

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 674 238 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **95103638.3**

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

22 Anmeldetag: **14.03.95**

30 Priorität: **23.03.94 DE 4409966**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.09.95 Patentblatt 95/39

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 **Zweifach mit Metalloxid beschichtete Carrier für die Elektrophotographic.**

57 Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit verschiedenen Metalloxiden beschichteten magnetischen Kernen, die

A) eine erste, im wesentlichen aus elektrisch isolierendem Metalloxid bestehende Schicht und

B) eine zweite, im wesentlichen aus die elektrostatische Aufladung des Toners steuerndem Metalloxid bestehende Schicht, welche den durch die Schicht (A) bewirkten elektrischen Widerstand der Carrier nicht wesentlich erniedrigt,

aufweisen.

EP 0 674 238 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit verschiedenen Metalloxiden beschichteten magnetischen Kernen, die

A) eine erste, im wesentlichen aus elektrisch isolierendem Metalloxid bestehende Schicht und

B) eine zweite, im wesentlichen aus die elektrostatische Aufladung des Toners steuerndem Metalloxid bestehende Schicht, welche den durch die Schicht (A) bewirkten elektrischen Widerstand der Carrier nicht wesentlich erniedrigt,

aufweisen.

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 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 μm . Die Tonerteilchen bestehen im wesentlichen aus einer farbgebenden 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 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 Carrierteilchen in der Regel beschichtet werden.

Aus der EP-A-303 918 und der DE-A-41 40 900 sind einfach metalloxidbeschichtete Carrier beschrieben, mit denen beliebige Toneraufladungen ermöglicht werden, wobei eine gleichzeitige Steuerung des elektrischen Widerstands der Carrier jedoch nicht möglich ist.

In der älteren deutschen Patentanmeldung P 44 03 678.7 sind schließlich auch zweifach, mit einer Metall- und einer Metalloxidschicht belegte Carrier beschrieben, die geringe Widerstände von in der Regel 10^3 bis 10^8 Ohm aufweisen.

Carrier, die sowohl eine starke, insbesondere auch positive, Toneraufladung bewirken und gleichzeitig elektrisch isolierend wirken (d.h. Widerstand $>10^{10}$ Ohm haben), sind jedoch noch nicht bekannt. Derartige Carrier sind vor allem für Bürokopierer und andere langsamer arbeitende Systeme von Interesse.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Carrier für die Elektrophotographie bereitzustellen, welche diesem Eigenschaftsprofil entsprechen.

Demgemäß wurden Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit verschiedenen Metalloxiden beschichteten magnetischen Kernen gefunden, die

A) eine erste, im wesentlichen aus elektrisch isolierendem Metalloxid bestehende Schicht und

B) eine zweite, im wesentlichen aus die elektrostatische Aufladung des Toners steuerndem Metalloxid bestehende Schicht, welche den durch die Schicht (A) bewirkten elektrischen Widerstand der Carrier nicht wesentlich erniedrigt,

aufweisen.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Carrier gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Metalloxidschichten naßchemisch durch Hydrolyse von organischen Metallverbindungen, bei denen die organischen Reste über Sauerstoffatome an die Metalle gebunden sind, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, in welchem die Metallverbindungen löslich sind, oder durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Wasserdampf auf die Carrierkerne aufbringt.

Zusätzlich wurde ein Verfahren zur Herstellung von mit Aluminiumoxid beschichteten Carrierkernen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man Aluminiumalkyle in der Gasphase in Gegenwart von Sauerstoff und bewegten Carrierkernen zersetzt.

Weiterhin wurde die Verwendung dieser 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 erste, elektrisch isolierend wirkende Metalloxidschicht (A) sind insbesondere Titandioxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid und vor allem Siliciumdioxid sowie auch deren Mischungen geeignet.

Die Dicke der Schicht (A) ist von der gewünschten Höhe des elektrischen Widerstands des Carriers abhängig und beträgt im allgemeinen 10 bis 500 nm, bevorzugt 30 bis 300 nm und besonders bevorzugt 50 bis 200 nm.

Für die zweite, die elektrostatische Aufladung des Toners steuernde Metalloxidschicht (B) sind eine starke positive Toneraufladung bewirkende Metalloxide wie Molybdänoxid, Wolframoxid und Zinndioxid besonders bevorzugt.

In Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der verwendeten Metalloxide sollte die Schicht (B) mehr oder weniger dünn gewählt werden. Zu dicke leitfähige Schichten (B) setzen nämlich den durch die Schicht (A) bewirkten elektrischen Widerstand des Carriers wieder herab; geeignet sind insbesondere solche Schichten (B), die den Widerstand um nicht mehr als etwa 1,5 Zehnerpotenzen erniedrigen. In der Regel wird die Schicht (B) daher 1 bis 50 nm, vorzugsweise 2 bis 20 nm dick sein.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der beschichteten Carrier werden die Metalloxidschichten entweder naßchemisch durch Hydrolyse von organischen Metallverbindungen, bei denen die organischen Reste über Sauerstoffatome an die Metalle gebunden sind, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder durch Gasphasenzersetzung von flüchtigen Metallverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Wasserdampf ("chemical vapor deposition", CVD) auf die Carrierkerne aufgebracht.

Die naßchemische Verfahrensvariante ist insbesondere für die Beschichtung mit Siliciumoxid geeignet. Selbstverständlich können aber auch die anderen Metalloxide durch Auffällen aus wäßrigen Lösungen oder aus Lösungen in organischen Lösungsmitteln aufgebracht werden.

Als organische Lösungsmittel eignen sich hierfür sowohl aprotische Lösungsmittel wie Ketone, β -Diketone, Ether, vor allem cyclische Ether, und stickstoffhaltige Lösungsmittel, z.B. amidische Lösungsmittel, als auch protische Lösungsmittel wie ein- oder mehrwertige Alkohole mit vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die mit Wasser mischbar sind.

Beispiele für bevorzugte Lösungsmittel sind Aceton, Tetrahydrofuran, Ethanol und n- und iso-Propanol sowie Diethylketon, Acetylaceton, Dioxan, Trioxan, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Pyridon und Acetonitril.

Als metallhaltige Ausgangsverbindungen sind in den genannten organischen Lösungsmitteln lösliche organische Verbindungen, bei denen die organischen Reste über Sauerstoffatome an die Metalle gebunden sind, geeignet. Bevorzugte Beispiele sind die Acetylacetonate und insbesondere Alkoholate, vor allem C_1 - C_4 -Alkanolate, z.B. Tetraethoxysilan und Aluminiumtriisopropanolat.

Die Hydrolyse wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base oder einer Säure als Katalysator durchgeführt. Hierfür eignen sich z.B. neben Alkalilaugen wie Natronlauge insbesondere wäßrige Ammoniaklösungen. Geeignete saure Katalysatoren sind beispielsweise Phosphorsäure und organische Säuren wie Essigsäure und Oxalsäure.

Wasser sollte mindestens in der stöchiometrisch für die Hydrolyse erforderliche Menge vorliegen, bevorzugt ist jedoch die 2- bis 100fache, insbesondere die 5- bis 20fache Menge.

Bezogen auf die eingesetzte Wassermenge, gibt man in der Regel 3 bis 40 Vol.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Vol.-% einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung zu.

Für die Temperaturführung hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das Reaktionsgemisch innerhalb von 10 bis 48 h schrittweise auf Rückflußtemperatur zu erhitzen. Bei Verwendung von Isopropanol als Lösungsmittel rührt man das Gemisch zum Beispiel bevorzugt zunächst 4 bis 20 h bei 40 °C, dann 4 bis 20 h bei 60 °C und zum Schluß 2 bis 8 h bei 80 °C.

Verfahrenstechnisch geht man zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt die Carrierkerne, organisches Lösungsmittel, Wasser und Base vor und gibt die zu hydrolysierende Metallverbindung, pur oder gelöst, z.B. als 30 bis 70, bevorzugt 40 bis 60 vol.-%ige Lösung im organischen Lösungsmittel, zu. Erfolgt die Zugabe der Metallverbindung in einem Schritt, dann wird die Suspension anschließend wie oben beschrieben unter Rühren erhitzt. Man kann die Metallverbindung aber auch bei erhöhter Temperatur kontinuierlich zudosieren, wobei das Wasser vorzugsweise nicht vorgelegt

wird, sondern ebenfalls kontinuierlich zudosiert wird. Nach beendeter Beschichtung wird die Reaktionsmischung wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

Um eine Agglomeratbildung während des Beschichtungsvorgangs zu verhindern, kann die Suspension einer starken mechanischen Beanspruchung wie Pumpen, kräftigem Rühren oder Einwirken von Ultraschall unterzogen werden.

Gewünschtenfalls kann man den Beschichtungsschritt wiederholen, dies wird jedoch im allgemeinen nicht erforderlich sein. Sollte die Mutterlauge milchig trüb aussehen, so empfiehlt es sich, diese vor einer weiteren Beschichtung auszutauschen.

Die Isolierung der mit der Schicht (A) belegten Carrierkerne kann in einfacher Weise durch Abfiltrieren, Waschen mit organischem Lösungsmittel, vorzugsweise den auch als Lösungsmittel verwendeten Alkoholen, und anschließendes Trocknen (üblicherweise 1 bis 5 h bei 100 bis 250 °C) erfolgen.

