Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Magentafarbmittel für elektrophotographische Mehrfarbaufzeichnungsverfahren, wobei das Magentafarbmittel ein Mischkristall aus 2,9-Dimethylchinacridon und unsubstituiertem Chinacridon eines bestimmten Mischungsverhältnisses ist.

Aufbauend auf dem Prinzip der "subtraktiven Farbmischung" kann mit Hilfe der drei Primärfarben Gelb, Cyan, Magenta das gesamte für das menschliche Auge sichtbare Farbspektrum wiedergegeben werden. Nur wenn die jeweiligen Primärfarbe den genau definierten farblichen Anforderungen genügt, ist eine exakte Farbwiedergabe möglich. Andernfalls können einige Farbtöne nicht wiedergegeben werden und der Farbkontrast ist nicht ausreichend.

Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren ist zusätzlich zur richtigen Farbnuance des Toners (der Toner ist die das Farbmittel enthaltende, im Aufzeichnungsverfahren farbgebende Komponente) dessen triboelektrische Aufladbarkeit unabdingbar, wobei das Vorzeichen und die Höhe der Aufladbarkeit von grundsätzlicher Bedeutung sind.

Der vorliegenden Erfindung lag das Bedürfnis zugrunde, ein Magentafarbmittel zu finden, welches die triboelektrische Aufladbarkeit des Toners verbessert und zugleich die benötigte Farbnuance und Transparenz besitzt.

Bei elektrophotographischen Aufzeichnungsverfahren wird beispielsweise auf einer Photoleitertrommel ein "latentes Ladungsbild" erzeugt. Dies gelingt durch Aufladung der Photoleitertrommel durch eine Corona-Entladung und anschließende bildmäßige Belichtung der elektrostatisch aufgeladenen Oberfläche der Photoleitertrommel, 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 von der Photoleitertrommel auf beispielsweise Papier, Textilien, Folien oder Kunststoff übertragen und dort beispielsweise durch Druck, Strahlung, Hitze oder Lösungsmitteleinwirkung fixiert. Der benutzte Photoleiter wird anschließend gereinigt und steht für einen neuen Aufzeichnungsvorgang zur Verfügung.

Die elektrophotographische Mehrfarbwiedergabe läßt sich beispielsweise durch drei nacheinander erfolgende Aufzeichnungsvorgänge mit drei Tonern der jeweiligen Primärfarben Magenta, Gelb und Cyan erreichen.

Neuere Entwicklungen bei der Erstellung von Tonern betreffen Farbmittel, die neben der Farbgebung auch eine Verbesserung der triboelektrischen Aufladbarkeit zum Ziel haben.

Ein Maß für die Tonerqualität ist seine spezifische Aufladbarkeit Q/M (Ladung pro Masseeinheit).

Die Farbnuance von Tonern für einfarbige Aufzeichnungen wird im wesentlichen von ästhetischen Gesichtspunkten bestimmt; für die Mehrfahrbewiedergabe nach dem Prinzip der "substraktiven Farbmischung" sind Transparenz und Farbort entscheidend.

Zur Einstellung der gewünschten Farbnuance haben sich in einigen Fällen Mischungen von Pigmenten als geeignet erwiesen (JA-OS 59/219756, JA-OS 59/220750). Pigmentmischungen weisen aber gegenüber Systemen mit nur 1 Pigmentkomponente den Nachteil auf, daß sie trüber sind und eine geringere Transparenz zeigen. Zudem ergibt sich bei der Anwendung von Pigmentmischungen der Nachteil, daß die ohnehin komplexen Tonerrezepturen um mindestens 1 Bestandteil erweitert werden müssen, wodurch wiederum Pigmentverträglichkeiten, Mischungsprobleme und abweichende Farbnuancen mit in Betracht gezogen werden müssen. Zudem ist nicht zu erwarten, daß eine durch eine Pigmentmischung farblich abgestimmte Tonerkomposition auch die benötigte triboelektrische Aufladbarkeit besitzt, so daß zusätzlich ein Ladungssteuermittel, welches wiederum in der Regel selbst farbig ist, zugegeben werden muß, was erneut Probleme der abweichenden Farbnuance aufwirft oder zu Unverträglichkeiten führt.

