

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 668 543 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95101124.6**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **G03G 9/107, G03G 9/113**

(22) Anmeldetag: **27.01.95**

(30) Priorität: **07.02.94 DE 4403679**

(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, Dr. Jörg**  
**Rheinecke 8**

**D-67071 Ludwigshafen (DE)**

Erfinder: **Dyllick-Brenzinger, Dr. Rainer**  
**Weinheimer Str. 44**  
**D-69469 Weinheim (DE)**

(54) **Zinndioxidbeschichtete Carrier für die Elektrophotographie.**

(57) Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Zinndioxid beschichteten magnetischen Kernen, erhältlich durch oxidative Zersetzung von zinnorganischen Verbindungen in der Gasphase in Gegenwart bewegter Kerne.

**EP 0 668 543 A1**

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Zinndioxid beschichteten magnetischen Kernen, erhältlich durch oxidative Zersetzung von zinnorganischen Verbindungen in der Gasphase in Gegenwart bewegter Kerne.

Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Carrier sowie ihre Verwendung zur Herstellung von elektrophotographischen Zweikomponenten-Entwicklern und elektrophotographische Zweikomponenten-Entwickler, welche diese Carrier enthalten.

Zweikomponenten-Entwickler werden in elektrophotographischen Kopiergeräten und Laserdruckern zur Entwicklung eines elektrophotographisch 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  $\mu\text{m}$ . Die Tonerteilchen bestehen im wesentlichen aus einer farbgebenden Komponente und Bindemittel und sind etwa 5 bis 30  $\mu\text{m}$  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 geringe Leitfähigkeit aufweisen, um einen Kurzschluß zwischen Sektormagnet und Photoleiterwalze zu verhindern. Diese Leitfähigkeit soll über lange Betriebszeiten des Carriers konstant bleiben, um auch die triboelektrische Aufladung des Entwicklers lange konstant zu halten. Nicht zuletzt sollen die Carrierteilchen auch fließfähig sein und nicht im Entwicklervorratsgefäß verklumpen.

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

So sind aus der DE-A-41 40 900 unter anderem auch zinndioxidbeschichtete Carrier bekannt, die aufgrund ihrer Fähigkeit, Toner stark positiv aufzuladen, von besonderem Interesse sind. Sie ermöglichen sogar eine positive Aufladung von Polyesterharztonern, die aufgrund ihrer guten Fixiereigenschaften für hohe Kopiergeschwindigkeiten besonders geeignet sind, sich aber normalerweise nur negativ aufladen lassen.

Die in der DE-A-41 40 900 beschriebenen, durch hydrolytische Zersetzung von Zinntetrachlorid mit Zinndioxid beschichteten Carrier zeigen jedoch die folgenden Nachteile. Insbesondere bei Stahlcarriern ist eine geringe Lagerstabilität durch Rosten der Carrierkerne zu beobachten, verursacht durch den bei der Herstellung anwesenden Wasserdampf sowie den gebildeten Chlorwasserstoff. Auch bei Ferritcarriern ist durch den Angriff von Chlorwasserstoff eine Veränderung der Carrieroberfläche unter Bildung von Eisenchloriden festzustellen, welche die Haftfestigkeit der Metalloxidbeschichtung verringern kann.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, zinndioxidbeschichtete Carrier bereitzustellen, welche die genannten Mängel nicht aufweisen.

Demgemäß wurden Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Zinndioxid beschichteten magnetischen Kernen gefunden, welche durch oxidative Zersetzung von zinnorganischen Verbindungen in der Gasphase in Gegenwart bewegter Kerne erhältlich sind.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Carrier gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zinnorganische Verbindungen in der Gasphase durch Reaktion mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Gegenwart bewegter Kerne zersetzt.

Nicht zuletzt wurden die Verwendung dieser Carrier zur Herstellung von elektrophotographischen Zweikomponenten-Entwicklern sowie elektrophotographische Zweikomponenten-Entwickler, welche die Carrier enthalten, 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.

Die neuen zinndioxidbeschichteten Carrier sind vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren durch Zersetzung von zinnorganischen Verbindungen durch Reaktion mit einem oxidierenden Gas

in Gegenwart bewegter Carrierteilchen erhältlich.

Als zinnorganische Verbindungen sind dabei vor allem solche Verbindungen geeignet, die unter inerten Bedingungen im wesentlichen unzersetzt verdampfbar sind und sich oxidativ, d.h. durch Reaktion mit Sauerstoff bzw. Luft oder anderen Sauerstoff/Inertgas-Gemischen, zu Zinndioxid zersetzen lassen.

