthalten.

Handelt es sich um Mischoxide, so sind sowohl Oxide, die von verschiedenen Metallen der 8. Nebengruppe gebildet werden, als auch Oxide, die neben diesen Metallen andere Metalle enthalten, geeignet.

Beispiele für geeignete Metalloxide und -oxidhydrate sind Titandioxid, Zinkoxid, Antimon(III)oxid,
35 Chrom(III)oxid, Chrom(III)oxidhydrat, Cobalt(II)oxid, Cobalt(II,III)oxid Co_3O_4 , Blei(II,III)oxid Pb_3O_4 sowie insbesondere Eisen(III)oxid, vor allem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit; C.I. Pigment Red 101; C.I. 77491), und Eisen(III)-oxidhydrate $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (x etwa 1 bis 7; C.I. Pigment Yellow 42; C.I. 77492), vor allem $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethit), und auch deren Mischungen.

Als geeignete Mischoxide kommen z.B. Rutiltypen wie FeTiO_3 und vor allem Spinelltypen wie ZnCo_2O_4
40 und insbesondere CoAl_2O_4 (Kobaltspinell; C.I. Pigment Blue 28) und $(\text{Co,Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ in Betracht.

Dabei sind solche Metalloxidpigmente, die in transparenter Form (hochtransparent bis halbtransparent) vorliegen (z.B. feinteiliges $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-FeO}(\text{OH}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$), besonders bevorzugt. Diese Eisenoxidpigmente sind allgemein bekannt. Angaben zu ihrer Herstellung können beispielsweise Römpps Chemie-Lexikon, 8. Aufl., Band 2, S. 1066-1067 (1981) entnommen werden.

Die erfindungsgemäßen Metalloxidpigmente können vorteilhaft als Ladungsstabilisatoren bei der Herstellung von elektrostatischen Tonern für Ein- und insbesondere Zweikomponenten-Entwickler verwendet werden. Dabei haben sich mittlere Teilchendurchmesser der Pigmente von in der Regel $\leq 1 \mu\text{m}$, bevorzugt
45 0,005 bis $0,1 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt 0,01 bis $0,05 \mu\text{m}$ als günstig erwiesen. Die genannten Werte beziehen sich bei nadelförmigen Pigmentteilchen auf den Durchmesser senkrecht zur Längsausdehnung.

Die wichtigsten Bestandteile eines elektrostatischen Toners sind in der Regel das Bindemittel und der
50 Ladungsstabilisator, der üblicherweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-% des fertigen Toners ausmacht.

Bei den Tonerbindemitteln handelt es sich bekanntermaßen meist um thermoplastische Polymere mit Erweichungspunkten von 40 bis 200°C , bevorzugt 50 bis 130°C und besonders bevorzugt 65 bis 115°C .

Beispiele für geeignete Bindemittel sind Polystyrol, Copolymere aus Styrol und einem Acrylat oder
55 Methacrylat, Copolymere aus Styrol und Butadien und/oder Acrylnitril, Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere aus einem Acrylat oder Methacrylat und Vinylchlorid oder Vinylacetat, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid oder Vinylacetat, Polyesterharze, Epoxyharze, Polyamide

und Polyurethane.

Gewünschtfalls können die elektrostatischen Toner auch weitere Bestandteile wie Wachse, Fließmittel, Farbmittel und magnetisch anziehbare Materialien enthalten.

Als Farbmittel können organische Farbstoffe oder Pigmente, wie Nigrosin, Anilinblau, 2,9-Dimethylchinacridon, C.I. Disperse Red 15 (C.I. 60 710), C.I. Solvent Red 19 (C.I. 26 050), C.I. Pigment Blue 15 (C.I. 74 160), C.I. Pigment Blue 22 (C.I. 69 810) oder C.I. Solvent Yellow 16 (C.I. 12 700) oder anorganische Pigmente, wie Ruß, Rotblei, gelbes Bleioxid oder Chromgelb, dienen. Allgemein überschreitet die Menge des im Toner vorhandenen Farbmittels nicht 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Toners.

Die magnetisch anziehbaren Materialien können beispielsweise Eisen, Nickel, Chromoxid, Eisenoxid oder ein Ferrit der Formel MeFe_2O_4 , worin Me ein zweiwertiges Metall, z.B. Eisen, Kobalt, Zink, Nickel oder Mangan, bedeutet, sein.

Die Tonerherstellung kann bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Ladungsstabilisatoren wie üblich erfolgen, z.B. durch Vermischen der Bestandteile in fester Form in einem Knetter und anschließendes Pulverisieren oder durch Dispergieren der weiteren Bestandteile im geschmolzenen Bindemittel unter Verwendung bekannter Misch- oder Knetmaschinen, anschließendes Abkühlen der Schmelze zu einer festen Masse und Vermahlen zu Teilchen der gewünschten Teilchengröße (in der Regel 0,1 bis 50 μm).

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, das Bindemittel in einem geeigneten Lösungsmittel zu lösen und den Ladungsstabilisator fein in dieser Lösung zu dispergieren. Die so erhaltene Tonerzubereitung kann direkt, z.B. in einem xerographischen Bildaufzeichnungssystem, verwendet werden oder zuerst einem Trocknungsprozeß, beispielsweise Sprühtrocknung, Gefriertrocknung oder Abdampfen des Lösungsmittels, mit anschließendem Vermahlen zur gewünschten Teilchengröße unterworfen werden.

Die erfindungsgemäß als Ladungsstabilisatoren zu verwendenden Metalloxidpigmente zeichnen sich durch insgesamt gute Anwendungseigenschaften aus. Sie sind unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit, thermisch bis 180 °C stabil, und vor allem verleihen sie einer Tonerpräparation ein günstiges elektrostatisches Aufladungsprofil, d.h. die Toner können schnell und hoch aufgeladen werden. Außerdem halten sie diese Aufladung auf hohem Niveau konstant.

