(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 681 225 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95106323.9**

(51) Int. Cl.[6]: **G03G 9/097**

(22) Anmeldetag: **27.04.95**

(30) Priorität: **07.05.94 DE 4416265**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.11.95 Patentblatt 95/45

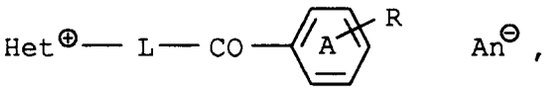
(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
D-67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder: **Oftring, Alfred, Dr.**
Im Röhrich 49
D-67098 Bad Dürkheim (DE)
Erfinder: **Burkhart, Bernd, Dr.**
Ruchheimer Strasse 10
D-67112 Mutterstadt (DE)
Erfinder: **Wehlage,Thomas, Dr.**
Stuvkamp 2
D-22081 Hamburg (DE)
Erfinder: **Dyllick-Brenzinger, Rainer, Dr.**
Weinheimer Strasse 44
D-69469 Weinheim (DE)
Erfinder: **Beck, Karin Heidrun, Dr.**
Dackenheimer Strasse 3
D-67067 Ludwigshafen (DE)

(54) Elektrostatische Toner, enthaltend Phenacylverbindungen.

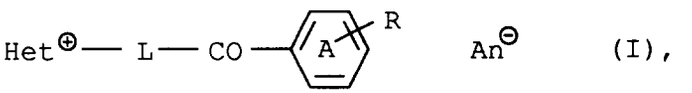
(57) Elektrostatischer Toner, enthaltend ein polymeres Bindemittel und als Ladungsstabilisator eine Verbindung der Formel



in der
der Ring A benzoanelliert sein kann und
$Het^{\oplus}$ den positiv geladenen Rest eines Heterocyclus,
L C_1-C_8-Alkylen,
R Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_6-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Hydroxy oder gegebenenfalls substituiertes Amino und
$An^{\ominus}$ und das Äquivalent eines Anions bedeuten,
sowie die Verwendung der obengenannten Verbindungen als Ladungsstabilisatoren in elektrostatischen Tonern.

EP 0 681 225 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue elektrostatische Toner, enthaltend ein polymeres Bindemittel und als Ladungsstabilisator eine Verbindung der Formel I



(I),

in der
der Ring A benzoanelliert sein kann und

- $Het^{\oplus}$ den positiv geladenen Rest eines Heterocyclus, der aus der Pyrazol-, Imidazol-, Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolinreihe stammt,
- L C_1-C_8-Alkylen,
- R Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_6-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Amino, C_1-C_4-Mono- oder Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Mono- oder Diphenylamino oder gegebenenfalls substituiertes N-(C_1-C_4-Alkyl)-N-phenylamino und
- $An^{\ominus}$ das Äquivalent eines Anions bedeuten,

sowie die Verwendung der obengenannten Verbindungen als Ladungsstabilisatoren in elektrostatischen Tonern.

Latente elektrostatische Bildaufzeichnungen werden dadurch entwickelt, daß der Toner auf dem elektrostatischen Bild induktiv abgeschieden wird. Die Ladungsstabilisatoren stabilisieren die elektrostatische Ladung des Toners. Dadurch wird das Bild kräftiger und konturenschärfer.

Die verwendeten Ladungsstabilisatoren müssen dabei vielseitige Anforderungen erfüllen:

- Fähigkeit zur Entwicklung des latenten elektrostatischen Bildes zu einem farbstarken sichtbaren Bild.
- Leichte Verteilbarkeit in der Tonerzubereitung, um ein störungsfreies, konturenscharfes, gleichförmiges Bild zu erzeugen.
- Unempfindlichkeit gegen Feuchtigkeit.
- Hohe Thermostabilität.

Aus der WO-A-93/02397, WO-A-93/02400, WO-A-93/02053 sowie WO-A-93/02054 sind elektrostatische Toner bekannt, die als Ladungsstabilisatoren Estergruppen enthaltende Pyridiniumsalze, wie N-(Ethoxycarbonylmethyl)pyridinium-tetraphenylborat oder N-(2-Benzoyloxyethyl)pyridinium-tetraphenylborat aufweisen.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß die Ladungsstabilisatoren des Standes der Technik häufig Mängel in ihrem Anforderungsprofil aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, einen neuen elektrostatischen Toner bereitzustellen, der über Ladungsstabilisatoren verfügt, die vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

Demgemäß wurden die eingangs näher bezeichneten elektrostatischen Toner, enthaltend Phenacylderivate der Formel I als Ladungsstabilisatoren, gefunden.

