

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 668 542 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95101122.0**

51 Int. Cl.⁶: **G03G 9/107, G03G 9/113**

22 Anmeldetag: **27.01.95**

30 Priorität: **07.02.94 DE 4403678**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.08.95 Patentblatt 95/34

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

71 Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**

D-67056 Ludwigshafen (DE)

72 Erfinder: **Adel, Jörg, Dr.**
Rheinecke 8
D-67071 Ludwigshafen (DE)
Erfinder: **Dyllick-Brenzinger, Rainer, Dr.**
Weinheimer Strasse 44
D-69469 Weinheim (DE)

54 **Metalloxid- und metallbeschichtete Carrier für die Elektrophotographie.**

57 Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Metalloxid und mit Metall oder Magnetit beschichteten magnetischen Kernen sowie deren Herstellung und Verwendung für elektrophotographische Zweikomponenten-Entwickler.

EP 0 668 542 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Metalloxid und mit Metall oder Magnetit beschichteten magnetischen Kernen.

Weiterhin betrifft die Erfindung neue mit Molybdän und/oder Wolfram beschichtete Carrier.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Carrier sowie ihre Verwendung zur Herstellung von elektrophotographischen Zweikomponenten-Entwicklern.

Zweikomponenten-Entwickler werden in elektrophotographischen Kopiergeräten und Laserdruckern zur Entwicklung eines elektro-photographisch erzeugten, latenten Bildes eingesetzt und bestehen üblicherweise aus Carrierteilchen und Tonerteilchen. Bei den Carrierteilchen handelt es sich um magnetisierbare Teilchen mit Größen von in der Regel 20 bis 1 000 μm . Die Tonerteilchen bestehen im wesentlichen aus einer farbbgebenden Komponente und Bindemittel und sind etwa 5 bis 30 μm groß.

Das elektrostatische, latente Bild wird beim Kopierprozeß durch selektive Belichtung einer elektrostatisch aufgeladenen Photoleiterwalze mit vom Original reflektiertem Licht erzeugt. Beim Laserdrucker geschieht dies durch einen Laserstrahl.

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

An die verwendeten Carrierteilchen sind dabei eine Reihe von Anforderungen zu stellen: Sie sollen magnetisierbar sein und so einen schnellen Aufbau der Magnetbürste ermöglichen.

Weiterhin soll ihre Oberfläche eine Leitfähigkeit aufweisen, die einerseits gering genug ist, um einen Kurzschluß zwischen Sektormagnet und Photoleiterwalze zu verhindern, andererseits aber insbesondere für schnell arbeitende Systeme wie Hochleistungs-Laserdrucker hoch genug sein soll, um den Aufbau einer sog. leitfähigen Magnetbürste und damit auch ausreichende großflächige Schwärzungen (bzw. andere Färbungen; "solid area development") beim fertigen Bild zu ermöglichen. Günstige Widerstandswerte liegen für diesen Zweck in der Regel im Bereich von 10^3 bis 10^8 Ohm.

Die Leitfähigkeit soll über lange Betriebszeiten des Carriers konstant bleiben, um den optimalen Arbeitsbereich der Magnetbürste aufrechtzuerhalten.

Nicht zuletzt sollen die Carrierteilchen auch fließfähig sein und nicht im Entwicklervorratsgefäß verklumpen.

Um diesen Anforderungen zu genügen, müssen die aus magnetischem Material bestehenden Carrierteilchen in der Regel beschichtet werden.

In der EP-A-303 918 und der DE-A-41 40 900 sind metalloxidbeschichtete Carrier beschrieben, mit denen beliebige, vor allem auch hohe positive, Toneraufladungen ermöglicht werden. Jedoch weisen diese Carrier in Abhängigkeit von der für ausreichende Toneraufladung erforderlichen Dicke der jeweils aufgetragenen Metalloxidschicht insbesondere für schnelle Systeme häufig zu niedrige Leitfähigkeiten auf (Widerstandswerte von üblicherweise $> 10^8$ Ohm).

Aus den US-A-3 632 512 und 3 736 257 sind metallbeschichtete Carrier bekannt, die extrem hohe Leitfähigkeiten haben, mit denen aber die gewünschten Toneraufladungen nicht eingestellt werden können.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Carrier für die Elektrophotographie bereitzustellen, die ein zufriedenstellendes Eigenschaftsprofil aufweisen.

