

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 720 067 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
03.07.1996 Patentblatt 1996/27

(51) Int. Cl.⁶: **G03G 13/01**, G03G 9/087

(21) Anmeldenummer: **95120267.0**

(22) Anmeldetag: **21.12.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **29.12.1994 DE 4447104**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESellschaft**
D-65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• **Faust, Raimund Josef, Dr.**
D-65203 Wiesbaden (DE)
• **Lutz, Silvia**
D-55120 Mainz (DE)

(54) **Verfahren zum Herstellen von Farbbildern auf elektrophotographischem Wege**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung eines farbigen Bilds auf elektrophotographischem Wege durch elektrostatisches Aufladen, bildmäßiges Belichten und Betonen eines Photoleitermaterials mit einem farblosen transparenten Toner, der ein farbloses polymeres Bindemittel und ein farbloses polymeres Ladungssteuermittel enthält, und Übertragen des Tonerbilds auf eine farbige, in einem Lösemittel lösliche, auf einem Schichtträger befindliche Schicht, Fixieren des Tonerbilds und Entschichten der nicht vom Tonerbild abgedeckten Bereiche der farbigen Schicht durch Auswaschen mit einem Lösemittel beschrieben. Das Verfahren nutzt die hohe Lichtempfindlichkeit elektrophotographischer Materialien, ohne daß Farbverfälschungen durch farbige Toner entstehen können. Auch ist die Arbeitsweise gegenüber bekannten elektrophotographischen Verfahren einfacher, da in allen Schritten der gleiche Toner eingesetzt wird und nicht abgewaschen zu werden braucht.

EP 0 720 067 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Farbbildern, insbesondere Farbprüfbildern, bei dem man durch elektrostatisches Aufladen, bildmäßiges Belichten und Betonern eines Photoleitermaterials ein Tonerbild erzeugt, dieses auf eine in einem Lösemittel lösliche, auf einem Schichtträger befindliche Schicht überträgt, dort fixiert und die nicht von dem Tonerbild abgedeckten Schichtbereiche durch Auswaschen mit einem Lösemittel entschichtet.

Die Herstellung und Verarbeitung von Farbprüffolien erfolgt gewöhnlich durch Belichten und Entwickeln von lichtempfindlichen, farbigen Materialien. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß die bei dabei eingesetzten lichtempfindlichen Materialien zu wenig lichtempfindlich sind, um direkt mit Computerdaten, z. B. mittels eines Laserscanners, belichtet zu werden.

Ein sehr schnell arbeitendes und kostengünstiges Verfahren zur Bebilderung ist das Ink-Jet-Verfahren. Es ist jedoch nicht für eine rastergetreue hochauflösende Wiedergabe von Farbauszügen für den Flachdruck geeignet.

Ein bekanntes Bebilderungsverfahren mit guter Bildauflösung und hoher Empfindlichkeit ist das elektrophotographische Verfahren. Es läßt sich für eine digitale Bebilderung einsetzen, wie es z. B. in den US-A 4 913 992 und 4 925 766 beschrieben ist. Dieses Verfahren ist jedoch kompliziert, aufwendig und störanfällig.

In der EP-A 372 764 wird ein ähnliches Verfahren beschrieben, das mit farbigen Flüssigtonern arbeitet.

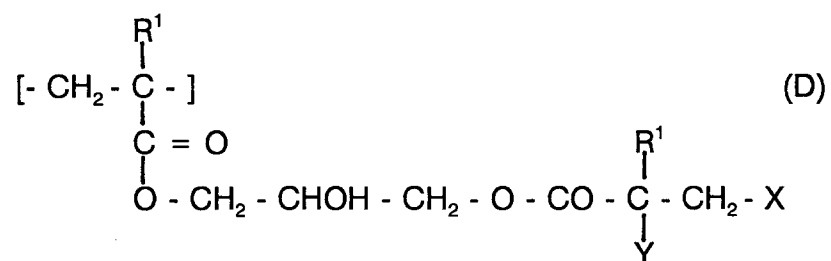
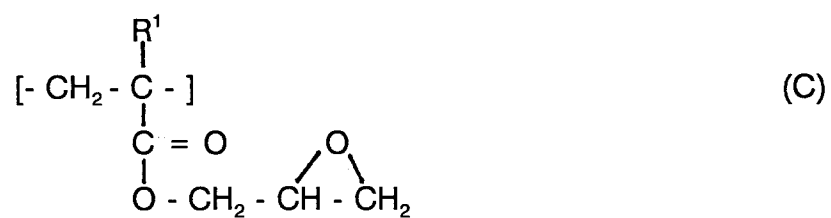
Bei allen bekannten Farbprüfverfahren, die mit elektrophotographischen Mitteln arbeiten, werden farbige Toner zur Herstellung der Teilfarbenbilder eingesetzt. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß es schwierig ist, stets eine gleichbleibende Farbdichte der Bildstellen zu erreichen. Auch ist naturgemäß für jede Farbe eine getrennte Betonerungseinheit erforderlich. Da häufig sensibilisierte Photoleiterschichten für die Bilderzeugung eingesetzt werden, wird auch das fertige Bild durch die Eigenfärbung der Schichten verfälscht.

Aufgabe der Erfindung war es, ein Farbprüfverfahren vorzuschlagen, das mit Materialien hoher Lichtempfindlichkeit arbeitet und sich daher für eine digitale Bebilderung eignet, das technologisch einfach durchzuführen ist und das Farbbilder liefert, die den gewünschten Farbton ohne Verfälschung aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines farbigen Bilds auf elektrophotographischem Wege durch elektrostatisches Aufladen, bildmäßiges Belichten und Betonern eines Photoleitermaterials und Übertragen des Tonerbilds auf eine farbige, in einem Lösemittel lösliche, auf einem Schichtträger befindliche Schicht, Fixieren des Tonerbilds und Entschichten der nicht vom Tonerbild abgedeckten Bereiche der farbigen Schicht durch Auswaschen mit einem Lösemittel.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen farblosen transparenten Toner einsetzt, der ein farbloses polymeres Bindemittel und ein farbloses polymeres Ladungssteuermittel enthält.