Beispiele

I. Herstellung von erfindungsgemäßen Ladungsstabilisatoren enthaltenden elektrostatischen Tonern

Als Bindemittel für die Toner wurden

Harz A: ein nicht vernetztes Styrol/Butylacrylatharz oder

Harz B: ein lineares, nicht vernetztes Polyesterharz eingesetzt.

Die Tonerherstellung erfolgte entweder durch

- Gefriertrocknung (Methode G),

indem 0,2 g Metalloxidpigment in eine Lösung von 10 g des jeweils verwendeten Harzes in 100 ml p-Xylol dispergiert wurden und die erhaltene Suspension anschließend gefriergetrocknet wurde, oder durch

- Knetung (Methode K),

indem 0,2 g Metalloxidpigment und 10 g des jeweils verwendeten Harzes intensiv in einem Mixer gemischt, bei 120 °C geknetet, extrudiert und gemahlen wurden, wobei Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 μm erzeugt wurden.

In der Tabelle sind Einzelheiten zu den hergestellten Tonern zusammengestellt, wobei auch die als Ladungsstabilisatoren eingesetzten Metalloxidpigmente näher charakterisiert werden.

II. Herstellung und Prüfung der Developer

Zur Herstellung der Developer wurden die so hergestellten Toner jeweils im Gewichtsverhältnis 1:99 mit einem Stahlcarrier der mittleren Teilchengröße 100 μm vermischt und auf einem Rollenbock aktiviert.

Nach 10, 30, 60 und 120 min wurden jeweils Proben entnommen und deren elektrostatische Aufladung in einem q/m-Meter (Fa. Epping, Neufahrn) bestimmt.

Dazu wurden jeweils 5 g des Developers in eine mit einem Elektrometer gekoppelte Hard-blow-off-Zelle, in die Siebe der Maschenweite 63 μm eingesetzt waren, eingewogen. Durch Ausblasen mit einem kräftigen Luftstrom (ca. 4000 cm^3/min) und gleichzeitiges Absaugen wurden die Tonerteilchen nahezu vollständig entfernt, während die Carrierteilchen durch die Siebe in der Meßzelle zurückgehalten wurden.

Dann wurde die Aufladung des Carriers, die der Aufladung der Tonerteilchen mit umgekehrtem Vorzeichen entspricht, am Elektrometer abgelesen, durch Zurückwägung der Meßzelle auf das Gewicht des ausgeblasenen Toners bezogen und so dessen elektrostatische Aufladung q/m [$\mu\text{C}/\text{g}$] bestimmt.

Die erhaltenen Meßergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle

Bsp.	Metalloxidpigment (mittlerer Teilchendurchmesser [μm])	Harz	Methode	Aufladung q/m [$\mu\text{C/g}$] nach einer Aktivierung von			
				10 min	30 min	60 min	120 min
1	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (C.I. Pigment Red 101; C.I. 77491; 0,014 μm)	B	G	-10,9	-11,3	-12,7	-11,8
2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (wie Bsp. 1)	B	K	-4,7	-4,4	-4,7	-4,8
3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (wie Bsp. 1)	A	G	-17,8	-18,8	-19,2	-19,3
4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (wie Bsp. 1)	A	K	-8,5	-8,1	-7,7	-7,9
5	$\alpha\text{-FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (C.I. Pigment Yellow 42; C.I. 77492; 0,012 μm)	B	G	-6,8	-8,6	-9,1	-9,7
6	$\alpha\text{-FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (wie Bsp. 5)	B	K	-5,1	-5,9	-5,6	-5,5
7	$\alpha\text{-FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (wie Bsp. 5)	A	K	-16,3	-16,3	-17,6	-16,9
8	$\alpha\text{-FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (wie Bsp. 5)	A	K	-11,1	-11,5	-11,7	-11,2

Patentansprüche

1. Verwendung von Metalloxidpigmenten als Ladungsstabilisatoren in elektrostatischen Tonern.
5
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxidpigmente einsetzt, die Metalle der 8. Nebengruppe des Periodensystems enthalten.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Oxidpigmente einsetzt, die Eisen, Cobalt und/oder Nickel enthalten.
10
4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Eisen(III)oxid, Eisen(III)-oxidhydrat oder deren Mischungen einsetzt.
- 15 5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man transparente Oxidpigmente einsetzt.
6. Elektrostatische Toner, enthaltend Metalloxidpigmente gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Ladungssta-
20 bilisatoren.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 8845

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US-A-5 266 432 (N HAYASHI ET AL) * Zusammenfassung * * Spalte 13, Zeile 65 - Spalte 14, Zeile 9 * ---	1-6	G03G9/083 G03G9/09 G03G9/097
X	US-A-5 147 744 (G SACRIPANTE ET AL) * Zusammenfassung * * Spalte 10, Zeile 67 - Spalte 11, Zeile 17 * ---	1-6	
X	DE-A-31 20 542 (HITACHI) * Zusammenfassung * ---	1-6	
X	FR-A-2 303 317 (KANEBO) * Ansprüche 1-3 * ---	1-6	
X	GB-A-2 107 892 (FUJI) * Ansprüche * ---	1-6	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9 no. 148 (P-366) ,22.Juni 1985 & JP-A-60 026956 (CANON) 9.Februar 1985, * Zusammenfassung * -----	1-6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) G03G
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12.April 1995	Prüfer Heywood, C
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	

EPO FORM 1503 01.82 (P04C03)