Demgemäß wurden Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Metalloxid und mit Metall oder Magnetit beschichteten magnetischen Kernen gefunden.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Carrier durch Gasphasenbeschichtung bewegter Kernteilchen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Metalloxidschichten durch Hydrolyse flüchtiger Metallalkoholate oder -halogenide oder durch Oxidation von Metallcarbonylen oder -organen und die Metallschichten durch inerte Gasphasenzersetzung von Metallcarbonylen oder -organen aufbringt.

Zusätzlich wurde ein Verfahren zur Herstellung von einer inneren Molybdän- und/oder Wolframschicht und einer äußeren Molybdänoxid- und/oder Wolframoxidschicht aufweisenden Carriern gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die bewegten Kernteilchen zunächst durch inerte Gasphasenzersetzung von Molybdän- und/oder Wolframcarbonylen oder -arylen mit einer Metallschicht belegt und diese dann durch Erhitzen in einer oxidierenden Atmosphäre an der Oberfläche oxidiert.

Weiterhin wurden Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Molybdän und/oder Wolfram beschichteten magnetischen Kernen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die bewegten Kernteilchen durch inerte Gasphasenzersetzung von Molybdän- und/oder Wolframcarbonylen oder -arylen mit Molybdän und/oder Wolfram beschichtet.

Nicht zuletzt wurde die Verwendung der genannten Carrier zur Herstellung von elektrophotographischen Zweikomponenten-Entwicklern gefunden.

Die Kerne der erfindungsgemäßen Carrier können aus den üblichen weichmagnetischen Materialien wie Eisen, Stahl, Magnetit, Ferriten (beispielsweise Nickel/Zink-, Mangan/Zink- und Barium/Zinkferriten), Kobalt und Nickel oder aus hartmagnetischen Materialien wie $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ oder $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ bestehen und als kugelförmige oder unregelmäßig geformte Teilchen oder in Schwammform vorliegen. Weiterhin geeignet sind auch sog. Kompositcarrier, d.h., in Polymerharz eingebettete Teilchen dieser Metalle oder Metallverbindungen.

Für die Metalloxidbeschichtung der erfindungsgemäßen Carrier sind solche Metalloxide bevorzugt, die sich aus der Gasphase durch Zersetzung geeigneter fluchtiger Metallverbindungen auf dem zu beschichtenden Substrat abscheiden lassen.

Unter diesen sind Molybdanoxid (MoO_3), Wolframoxid (WO_3) und Zinnoxid (SnO_2) sowie deren Mischungen besonders bevorzugt, da sie hohe positive Aufladungen, wie sie für die meisten Laserdrucker erforderlich sind, auch von zu negativer Aufladung neigenden Polyesterharztonern ermöglichen, die aufgrund ihrer guten Fixiereigenschaften für hohe Kopiergeschwindigkeiten besonders geeignet sind.

Die Dicke der Metalloxid enthaltenden Schicht beträgt je nach den gewünschten Anwendungseigenschaften (mehr oder weniger hohe Toneraufladung) im allgemeinen 1 bis 500 nm, vorzugsweise 5 bis 200 nm.

Auch für die erfindungsgemäße Metallbeschichtung sind insbesondere solche Metalle geeignet, die sich durch Gasphasenzersetzung entsprechender Ausgangsverbindungen abscheiden lassen.

Als bevorzugte Beispiele seien Chrom, Mangan, Cobalt, Nickel, Zink, besonders Wolfram und Eisen und ganz besonders Molybdän genannt.

Die Dicke der Metall enthaltenden Schicht beträgt in Abhängigkeit von der gewünschten Leitfähigkeit der Carrier in der Regel 1 bis 500 nm, vorzugsweise 2 bis 50 nm.

Anstelle der Metalle können selbstverständlich auch leitfähigere Metalloxide wie Magnetit aufgebracht werden.

Für die meisten Anwendungszwecke werden Carrier vorzuziehen sein, bei denen die Metalloxidschicht als innere Schicht und die Metall- oder Magnetitschicht als äußere Schicht vorliegt.

