(11) **EP 0 716 352 A1** 

(12)

# **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

12.06.1996 Bulletin 1996/24

(51) Int Cl.6: G03G 9/09

(21) Numéro de dépôt: 95402766.0

(22) Date de dépôt: 08.12.1995

(84) Etats contractants désignés: BE CH DE FR GB IT LI LU NL

(30) Priorité: 09.12.1994 FR 9414819

(71) Demandeurs:

NIPSON PRINTING SYSTEMS S.A.
 F-90005 Belfort Cedex (FR)

• IMPRIMERIE NATIONALE F-75752 Paris Cedex 15 (FR) (72) Inventeurs:

Pon, François
 F-90850 Essert (FR)

 Corbobesse, Pierre F-91800 Boussy (FR)

(74) Mandataire: Debay, Yves
Cabinet Yves Debay, 122 Elysee 2
78170 La Celle Saint Cloud (FR)

# (54) Toner contenant un pigment fluorescent

(57) La présente invention concerne une poudre de développement magnétographique comportant de fines particules sèches noires à la lumière du jour et associés à un pigment non visible à la lumière du jour incorporé pour rendre l'impression, obtenue avec cette poudre, luminescente sous l'action d'un rayonnement ultra violet

(U.V.) en toute nuance de couleur caractérisée en ce que les particules sèches sont constituées chacune d'un noyau magnétique formé d'un pigment magnétique dur revêtu d'une substance d'enrobage à point de fusion inférieur à 150°C, un ou plusieurs agents de fluidification pulvérulent.

# Description

10

15

25

30

35

40

45

50

55

La présente invention se rapporte à une poudre destinée au développement d'images latentes, ainsi qu'à son procédé de fabrication. Cette poudre trouve plus particulièrement, quoique non exclusivement, son application dans les machines imprimantes magnétiques dans lesquelles l'impression des caractères est réalisée sans faire appel à l'impact de types d'impression des caractères sur une feuille de papier réceptrice.

Les machines imprimantes de ce type comportent un élément d'enregistrement constitué, par exemple le plus souvent, soit par un tambour rotatif, soit une bande sans fin. A la surface de cet élément des zones sensibilisées, par voie magnétique, peuvent être formées. Ces zones appelées également images latentes magnétiques, correspondent aux caractères à imprimer. Ces images latentes sont ensuite développées, c'est-à-dire rendues visibles, à l'aide d'un révélateur en poudre qui, déposé sur l'élément d'enregistrement, n'est attiré que par les zones sensibilisées de celuici. L'application de ce révélateur en poudre est réalisée par un dispositif applicateur, de type connu, devant lequel passe l'élément d'enregistrement. Après quoi, les particules de révélateur qui ont été ainsi déposées sur les images latentes sont transférées à une feuille de support, telle qu'une feuille de papier par exemple, sur laquelle elles sont fixées de manière permanente.

Les révélateurs en poudre qui sont utilisés dans les machines imprimantes magnétiques doivent satisfaire à de nombreuses conditions. Ces révélateurs doivent en effet être capables non seulement d'adhérer sur les zones magnétisées de l'élément d'enregistrement, mais également d'être transférés facilement et en totalité sur la feuille de papier réceptrice avec laquelle ils sont ensuite mis en contact. Ces révélateurs doivent aussi pouvoir fondre franchement à une température relativement basse, afin que la température de leur dispositif de fixation sur le papier puisse être ajustée à une valeur telle que les risques d'inflammation ou de carbonisation du papier soient supprimés. Cependant, ces révélateurs ne doivent pas avoir un point de fusion trop bas, sous peine de subir un ramollissement qui, en les rendant collants, les fait adhérer davantage à l'élément d'enregistrement et les empêche ainsi d'être transférés en totalité sur le papier. En outre, il est nécessaire que ces révélateurs n'engendrent pas une odeur désagréable ou des vapeurs dangereuses au moment où ils subissent une fusion. De plus, ils doivent être capables de se mélanger à un colorant que l'on est souvent obligé d'ajouter pour augmenter le contraste entre la teinte de fond du papier et celle des images sur ce papier.