Die grundsätzliche Eignung von 2,9-Dimethylchinacridon, C.I. Pigment Red 122, als Magentafarbmittel für elektrophotographische Aufzeichnungsverfahren wird beispielsweise in den US-PS 4 057 426, 3 804 619 und 3 909 259 beschrieben, wonach das 2,9-Dimethylchinacridon hinsichtlich seiner Farbnuance und seiner Transparenz gut geeignet sei. Hinsichtlich der triboelektrischen Aufladbarkeit des Toners bestehen beim 2,9-Dimethylchinacridon jedoch gewisse Mängel.

Da die drei Toner, Gelb, Cyan, Magenta aufeinanderfolgend im selben Gerät übertragen werden müssen, die Aufladbarkeiten der drei Toner also untereinander abgestimmt sein müssen, werden in einem "Dreifarbengerät" besonders hohe Anforderungen an den Wert und die Stabilität der Aufladung sowie der tolerierbaren Abweichung der vorgegebenen Werte gestellt.

So wird beispielsweise in der US-PS 4 057 426 beschrieben, wie durch Verwendung eines aufwendigen Carriers, bestehend aus polymerbeschichteten Stahlteilchen, wobei im Polymer wiederum ein bestimmter Anteil Kupfer-tetra-4-(octadecylsulfonamido)phthalocyanin enthalten sein muß, die Aufladbarkeit des Toners

verbessert werden muß.

Gleichzeitig wird in der genannten Patentschrift noch einmal darauf verwiesen, daß Magentatoner (die 2,9-Di-methylchinacridon als Farbmittel enthalten) bisher nur mit einem "Nickel-berry"-Carrier (Nickelteilchen mit einer speziellen knotenförmigen Oberfläche) erfolgreich eingesetzt werden konnten (US-PS 3 909 259 und 3 804 619), weil nur durch eine besondere Kombination von Carrier und Toner einer einwandfreie Tonerübertragung erreicht werden konnte.

Da für die drei Tonerfarben durch die Verwendung eines speziellen Nickel-Carriers für den Magentatoner kein einheitlicher Carrier zur Verfügung steht, wird der Aufzeichnungsprozeß um einen weiteren Parameter komplexer, zumal die Verwendung von Nickel wegen seiner toxikologischen Bedenklichkeit schon von sich aus problematisch ist.

Eine andere Herangehensweise zur Verbesserung der mangelhaften Aufladbarkeit von Magentatonern besteht in der Optimierung des Harzes in Bezug auf seine triboelektrischen Eigenschaften wie in DE-OS 2 447 083 beschrieben. Ein solchermaßen auf seine triboelektrischen Eigenschaften optimiertes Harz zeigt nun häufig Probleme beispielsweise hinsichtlich seines Fixier- und Offset-Verhaltens, seines Glaspunktes und seines Dispergiervermögens. Hinzu kommt, daß dann im Mehrfarbkopiergerät die drei Farbtoner bzw. Entwickler sich nicht zur hinsichtlich der Pigmente, sondern auch hinsichtlich der Tonerbindemittel unterscheiden. Angestrebt wird jedoch, daß in einem Mehrfarbkopierer die jeweiligen Komponenten für Toner und Carrier bzw. Entwickler möglichst einheitlich sind und sich nur bezüglich der eingesetzten Farbmittel für Gelb, Cyan und Magenta unterscheiden.

Die vorliegende Erfindung hat überraschenderweise gezeigt, daß es möglich ist, durch geeignete Mischkristalle aus 2,9-Dimethylchinacridon und unsubstituiertem Chinacridon dem Toner eine deutlich verbesserte triboelektrische Aufladbarkeit zu geben, ohne die Farbnuance des 2,9-Dimethylchinacridons wesentlich zu ändern.

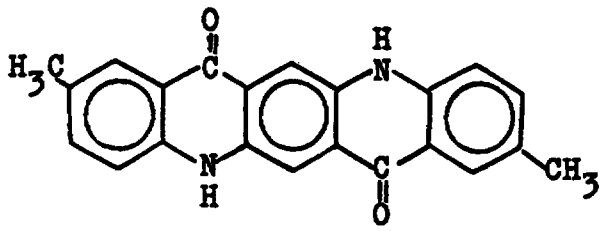
So verbessert sich die Aufladbarkeit von -23,0 µC/g (Toner Beispiel 4, mit 2,9-Dimethylchinacridon) auf bis zu -40,5 µ/g (Toner Beispiel 3, Mischkristall 3 Teile 2,9-Dimethylchinacridon, 1 Teil unsubstituiertes Chinacridon). Einhergehend mit der verbesserten Aufladbarkeit zeigen Toner mit Mischkristallen aus 2,9-Dimethylchinacridon und unsubstituiertem Chinacridon ein ähnlich gutes Ladungsprofil wie solche mit 2,9-Dimethylchinacridon allein.