Für die CVD-Verfahrensvariante sind als flüchtige Metallverbindungen insbesondere die Metallalkoholate, Metallhalogenide, Metallcarbonyle und Metallorganyle geeignet.

Als bevorzugte Verbindungen seien im einzelnen beispielhaft genannt:

Titanalkoholate, insbesondere Titanetraisopropanolat, auch Siliciumhalogenide wie Siliciumtetrachlorid, Eisencarbonyle, insbesondere Eisenpentacarbonyl, Molybdäncarbonyle, insbesondere Molybdänhexacarbonyl, auch Molybdänaryle wie Dibenzolmolybdän, Wolframcarbonyle, insbesondere Wolframhexacarbonyl, auch Wolframaryle wie Dibenzolwolfram, Zinnhalogenide, insbesondere Zinntetrachlorid, Zinnorganyle, insbesondere Zinntetrabutyl, Aluminiumalkyle, insbesondere -C₁-C₆-alkyle wie Aluminiumtrimethyl-, -triethyl- und -triisobutyl.

Wie bereits in der älteren deutschen Patentanmeldung P 44 03 679.5 beschrieben, sind als geeignete Zinnverbindungen 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 SnR₄, 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 C₁-C₆-, vor allem C₁-C₄-Alkylreste, C₂-C₆-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, Zinntetraamyl, Zinntetra-n-propyl, Bis(tri-n-butylzinn)oxid und vor allem Zinntetra-n-butyl und Zinntetramethyl genannt.

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 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 Reaktor ausmacht, um die Bildung von feinteiligem, partikulärem Zinndioxid zu vermeiden. Günstige Zinnorganylkonzentration im Trägerstrom selbst beträgt üblicherweise ≤ 5 Vol.-%.

Die oxidative Zersetzung der Metallcarbonyle sowie der weiteren Metallorganyle zu den entsprechenden Metalloxiden erfolgt vorzugsweise ebenfalls mit Sauerstoff bzw. Luft oder anderen Sauerstoff/Inertgas-Gemischen. Hierfür sind im allgemeinen Reaktionstemperaturen von 100 bis 400 °C geeignet. Der Zersetzung der Aluminiumalkyle wird in der Regel bei 200 bis 1000 °C, vorzugsweise 300 bis 500 °C durchgeführt.

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.

Als Reaktoren eignen sich für die Gasphasenbeschichtung 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.

- 5 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 für die Zinnorganyle beschrieben, ebenfalls so gewählt werden, daß eine möglichst vollständige Umsetzung stattfindet und kein feinteiliges Metalloxid gebildet wird, das mit dem Abgasstrom ausgetragen würde.
- 10 Weitere Einzelheiten können der DE-A-41 40 900 entnommen werden.

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 sehr dicke Schichten aufgebracht werden.

- Die erfindungsgemäßen Carrier zeichnen sich durch die hohe Qualität der aufgetragenen Metalloxidschichten (homogen, filmartig und abrasionsfest) aus und weisen einen im gewünschten Bereich von $> 10^{10}$ Ohm liegenden Widerstand auf, wirken also elektrisch isolierend.
- 15

- 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 durch hohe positive Toneraufladungen auszeichnenden, mit Molybdän-, Wolfram- und/oder Zinnoxid beschichteten Carrier besonders hervorgehoben werden sollen.
- 20

Beispiel

Herstellung und Prüfung eines erfindungsgemäßen Carriers

25

Zu einer Suspension von 4,5 kg eines Ferritcarriers (Barium/Zinkferrit, Teilchengröße 45 bis 105 μm , Typ KBN 100 der Fa. Hitachi, Japan) in 2250 ml Isopropanol wurden 180 ml einer 25 gew.-%igen wäßrigen Ammoniaklösung gegeben. Nach Erhitzen der Mischung auf 40 °C wurden 720 ml (669,6 g) Tetraethoxysilan in 10 min zugetropft.

- 30 Nach weiterem, vierstündigem Rühren bei 40 °C und jeweils einstündigem Rühren bei 60 °C und 80 °C wurde die überstehende milchig trübe flüssige Phase abdekantiert. Der mit SiO_2 bzw. SiO_2 -Hydraten beschichtete Carrier wurde dreimal mit 1500 ml Isopropanol gewaschen, abfiltriert und 1 h bei 100 °C getrocknet.

Mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurde ein Siliciumgehalt von 0,42 Gew.-% ermittelt.

- 35 Anschließend wurden 4 kg des SiO_2 -beschichteten Carriers in einem elektrisch beheizten Wirbelschichtreaktor (150 mm Innendurchmesser, 130 cm Höhe, mit Zyklon und Carrierückführung) unter Fluidisierung mit insgesamt 1800 l/h Stickstoff auf 230 °C aufgeheizt.