Par ailleurs, il est indispensable que ces révélateurs en poudre soient constitués de particules solides relativement fines, afin de produire sur le papier des images de bonne qualité. En outre, ces révélateurs, lorsqu'ils sont fondus, ne doivent ni s'étaler sur le papier, ni diffuser largement à l'intérieur de celui-ci, faute de quoi les images formées sur ce papier apparaissent floues. De plus, il est hautement désirable que les particules de ce révélateur ne s'agglutinent pas et ne se chargent pas d'électricité statique afin de ne pas adhérer sur les parties de l'élément d'enregistrement qui n'ont pas été magnétisées. Ces révélateurs pulvérulents doivent également ne pas être influencés par l'humidité. Enfin, leurs propriétés ne doivent pratiquement pas subir de modifications au cours du temps.

Lorsque l'on veut préparer une poudre toner sécuritaire on peut comme cela est indiqué dans la demande de brevet européen 586 093 mélanger un pigment fluorescent à un toner existant tel que le toner commercialisé sous la marque MIDAX. On obtient ainsi un toner monocomposant conductif pour l'utilisation dans l'impression non impacte qui émet une fluorescence sous la lumière ultraviolet ou la lumière noire. Le toner a une apparence normale noire lorsqu'il est déposé sur son support papier mais lorsqu'il est exposé à un rayonnement ultraviolet ou à la lumière noire il devient fluorescent. L'inconvénient d'un tel toner est qu'il est conducteur puisque sa résistivité est comprise entre  $10^5$  et  $10^9$  ohm-cm et ceci destine ce toner principalement aux applications ionographiques et/ou xérographiques. Ce toner MIDAX, de par ses résines est adapté pour une fixation sur le papier par pression à froid et pas pour une fixation par radiation infra rouge ou lampe flash comme c'est le cas en magnétographie. Ces toners connus de l'art antérieur sont totalement inappropriés pour les applications magnétographiques, car ils ne possèdent pas les propriétés explicitées ci-dessus. Parce qu'ils ne possèdent pas les propriétés physicochimiques nécessaires pour les applications magnétographiques qui sont une certaine coercitivité pour permettre une bonne révélation, une conductivité suffisamment faible, une taille de particules bien définie, et la présence d'un agent de fluidification et d'un agent de lubrification, ils endommageraient une imprimante magnétographique.

Enfin il n'est pas possible de mélanger à un toner magnétographique existant des pigments luminescents comme le suggère ce brevet. En effet le changement d'ordre d'ajout des additifs modifie les caractéristiques d'écoulement, de pouvoir lubrifiant et de résistivité du toner.

Par ailleurs il existe d'autres toners magnétiques colorés à la lumière du jour par des pigments fluorescents mais ces types de toners sont impropres à l'application sécuritaire puisqu'ils sont révélés par la lumière normale. Ces types de toners sont connus notamment par les brevets EP 350099 ou le brevet US 4,443,527.

Un premier objet de l'invention concerne une poudre magnétographique pour le développement d'images latentes qui permette d'augmenter le degré de sécurité des documents imprimés à l'aide de cette poudre.

Ce but est atteint par le fait que la poudre de développement comportant de fines particules sèches noires à la lumière du jour et associées à un pigment non visible à la lumière du jour incorporé pour rendre l'impression, obtenue

avec cette poudre, luminescente sous l'action d'un rayonnement ultra violet (U.V.) en toute nuance de couleur est caractérisée en ce que les particules sèches sont constituées chacune d'un pigment magnétique dur formé d'un oxyde magnétique revêtu d'une substance d'enrobage à point de fusion inférieur à 150°C, et un ou plusieurs agents de fluidification pulvérulent.

Un autre objet de l'invention concerne un premier procédé de fabrication de la poudre de développement précitée. Ce premier procédé est caractérisé en ce qu'il consiste:

- à réaliser un mélange intime à chaud de 0,01 à 30% en poids des pigments luminescents précités avec les éléments suivants habituellement incorporés à ce stade : résines, pigments magnétiques durs formés par exemple d'oxyde magnétique, agents de pontage;
- à refroidir le mélange puis le concasser et le broyer en fines particules;

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- à séparer les particules de poudre dont les dimensions sont comprises entre 5 et 40 microns; et
- à mélanger à sec ces particules avec un agent de fluidification, un agent de lubrification et un agent contrastant etantistatique, tel que le noir de carbone.