Wenn das erfindungsgemäße Verfahren mit positiv aufladbaren farblosen Flüssigtonern arbeitet, enthalten diese als Bindemittel bevorzugt ein Pfropf-Mischpolymerisat aus wiederkehrenden Einheiten A, B, C und D



45 worin X und Y Initiatorreste oder aufgepfropfte polymere Reste aus Einheiten B, E und F



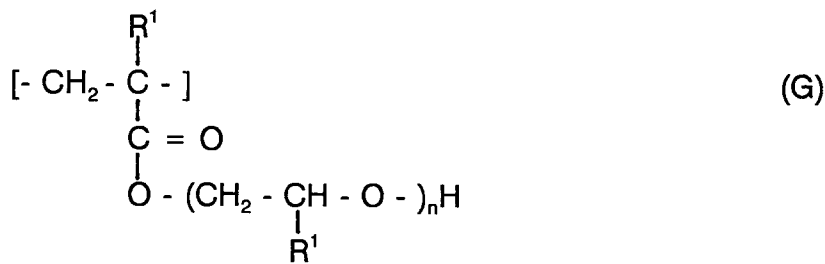


bedeuten, wobei

- R^1 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,
 R^2 eine Alkylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und

nicht mehr als einer der Reste X und Y ein Initiatorrest ist.

Als Ladungssteuerstoff enthalten die positiv aufladbaren farblosen Toner vorzugsweise ein Polymeres mit Einheiten A und G, worin A die in oben angegebene Bedeutung hat und G der Formel



entspricht, worin R^1 die oben angegebene Bedeutung hat, beide R^1 gleich oder verschieden sein können und n eine Zahl von 1 bis 3 ist.

Wenn das Verfahren mit negativ aufladbaren farblosen Tonern arbeitet, enthalten diese als Bindemittel bevorzugt ein Pfropf-Mischpolymerisat aus wiederkehrenden Einheiten A, B', C und D', worin

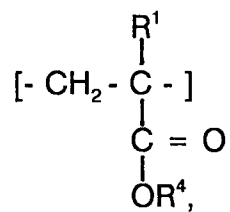
B' der Formel



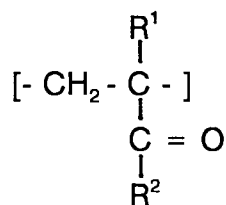
entspricht, D' eine Einheit der oben für D angegebenen Formel ist, in der die aufgepfropften Reste aus Einheiten B' und F bestehen, und die Symbole A, C und F die oben angegebene Bedeutung haben.

Als Ladungssteuerstoff enthalten die negativ aufladbaren farblosen Toner bevorzugt ein Polymeres mit Einheiten H, I und K, worin

H der Formel

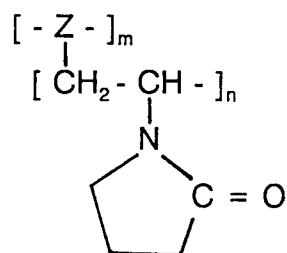


I der Formel



und

K der Formel



entspricht, worin

R^1 und R^2 die oben angegebene Bedeutung haben,
 beide R^1 gleich oder verschieden sein können,
 R^4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und

Z ein durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus einer Einheit H oder I entstandener Rest ist.

Die vorstehend beschriebenen positiv aufladbaren Flüssigtöner und ihre Herstellung sind im einzelnen in der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung P 44 47 107.6 beschrieben. Die entsprechenden negativ aufladbaren Flüssigtöner sind in der gleichzeitig eingereichten Patentanmeldung P 44 47 106.8 beschrieben.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Flüssigtoner sind zum Unterschied von üblichen elektrophotographischen Tonern farblos und transparent, und sie enthalten auch keine für eine nachfolgende Verarbeitung als Farbbildner geeigneten und wirksamen Bestandteile.

Die in den positiv aufladbaren Flüssigtonern enthaltenen Bindemittel bestehen aus einer Anzahl unterschiedlicher Einheiten. Ihre Grundkette enthält Einheiten A aus Alkyl(meth)acrylaten mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe. Diese Einheiten begünstigen die Ausbildung von stabilen Dispersionen. Die Grundkette enthält ferner Einheiten B, die von Vinylpyridin, insbesondere 4-Vinylpyridin, abgeleitet sind und die positive Aufladbarkeit begünstigen. Sie enthält weiterhin Einheiten C von (Meth)acrylsäureestern mit funktionellen Gruppen, über die eine Verknüpfung mit den aufgepfropften Seitenketten erfolgt. Diese Einheiten sind vorzugsweise Glycidyl(meth)acrylateinheiten. Sie sind in der Regel auch noch in dem fertigen Pfpfopolymeren enthalten, da sie bei der Umsetzung mit reaktiven Verbindungen, insbesondere (Meth)acrylsäure, an die sich später die aufgepfropften Seitenketten anlagern, nicht vollständig umgesetzt werden. Schließlich enthält die Grundkette noch solche Einheiten, die aus den Glycidylmethacrylateinheiten durch Umsetzen mit funktionellen Verbindungen, insbesondere ungesättigten Carbonsäuren, und deren weitere Polymerisation mit ungesättigten Verbindungen zu polymeren Seitenketten entstanden sind. Die Seitenketten enthalten wiederum Einheiten des Typs B und Einheiten F von kurzkettingen Alkyl(meth)acrylaten, wobei mindestens ein Teil der Alkyl(meth)acrylateinheiten aus Alkylacrylateinheiten E besteht.

Die Mengenanteile der Einheiten A, B, C und D in der Grundkette liegen im allgemeinen im Bereich von 50 - 100, bevorzugt 60 - 80 Gewichtsteilen A, 0,5 - 3,0, vorzugsweise 1 - 2 Gewichtsteilen B, 0,5 - 4, vorzugsweise 1,5 - 3 Gewichtsteilen C und 250 - 1000, bevorzugt 350 - 600 Gewichtsteilen D.