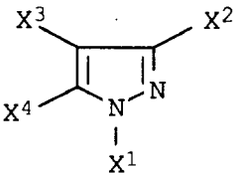
Alle in der obengenannten Formel I auftretenden Alkyl- und Alkylengruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Alkylgruppen auftreten, so können als Substituenten z.B. Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, Carboxyl oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl in Betracht kommen. Die Alkylgruppen weisen in der Regel dann 1 oder 2 Substituenten auf.

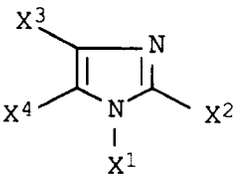
Wenn in der obengenannten Formel I substituierte Phenylgruppen auftreten, so können als Substituenten z.B. C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy, Halogen oder Hydroxy in Betracht kommen. Die Phenylgruppen weisen in der Regel dann 1 bis 3 Substituenten auf.

Geeignete Heterocyclen Het, die dem Rest $Het^{\oplus}$ zugrundeliegen, stammen aus der Pyrazol-, Imidazol-, Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolinreihe.

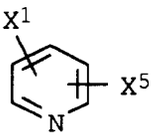
Ihnen kommen z.B. die folgenden Strukturen zu:



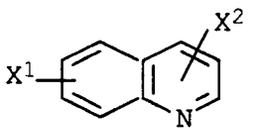
(IIa)



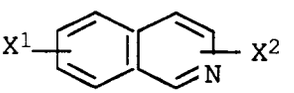
(IIb)



(IIc)



(IId)



(IIe)

worin

X^1, X^2, X^3 und X^4 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff oder C_1-C_6-Alkyl und

X^5 für Wasserstoff, Carboxyl, Carbamoyl oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl stehen.

Reste R, X^1, X^2, X^3 und X^4 sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

Reste R sind weiterhin z.B. Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 2- oder 3-Carboxypropyl, 2- oder 4-Carboxybutyl, 2-Hydroxyethyl, 2- oder 3-Hydroxypropyl, 2- oder 4-Hydroxybutyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Propoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2- oder 4-Methoxycarbonylbutyl, 2- oder 4-Ethoxycarbonylbutyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Hydroxyphenyl, 2,4-Dihydroxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Phenoxy, 2-, 3- oder 4-Methylphenoxy, 2,4-Dimethylphenoxy, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenoxy, 2,4-Dimethoxyphenoxy, 2-, 3- oder 4-Hydroxyphenoxy, 2,4-Dihydroxyphenoxy, 2-, 3- oder 4-Chlorphenoxy, 2,4-Dichlorphenoxy, Mono- oder Dimethylamino, Mono- oder Diethylamino, Mono- oder Dipropylamino, Mono- oder Diisopropylamino, Mono- oder Dibutylamino, Mono- oder Diphenylamino, Mono- oder Bis(4-Chlorphenyl)amino oder N-Methyl-N-phenylamino.

Reste X^5 sind weiterhin z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl oder Butoxycarbonyl.

Reste L sind z.B. CH_2, $(CH_2)_2$, $(CH_2)_3$, $(CH_2)_4$, $(CH_2)_5$, $(CH_2)_6$, $(CH_2)_7$, $(CH_2)_8$, $CH(CH_3)CH_2$ oder $CH(CH_3)CH(CH_3)$.

Geeignete Anionen, die dem Äquivalent eines Anions ($An^{\ominus}$) zugrundeliegen sind z.B. anorganische oder organische Anionen, wie Halogenid, beispielsweise Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid, Sulfat, Hydrogensulfat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, 2-Hydroxyethansulfonat, Tetraphenylborat, Tetrafluoroborat, p-Toluolsulfonat, Nitrat, Perchlorat, 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat, Phosphat, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat, Formiat, Acetat, Oxalat, Citrat oder Tartrat.

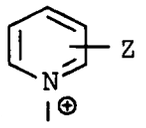
Besonders zu nennen als Anion ist Tetrafluoroborat.

Bevorzugt sind elektrostatische Toner, enthaltend eine Verbindung der Formel I, in der $Het^{\oplus}$ sich von einem Heterocyclus aus der Pyridinreihe, insbesondere von einem Pyridin der Formel IIc ableitet.