Handelt es sich bei den Beschichtungen um Molybdän und Wolfram sowie ihre Oxide, so ist auch die umgekehrte Schichtabfolge möglich. Diese Carrier können sehr einfach hergestellt werden, indem man die aufgetragene Metallschicht durch gezieltes Erhitzen (in der Regel 100 bis 800 °C) in oxidierender Atmosphäre, vorzugsweise mit Sauerstoff, insbesondere in Form von Luft, in gewünschtem Ausmaß an der Oberfläche oxidiert.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung der beschichteten Carrier werden die Metalloxidschichten und die Metallschichten (mit Ausnahme der oben genannten Variante) durch hydrolytische oder oxidative bzw. inerte Zersetzung flüchtiger Verbindungen der entsprechenden Metalle in der Gasphase auf die bewegten (fluidisierten) Carrierkerne aufgebracht ("chemical vapor deposition", CVD).

Geeignete Ausgangsverbindungen hierfür sind die Metallalkoholate, Metallhalogenide, Metallcarbonyle und Metallorganyle.

Als bevorzugte Verbindungen seien im einzelnen beispielhaft genannt: Chromcarbonyl, insbesondere Chromhexacarbonyl, auch Chromaryle wie Dibenzolchrom, Molybdäncarbonyl, insbesondere Molybdänhexacarbonyl, auch Molybdänaryle wie Dibenzolmolybdän, Wolframcarbonyl, insbesondere Wolframhexacarbonyl, auch Wolframaryle wie Dibenzolwolfram, Zinnhalogenide, insbesondere Zinntetrachlorid, vor allem Zinnorganyle wie Zinntetrabutyl, Eisencarbonyl, insbesondere Eisenpentacarbonyl, Cobaltcarbonyl, insbesondere Dicobaltoctacarbonyl, Nickelcarbonyl, insbesondere Nickeltetracarbonyl, Zinkdialkyle, insbesondere Zinkdiethyl, und Mangancarbonyl, insbesondere Dimangandecacarbonyl.

Als geeignete Zinnverbindungen sind vor allem auch Zinnorganyle zu nennen, die unter inerten Bedingungen im wesentlichen unzersetzt verdampfbar sind und sich in der Gasphase oxidativ, z.B. durch Reaktion mit Sauerstoff bzw. Luft oder anderen Sauerstoff/Inertgas-Gemischen, zu Zinndioxid zersetzen lassen, da sie eine besonders schonende Beschichtung der Carrierkerne ermöglichen.

Besonders geeignet sind vor allem Verbindungen der Formel SnR_4 , in der die Reste R gleich oder verschieden sind und Alkyl, Alkenyl oder Aryl bedeuten, also z.B. Zinntetraalkyle, Zinntetraalkenyle und Zinntetraaryle sowie gemischte Zinarylalkyle und Zinnalkylalkenyle.

Auf die Zahl der Kohlenstoffatome in den Alkyl-, Alkenyl- und Arylresten kommt es im Prinzip nicht an, bevorzugt sind jedoch solche Verbindungen, die bei Temperaturen bis zu etwa 200 °C einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen, um eine einfache Verdampfung zu gewährleisten.

Dementsprechend sind bei Zinnorganylen mit 4 gleichen Resten R insbesondere $\text{C}_1\text{-C}_6$ -, vor allem $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkylreste, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkenyl-, vor allem Allylreste, und Phenylreste bevorzugt.

Schließlich können auch zwei- oder mehrkernige Zinnorganyle, die beispielsweise über Sauerstoffatome verbrückt sein können, eingesetzt werden.

Als Beispiele für geeignete zinnorganische Verbindungen seien Zinndiallyldibutyl, Zinntetraazyl, Zinntetra-n-propyl, Bis(tri-n-butylzinn)oxid und vor allem Zinntetra-n-butyl und Zinntetramethyl genannt.

5 Die Zersetzungstemperaturen betragen für die Zinnorganyle in der Regel 200 bis 1 000 °C, bevorzugt 300 bis 500 °C.

Die Temperatur und auch die Sauerstoffmenge werden zweckmäßigerweise so gewählt, daß die Oxidation der organischen Reste zu Kohlendioxid und Wasser vollständig ist und kein Kohlenstoff in die Zinndioxidschicht eingebaut wird. Wird nämlich weniger Sauerstoff eingeleitet als stöchiometrisch erforderlich ist, so wird in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur entweder das Zinnorganyl nur teilweise
10 zersetzt und kondensiert dann im Abgasbereich, oder es kommt zur Bildung von Ruß und anderen Zersetzungsprodukten.

