

als wesentlichen Bestandteil enthält. Der Transport des Chromophors in die Folie erfolgt also über die Diffusion in der Richtung der Flächennormalen. Das Resultat ist eine stark gefärbte Randschicht und eine mehr oder weniger breite, optisch leere Mittelzone. Es ist einsichtig, dass die Diffusion der im Vergleich zu Iod sperrigen Farbstoffmoleküle nicht so einfach verläuft, insbesondere dann nicht, wenn Farbstoffmischungen eingesetzt werden müssen.

Diese Schwierigkeiten kann man umgehen, wenn man durchgefärbte Folien gießt. Man gewinnt damit Sicherheit in Farbort und Farbtiefe und wird von der Diffusion als Transportweg des Farbstoffs unabhängig. Diese Folie muss in einem nächsten Schritt heiss gereckt werden, um den Dichroismus zu erzeugen. Hierbei wird die Farbdichte in der Reckrichtung etwa um den Faktor 2,7 erhöht, in der Richtung senkrecht dazu auf Extinktionen unter 0,1 gebracht. Diese starke Farbvertiefung verlangt, dass die Folien bei normaler Einfärbung sehr dünn sein müssen, nämlich kleiner 40 µ. Derartige Folienstärken lassen sich nicht mehr mit einem normalen Giesser erzeugen, vielmehr braucht man dazu

eine sehr genau kontrollierbare Giessvorrichtung und eine Unterlage. Mit Hilfe eines Filmgiessers lassen sich Schichten bis zu 1 µ Dicke oder Schichtpakete, d.h. mehrere Schichten übereinander in einem Durchgang erzeugen.

Es ist offensichtlich, dass für diesen Schritt Farbstoffe mit besonderen Eigenschaften nötig sind. Diese Eigenschaft ist in erster Näherung eine extremer Substantivität. Besonders geeignet sind saure Farbstoffe. Kationische und Dispersionstypen haben sich bisher nicht bewährt. Während in den japanischen Folien ganz überwiegend Säurefarbstoffe verwendet werden, die aus der salzhaltigen Lösung in das Trägerpolymer wandern müssen, sind beim Giessverfahren entsalzte Direktfarbstoffe die bedeutend besser geeigneten.

Als Bauelemente für die Farbstoffe kommen grundsätzlich die bekannten, Substantivität vermittelnden Gruppen in Betracht, also Benzidindi- oder monosulfonsäure, Stilbendi- oder monosulfonsäure, I-Säurederivate usw. Generell braucht man sehr langgestreckte Moleküle, deren lange Achse an keiner Stelle gebeugt sein darf. So ist H- oder K-Säure allenfalls als Endgruppe tolerierbar, nicht aber in der Mitte

des Moleküls. Weiterhin gibt es häufig extreme Empfindlichkeiten insbesondere gegen laterale Substituenten. Aber auch I-Säure und Gamma-Säure unterscheiden sich extrem, obgleich sie sich doch nur um die Stellung einer Aminogruppe unterscheiden. Als besonders günstige Gruppe hat sich die Monosulfoflavonsäure (4,4'-Diaminostilben-2-sulfonsäure) herausgestellt, die der gängigen Flavonsäure (4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure) weit überlegen ist. Eine andere gute Kombination ist die durch Kupplung verdoppelte I-Säure. Aus dem Gesagten ist klar, dass die zur Erhöhung der Substantivität übliche Verdopplung der Moleküle nicht über Harnstoff-Gruppen, sondern über Reste erfolgen muss, welche die Richtung der langen Molekülachse nicht ändern, also Derivate der Fumarsäure, Terephthalsäure oder Oxalsäure beispielsweise.

Die Farbstoffe liegen in der Matrix nicht monodispers vor, sondern sind assoziiert. Wenn auch über den Assoziationsgrad im Augenblick noch keine genauen Vorstellungen bestehen, so ist doch sehr wahrscheinlich, dass das Spektrum der Verteilung der Assoziatgröße sehr eng sein muss.

Chimia 48 (1994) 516–517
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

appropriate pigments, the basic understanding of the charging effects is still vague [1].

Full Color Copying

Hans-Tobias Macholdt*

Abstract. Electrophotographic powder toners, often called 'electronic ink', typically consist of 90–95% resin (polyester, styrene-acrylic), 5% colorant, 1–3% charge control agent (CCA), and other additives like waxes. CCAs are needed for the correct toner charge. They must overcome the electrostatic influence of the colorants and the other toner ingredients. Both chemical structure and solid-state parameters are responsible for the electrostatic properties of pigments and CCAs. The measurement of the particle surface charge contributes to the understanding of these effects.

1. Introduction

Photocopying, both in black and in full color, has succeeded world wide; analogous and digital copiers, laser printers and laser fax devices can be found everywhere [1].