Die Farbnuance des mit dem erfindungsgemäßen Farbmittel (Mischkristall) eingefärbten Toners entspricht der als geeignet bekannten Farbnuance von Tonern mit 2,9-Dimethylchinacridon. Dagegen ergibt eine bloße Pigmentmischung von 2,9-Dimethylchinacridon und Chinacridon im Verhältnis von beispielsweise 3 : 1, eingearbeitet im Toner, nicht die benötigte Farbnuance und Transparenz.

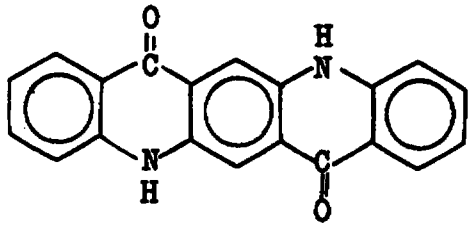
Die Magentatoner mit den erfindungsgemäß eingesetzten Farbmitteln (Mischkristallen) besitzen - wie die Toner mit 2,9-Dimethylchinacridon - die notwendige Transparenz.

In Abhängigkeit von der Temperaturführung bei der Mischkristallherstellung und Nachbehandlung läßt sich die triboelektrische Aufladbarkeit von Mischkristallen gleicher Zusammensetzung beispielsweise zwischen -31,1 µ/g (Toner Beispiel 1) und -40,5 µC/g (Toner Beispiel 4) variieren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit verbesserte Magentafarbmittel für elektrophotographische Mehrfarbaufzeichnungsverfahren bestehend aus Mischkristallen mit 95 bis 60 Teilen einer Verbindung der nachstehenden Formel I und 5 bis 40 Teilen einer Verbindung der nachstehenden Formel II



I



II ,

deren Verwendung zur Herstellung von Tonern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen eingesetzt werden, sowie die Verwendung von Tonern oder Entwicklern, die unter Verwendung der vorstehend genannten Magentafarbmittel hergestellt wurden, zur Magentawiedergabe bei der elektrophotographischen Mehrfarbaufzeichnung.

Die Herstellung der angeführten Mischkristallpigmente ist in an sich bekannter Weise möglich, beispielsweise durch gemeinsames Umlösen der Mischkristallkomponentnen aus Schwefelsäure oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel und anschließende Lösungsmittelbehandlung, wie in der US-PS 3 160 510 beschrieben, oder durch Salzvermahlung der Mischkristallkomponenten und anschließende Lösungsmittelbehandlung (DE-AS 1 217 333) oder durch Cyclisieren der entsprechend substituierten Diaminoterephthalsäure-Gemische und anschließende Lösungsmittelbehandlung, wie beispielsweise in der DE-AS 1 217 333 angegeben.

Toner mit den erfindungsgemäß als Magentafarbmittel beanspruchten Mischkristallen aus 2,9-Dimethylchinacridon und unsubstituiertem Chinacridon besitzen, bei geeigneter Farbnuance und Transparenz, eine deutlich verbesserte triboelektrische Aufladbarkeit.

Im Falle einer völligen Verzichtbarkeit des Zusatzes eines gesonderten Steuermittels bei den erfindungsgemäßen Farbmitteln, welches als dritter Bestandteil bei der Tonerherstellung zugesetzt werden müßte, können die Probleme, die bei Zusatz eines Steuermittels auftreten können, wie unerwünschte Beeinflussung des Farbtons durch Eigenfarbe oder inhomogene Verteilung des Steuermittels im Toner oder allmähliches Auswandern des Steuermittels aus dem Toner, grundsätzlich vermieden werden.

Zur Einarbeitung des Mischkristalls in das Tonerbindemittel können grundsätzlich entweder getrocknetes und gemahlenes Pigment oder eine beispielsweise wäßrige Pigmentdispersion oder ein Pigmentpreßkuchen verwendet werden.