Weiterhin sollte der das Zinnorganyl enthaltende Verdampfergasstrom zweckmäßigerweise so eingestellt werden, daß das gasförmige Zinnorganyl nicht mehr als etwa 10 Vol.-% der Gesamtgasmenge im
15 Reaktor ausmacht, um die Bildung von feinteiligem, partikulärem Zinndioxid zu vermeiden. Günstige Zinnorganylkonzentrationen im Trägerstrom selbst betragen üblicherweise ≤ 5 Vol.-%.

Die oxidative Zersetzung der Metallcarbonyle zu den entsprechenden Metalloxiden erfolgt vorzugsweise ebenfalls mit Sauerstoff bzw. Luft oder anderen Sauerstoff/Inertgas-Gemischen, wobei Reaktionstemperaturen von im allgemeinen 100 bis 400 °C geeignet sind. Magnetit haltige Schichten werden in der Regel durch
20 Zersetzung von Eisencarbonylen in Gegenwart von Wasserdampf aufgebracht.

Die Hydrolyse der Metallhalogenide oder -alkoholate mit Wasserdampf zur Bildung der Metalloxide wird üblicherweise bei 100 bis 600 °C vorgenommen, wobei die Halogenide in der Regel die höheren Temperaturen erfordern.

Die Zersetzung der Metallcarbonyle und -organyle zur Abscheidung von Metallschichten wird unter
25 einem Inertgas, wie vor allem Stickstoff, durchgeführt. Geeignete Zersetzungstemperaturen betragen im allgemeinen 100 bis 400 °C für die Carbonyle und 150 bis 400 °C für die Organyle.

Bei den hierfür geeigneten Zinkalkylen der Formel ZnR_2 kommt es auf die Zahl der Kohlenstoffatome in den Alkylresten im Prinzip nicht an, bevorzugt sind jedoch wieder solche Verbindungen, die bei Temperaturen bis zu 200 °C einen ausreichend hohen Dampfdruck aufweisen. Dementsprechend sind insbesondere
30 C_1 - C_4 -Alkylreste geeignet.

Auch der Abkühlvorgang nach beendeter Beschichtung sollte unter Inertgas erfolgen. Dennoch ist eine Passivierung der Oberfläche der Metallschicht, wobei ein Passivierungsfilm von üblicherweise < 2 nm Dicke gebildet wird, meist nicht auszuschließen. Im Fall einer äußeren Eisenschicht ist deren Passivierung zur Erhöhung der Stabilität sogar erwünscht, weshalb auch während des Abkühlens vorzugsweise Luft in den
35 Reaktor eingeblasen wird.

Als Reaktoren eignen sich für die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren feststehende oder sich drehende Rohre oder bewegte Mischaggregate, in denen sich ein bewegtes Festbett oder eine Wirbelschicht der zu beschichtenden Carrierkerne befindet. Die Bewegung der Carrierkerne kann durch Fluidisierung mit einem Gasstrom, durch Freifallmischung, durch Schwerkrafteinwirkung oder mit Hilfe von Rührorganen im Reaktor erfolgen.
40

Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Die flüchtigen Metallverbindungen werden mit Hilfe eines inerten Trägergasstroms, z.B. Stickstoff oder Argon, aus einem Verdampfergefäß über eine Düse in den Reaktor überführt, in dem sich die auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzten und mit Inertgas fluidisierten Carrierkerne befinden. Die Metall-
45 verbindung wird im allgemeinen als Reinstoff im Verdampfergefäß vorgelegt, kann jedoch auch in Form einer Lösung in einem inerten, hochsiedenden (Siedepunkt etwa 180 bis 200 °C) Lösungsmittel vorgelegt werden (z.B. 30 bis 50 gew.-%ige Zinkdiethylösung in Petroleum).

Soll eine Metalloxidschicht abgeschieden werden, dann wird das entsprechende Reaktionsgas - entweder Sauerstoff oder Wasserstoff - vorzugsweise ebenfalls mit Hilfe eines inerten Trägergases wie Stickstoff, über eine getrennte Zuleitung zugeführt.
50

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen, eine innere Metalloxid enthaltende Schicht und eine äußere Metall enthaltende Schicht aufweisenden Carrier kann die Metallabscheidung direkt an die Metalloxidabscheidung angeschlossen werden, wobei selbstverständlich zuerst die Zufuhr des Reaktionsgases abzustellen ist und gegebenenfalls die Verdampfervorlage auszutauschen ist und die Temperatur zu regeln
55 ist.