Diese Pfpf-Mischpolymerisate werden mit Ladungssteuerstoffen bzw. -steuermitteln gemischt, die Copolymere aus Einheiten A und G sind. Das Mengenverhältnis der Einheiten A und G liegt bevorzugt im Bereich von 67 bis 98, insbesondere 80 bis 94 Gew.-% A zu 2 bis 33, insbesondere 6 bis 20 Gew.-% G.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pfpf-Mischpolymerisate erfolgt zweckmäßig in mehreren Stufen. Zunächst wird ein Polymeres durch Lösungs- bzw. Emulsionspolymerisation von Monomeren hergestellt, die die Einheiten A, B und C bilden.

Dieses Terpolymere wird in einer zweiten Stufe mit Acryl- oder Methacrylsäure in Gegenwart eines tertiären Amins umgesetzt, wobei die Glycidylgruppe der Einheit C mit der Carboxylgruppe der (Meth)acrylsäure unter Esterbildung reagiert. Die Mengenanteile bei dieser Stufe werden so gewählt, daß die Carboxylgruppen vollständig umgesetzt und nur ein Teil der Epoxidgruppen verestert werden. Im allgemeinen werden etwa 0,1 bis 0,9 vorzugsweise 0,2 bis 0,75 Äquivalente Säure je Äquivalent Epoxidgruppen eingesetzt.

Schließlich werden in einer Pfpfpolymerisationsreaktion weitere Monomere der Typen B, E und F in Gegenwart des Polymeren mit seitenständigen (Meth)acryloyloxygruppen polymerisiert. Das Mengenverhältnis der Einheiten B, E und F in der Seitenkette ist im allgemeinen so bemessen, daß auf eine Einheit aus (Meth)acrylsäure im Mittel etwa 1 - 20 Einheiten B, 150 - 300 Einheiten E und 70 - 150 Einheiten F kommen.

Die fertigen Pfpf-Mischpolymerisate werden zur Herstellung des positiv aufladbaren Flüssigtoners mit polymeren Ladungssteuerstoffen der oben angegebenen Zusammensetzung gemischt. Das Ladungssteuermittel wird ebenfalls durch Polymerisation aus den Monomeren hergestellt, die die Einheiten A und G bilden.

In den Einheiten A ist R^2 ein Alkylrest mit 6 bis 18, bevorzugt 8 bis 15 Kohlenstoffatomen; R^3 ist bevorzugt eine Methylgruppe. In den Einheiten G ist R^1 bevorzugt ein Wasserstoffatom und $n = 1$. Die Einheiten A sind in dem Polymeren im allgemeinen in einem Mengenanteil von 67 - 98, vorzugsweise 80 - 94 Gew.-%, die Einheiten G in einem Mengenanteil von 2 - 33, bevorzugt 6 - 20 Gew.-% enthalten.

Die Mengenanteile von Bindemittel und Steuerstoff liegen im allgemeinen im Bereich von 80 - 99, bevorzugt 85 - 96 Gew.-% Bindemittel und 1 - 20, bevorzugt 4 - 15 Gew.-% Steuermittel.

Die als Bindemittel in den negativ aufladbaren Flüssigtonern eingesetzten Pfpf-Mischpolymerisate enthalten Einheiten A der oben beschriebenen Struktur. Ihre Grundkette enthält ferner Einheiten B', die von N-Vinyl-2-pyrrolidon abgeleitet sind und die negative Aufladbarkeit begünstigen. Sie enthalten weiterhin Einheiten C der oben beschriebenen Zusammensetzung. Schließlich enthält die Grundkette noch Einheiten D', die aus den Glycidylmethacrylateinheiten durch Umsetzen mit funktionellen Verbindungen, insbesondere ungesättigten Carbonsäuren, und deren weitere Polymerisation mit ungesättigten Verbindungen zu polymeren Seitenketten entstanden sind. Die Seitenketten enthalten wiederum Einheiten des Typs B und Einheiten E von kurzkettingen Alkyl(meth)acrylaten, wobei mindestens ein Teil der Alkyl(meth)acrylateinheiten aus Alkylacrylateinheiten besteht. Die Mengenanteile der Einheiten A, B', C und D' in der Grundkette liegen in den gleichen Bereichen wie sie oben für A, B, C und D angegeben sind.

Die negativ aufladbaren Ladungssteuerstoffe bzw. -steuermittel sind Pfpf-Mischpolymerisate aus Einheiten H, I und K. Die Mengenanteile der Einheiten H, I und K liegen bevorzugt im Bereich von 60 bis 98, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% H, 0 bis 30, insbesondere 5 bis 20 Gew.-% I und 1 bis 20, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% K.

Die Herstellung der Pfpf-Mischpolymerisate aus A, B', C und D' erfolgt in grundsätzlich gleicher Weise wie die der Pfpf-Mischpolymerisate aus A, B, C und D.

In analoger Weise werden die Pfröpf-Mischpolymerisate hergestellt, die als negativ aufladbare Ladungssteuerstoffe dienen, wobei jedoch die Stufe der Addition von (Meth)acrylsäure an eine Epoxidgruppe entfällt.

Die Mengenanteile von Bindemittel und Steuerstoff liegen bei den negativ aufladbaren Flüssigtonern im gleichen Bereich wie bei den positiv aufladbaren Flüssigtonern.

Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten farblosen Trockentoner enthalten als Bindemittel Copolymere aus Einheiten von Styrol (I), Ethylacrylat (II) und Dialkylaminoethyl(meth)acrylaten (III) und . Die Alkylgruppen in (II) können dabei Methyl- oder Ethylgruppen sein. Die Mengenanteile der Einheiten I, II und III betragen

I	65 - 80 Gew.-%,
II	18 - 30 Gew.-% und
III	0,1 - 5 Gew.-%.

Die Ethylacrylateinheiten (II) sind für die Eigenschaften der Copolymeren und der daraus hergestellten Toner, insbesondere deren Chemikalienresistenz, von besonderer Wichtigkeit. Die Einheiten (III) bewirken eine positive Aufladbarkeit der Toner, ohne deren Transparenz und Farblosigkeit im sichtbaren Spektralbereich zu beeinträchtigen.