For full color copying, *first* the color characteristics of yellow, cyan, magenta and black have to match, and *second*, each

toner has to be adjusted according to its electrostatic properties. Because the photocopying process is based on the electrostatic tribo (friction) charge of the toner powder, this second aspect is of high importance. For the toner charge, the charge control agent (CCA) is the key ingredient, responsible for both charge polarity and magnitude. Although the charge can be directed precisely by using CCAs and

2. Experimental

Test toners were prepared by dispersing pigment (5%) and CCA (1%) into a styrene-methacrylic (60:40) copolymer toner resin. The toner charge was measured on a commercial q/m meter (q/m = charge-to-mass ratio) according to [2][4].

The *electrokinetic surface charge* of pigment or CCA particles is measured by a streaming current detector (SCD) [3][4]. The central part is a PTFE cell; at its surface dispersed particles (in Fig. 1: plus charge) are adsorbed. Through the piston the charge cloud (aq. KCl soln.) is moved up and down. By two electrodes the induced streaming potential and its sign are detected. The surface charge quantity is measured by titration with an appropriate polyelectrolyte.

*Correspondence: Dr. H.-T. Macholdt
Hoechst AG
Farbenforschung, G 834
D-65926 Frankfurt am Main

als wesentlichen Bestandteil enthält. Der Transport des Chromophors in die Folie erfolgt also über die Diffusion in der Richtung der Flächennormalen. Das Resultat ist eine stark gefärbte Randschicht und eine mehr oder weniger breite, optisch leere Mittelzone. Es ist einsichtig, dass die Diffusion der im Vergleich zu Iod sperrigen Farbstoffmoleküle nicht so einfach verläuft, insbesondere dann nicht, wenn Farbstoffmischungen eingesetzt werden müssen.

Diese Schwierigkeiten kann man umgehen, wenn man durchgefärbte Folien gießt. Man gewinnt damit Sicherheit in Farbort und Farbtiefe und wird von der Diffusion als Transportweg des Farbstoffs unabhängig. Diese Folie muss in einem nächsten Schritt heiss gereckt werden, um den Dichroismus zu erzeugen. Hierbei wird die Farbdichte in der Reckrichtung etwa um den Faktor 2,7 erhöht, in der Richtung senkrecht dazu auf Extinktionen unter 0,1 gebracht. Diese starke Farbvertiefung verlangt, dass die Folien bei normaler Einfärbung sehr dünn sein müssen, nämlich kleiner 40 µ. Derartige Folienstärken lassen sich nicht mehr mit einem normalen Giesser erzeugen, vielmehr braucht man dazu

eine sehr genau kontrollierbare Giessvorrichtung und eine Unterlage. Mit Hilfe eines Filmgiessers lassen sich Schichten bis zu 1 µ Dicke oder Schichtpakete, d.h. mehrere Schichten übereinander in einem Durchgang erzeugen.

Es ist offensichtlich, dass für diesen Schritt Farbstoffe mit besonderen Eigenschaften nötig sind. Diese Eigenschaft ist in erster Näherung eine extremer Substantivität. Besonders geeignet sind saure Farbstoffe. Kationische und Dispersionstypen haben sich bisher nicht bewährt. Während in den japanischen Folien ganz überwiegend Säurefarbstoffe verwendet werden, die aus der salzhaltigen Lösung in das Trägerpolymer wandern müssen, sind beim Giessverfahren entsalzte Direktfarbstoffe die bedeutend besser geeigneten.

Als Bauelemente für die Farbstoffe kommen grundsätzlich die bekannten, Substantivität vermittelnden Gruppen in Betracht, also Benzidindi- oder monosulfonsäure, Stilbendi- oder monosulfonsäure, I-Säurederivate usw. Generell braucht man sehr langgestreckte Moleküle, deren lange Achse an keiner Stelle gebeugt sein darf. So ist H- oder K-Säure allenfalls als Endgruppe tolerierbar, nicht aber in der Mitte

des Moleküls. Weiterhin gibt es häufig extreme Empfindlichkeiten insbesondere gegen laterale Substituenten. Aber auch I-Säure und Gamma-Säure unterscheiden sich extrem, obgleich sie sich doch nur um die Stellung einer Aminogruppe unterscheiden. Als besonders günstige Gruppe hat sich die Monosulfoflavonsäure (4,4'-Diaminostilben-2-sulfonsäure) herausgestellt, die der gängigen Flavonsäure (4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure) weit überlegen ist. Eine andere gute Kombination ist die durch Kupplung verdoppelte I-Säure. Aus dem Gesagten ist klar, dass die zur Erhöhung der Substantivität übliche Verdopplung der Moleküle nicht über Harnstoff-Gruppen, sondern über Reste erfolgen muss, welche die Richtung der langen Molekülachse nicht ändern, also Derivate der Fumarsäure, Terephthalsäure oder Oxalsäure beispielsweise.