Bei der Herstellung der ebenfalls erfindungsgemäßen, eine innere Molybdän- und/oder Wolframschicht und eine äußere, im wesentlichen aus den Oxiden dieser Metalle bestehende Schicht aufweisenden Carrier kann die Oxidschicht ebenfalls direkt an die Metallabscheidung unter Zuführung von Sauerstoff/Inertgas-

Gemischen, gegebenenfalls nach Regulierung der Temperatur, gebildet werden.

Bei der CVD-Beschichtung sollte die Konzentration der verdampften Metallverbindung (sowie der Reaktionsgase) im Trägergas vorzugsweise ≤ 5 Vol.-% betragen, um eine gleichmäßige Beschichtung des Carriers zu gewährleisten. Die Verdampfungsraten und die Reaktionstemperaturen sollten, wie bereits oben
5 für die Zinnorganyle beschrieben, ebenfalls so gewählt werden, daß eine möglichst vollständige Umsetzung stattfindet und kein feinteiliges Metalloxid oder Metall gebildet wird, das mit dem Abgasstrom ausgetragen würde.

Die Dicke der gebildeten Schichten hängt naturgemäß von der zugeführten Menge an Metallverbindung ab und kann damit über die Beschichtungsdauer gesteuert werden. Es können sowohl sehr dünne als auch
10 sehr dicke Schichten aufgebracht werden.

Die Beschichtung der Carrier über die Gasphasenzersetzung entsprechender Metallverbindungen ist die bevorzugte Vorgehensweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Carrier. Prinzipiell können die Metalloxidschichten aber auch durch Auffällen des Metalloxids oder -hydroxids aus einer wäßrigen Metallsalzlösung oder aus einem organischen Lösungsmittel und anschließende Temperaturbehandlung und die
15 Metallschichten durch stromlose, chemische Metallabscheidung aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Carrier weisen homogene, abrasionsfeste Metalloxid- und Metallschichten und eine Oberflächenleitfähigkeit im gewünschten Bereich (etwa 10^3 bis 10^8 Ohm Widerstand) auf. Außerdem haben sie hohe Lebensdauern und können daher insgesamt vorteilhaft mit den handelsüblichen Tonern zur Herstellung von elektrophotographischen Zweikomponenten-Entwicklern eingesetzt werden, wobei die sich
20 durch hohe positive Toneraufladungen auszeichnenden, mit Molybdän-, Wolfram- und/oder Zinnoxid beschichteten Carrier besonders hervorgehoben werden sollen.

Beispiele

25 Herstellung und Prüfung von erfindungsgemäßen Carriern

Die erfindungsgemäße Beschichtung der Carrierkerne wurde in einem elektrisch beheizten Wirbelschichtreaktor von 150 mm Innendurchmesser und 130 cm Höhe mit Zyklon und Carrierrückführung vorgenommen.

30 Zur Untersuchung der beschichteten Carrier wurde deren elektrischer Widerstand sowie die elektrostatische Aufladbarkeit eines Toners bestimmt.

Der elektrische Widerstand der Carrier wurde mit dem C-Meter von PES-Laboratorium (Dr. R. Epping, Neufahrn) gemessen. Dazu wurden die Carrierteilchen 30 s in einem Magnetfeld von 600 Gauß bei einer Spannung U_0 von 10 V bewegt. Die Kapazität C betrug dabei standardmäßig 1 nF, bei Widerständen $< 10^7$
35 Ohm wurden Kondensatoren mit Kapazitäten von 10 oder 100 nF eingeschaltet.

Der Widerstand R kann nach der folgenden Formel aus dem zeitlichen Spannungsabfall nach dem Abstellen des angelegten elektrischen Feldes berechnet werden:

$$R = t/[C(\ln(U_0/U))]$$

40

Dabei bedeuten:

- R: Widerstand [Ohm];
- t: Zeit der Messung [s];
- C: Kapazität [F];
- 45 U_0 : Spannung zu Beginn der Messung [V];
- U: Spannung am Ende der Messung [V].

Der Widerstand R wird dabei normalerweise in logarithmierten Werten angegeben ($\log R$ [log Ohm]).