Bevorzugt sind weiterhin elektrostatische Toner, enthaltend eine Verbindung der Formel I, in der L C_1-C_6-Alkylen, insbesondere C_1- oder C_2-Alkylen bedeutet.

Bevorzugt sind weiterhin elektrostatische Toner, enthaltend eine Verbindung der Formel I, in der der Ring A nicht benzoanelliert ist und R Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Phenyl bedeutet.

Besonders wichtig sind elektrostatische Toner, enthaltend eine Verbindung der Formel I, in der $Het^{\oplus}$ einen Rest der Formel IIf

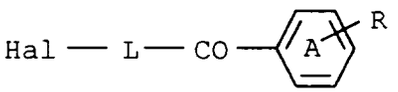


(IIf)

bedeutet, in der Z für Wasserstoff, Methyl, Carboxyl oder C_1-C_4-Alkoxycarbonyl steht, wobei Wasserstoff besonders hervorzuheben ist.

Bei den Phenacylverbindungen der Formel I handelt es sich in der Regel um Verbindungen, die bekannt sind oder nach an sich bekannten Methoden erhalten werden können.

Beispielsweise kann man ein Keton der Formel III



(III),

in der Hal Halogen, vorzugsweise Chlor oder Brom, bedeutet und L, R und der Ring A jeweils die obengenannte Bedeutung besitzen, mit einem Heterocyclus der Formel IV

Het (IV),

wobei Het die obengenannte Bedeutung besitzt, umsetzen. Man erhält auf diese Weise eine Verbindung der Formel I, in der $An^{\ominus}$ Halogenid bedeutet.

Die Umsetzung der Komponenten III und IV wird zweckmäßig in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol, Xylol, Petrolether, Ligroin, Cyclohexan, Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Essigsäureethylmethyl- oder -ethylester oder Acetonitril, durchgeführt. Man arbeitet in der Regel bei einer Temperatur von 40 bis 130 °C, vorzugsweise 60 bis 100 °C, und unter atmosphärischem Druck.

Durch Umsalzen dieser Verbindungen mit Salzen der Formel V

$M^{\oplus}$ $An^{\ominus}$ (V),

in der $M^{\oplus}$ das Äquivalent eines Metallions, insbesondere ein Alkalimetallion, bedeutet und $An^{\ominus}$ (mit Ausnahme von Halogenid) die obengenannte Bedeutung besitzt, in wäßrigem Milieu kann man z.B. zu denjenigen Verbindungen der Formel I gelangen, in denen $An^{\ominus}$ von Halogenid verschieden ist. Nähere Einzelheiten können auch den Beispielen entnommen werden.

Der Anteil der Verbindungen der Formel I im elektrostatischen Toner beträgt in der Regel 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Toners.

Die in den neuen elektrostatischen Tonern enthaltenen polymeren Bindemittel sind an sich bekannt. Sie sind in der Regel thermoplastisch und haben einen Erweichungspunkt von 40 bis 200 °C, vorzugsweise 50 bis 130 °C und insbesondere 65 bis 115 °C. Beispiele für polymere Bindemittel sind Polystyrol, Copolymere von Styrol mit einem Acrylat oder Methacrylat, Copolymere von Styrol mit Butadien und/oder Acrylnitril, Polyacrylate, Polymethacrylate, Copolymere eines Acrylates oder Methacrylates mit Vinylchlorid oder Vinylacetat, Polyvinylchlorid, Copolymere von Vinylchlorid mit Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylchlorid mit Vinylacetat, Polyesterharze, Epoxyharze, Polyamide oder Polyurethane.

Zusätzlich zu den obengenannten Verbindungen der Formel I und den polymeren Bindemitteln können die erfindungsgemäßen Toner in bekannten Mengen Farbmittel, magnetisch anziehbares Material, Wachse und Fließmittel enthalten.

Die Farbmittel können organische Farbstoffe oder Pigmente, wie Nigrosin, Anilinblau, 2,9-Dimethylchinacridon, C.I. Disperse Red 15 (C.I. 6010), 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, sein. Allgemein überschreitet die Menge des im Toner vorhandenen Farbmittels nicht 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Toners.