13,2 g Molybdänhexacarbonyl wurden mit Hilfe eines Stickstoffstroms von 400 l/h Stickstoff aus einem auf 50 °C erhitzten, vorgeschalteten Verdampfergefäß in 3 h in den Reaktor überführt.

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

Nach Abschluß der Molybdänoxidbeschichtung wurde der Carrier unter weiterem Fluidisieren mit Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt.

Mittels Atomabsorptionsspektroskopie wurde ein Molybdängehalt von 0,08 Gew.-% ermittelt.

- 45 Zur Untersuchung des beschichteten Carriers wurde dessen elektrischer Widerstand sowie die elektrostatische Aufladbarkeit eines Toners bestimmt.

Der elektrische Widerstand des Carriers wurde mit dem C-Meter von PES-Laboratorium (Dr. R. Epping, Neufahrn) gemessen. Dazu wurden die Carrierpartikel 30 s in einem Magnetfeld von 600 Gauß bei einer Spannung U_0 von 10 V bewegt. Die Kapazität C betrug dabei 1 nF.

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

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

Dabei bedeuten:

- 55 R: Widerstand [Ohm];
t: Zeit der Messung [s];
C: Kapazität [F];
 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 ($\log R$ [$\log \text{ Ohm}$]).

Zur Bestimmung der elektrostatischen Aufladbarkeit wurde der Carrier mit einem für kommerzielle Laserdrucker geeigneten Polyesterharztoner (vernetztes Furmarsäure/propoxliertes Bisphenol A-Harz mit einer mittleren Teilchengröße von $11 \mu\text{m}$ und einer Teilchengrößenverteilung von 6 bis $17 \mu\text{m}$) im Gewichtsverhältnis 97 : 3 gemischt und zur Aktivierung in einem 30 ml Glasgefäß 10 min in einem Taumelmischer bei 200 U/min durchmischt.

2,5 g des so hergestellten Entwicklers wurden 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 $32 \mu\text{m}$ eingesetzt waren, eingewogen. Durch Ausblasen mit einem kräftigen Luftstrom (ca. $3000 \text{ cm}^3/\text{min}$) 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.

Bei diesen Untersuchungen wurden folgende Ergebnisse erhalten:

	$\log R$ [$\log \text{ Ohm}$]	Q/m [$\mu\text{C/g}$]
Rohcarrier/ $\text{SiO}_2/\text{MoO}_3$	10,28	+ 20,7
Rohcarrier/ SiO_2 (z.Vgl.)	11,48	+ 8,9
Rohcarrier (z.Vgl.)	10,51	- 9,5

Patentansprüche

- Carrier für die Elektrophotographie auf der Basis von mit verschiedenen Metalloxiden beschichteten magnetischen Kernen, die
 - eine erste, im wesentlichen aus elektrisch isolierendem Metalloxid bestehende Schicht und
 - eine zweite, im wesentlichen aus die elektrostatische Aufladung des Toners steuerndem Metalloxid bestehende Schicht, welche den durch die Schicht (A) bewirkten elektrischen Widerstand der Carrier nicht wesentlich erniedrigt, aufweisen.
- Carrier nach Anspruch 1, bei denen die Schicht (A) im wesentlichen aus Siliciumoxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Eisenoxid oder deren Mischungen besteht.
- Carrier nach Anspruch 1 oder 2, bei denen die Schicht (B) im wesentlichen aus Molybdänoxid, Wolframoxid, Zinnoxid oder deren Mischungen besteht.
- Carrier nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die Schicht (A) eine Schichtdicke von 10 bis 500 nm hat.
- Carrier nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die Schicht (B) eine Schichtdicke von 1 bis 50 nm hat.
- Verfahren zur Herstellung von Carriern gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloxidschichten naßchemisch durch Hydrolyse von organischen Metallverbindungen, bei denen die organischen Reste über Sauerstoffatome an die Metalle gebunden sind, in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels, in welchem die Metallverbindungen löslich sind, oder durch Gasphasenzerersetzung flüchtiger Metallverbindungen in Gegenwart von Sauerstoff und/oder Wasserdampf auf die Carrierkerne aufbringt.
- Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als organische Metallverbindungen die C_1 - C_4 -Alkoholate oder Acetylacetonate verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüchtige Metallverbindungen die Alkoholate, Halogenide, Carbonyle oder Organyle verwendet.
- 5 9. Verfahren zur Herstellung von mit Aluminiumoxid beschichteten Carrierkernen, dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminiumalkyle in der Gasphase in Gegenwart von Sauerstoff und bewegten Carrierkernen zersetzt.
- 10 10. Verwendung von Carriern gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von elektrophotographischen Zweikomponenten-Entwicklern.

15

20

25

30

35

40

45

50

55