Zur Bestimmung der elektrostatischen Aufladbarkeit wurden die Carrier mit einem für kommerzielle Laserdrucker geeigneten Polyesterharztoner (vernetztes Furmarsäure/propoxyliertes Bisphenol A-Harz mit einer mittleren Teilchengröße von 11 μm und einer Teilchengrößenverteilung von 6 bis 17 μm) jeweils im Gewichtsverhältnis 97 : 3 gemischt und zur Aktivierung in einem 30 ml Glasgefäß 10 min in einem Taumelmischer bei 200 U/min durchmischt.

Jeweils 2,5 g des so hergestellten Entwicklers wurden in eine mit einem Elektrometer gekoppelte Hardblow-off-Zelle (Q/M-Meter von PES-Laboratorium, Dr. R. Epping, Neufahrn), in die Siebe der Maschenweite
55 32 μm eingesetzt waren, eingewogen. Durch Ausblasen mit einem kräftigen Luftstrom (ca. 3000 cm^3/min) und gleichzeitiges Absaugen wurde das Tonerpulver nahezu vollständig entfernt, während die Carrierteilchen durch die Siebe in der Meßzelle zurückgehalten wurden.

Dann wurde die durch Ladungstrennung entstandene Spannung am Elektrometer abgelesen und daraus die Aufladung des Carriers ermittelt ($Q = C \cdot U$, $C = 1 \text{ nF}$), die der Aufladung des Toners mit umgekehrtem Vorzeichen entspricht, und durch Zurückwägung der Meßzelle auf das Gewicht des ausgeblasenen Toners bezogen und so dessen elektrostatische Aufladung Q/m [$\mu\text{C/g}$] bestimmt.

5

Beispiel 1

10

4 kg eines schwammförmigen Stahlcarriers der mittleren Teilchengröße 40 bis 120 μm (Typ XCS 40-120 NOD der Fa. Höganäs, Schweden) wurden im Wirbelschichtreaktor unter Fluidisierung mit 1 800 l/h Stickstoff auf 350 °C aufgeheizt.

148 g (100 ml) Zinntetrabutyl wurden mit Hilfe eines Stickstoffstroms von 400 l/h aus einem auf 125 °C erhitzten, vorgeschalteten Verdampfergefäß in 11 h in den Reaktor überführt.

Gleichzeitig wurden 400 l/h Luft zur Oxidation über das Wirbelgas in den Reaktor geleitet.

15

Der erhaltene zinddioxidbeschichtete Carrier wurde anschließend unter Fluidisierung mit Stickstoff im Reaktor auf 200 °C abgekühlt.

Dann wurden 30 ml Eisenpentacarbonyl mit Hilfe eines Stickstoffstroms von 100 l/h aus einem auf 22 °C temperierten Verdampfergefäß in 4 h in den Reaktor überführt.

20

Nach Abschluß der Eisenbeschichtung wurde der Carrier unter weiterem Fluidisieren auf 80 °C abgekühlt. Dann wurde 30 min ein Luftstrom von 200 l/h zur Passivierung der Eisenoberfläche in den Reaktor eingeführt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der beschichtete Carrier entnommen.

Mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurde ein Zinngehalt des Carriers von 0,7 Gew.-% ermittelt.

Bei der weiteren Untersuchung des Carriers wurden folgende Widerstands- und Aufladungswerte ermittelt:

25

	log R[log Ohm]	Q/m [$\mu\text{C/g}$]
Rohcarrier/SnO ₂ /Fe	6,0	+ 4,0
Rohcarrier/SnO ₂ (z.Vgl.)	9,53	+ 5,0
Rohcarrier (z.Vgl.)	< 3,0 (außerhalb des Meßbereichs)	- 2,5

30

35

Beispiel 2

4 kg eines irregulär geformten Eisenpulvers mit mittleren Teilchengrößen von 60 bis 150 μm (Steel Powder, Fa. Höganäs, Schweden) wurden im Wirbelschichtreaktor unter Fluidisierung mit 1 800 l/h Stickstoff auf 220 °C aufgeheizt.

40

30 g Molybdänhexacarbonyl wurden mit Hilfe eines Stickstoffstroms von 400 l/h aus einem auf 60 °C erhitzten Verdampfergefäß in 3 h in den Reaktor überführt.

Gleichzeitig wurden 400 l/h Luft zur Oxidation über das Wirbelgas in den Reaktor geleitet.

Der erhaltene molybdänoxidbeschichtete Carrier wurde anschließend durch Zufuhr von weiteren 5 g Molybdänhexacarbonyl in 400 l/h Stickstoff aus dem jetzt auf 50 °C temperierten Verdampfergefäß und dessen inerte Zersetzung bei 220 °C in 1 h zusätzlich mit metallischem Molybdän beschichtet.