Die Höhe der elektrostatischen Aufladung des Toners unter Verwendung von Mischkristallen aus Verbindungen der vorstehend genannten Formeln (I) und (II) im angegebenen Mischungsverhältnis bzw. am Vergleichssystem mit C.I. Pigment Red 122 (Formel (I)) wurde an Standardsystemen unter gleichen Bedingungen (wie gleiche Dispergierzeiten, gleiche Teilchengrößenverteilung, gleiche Teilchenform) bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit gemessen. Die Aktivierung des Toners in einem Zweikomponentenentwickler erfolgt durch Verwirbelung des Toners mit einem Carrier (3 Teile Toner auf 97 Teile Carrier) 30 Minuten auf einer Rollbank (150 Umdrehungen pro Minute).

Bei der Bestimmung des Q/M-Wertes ist die Teilchengröße von großem Einfluß. Es wurde daher streng darauf geachtet, daß die bei den Sichtungen erhaltenen und in den nachstehenden 4 Beispielen aufgeführten Tonerproben bezüglich der Teilchengrößenverteilung einheitlich waren.

Die Teilchengrößenverteilung des gesichteten Tonerpulvers wurde mit einem Cilas-Granulometer 715 der Fa. Cilas bestimmt.

Die Mittelwerte der Teilchengrößen für die in den Beispielen aufgeführten Toner lagen zwischen 7,4 µm und 7,9 µm.

Die Mischkristallpigmente A, B und C , wie sie in den nachstehenden Beispielen 1 bis 3 verwendet werden, stellen Mischkristalle aus 3 Teilen der Verbindung der genannten Formel I und 1 Teil der

Verbindung der genannten Formel II dar, wobei zur Herstellung

des Mischkristalles A (vgl. Beispiel 1) die Hydrolyse aus Polyphosphorsäure in wäßrigem Medium bei 50°C erfolgte und eine Nachbehandlung in alkoholischem Lösungsmittel bei 125°C über 5 Stunden durchgeführt wurde;

des Mischkristalls B (vgl. Beispiel 2) die Hydrolyse aus Polyphosphorsäure in wäßrigem Medium bei 50°C erfolgte und eine Nachbehandlung in alkoholischem Lösungsmittel bei 150°C über 5 Stunden durchgeführt wurde;

des Mischkristalls C (vgl. Beispiel 3) die Hydrolyse aus Polyphosphorsäure in wäßrigem Medium bei 70°C erfolgte und eine Nachbehandlung in alkoholischem Lösungsmittel bei 120°C über 5 Stunden durchgeführt wurde.

Die mit A, B und C bezeichneten Mischkristalle zeichnen sich durch drei starke Linien bei 16,21; 8,43 und 3,28 Å, zwei mittelstarke Linien bei 8,06 und 3,51 Å sowie weitere schwache Linien im Röntgenbeugungsspektrum aus.

Das im Vergleichsbeispiel 4 aufgeführte 2,9-Dimethylchinacridon (siehe auch Formel (I) weiter oben) ist das C.I. Pigment Red 122 (®Hostaperm-Rosa E).

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

Beispiel 1

5 Teile Mischkristallpigment des Typs A wurden mittels eines Kneters der Firma Werner & Pfleiderer (Stuttgart) 60 Minuten in 95 Teilen Tonerbindemittel(®Dialec S 309 der Firma Diamond Shamrock (Styrol-Methacryl-Copolymer)) dispergiert. Anschließend wurde auf der Laboruniversalmühle 100 LU (Firma Alpine, Augsburg) gemahlen und dann auf dem Zentrifugalsichter 100 MZR (Firma Alpine) klassifiziert.

Die gewünschte Teilchenfraktion wurde mit einem Carrier aus mit Styrol-Methacrylat 90 : 10 beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm des Typs 90 µm Xerographic Carrier der Firma Plasma Materials Inc. aktiviert.

Die Messung erfolgt an einem üblichen Q/M-Meßstand [vgl. hierzu J.H. Dessauer, H.E. Clark "Xerography and related Processes", Focal Press, N.Y. 1965, Seite 289]; durch Verwenden eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 µm (508 Mesh per inch), Fa. Gebrüder Kufferath, Düren, wurde sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen werden kann.

Der Q/M-Wert wurde zu -31,1 µC/g bestimmt.

Beispiel 2

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt des Mischkristallpigmentes A das Mischkristallpigment B eingesetzt wurde.

Der Q/M-Wert wurde zu -36,8 µC/g bestimmt.

Beispiel 3

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt des Mischkristallpigmentes A das Mischkristallpigment C eingesetzt wurde.

Der Q/M-Wert wurde zu -40,5 µC/g bestimmt.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt des Mischkristallpigments die Komponente der genannten Formel I (C.I. Pigment Red 122) eingesetzt wurde.