Das magnetisch anziehbare Material kann 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, darstellt, sein.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Toner erfolgt nach üblichen Verfahren, z.B. durch Vermischen der Bestandteile in einem Kneter und anschließendes Pulverisieren oder durch Schmelzen des polymeren Bindemittels oder eines Gemisches der polymeren Bindemittel, anschließende feine Zerteilung einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I, sowie der anderen Zusätze, falls verwendet, in dem geschmolzenen Harz unter Anwendung der für diesen Zweck bekannten Misch- und Knetmaschinen, anschließende Abkühlung der Schmelze zu einer festen Masse und schließlich Vermahlen der festen Masse zu Teilchen der gewünschten Teilchengröße (in der Regel 0,1 bis 50 µm). Es ist auch möglich, das polymere Bindemittel und den Ladungsstabilisator in einem gemeinsamen Lösungsmittel zu lösen und die anderen Zusätze in die Lösung zu geben. Die Lösung kann so als Flüssigtoner verwendet werden.

Man kann die Flüssigkeit aber auch in an sich bekannter Weise sprühtrocknen, die Lösungsmittel abdampfen oder die Flüssigkeit gefriertrocknen und den festen Rückstand zu Teilchen der gewünschten Teilchengröße vermahlen.

Es ist weiterhin möglich, die als Ladungstabilisatoren verwendeten Verbindungen der Formel I nicht zu lösen, sondern fein in der Lösung des polymeren Bindemittels zu dispergieren. Die so erhaltene Tonerzubereitung kann dann, beispielsweise gemäß der US-A-4 265 990, in einem xerographischen Bildaufzeichnungssystem verwendet werden.

Die obengenannten Verbindungen der Formel I sind vorteilhafte Ladungsstabilisatoren. Sie genügen in der Regel dem eingangs geforderten Anwendungsprofil und zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie bei Zusatz zu einer Tonerpräparation dieser ein günstiges elektrostatisches Aufladungsprofil verleihen, d.h. die Toner lassen sich schnell und hoch aufladen. Die erfindungsgemäß anzuwendenden Ladungsstabilisatoren bewirken weiterhin, daß die Ladung auf einem hohen Niveau konstant gehalten wird.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

A) Herstellung der Phenacylverbindungen

Beispiel H1

Herstellung von 4-Methylphenacylpyridinium-bromid

64 g (0,3 mol) 4-Methylphenacylbromid wurden in 80 ml Aceton vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Dann wurden 24 g (0,3 mol) Pyridin langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde bei 60 °C nachgerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 82,5 g (entsprechend einer Ausbeute von 94 %) der Titelverbindung in Form eines gelben Pulvers. Die Reinheit des Produktes lag bei über 99 %.

Beispiel H2

Herstellung von 4-Methylphenacylpyridinium-tetrafluoroborat

30 g (0,1 mol) 4-Methylphenacylpyridinium-bromid wurden in 120 ml Wasser vorgelegt und auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurden 11 g (0,1 mol) Natriumtetrafluorborat zugegeben und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt und das ausgefallene Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 22,2 g (entsprechend einer Ausbeute von 74 %) der Titelverbindung in Form eines gelben Feststoffes. Die Reinheit des Produktes lag bei über 99 %.

Beispiel H3

Herstellung von 4-Methylphenacylpyridinium-tetraphenylborat

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 2 aus 4-Methylphenacylpyridinium-bromidund Natriumtetraphenylborat in einer Ausbeute von 100 % hergestellt.

Beispiel H4

Herstellung von 4-Methoxyphenacylpyridinium-bromid

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus 4-Methoxyphenacyl-bromid und Pyridin in einer Ausbeute von 97 % hergestellt.

Beispiel H5

Herstellung von 4-Methoxyphenacylpyridinium-tetrafluoroborat

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 2 aus 4-Methoxyphenacylpyridinium-bromid und Natriumtetrafluoroborat in einer Ausbeute von 85 % hergestellt.

Beispiel H6

Herstellung von 4-Methoxyphenacylpyridinium-tetraphenylborat

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 2 aus 4-Methoxyphenacylpyridinium-bromid und Natriumtetraphenylborat in einer Ausbeute von 100 % hergestellt.

Beispiel H7

Herstellung von 3-Methoxyphenacylpyridinium-chlorid

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus 3-Methoxyphenacylchlorid und Pyridin in einer Ausbeute von 93 % hergestellt.

Beispiel H8

Herstellung von Naphthacylpyridinium-bromid

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus ω-Brom-2-acetonaphthon und Pyridin in einer Ausbeute von 96 % hergestellt.

Beispiel H9

Herstellung von 4-tert-Butylphenacylpyridinium-chlorid

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus 4-tert-Butylphenacylchlorid und Pyridin in einer Ausbeute von 94 % hergestellt.