45

Der unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlte und entnommene Carrier hatte einen Molybdängehalt von 0,2 Gew.-% (AAS).

Widerstands- und Aufladungswerte:

50

	log R[log Ohm]	Q/m [$\mu\text{C/g}$]
Rohcarrier/MoO ₃ /Mo	5,69	+ 16,6
Rohcarrier/MoO ₃ (z.Vgl.)	9,10	+ 22,6
Rohcarrier (z.Vgl.)	8,50	+ 3,8

55

Beispiel 3

a) 3 kg des Rohcarriers aus Beispiel 2 wurden im Wirbelschichtreaktor unter Fluidisierung mit 1 800 l/h Stickstoff auf 230 °C aufgeheizt.

5 75 g Molybdänhexacarbonyl wurden mit Hilfe eines Stickstoffstroms von 400 l/h aus einem auf 60 °C erhitzten Verdampfergefäß in 5 h in den Reaktor überführt und dort inert zersetzt.

Der erhaltene molybdänbeschichtete Carrier wurde nach Abkühlen unter Stickstoff entnommen.

b) Jeweils 500 g des molybdänbeschichteten Carriers wurden in einem Drehkugelofen unter Bewegung und einem Luftzutritt von 100 l/h je 1 h bei 1) 100 °C, 2) 200 °C oder 3) 300 °C getempert.

10 Die nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur entnommenen, molybdän- und molybdänoxidbeschichteten Carrier b₁) - b₃) hatten wie der nur molybdänbeschichtete Carrier a) einen Molybdängehalt von 0,7 Gew.-%.

Widerstands- und Aufladungswerte:

15

	log R[log Ohm]	Q/m [μC/g]
a) Rohcarrier/Mo	< 3,00	+ 24,0
b ₁) Rohcarrier/Mo/MoO ₃	4,73	+ 21,1
20 b ₂) Rohcarrier/Mo/MoO ₃	6,92	+ 23,1
b ₃) Rohcarrier/Mo/MoO ₃	9,02	+ 20,6
Rohcarrier	8,50	+ 3,8

25

Patentansprüche

1. Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Metalloxid und mit Metall oder Magnetit beschichteten magnetischen Kernen.
- 30 2. Carrier nach Anspruch 1, bei denen die Carrierkerne mit
 - A) einer ersten, Metalloxid enthaltenden Schicht und
 - B) einer zweiten, Metall oder Magnetit enthaltenden Schicht belegt sind.
- 35 3. Carrier nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Metalloxidschicht Molybdänoxid, Wolframoxid und/oder Zinnoxid enthält.
4. Carrier nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Metallschicht Eisen, Cobalt, Nickel, Chrom, Molybdän, Wolfram, Zink und/oder Mangan enthält.
- 40 5. Carrier nach Anspruch 1, bei denen die Carrierkerne mit einer inneren, Molybdän und/oder Wolfram enthaltenden Schicht und einer äußeren, Molybdänoxid und/oder Wolframoxid enthaltenden Schicht belegt sind.
- 45 6. Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Molybdän und/oder Wolfram beschichteten magnetischen Kernen.
7. Verfahren zur Herstellung von Carriern gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 durch Gasphasenbeschichtung bewegter Kernteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloxidschichten durch Hydrolyse flüchtiger Metallalkoholate oder -halogenide oder durch Oxidation von Metallcarbonylen oder -organylen und die Metallschichten durch inerte Gasphasenzersetzung von Metallcarbonylen oder -organylen aufbringt.
- 50 8. Verfahren zur Herstellung von Carriern gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die bewegten Kernteilchen zunächst durch inerte Gasphasenzersetzung von Molybdän- und/oder Wolframcarbonylen oder -arylen mit einer Metallschicht belegt und diese dann durch Erhitzen in einer oxidierenden Atmosphäre an der Oberfläche oxidiert.
- 55

9. Verfahren zur Herstellung von Carriern gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die bewegten Kernteilchen durch inerte Gasphasenzersetzung von Molybdän- und/oder Wolframcarbonylen oder -arylen mit Molybdän und/oder Wolfram beschichtet.

5 10. Verwendung von Carriern gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von elektrophotographischen Zweikomponenten-Entwicklern.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55