Die Copolymeren können zusätzlich Einheiten von Methylmethacrylat enthalten, die die Ausbildung von leicht fixierbaren, klebefreien Filmen beim thermischen Fixieren begünstigen. Wenn Komponenten dieses Typs zugesetzt werden, beträgt der Anteil bevorzugt nicht mehr als 10, bevorzugt 3 - 6 Gew.-%.

Die Herstellung der Copolymeren kann in an sich bekannter Weise durch Polymerisation in organischen Lösemitteln mit radikalbildenden Initiatoren wie Peroxiden oder Azoverbindungen erfolgen.

Farbschichten, die sich durch Auswaschen mit geeigneten Lösemitteln, besonders wäßrig-alkalischen Lösungen entschichten lassen, enthalten im allgemeinen ein farbloses, in einem Lösemittel lösliches polymeres Bindemittel und einen Farbstoff oder ein Farbpigment sowie ggf. Weichmacher, Tenside oder andere übliche Zusätze. Auf die Farbschichten können durch Wärme aktivierbare Haftsichten aufgebracht werden, die die Übertragung dieser Schichten durch Laminieren erleichtern. Materialien dieser Art sind bekannt und z. B. in den EP-A 197 396, 294 665, 286 919 und 325 150 beschrieben. Bei den bekannten Materialien enthalten die Farbschichten im allgemeinen noch lichtempfindliche Substanzen, z. B. photopolymerisierbare Gemische. Diese sind bei den erfindungsgemäß eingesetzten Farbschichten nicht erforderlich. Es können jedoch die gleichen Bindemittel, Farbstoffe bzw. Farbpigmente und übrigen Zusätze, wie sie im Stand der Technik beschrieben sind, für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden.

Das Verfahren besteht darin, daß in an sich bekannter Weise auf elektrophotographischem Wege ein Tonerbild entsprechend einem Farbauszug hergestellt, auf die zugehörige Farbschicht übertragen und dort fixiert wird. Dann werden die nicht abgedeckten Bereiche der Farbschicht durch Auswaschen mit einem geeigneten Lösemittel, bevorzugt einer wäßrig-alkalischen Lösung, ausgewaschen. In gleicher Weise können auf separaten Schichtträgern aus transparenten Kunststoffolien weitere Teilfarbenbilder hergestellt und zu einem Mehrfarbenbild übereinandergelegt werden. Dieses Verfahren zur Farbprüfung wird als Overlay-Verfahren bezeichnet. Vorzugsweise wird jedoch das Mehrfarbenbild nach dem Surprint-Verfahren erzeugt, bei dem die Bildschichten der einzelnen Teilfarbenbilder auf einem gemeinsamen Schichtträger, vorzugsweise einer weiß pigmentierten Folie, vereinigt werden und dort das Mehrfarbenbild ergeben. Hierzu wird nach dem Entwickeln des ersten Teilfarbenbilds die nächste Farbschicht durch Laminieren auf das erste Teilfarbenbild übertragen, auf diese Schicht das entsprechende Tonerbild im Register übertragen und wie im ersten Fall zum zweiten Teilfarbenbild verarbeitet. Auf diese Weise wird nacheinander auf einem einzigen Schichtträger das vollständige Mehrfarbenbild, im allgemeinen ein Vierfarbenbild aus den Farben Blaugrün, Magenta, Gelb und Schwarz erzeugt. Diese Art der Farbbildherstellung ist an sich bekannt und z. B. in den genannten Patentanmeldungen beschrieben.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verbleiben in jedem Teilfarbenbild als Bildelemente nur die Teile der Farbschicht, die von dem farblosen und transparenten Tonerbild abgedeckt sind. Auf diese Weise läßt sich ein Farbeindruck erzeugen, der nicht durch eine Eigenfärbung von weiteren Schichtbestandteilen, z. B. lichtempfindlichen Substanzen, oder durch ggf. verbliebene Restschleier von farbigen Tonerbildern verfälscht wird.

In den folgenden Beispielen werden bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben. Mengenverhältnisse und Prozente sind dabei in Gewichtseinheiten zu verstehen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Vier 75 µm dicke biaxial verstreckte und thermofixierte transparente Polyethylenterephthalatfolien wurden mit den folgenden Lösungen (Mengen in Gewichtsteilen) beschichtet:

5

10

15

20

25

	Blaugrün	Magenta	Gelb	Schwarz
Maleinsäurepartialester/Styrol-Copolymeres ($M_n = 50000$; SZ 185)	3,33	3,80	4,60	3,71
Maleinsäurepartialester/Styrol-Copolymeres ($M_n = 45000$; SZ 175)	1,17	-	-	-
p-Toluolsulfonsäure	-	0,18	-	0,35
Dimethylphthalat	0,75	0,88	0,75	0,75
Dibutylphthalat	0,25	-	0,25	0,25
2-Methoxy-ethanol	41,00	46,50	41,00	41,00
Butanon	41,00	46,48	41,00	41,00
Butyrolacton	10,00	-	10,00	10,00
Phthalocyaninblau	1,17	-	-	-
Purpurpigment	-	1,44	-	-
gelbes Pigment	-	-	1,04	-
Ruß	-	-	-	0,94

30

Die Lösungen wurden getrocknet, und die erhaltenen Farbfolien hatten die folgenden Schichtdicken und optischen Dichten:

35

Schichtgewicht, g/m ²	2	2	2	2
optische Dichte	1,1	1,2	0,9	1,5

40

Auf jede der Farbschichten wurde eine durch Wärme aktivierbare Haftschrift von 15 µm Dicke aus 95 Gew.-% Polyvinylacetat einer Brookfield-Viskosität RVT von 1000 - 4000 mPa · s, gemessen nach ISO/DIN 2555 bei 20 Umdrehungen je Minute mit der Spindel 3 und 5 Gew.-% Carboxymethylcellulose aufgebracht.