Der Q/M-Wert wurde zu -23,0 µC/g bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbessertes Magentafarbmittel für elektrophtographische Mehrfarbaufzeichnungsverfahren bestehend aus Mischkristallen mit 95 bis 60 Teilen einer Verbindung der nachstehenden Formel I und 5 bis 40 Teilen einer Verbindung der nachstehenden Formel II

Verbindung der genannten Formel II dar, wobei zur Herstellung

des Mischkristalles A (vgl. Beispiel 1) die Hydrolyse aus Polyphosphorsäure in wäßrigem Medium bei 50°C erfolgte und eine Nachbehandlung in alkoholischem Lösungsmittel bei 125°C über 5 Stunden durchgeführt wurde;

des Mischkristalls B (vgl. Beispiel 2) die Hydrolyse aus Polyphosphorsäure in wäßrigem Medium bei 50°C erfolgte und eine Nachbehandlung in alkoholischem Lösungsmittel bei 150°C über 5 Stunden durchgeführt wurde;

des Mischkristalls C (vgl. Beispiel 3) die Hydrolyse aus Polyphosphorsäure in wäßrigem Medium bei 70°C erfolgte und eine Nachbehandlung in alkoholischem Lösungsmittel bei 120°C über 5 Stunden durchgeführt wurde.

Die mit A, B und C bezeichneten Mischkristalle zeichnen sich durch drei starke Linien bei 16,21; 8,43 und 3,28 Å, zwei mittelstarke Linien bei 8,06 und 3,51 Å sowie weitere schwache Linien im Röntgenbeugungsspektrum aus.

Das im Vergleichsbeispiel 4 aufgeführte 2,9-Dimethylchinacridon (siehe auch Formel (I) weiter oben) ist das C.I. Pigment Red 122 (®Hostaperm-Rosa E).

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

Beispiel 1

5 Teile Mischkristallpigment des Typs A wurden mittels eines Kneters der Firma Werner & Pfleiderer (Stuttgart) 60 Minuten in 95 Teilen Tonerbindemittel(®Dialec S 309 der Firma Diamond Shamrock (Styrol-Methacryl-Copolymer)) dispergiert. Anschließend wurde auf der Laboruniversalmühle 100 LU (Firma Alpine, Augsburg) gemahlen und dann auf dem Zentrifugalsichter 100 MZR (Firma Alpine) klassifiziert.

Die gewünschte Teilchenfraktion wurde mit einem Carrier aus mit Styrol-Methacrylat 90 : 10 beschichteten Magnetit-Teilchen der Größe 50 bis 200 µm des Typs 90 µm Xerographic Carrier der Firma Plasma Materials Inc. aktiviert.

Die Messung erfolgt an einem üblichen Q/M-Meßstand [vgl. hierzu J.H. Dessauer, H.E. Clark "Xerography and related Processes", Focal Press, N.Y. 1965, Seite 289]; durch Verwenden eines Siebes mit einer Maschenweite von 25 µm (508 Mesh per inch), Fa. Gebrüder Kufferath, Düren, wurde sichergestellt, daß bei den Tonerausblasungen kein Carrier mitgerissen werden kann.

Der Q/M-Wert wurde zu -31,1 µC/g bestimmt.

Beispiel 2

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt des Mischkristallpigmentes A das Mischkristallpigment B eingesetzt wurde.

Der Q/M-Wert wurde zu -36,8 µC/g bestimmt.

Beispiel 3

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt des Mischkristallpigmentes A das Mischkristallpigment C eingesetzt wurde.

Der Q/M-Wert wurde zu -40,5 µC/g bestimmt.

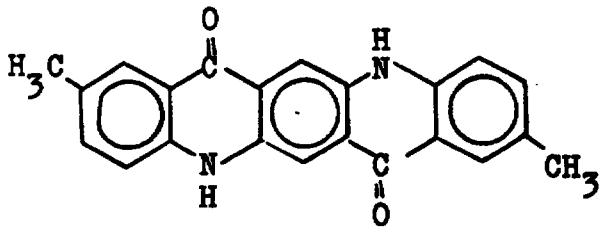
Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, gearbeitet mit dem Unterschied, daß statt des Mischkristallpigments die Komponente der genannten Formel I (C.I. Pigment Red 122) eingesetzt wurde.