Die Farbstoffe liegen in der Matrix nicht monodispers vor, sondern sind assoziiert. Wenn auch über den Assoziationsgrad im Augenblick noch keine genauen Vorstellungen bestehen, so ist doch sehr wahrscheinlich, dass das Spektrum der Verteilung der Assoziatgröße sehr eng sein muss.

Chimia 48 (1994) 516–517
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

appropriate pigments, the basic understanding of the charging effects is still vague [1].

Full Color Copying

Hans-Tobias Macholdt*

Abstract. Electrophotographic powder toners, often called 'electronic ink', typically consist of 90–95% resin (polyester, styrene-acrylic), 5% colorant, 1–3% charge control agent (CCA), and other additives like waxes. CCAs are needed for the correct toner charge. They must overcome the electrostatic influence of the colorants and the other toner ingredients. Both chemical structure and solid-state parameters are responsible for the electrostatic properties of pigments and CCAs. The measurement of the particle surface charge contributes to the understanding of these effects.

1. Introduction

Photocopying, both in black and in full color, has succeeded world wide; analogous and digital copiers, laser printers and laser fax devices can be found everywhere [1].

For full color copying, *first* the color characteristics of yellow, cyan, magenta and black have to match, and *second*, each

toner has to be adjusted according to its electrostatic properties. Because the photocopying process is based on the electrostatic tribo (friction) charge of the toner powder, this second aspect is of high importance. For the toner charge, the charge control agent (CCA) is the key ingredient, responsible for both charge polarity and magnitude. Although the charge can be directed precisely by using CCAs and

2. Experimental

Test toners were prepared by dispersing pigment (5%) and CCA (1%) into a styrene-methacrylic (60:40) copolymer toner resin. The toner charge was measured on a commercial q/m meter (q/m = charge-to-mass ratio) according to [2][4].

The *electrokinetic surface charge* of pigment or CCA particles is measured by a streaming current detector (SCD) [3][4]. The central part is a PTFE cell; at its surface dispersed particles (in Fig. 1: plus charge) are adsorbed. Through the piston the charge cloud (aq. KCl soln.) is moved up and down. By two electrodes the induced streaming potential and its sign are detected. The surface charge quantity is measured by titration with an appropriate polyelectrolyte.

*Correspondence: Dr. H.-T. Macholdt
Hoechst AG
Farbenforschung, G 834
D-65926 Frankfurt am Main