Zur Herstellung eines Mehrfarben-Prüfbilds wurde wie folgt vorgegangen:

45

Die Blaugrün-Folie wurde in einem handelsüblichen Laminator auf eine weiß pigmentierte Polyesterfolie bei erhöhter Temperatur laminiert und die transparente Trägerfolie wurde von der Farbschicht abgezogen. Dann wurde in einem handelsüblichen mit Flüssigtoner arbeitenden elektrophotographischen Kopiergerät von einem positiven Farbauszugsfilm für die Farbe Blaugrün auf dem Photoleiterband ein positiv geladenes Ladungsbild erzeugt, mit dem weiter unten beschriebenen negativ aufladbaren, farblosen und transparenten elektrophotographischen Flüssigtoner betonert und das erhaltene Tonerbild auf die Blaugrün-Farbschicht der weißen Polyesterfolie übertragen und durch Erwärmen auf 110 °C fixiert. Zur Entschichtung wurde die Folie mit einer Lösung von

50

3,0 % Natriumdecylsulfat,
1,5 % Dinatriumphosphat und
0,5 % Natriummetasilikat

besprüht, wobei sich die nicht von dem Tonerbild abgedeckten Bereiche der Farbschicht auflösten. Es wurde ein blaugrünes Teilfarbenbild auf der weißen Folie erhalten.

55

Auf die Folie mit dem blaugrünen Teilfarbenbild wurde die Magentaschicht der entsprechenden Farbfolie in dem gleichen Laminator übertragen und die Trägerfolie abgezogen. Nun wurde in gleicher Weise wie bei dem Blaugrünbild durch Belichten unter dem entsprechenden Magenta-Farbauszug, Betonern, Tonerbildübertragung auf die Magentaschicht im Register, Fixieren und Entschichten ein Magenta-Teilfarbenbild auf dem Blaugrünbild erzeugt. In gleicher

Weise wurden danach das gelbe und schwarze Teilfarbenbild auf dem gleichen Träger erzeugt. Das erhaltene Vierfarbenbild war von hoher Qualität und zur Prüfung der Farbauszüge als Kopiervorlagen für den Vierfarbendruck geeignet.

Der vorstehend eingesetzte negativ aufladbare Toner wurde wie folgt hergestellt:

5 Synthese eines Ppropfpolymers als Bindemittel

Reaktionsstufe 1

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Rührer wurden 72 g 2-Ethylhexylmethacrylat, 10 1,2 g N-Vinyl-2-pyrrolidon, 2,7 g Glycidylmethacrylat, 1,0 g Azoisobutyronitril und 125 g Isopar H (Gemisch von verzweigten C₁₀- bis C₁₂-Paraffinkohlenwasserstoffen, Siedebereich 179 - 192 °C; Flammpunkt 58 °C) vorgelegt und unter Reinststickstoff zur Polymerisation gebracht; hierzu wurde das Gemisch mit einem Heizbad auf 90 °C erwärmt und unter Rühren 6 Stunden bei 90 °C polymerisiert. Nach Abkühlen wurde belüftet, mit 100 ml Isopar H versetzt und sodann ein Teil (100 ml) des Lösemittels unter Vakuum bei 20 mbar abdestilliert, um Restmonomere abzutrennen. Die so erhaltene 15 Polymerlösung war von farblosem, transparentem Aussehen und leicht viskos.

Reaktionsstufe 2

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Rührer wurde das aus Reaktionsstufe 1 erhaltene Zwischenprodukt mit Methacrylsäure zur Reaktion gebracht. Hierzu wurden zunächst 200 g des Zwischenprodukts vorgelegt, auf 90 °C erwärmt, mit 0,16 g Dimethylaminododecan und nach 30 Minuten mit 0,42 g Methacrylsäure versetzt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 14 Stunden bei 90 °C wurde ein farbloses, transparentes Reaktionsprodukt erhalten.

25 Viskosität: 89 bis 105 mPa · s
Feststoff: 40 Gew.-%

Reaktionsstufe 3

30 In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Rührer wurden unter Reinststickstoff 29,0 g des Produkts aus Reaktionsstufe 2, 54 g Methylacrylat, 27 g Methylmethacrylat, 5,0 g N-Vinyl-2-pyrrolidon, 0,4 g tert.-Dodecylmercaptan und 0,9 g Azoisobutyronitril vorgelegt und auf 90 °C Innentemperatur erwärmt. Es wurde bei 90 °C 7 Stunden polymerisiert; sodann wurden nochmals 0,8 g Azoisobutyronitril zugegeben und es wurde erneut 5 Stunden bei 90 °C polymerisiert. Nach Abkühlen wurde belüftet, mit 100 ml Isopar H versetzt und durch Abdestillieren im Vakuum 35 ein Teil des Lösemittels (100 ml) entfernt, um Restmonomere abzutrennen. Es wurde ein milchig-weißes Reaktionsprodukt erhalten. (Lösung A)

Viskosität: 3,2 bis 3,6 mPa · s bei 30 Gew.-% Feststoff
Leitfähigkeit: 7 bis 10 · 10⁻¹² Siemens/cm

40

Synthese eines polymeren Steuermittels

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter mit Druckausgleichs- und Gaseinleitungsrohr und Rührer wurden unter Reinststickstoff

45

85 g Laurylmethacrylat,
15 g Methylmethacrylat und
0,5 g Azoisobutyronitril in
300 g Isopar H

50

bei 80 °C polymerisiert. Nach 4 Stunden wurden nochmals 0,5 g Azoisobutyronitril zugesetzt und das Ganze weitere 4 Stunden bei 80 °C polymerisiert. Diese Copolymerlösung wurde nun mit 6,0 g N-Vinyl-2-pyrrolidon versetzt und erneut unter Reinststickstoff bei 100 °C polymerisiert. Nach 8 Stunden wurde ein Ppropfpolymeres des Polymertyps B erhalten. Diesem Polymeren wurden 100 ml Isopar H zugesetzt und 50 ml des Lösemittels wurden unter 20 mbar abdestilliert; 55 auf diese Weise wurden Anteile von Restmonomeren abgetrennt. Danach wurde nach einer gravimetrischen Feststoffbestimmung soviel Isopar H zugesetzt, daß ein Feststoffgehalt an Ppropfpolymerem von 18,5 Gew.-% erhalten wurde. (Lösung B)

Herstellung eines farblosen Flüssigtoners**Herstellung des Flüssigkonzentrats**

5 Das Tonerkonzentrat wurde durch Mischen von

66,9 g Lösung A,
7,03 g Lösung B und
235 g Isopar G

10

hergestellt. Hierzu wurden zunächst Lösung A und Lösung B bei 60 °C 1 Stunde gerührt, nach Abkühlen mit Isopar G versetzt und erneut 5 Minuten gerührt.