Beispiel H10

Herstellung von 4-Isopropylphenacylpyridinium-chlorid

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus 4-Isopropylphenacylchlorid und Pyridin in einer Ausbeute von 93 % hergestellt.

Beispiel H11

Herstellung von 4-Phenylphenacylpyridinium-bromid

Die Titelverbindung wurde analog Beispiel 1 aus 4-Phenylphenacylbromid und Pyridin in einer Ausbeute von 95 % hergestellt.

B) Anwendung

Die Anwendungsbeispiele wurden mit farbmittelfreien Tonermodellen, bestehend aus Harz und den erfindungsgemäßen Ladungsstabilisatoren, durchgeführt.

I. Herstellung der Toner

Beispiel A1

In eine Lösung von 10 g eines nicht vernetzten Styrol/Butylacrylatharzes in 100 ml p-Xylol wurden bei Raumtemperatur 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H1 eingetragen und anschließend gefriergetrocknet und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen mit einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A2

In einem Mixer wurden 10 g eines nicht vernetzten Styrol/Butylacrylatharzes und 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H1 intensiv gemischt, bei 120 °C geknetet, extrudiert und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A3

In eine Lösung von 10 g eines linearen Polyesterharzes in 100 ml p-Xylol wurden bei Raumtemperatur 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H2 eingetragen und anschließend gefriergetrocknet und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen mit einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A4

In einem Mixer wurden 10 g eines linearen, nicht vernetzten Polyesterharzes und 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H2 intensiv gemischt, bei 120 °C geknetet, extrudiert und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A5

In einem Mixer wurden 10 g eines linearen, nicht vernetzten Polyesterharzes und 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H3 intensiv gemischt, bei 120 °C geknetet, extrudiert und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A6

In eine Lösung von 10 g eines linearen Polyesterharzes in 100 ml p-Xylol wurden bei Raumtemperatur 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H5 eingetragen und anschließend gefriergetrocknet und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A7

In einem Mixer wurden 10 g eines linearen, nicht vernetzten Polyesterharzes und 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H5 intensiv gemischt, bei 120 °C geknetet, extrudiert und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A8

In einem Mixer wurden 10 g eines linearen, nicht vernetzten Polyesterharzes und 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H6 intensiv gemischt, bei 120 °C geknetet, extrudiert und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A9

In eine Lösung von 10 g eines nicht vernetzten Styrol/Butylacrylatharzes in 100 ml p-Xylol wurden bei Raumtemperatur 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H7 eingetragen und anschließend gefriergetrocknet und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A10

In eine Lösung von 10 g eines nicht vernetzten Styrol/Butylacrylatharzes in 100 ml p-Xylol wurden bei Raumtemperatur 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H8 eingetragen und anschließend gefriergetrocknet und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A11

In eine Lösung von 10 g eines nicht vernetzten Styrol/Butylacrylatharzes in 100 ml p-Xylol wurden bei Raumtemperatur 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H9 eingetragen und anschließend gefriergetrocknet und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A12

In eine Lösung von 10 g eines nicht vernetzten Styrol/Butylacrylatharzes in 100 ml p-Xylol wurden bei Raumtemperatur 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H10 eingetragen und anschließend gefriergetrocknet und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

Beispiel A13

In eine Lösung von 10 g eines nicht vernetzten Styrol/Butylacrylatharzes in 100 ml p-Xylol wurden bei Raumtemperatur 0,2 g der Verbindung aus Beispiel H11 eingetragen und anschließend gefriergetrocknet und gemahlen. Es wurden durch Sichtung Tonerteilchen einer mittleren Partikelgröße von 50 µm erzeugt.

II. Herstellung der Developer und Prüfung

Zur Herstellung eines Developers wurden 99 Gew.-% eines Stahlcarriers, der eine mittlere Teilchengröße von 100 µm aufwies, mit 1 Gew.-% des Toners genau eingewogen und für einen unten näher bestimmten Zeitraum auf einem Rollenbock aktiviert. Danach wurde die elektrostatische Aufladung des Developers bestimmt. Etwa 5 g des aktivierten Developers wurden in einem handelsüblichen q/m-Meter (Firma Epping GmbH, Neufahrn) in eine hard-blow-off-Zelle, die mit einem Elektrometer elektrisch verbunden war, eingefüllt. Die Maschenweite der in der Meßzelle eingesetzten Siebe betrug 63 µm.