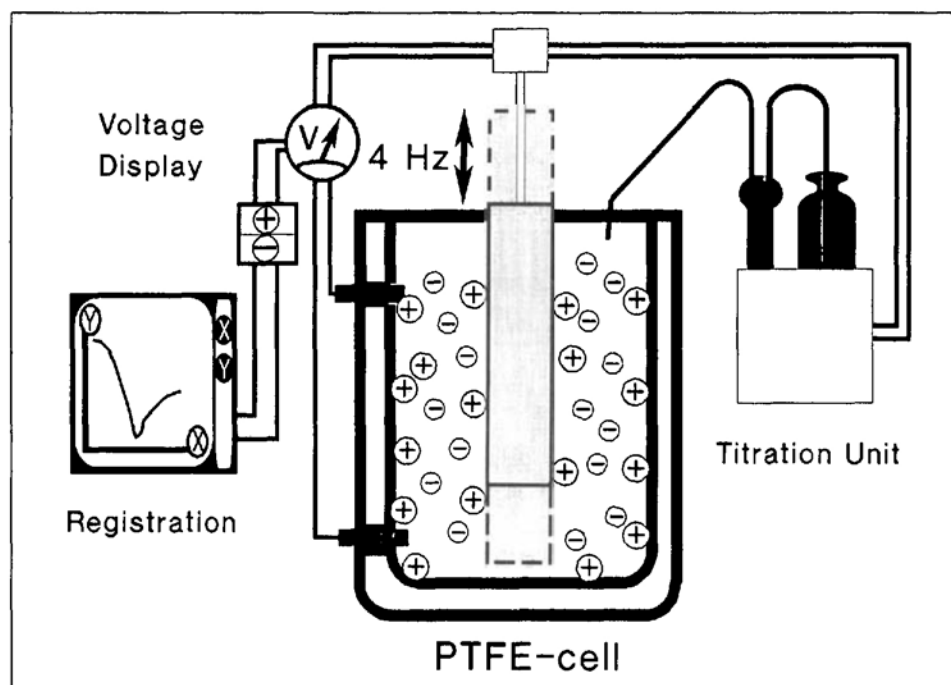


Fig. 1. Experimental set-up for the detection of pigment and CCA surface charge

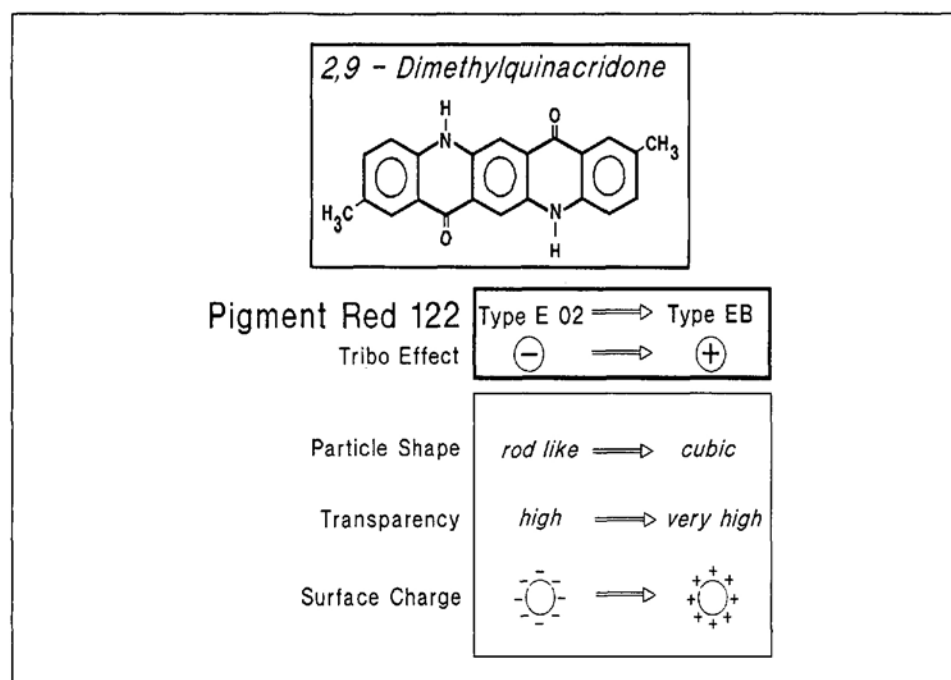


Fig. 2. Through a change in the synthesis, process, particle shape, and surface charge can be modified, which leads to a significant change in the triboelectric properties of Pigment Red 122

Table. Currently Used CCAs from Various Chemical Classes Show Clear Relation between Charging Polarity and Particle Surface Charge. For chemical structures of the CCAs, see [5][6].

Chemical Class	CCA Polarity	SCD Surface Charge
Ammonium compounds	+	cationic
Triphenylmethane	+	cationic
Nigrosines	+	cationic
Cationic polymer	-	anionic
Modified ammonium	-	anionic
Azochromium complex	-	anionic
Metal-azo complexes	-	anionic
Salicylate-zinc complex	-	anionic

3. Results and Discussion

As reported recently [2] each pigment class has its typical range within the triboelectric spectrum, predetermined by its chemical class, influenced by substituents, and further modified by pigment solid-state parameters. How certain solid-state properties influence the tribo properties from the more negative towards the more positive is shown for the magenta pigment in Fig. 2.

Of interest is the *particle surface charge*, a solid-state parameter going parallel with the tribo properties. This becomes more evident when looking at CCAs. They come from various chemical classes (Table), and there is no obvious correlation between chemical structure and charging properties. The particle surface charge offers for the first time a correlating parameter.

Initial measurements of CCA Zeta-potential show that the cationic surface charge of positive CCAs goes along with distinct donor properties, and for negative CCAs with high acceptor capacity. For the toner charge such donor-acceptor properties probably play an essential role.

4. Conclusions

Color pigments can be tailored according to the needs of the respective toner system, while CCAs are responsible for polarity and magnitude of the triboelectric charge. With the particle surface charge, for the first time a material parameter for pigments and CCAs is found which correlates with the polarity and magnitude of the triboelectric charging property in the toner.

- [1] L.B. Schein, 'Electrophotography and Development Physics', Springer Verlag, New York., 1992.
- [2] H.-T. Macholdt, A. Sieber, 'Charging Effects of Organic Pigments in Electrophotographic Toners', *Dyes & Pigments* 9, 1988, p. 110.
- [3] J.P. Fischer, G. Löhner, 'Characterization of Latex by Aerosolspectrometry, Zeta Potential and Surface Charge Measurements', *Org Coat.: Sci + Techn.*, 1986, Vol. 8, p. 227.
- [4] R. Baur, H.-T. Macholdt, 'CCAs for Triboelectric Charging', *J. Electrostat.* **1993**, 30, 213.
- [5] P. Gregory, 'High-Technology Applications of Organic Colorants', Plenum Press, New York, 1991.
- [6] H.-T. Macholdt, 'New Aspects of CCAs', *IS&T/SEPJ: Japan Hardcopy '93*, Yokohama, Oct. 4-8, 1993, Proceedings, p. 61.