Herstellung des Toners durch Verdünnung

15

1 Volumenteil Flüssigkonzentrat wurde mit 4 Volumenteilen Isopar G versetzt und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Beispiel 2

20

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde in dem elektrophotographischen Kopiergerät ein negatives Ladungsbild erzeugt und mit einem positiv aufladbaren, farblosen und transparenten Toner entwickelt. Der Toner wurde wie folgt hergestellt:

25 Synthese eines Pfropfpolymeren als Bindemittel**Reaktionsstufe 1**

30

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Rührer wurden 72 g 2-Ethylhexylmethacrylat, 1,2 g 4-Vinylpyridin, 2,7 g Glycidylmethacrylat, 1,0 g Azoisobutyronitril und 125 g Isopar H (Gemisch von verzweigten C₁₀- bis C₁₂-Paraffinkohlenwasserstoffen, Siedebereich 179 - 192 °C; Flammpunkt 58 °C) vorgelegt und unter Reinststickstoff zur Polymerisation gebracht; hierzu wurde das Gemisch mit einem Heizbad auf 90 °C erwärmt und unter Rühren 6 Stunden bei 90 °C polymerisiert. Nach Abkühlen wurde belüftet, mit 100 ml Isopar H versetzt und sodann ein Teil (100 ml) des Lösemittels unter Vakuum bei 20 mbar abdestilliert, um Restmonomere abzutrennen. Die so erhaltene Polymerlösung war von farblosem, transparentem Aussehen und leicht viskos.

35

Reaktionsstufe 2

40

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Rührer wurde das aus Reaktionsstufe 1 erhaltene Zwischenprodukt mit Methacrylsäure zur Reaktion gebracht. Hierzu wurden zunächst 200 g des Zwischenprodukts vorgelegt, auf 90 °C erwärmt, mit 0,16 g Dimethylaminododecan und nach 30 Minuten mit 0,42 g Methacrylsäure versetzt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 14 Stunden bei 90 °C wurde ein farbloses, transparentes Reaktionsprodukt erhalten.

45

Viskosität: 89 bis 105 mPa · s
Feststoff: 40 Gew.-%

Reaktionsstufe 3

50

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Rührer wurden unter Reinststickstoff 29,0 g des Produkts aus Reaktionsstufe 2, 54 g Methylacrylat, 27 g Methylmethacrylat, 3,0 g 4-Vinylpyridin, 0,4 g tert.-Dodecylmercaptan und 0,9 g Azoisobutyronitril vorgelegt und auf 90 °C Innentemperatur erwärmt. Es wurde bei 90 °C 7 Stunden polymerisiert; sodann wurden nochmals 0,8 g Azoisobutyronitril zugegeben und es wurde erneut 5 Stunden bei 90 °C polymerisiert. Nach Abkühlen wurde belüftet, mit 100 ml Isopar H versetzt und durch Abdestillieren im Vakuum ein Teil des Lösemittels (100 ml) entfernt, um Restmonomere abzutrennen. Es wurde ein milchig-weißes Reaktionsprodukt erhalten. (Lösung A)

55

Viskosität: 3,2 bis 3,6 mPa · s bei 30 Gew.-% Feststoff
Leitfähigkeit: 7 bis 10 · 10⁻¹² Siemens/cm

Synthese eines polymeren Steuermittels

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter mit Gaseinleitungsrohr und Rührer wurden unter Reinstickstoff

35 g Laurylmethacrylat,
 4,5 g 2-Hydroxyethylmethacrylat,
 0,09 g tert.-Dodecylmercaptan und
 0,11 g Azoiso butyronitril,

gelöst in 120 g Toluol, vorgelegt und zunächst auf 70 °C erwärmt. Nach 1 Stunde wurde auf 80 °C erwärmt, und nach erneut 2 Stunden wurde die Temperatur auf 90 °C erhöht. Nun wurden innerhalb von 2 Stunden

107 g Laurylmethacrylat,
 13,7 g 2-Hydroxyethylmethacrylat,
 0,26 g tert.-Dodecylmercaptan und
 0,33 g Azoisobutyronitril,

gelöst in 120 g Toluol, zugegeben und nach Beendigung der Zugabe wurde nochmals 4 Stunden bei 90 °C polymerisiert. Anschließend wurde abgekühlt und belüftet. Das Toluol wurde im Vakuum bei 20 mbar abdestilliert. Sodann wurden 240 ml Isopar G [Paraffinkohlenwasserstoffgemisch (Siedebereich 158 - 176 °C; Flammpunkt 41 °C)] zugesetzt.

Feststoffgehalt: 40 Gew.-% (Lösung B)

Herstellung eines farblosen Flüssigtoners**Herstellung des Flüssigkonzentrats**

Das Tonerkonzentrat wurde durch Mischen von

66,9 g Lösung A,
 3,25 g Lösung B und
 235 g Isopar G

hergestellt. Hierzu wurden zunächst Lösung A und Lösung B bei 60 °C 1 Stunde gerührt, nach Abkühlen mit Isopar G versetzt und erneut 5 Minuten gerührt.

Herstellung des Toners durch Verdünnung

1 Volumenteil Flüssigkonzentrat wurde mit 4 Volumenteilen Isopar G versetzt und 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Leitfähigkeit: $77,5 \cdot 10^{-12}$ Siemens/cm

Abscheidung an der Kathode (bei 1000 V; 1 s): 270 mg / 100 ml Flüssigtoner

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde anstelle des farblosen Flüssigtoners ein schwarzer elektrophotographischer Entwickler verwendet, der bei der normalen Kopienherstellung eingesetzt wird. In diesem Fall mußte nach jedem Entschichtungsschritt das schwarze fixierte Tonerbild mit einem handelsüblichen Auswaschmittel auf Basis von höhersiedenden vorwiegend aliphatischen Kohlenwasserstoffen vollständig abgewaschen werden. Auch hier wurde ein originalgetreues Vierfarbenbild erhalten. Wegen des viermaligen Auswaschschriffs war jedoch diese Verfahrensweise wesentlich umständlicher.