5 Besonders geeignet sind vor allem Verbindungen der Formel  $\text{SnR}_4$ , in der die Reste R gleich oder verschieden sind und Alkyl, Alkenyl oder Aryl bedeuten, also z.B. Zinntetraalkyle, Zinntetralkenyle und Zinntetraareyle sowie gemischte Zinnarylalkyle 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.

10 Dementsprechend sind bei Zinnorganen 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.

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

Verfahrenstechnisch geht man bei der erfindungsgemäßen Herstellung der zinndioxidbeschichteten Carrier zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Die Zinnorganyle werden aus einem bei einer Temperatur von 20 °C bis zum Siedepunkt des jeweiligen Zinnorganyls gehaltenen Verdampfergefäß mit Hilfe eines inerten Trägergases wie Stickstoff oder Argon 20 über eine Düse in den beheizten Reaktor überführt, in dem sich eine Wirbelschicht oder ein bewegtes Festbett der Carrierkerne befindet. Über eine getrennte Zuleitung wird das sauerstoffhaltige Gas zugeführt, das die zinnorganische Verbindung zu sich direkt auf der Oberfläche der Carrierteilchen abscheidendem Zinndioxid zersetzt.

25 Als Reaktoren eignen sich dabei feststehende oder sich drehende Rohre oder bewegte Mischaggregate. Die Bewegung der Carrierkerne kann durch Fluidisierung mit einem Gasstrom, durch Freifallmischung, durch Schwerkrafteinwirkung oder mit Hilfe von Rührorganen im Reaktor erfolgen.

Die Zersetzungstemperaturen betragen 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 30 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 zersetzt und kondensiert dann im Abgasbereich, oder es kommt zur Bildung von Ruß und anderen Zersetzungsprodukten.

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

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können gezielt sowohl sehr dünne als auch sehr dicke 40 Zinndioxidschichten auf die Carrierkerne aufgebracht werden. Normalerweise liegen die für übliche Anwendungen typischen Schichtdicken bei 1 bis 500 nm.

Die erfindungsgemäßen Carrier weisen homogene, abrasionsfeste Zinndioxidschichten und die gewünschte geringe Oberflächenleitfähigkeit auf. Außerdem sind die Carrier und die mit ihnen hergestellten Developer praktisch unbegrenzt lagerfähig.

45 Beispiele

A. Herstellung von erfindungsgemäßen zinndioxidbeschichteten Carriern

50 Beispiel 1

Die Beschichtung von 1 800 g eines kugelförmigen Stahlcarriers der mittleren Teilchengröße 75 bis 180  $\mu\text{m}$  (Typ TC 100 der Fa. Pometon S.p.A., Maerne, Italien) mit Zinndioxid wurde in einem 500 ml Quarzkolben, der an die Welle eines Rotavaporantriebs angeschlossen war, zur Durchmischung des 55 Carriers gedreht wurde und sich zur Beheizung in einem aufklappbaren elektrischen Ofen befand, durchgeführt. Durch die Welle und den Kolbenhals tauchte eine temperierbare Metaldüse, die zwei getrennte Gaszuführungen für Luft und zinnorganylbeladenen Stickstoff enthielt, in die Carrierschüttung ein.

8,7 g (5,9 ml) Zinntetrabutyl wurden mit Hilfe eines Stickstoffstroms von 50 l/h aus dem auf 180 °C erhitzten, vorgeschalteten Verdampfergefäß in 2 h über eine auf 185 °C temperierte Zuleitung und die ebenfalls beheizte Metaldüse in den auf 400 °C erhitzten Reaktor überführt.

Die Aufheizung der Carrierschüttung wurde dabei unter Einleiten von Stickstoff vorgenommen. Nach Erreichen der gewünschten Carrier- und Verdampfertemperatur wurde das Zinntetrabutyl in den Verdampfer eingefüllt und der zweite Gasstrom auf 50 l/h Luft umgestellt.

Der beschichtete Carrier wurde anschließend unter Einleiten von Stickstoff abgekühlt und ausgetragen. Mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurde ein Zinngehalt des Carriers von 0,12 Gew.-% ermittelt.