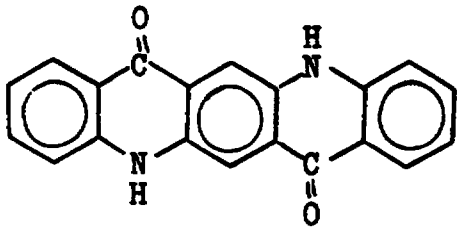
Der Q/M-Wert wurde zu -23,0 µC/g bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbessertes Magentafarbmittel für elektrophtographische Mehrfarbaufzeichnungsverfahren bestehend aus Mischkristallen mit 95 bis 60 Teilen einer Verbindung der nachstehenden Formel I und 5 bis 40 Teilen einer Verbindung der nachstehenden Formel II



I



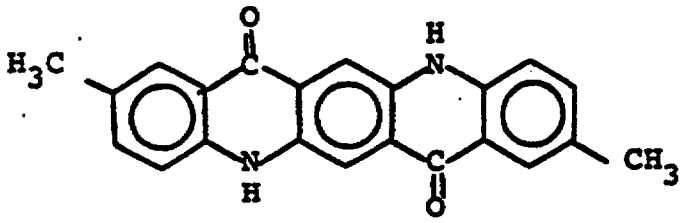
II

2. Verwendung der in Anspruch 1 genannten Magentafarbmittel zur Herstellung von Tonern oder Entwicklern, die zum elektrophotographischen Kopieren bzw. Vervielfältigen von Vorlagen sowie zum Drucken von elektronisch, optisch oder magnetisch gespeicherten Informationen eingesetzt werden.

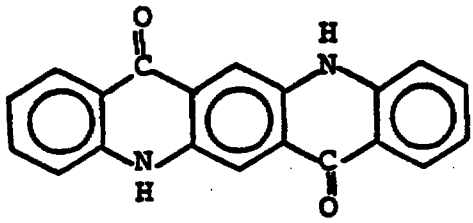
3. Verwendung von Tonern oder Entwicklern, die unter Verwendung der in Anspruch 1 genannten Farbmittel hergestellt wurden, zur Magentawiedergabe bei der elektrophotographischen Mehrfarbaufzeichnung.

Claims

1. An improved magenta colorant for electrophotographic multicolor recording processes, comprising mixcrystals from 95 to 60 parts of a compound of the formula I below and 5 to 40 parts of a compound of the following formula II



I



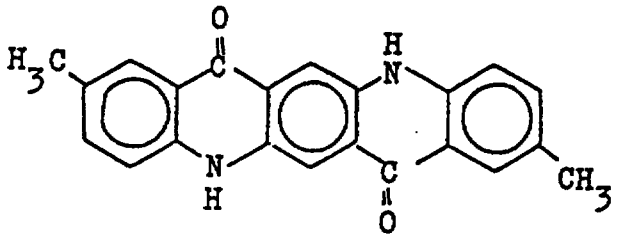
II.

2. Use of the magenta colorant mentioned in claim 1 for preparing toners or developers which are used for electrophotographic copying of subject copies and for printing electronically, optically and magnetically stored data.

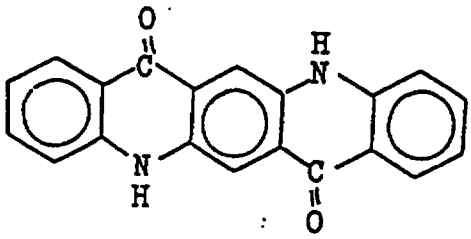
3. Use of toners or developers which have been prepared using the colorant mentioned in claim 1, for the reproduction of magenta in electrophotographic multicolor recording.

Revendications

1. Colorant magenta amélioré pour un procédé d'enregistrement électrophotographique en plusieurs couleurs, ce colorant consistant en des cristaux mixtes comportant de 95 à 60 parties d'un composé répondant à la formule (I) suivante et 5 à 40 parties d'un composé répondant à la formule (II) suivante :



I



II

2. Utilisation du colorant magenta cité à la revendication 1 pour produire des encres solides ("toner") ou des révélateurs que l'on utilise pour des tirages ou de la polycopie électrophotographique d'originaux ainsi que pour l'impression d'informations fournies ou mises en mémoire par les moyens électroniques, optiques ou magnétiques.

3. Utilisation d'encres solides ou de révélateurs, qui ont été produits avec l'utilisation du colorant cité à la revendication 1, pour la reproduction en magenta (pourpre) lors d'un processus d'enregistrement électrophotographique en plusieurs couleurs.