Beispiel 4**Herstellung eines polymeren Bindemittels**

5 Wie im folgenden beschrieben, wurde ein Copolymeres hergestellt. Hierzu wurden

69,9 Gew.-% Styrol,
 25,0 Gew.-% Ethylacrylat,
 0,1 Gew.-% Dimethylaminoethylmethacrylat und
 10 5,0 Gew.-% Methylmethacrylat

gemischt. In einem Dreihalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Tropftrichter mit Druckausgleichsrohr sowie Gas-
 einleitungsrohr versehen war, wurden 1527 g Butanon, 20 Gew.-% der oben beschriebenen Monomerenmischung und
 1 Gew.-% Azo-bisobutyronitril (AIBN), bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, unter einer Stickstoffatmo-
 15 sphäre vorgelegt und 1 Stunde bei Rückflußtemperatur polymerisiert. Mit einem Tropftrichter wurde die restliche Mono-
 merenmischung innerhalb einer Stunde zugegeben und das Ganze weitere vier Stunden unter Rückfluß polymerisiert.
 Sodann wurden noch 0,5 Gew.-% Azobisisobutyronitril hinzugegeben und 4 Stunden polymerisiert. Die Aufarbeitung
 erfolgte durch Abdestillieren des Lösemittels. Der Feststoff wurde aus dem Kolben isoliert und 12 Stunden bei 100 °C
 im Trockenschrank getrocknet.

20 Ausbeute: ca. 90 Gew.-%

Herstellung des Toners

25 Das erhaltene Prbdkt wurde in einer Schneidmühle CS 15/10 Gr. 01 der Firma Condux Werke, Wolfgang bei
 Hanau, BR Deutschland, grob vorgemahlen und in einem ^(R)Micro-Master Jet-Pulverizer, Class 04-503, der Firma The
 Jet Pulverizer Co. Palmyra, N.J., USA, fein gemahlen. In der Labor-Zickzacksichteranlage A 100 M 2 R der Firma Alpine
 AG, Augsburg, BR Deutschland, wurde das Bindemittel auf die gewünschte Korngröße gesichtet.

30 Prüfung der Tonereigenschaften:

Die Korngrößenverteilung wurde mit einem Meßgerät (Microvideomat der Firma Zeiss, Oberkochen, BR Deutsch-
 land) gemessen.

35 Korngrößenverteilung: 2 bis 15 µm
 Mittlere Korngröße: 4,1 µm

Chemikalienresistenz:

- 40 - sehr gute Resistenz in wäßrig-alkalischen Entwicklermedien pH 11 bis 14
 - sehr gute Resistenz in Isopropanol
 - bei Reinigung mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur leicht quellbar

Zur Messung der triboelektrischen Aufladbarkeit wurde das Tonerpulver mit Eisencarrier Typ RZ der Firma Mannesmann
 45 Demag, Mönchengladbach, BR Deutschland, Durchmesser: 50 bis 100 µm, der in einem Tempervverfahren oberflächlich
 oxydiert worden war, gemischt (2 Gew.-% Tonerpulver, 98 Gew.-% Eisencarrier). Das erhaltene Entwicklergemisch
 wurde mittels einer für elektrophotographische Kopiergeräte üblichen Magnetwalze elektrostatisch aufgeladen und damit
 aktiviert. Sodann wurde mit einer Ausblasmethode die spezifische Ladung der Tonerteilchen an einer isolierten Elektrode
 gemessen.

50 Spezifische Ladung: + 50 µC/g

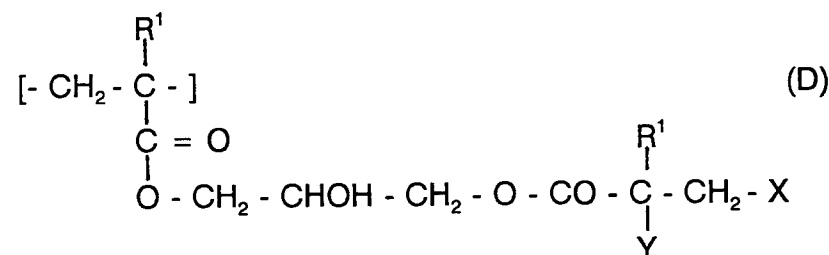
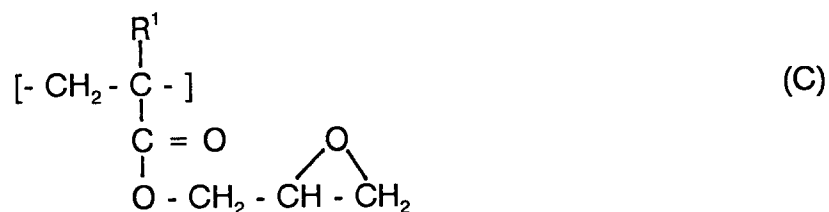
In einem handelsüblichen, mit Trockentoner arbeitenden elektrophotographischen Kopiergerät wurden analog Beispiel
 1 von vier Farbausügen Tonerbilder mit dem vorstehend beschriebenen Trockentoner hergestellt, auf die entsprechen-
 55 den Farbfolien mit transparenten Polyesterfolien als Schichtträger übertragen, dort fixiert und die nicht abgedeckten
 Schichtbereiche mit der in Beispiel 1 angegebenen Lösung entschichtet. Durch Übereinanderlegen der vier Folien mit
 Teilfarbenbildern wurde ein Overlay-Farbprüfbild erhalten.