## 10 Beispiel 2

Die Beschichtung von 3,5 kg eines schwammförmigen Carriers mit einer Teilchengröße von 40 bis 120 µm (Typ XCS 40-120 NOD der Fa. Höganäs, Schweden) wurde in einem elektrisch beheizten, senkrecht stehenden Rohrreaktor aus Quarzglas (60 mm Innendurchmesser, 80 cm Länge) mit sich konisch auf 10 mm Innendurchmesser verjüngendem, durch einen Kugelhahn verschließbarem unteren Ende durchgeführt. Der Carrier rieselte durch die untere Öffnung aus dem Reaktor heraus und wurde pneumatisch mit einem Stickstoffstrom von 900 l/h durch ein temperierbares Glasrohr (15 mm Innendurchmesser) wieder oben in den Reaktor zurückbefördert.

In der Mitte des Reaktors wurde eine temperierbare Metaldüse mit zwei getrennten Gaszuleitungen für Luft und zinnorganylbeladenen Stickstoff aus dem Verdampfer in die Carrierschüttung eingetaucht.

Nach Aufheizen des Carriers unter Einleiten von Stickstoff auf 350 °C und des Verdampfers sowie der Gaszuleitung und der Düse auf 150 °C wurden 59,2 g (40 ml) Zinntetrabutyl in das Verdampfergefäß eingefüllt und mit einem Stickstoffstrom von 100 l/h in 5 h in den Reaktor überführt. Gleichzeitig wurden 100 l/h Luft in den Reaktor eingeleitet.

Nach anschließendem Abkühlen unter Stickstoff wurde ein beschichteter Carrier mit einem Zinngehalt von 0,31 Gew.-% (AAS) erhalten.

## B. Herstellung von Entwicklern und Prüfung

Zur Herstellung der Entwickler wurden die so beschichteten Carrier mit einem für kommerzielle Laserdrucker geeigneten Polyesterharztoner (vernetztes Furmarsäure/propoxyliertes Bisphenol A-Harz mit einer mittleren Teilchengröße von 11 µm und einer Teilchengrößeverteilung 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.

Zur Bestimmung der elektrostatischen Aufladbarkeit Q/m [µC/g] wurden jeweils 2,5 g des Developers in eine mit einem Elektrometer gekoppelte Hard-blow-off-Zelle (Q/M-Meter von PES-Laboratorium, Dr. R. Epping, Neufahrn), in die Siebe der Maschenweite 32 µm eingesetzt waren, eingewogen. Durch Ausblasen mit einem kräftigen Luftstrom (ca. 3000 cm<sup>3</sup>/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 die 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 [µC/g] bestimmt.

Die erhaltenen Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt, wobei zum Vergleich auch die jeweils unter Verwendung unbeschichteter Carrier erhaltenen Meßwerte (V1 bzw. V2) angegeben sind.

50

55

Tabelle

Beispiel	elektrostatische Aufladung Q/M [ $\mu\text{C/g}$ ]
1	- 0,6
V1	+ 5,9
2	- 11,4
V2	+ 15,2

**Patentansprüche**

1. Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit Zinndioxid beschichteten magnetischen Kernen, erhältlich durch oxidative Zersetzung von zinnorganischen Verbindungen in der Gasphase in Gegenwart bewegter Kerne.
2. Carrier nach Anspruch 1, erhältlich durch oxidative Zersetzung von Zinnalkylen oder Zinnarylen.
3. Verfahren zur Herstellung von Carriern gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zinnorganische Verbindungen in der Gasphase durch Reaktion mit einem sauerstoffhaltigen Gas in Gegenwart bewegter Kerne zersetzt.
4. Verwendung von Carriern gemäß Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung von elektrophotographischen Zweikomponenten-Entwicklern.
5. Elektrophotographische Zweikomponenten-Entwickler, enthaltend die Carrier gemäß Anspruch 1 oder 2.



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 10 1124

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,X Y	WO-A-93 12470 (BASF) * Seite 4, Zeile 25 - Seite 6, Zeile 17; Ansprüche 1,3-7; Beispiele 10,11; Tabelle 1 *	1,3-5 2	G03G9/107 G03G9/113
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 18 no. 185 (C-1185) ,30.März 1994 & JP-A-05 339732 (SONY) 21.Dezember 1993, * Zusammenfassung *	2	
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13 no. 450 (E-830) ,11.Oktober 1989 & JP-A-01 175118 (CENTRAL GLASS) 11.Juli 1989, * Zusammenfassung *	2	
Y	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14 no. 90 (C [691] ,20.Februar 1990 & JP-A-01 301863 (SANYO) 6.Dezember 1989, * Zusammenfassung *	2	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8 no. 257 (P-316) ,24.November 1984 & JP-A-59 127057 (HITACHI) 21.Juli 1984, * Zusammenfassung *	1-5	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15.Juni 1995	Prüfer Vanhecke, 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	