Damit war gewährleistet, daß der Toner möglichst vollständig ausgeblasen wurde, der Carrier aber in der Meßzelle verblieb. Durch einen kräftigen Luftstrom (ca. 4 000 cm^3/min) und gleichzeitigem Absaugen wurde der Toner nahezu vollständig von den Carrierteilchen entfernt, wobei letztere in der Meßzelle verblieben. Die Aufladung des Carriers wurde am Elektrometer registriert. Sie entsprach dem Betrag der Aufladung der Tonerteilchen, nur mit umgekehrten Vorzeichen. Zur Berechnung des q/m-Wertes wurde deshalb der Betrag von q mit den umgekehrten Vorzeichen verwendet. Durch Zurückwiegen der Meßzelle wurde die Masse an ausgeblasenem Toner bestimmt und daraus die elektrostatische Aufladung q/m berechnet.

Die an den Tonern bestimmte Aufladung ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

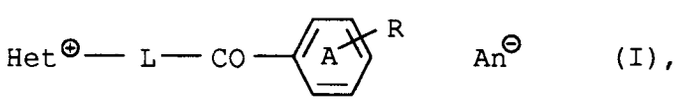
Tabelle

Beispiel Nr.	Verbindung aus Beispiel	Zubereitung des Toners*	Aufladung nach einer Aktivierung von			
			10 min	30 min	60 min	120min
			[µC/g]			
A1	H1	G	6,8	5,5	5,1	4,2
A2	H1	K	4,2	2,9	2,6	2,8
A3	H2	G	20,6	22,7	24,7	24,0
A4	H2	K	7,5	7,1	7,6	7,6
A5	H3	K	11,6	13,6	12,9	12,1
A6	H5	G	24,5	24,3	25,7	24,7
A7	H5	K	10,5	11,2	10,5	11,5
A8	H6	K	13,7	13,7	13,6	13,6
A9	H7	G	9,3	7,0	6,6	6,2
A10	H8	G	6,7	5,1	4,4	3,8
A11	H9	G	1,8	1,7	1,5	1,4
A12	H10	G	1,9	2,2	1,8	1,8
A13	H11	G	6,7	4,6	3,1	2,2

* Die Zubereitung des Toners erfolgte entweder durch Gefriertrocknung gemäß Beispiel A1 (in der Tabelle mit "G" gekennzeichnet) oder durch Kneten bei einer Temperatur oberhalb des Erweichungspunktes des Harzes gemäß Beispiel A2 (in der Tabelle mit "K" gekennzeichnet).

Patentansprüche

1. Elektrostatische Toner, enthaltend ein polymeres Bindemittel und als Ladungsstabilisator eine Verbindung der Formel I



(I),

in der
der Ring A benzoanelliert sein kann und

- $Het^{\oplus}$ den positiv geladenen Rest eines Heterocyclus, der aus der Pyrazol-, Imidazol-, Pyridin-, Chinolin- oder Isochinolinreihe stammt,
- L C_1-C_8-Alkylen,
- R Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1-C_6-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Hydroxy, C_1-C_4-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Amino, C_1-C_4-Mono- oder Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Mono- oder Diphenylamino oder gegebenenfalls substituiertes N-(C_1-C_4-Alkyl)-N-phenylamino und
- $An^{\ominus}$ das Äquivalent eines Anions bedeuten.

2. Elektrostatische Toner nach Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I, in der $Het^{\oplus}$ sich von einem Heterocyclus aus der Pyridinreihe ableitet.

3. Elektrostatische Toner nach Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I, in der L C_1-C_6-Alkylen bedeutet.

4. Elektrostatische Toner nach Anspruch 1, enthaltend eine Verbindung der Formel I, in der der Ring A nicht benzoanelliert ist und R Wasserstoff, C_1-C_4-Alkyl, C_1-C_4-Alkoxy oder Phenyl bedeutet.

5. Elektrostatische Toner nach Anspruch 1, enthaltend 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Toners, einer Verbindung der Formel I.

6. Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäß Anspruch 1 als Ladungsstabilisatoren in elektrostatischen Tonern.

Europäisches Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 6323

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,A	WO-A-93 02400 (EASTMAN KODAK) * Ansprüche 1-11 *	1-6	G03G9/097
A	EP-A-0 382 285 (AGFA GEVAERT) * Seite 4; Ansprüche 1,2 *	1-6	
A	WO-A-92 02504 (EASTMAN KODAK) * Seite 5, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 11 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03G

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG	9.August 1995	Vogt, 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