In einem anderen Versuch wurden die Farbschichten, die wie in Beispiel 1 beschrieben auf weiß pigmentierten
 Folien als Schichtträger hergestellt worden waren, wie dort beschrieben durch Laminieren, Tonerbildübertragen, Fixieren

und Entschichten auf einem gemeinsamen Schichtträger zu Teilfarbenbildern verarbeitet, die ein Vierfarbenbild von hoher Qualität ergaben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines farbigen Bilds auf elektrophotographischem Wege durch elektrostatisches Aufladen, bildmäßiges Belichten und Betonen eines Photoleitersmaterials und Übertragen des Tonerbilds auf eine farbige, in einem Lösemittel lösliche, auf einem Schichtträger befindliche Schicht, Fixieren des Tonerbilds und Entschichten der nicht vom Tonerbild abgedeckten Bereiche der farbigen Schicht durch Auswaschen mit einem Lösemittel, dadurch gekennzeichnet, daß man einen farblosen transparenten Toner einsetzt, der ein farbloses polymeres Bindemittel und ein farbloses polymeres Ladungssteuermittel enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der farblose Toner ein Flüssigtoner ist, positiv aufladbar ist und als Bindemittel ein Pfropf-Mischpolymerisat aus wiederkehrenden Einheiten A, B, C und D



enthält, worin X und Y Initiatorreste oder aufgepfropfte polymere Reste aus Einheiten B, E und F

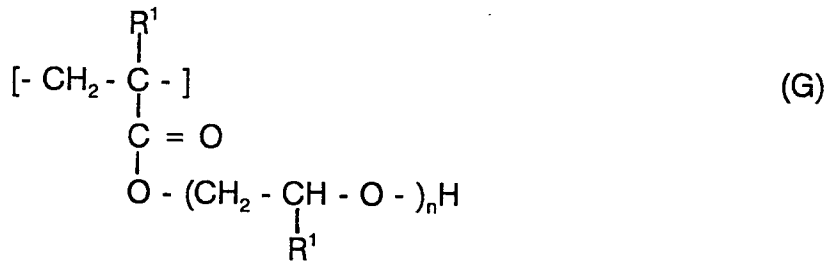


bedeuten, wobei

- R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe,
 R² eine Alkylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen,
 R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und

nicht mehr als einer der Reste X und Y ein Initiatorrest ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Steuermittel ein Polymeres mit Einheiten A und G ist, worin A die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat und G der Formel



entspricht, worin R¹ die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat, beide R¹ gleich oder verschieden sein können und n eine Zahl von 1 bis 3 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der farblose transparente Toner ein Flüssigtoner ist.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Steuermittel die Mengenanteile der Einheiten

- A 67 bis 98 Gew.-% und
 G 2 bis 33 Gew.-%

betragen.

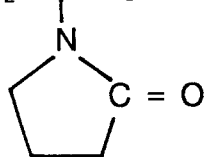
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der farblose Toner ein Flüssigtoner ist, negativ aufladbar ist und als Bindemittel ein Ppropf-Mischpolymerisat aus wiederkehrenden Einheiten A, B', C und D' enthält, worin

B' der Formel

5



10



15

entspricht, D' eine Einheit der in Anspruch 2 für D angegebenen Formel ist, in der die aufgepfropften Reste aus Einheiten B' und F bestehen, und die Symbole A, C und F die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben.

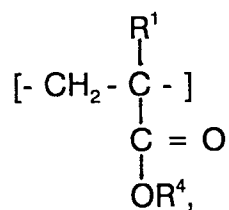
20

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Steuermittel ein Polymeres mit Einheiten H, I und K ist, worin

H der Formel

25

30

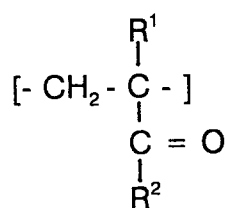


35

I der Formel

40

45

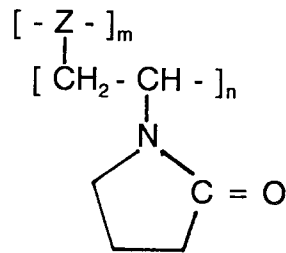


50

und

55

K der Formel



entspricht, worin

R^1 und R^2 die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung haben,
 beide R^1 gleich oder verschieden sein können,
 R^4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und
 Z ein durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms aus einer Einheit H oder I entstandener Rest ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der farblose transparente Toner ein Flüssigtoner ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der farblose transparente Toner ein Trockentoner ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die farbige Schicht ein Pigment oder einen Farbstoff in einer Grundfarbe des Mehrfarbendrucks enthält, daß man die Belichtung unter dem dieser Grundfarbe zugehörigen Farbauszug eines Mehrfarbenbilds ausführt, daß man auf das gemäß Anspruch 1 erhaltene, dem Farbauszug entsprechende Teilfarbenbild eine farbige Schicht aufbringt, die ein Pigment oder einen Farbstoff in einer anderen Grundfarbe enthält, und daß man diese Schicht in gleicher Weise durch Tonerbildübertragung im Register, Fixieren und Entschichten zu einem zweiten Teilfarbenbild verarbeitet und diese Schritte ggf. mit mindestens einer weiteren Grundfarbe wiederholt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die farbige Schicht mit einer wäßrig-alkalischen Lösung auswäscht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 12 0267

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DE-A-39 37 203 (SIEMENS AG) 16.Mai 1991 * das ganze Dokument *	1,10	G03G13/01 G03G9/087
A	US-A-4 040 828 (EVANS PAUL F) 9.August 1977 * das ganze Dokument *	1,10	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014 no. 049 (M-0927) ,29.Januar 1990 & JP-A-01 278386 (MITA IND CO LTD) 8.November 1989, * Zusammenfassung *	1	
A	EP-A-0 034 317 (HOECHST AG) 26.August 1981 * das ganze Dokument *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017 no. 302 (P-1553) ,10.Juni 1993 & JP-A-05 027116 (HOYA CORP) 5.Februar 1993, * Zusammenfassung *	1	
D,A	EP-A-0 325 150 (HOECHST AG) 26.Juli 1989 * das ganze Dokument *	1	
D,A	US-A-4 913 992 (STEELE LAWRENCE C ET AL) 3.April 1990 * das ganze Dokument *	1,10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 4.April 1996	Prüfer Hoppe, H
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 03.82 (P4/C03)