Un autre objet de l'invention concerne un second procédé de fabrication de la poudre de développement précitée. Ce deuxième procédé est caractérisé en ce qu'il consiste,après avoir préparé une poudre de toner magnétique ou magnétisable à partir de résine organique d'un agent de pontage éventuel et de pigment magnétique dur incorporé à la résine, à réaliser un mélange en poudre à sec de 0,01 à 30% en poids des pigments luminescents précités avec un agent de fluidification, un agent lubrifiant et un agent antistatique et contrastant, qui sont habituellement incorporés à ce stade.

Selon une autre particularité l'agent de fluidification est une poudre minérale ou un oxyde dans la proportion de 0,01 % à 10 % en poids de mélange. Selon une autre particularité de l'invention, l'agent de fluidication est une silice dans la proportion de 0,01 à 10% en poids du mélange.

Selon une autre particularité elle est mélangée à un agent lubrifiant constitué par un polymère fluoré dans la proportion de 0,01 % à 10 % en poids de mélange.

Selon une autre particularité de l'invention, l'agent lubrifiant est un polytétrafluoroéthylène dans la proportion de 0.01 à 10% en poids du mélange.

Selon une autre particularité de l'invention, l'agent antistatique et contrastant est un noir de carbone dans la proportion de 0,01 à 10% en poids du mélange.

Selon une autre particularité de l'invention la proportion de particules magnétiques est de l'ordre de 1 à 90 % et la proportion de résine est de façon complémentaire de l'ordre de 10 à 99 % en poids du mélange.

La poudre de développement comprend de très fines particules sèches constituées chacune d'un noyau magnétique formé par un pigment magnétique dur revêtu d'une substance d'enrobage, cette substance d'enrobage étant formée elle-même d'au moins une résine organique associée éventuellement à un agent de pontage, par exemple de type silane ou titanate. La résine organique utilisée à fusion de l'ordre de 100° à 150° C. Elle est choisie dans le groupe comprenant les polyamides, les polystyrènes, les résines vinyliques, les copolymères vinyliques, les résines cétoniques, par exemple une cétone-aldéhyde, les résines acryliques et methacryliques, les copolymères acryliques et méthacryliques, les résines polyesters et les esters de cellulose, les résines styrène-acrylique, époxy, polypropylène, polyéthylène et copolymères d'oléfines.

On incorpore également à la résine des particules magnétisées ou magnétisables, par exemple d'oxyde de fer magnétique, dont les dimensions sont généralement inférieures à cinq microns. Il faut signaler cependant que d'autres produits ferromagnétiques, tels que les alliages et les oxydes de nickel, de fer ou de cobalt, ou de chrome, ou encore les ferrites, peuvent également être utilisés.

La quantité de particules magnétiques qu'il faut ajouter à la résine pour obtenir une poudre de développement satisfaisante représente de 1 à 90 % du poids total de la poudre finale. On diperse la poudre magnétique dans un mélange fondu de la ou des résines et éventuellement de l'agent de pontage. On laisse ensuite refroidir le mélange fondu jusqu'à ce qu'il se solidifie dans la masse. Après quoi, on le broie en particules qu'on classe suivant leurs dimensions moyennes d'environ 5 à 40 microns. On ajoute ensuite aux particules de poudre ainsi obtenues une faible quantité de résinepolymère fluorée, cette quantité représentant environ de 0,001 à 10% du poids total de la poudre de développement finale.

On peut également ajouter des agents de fluidification pulvérulents aux particules sèches de poudre pour améliorer leur coulabilité. Un agent de fluidification convenable peut être constitué, par exemple, par la silice colloïdale divisée. Cette incorporation est réalisée dans une proportion de l'ordre de 0,01 à 10% du poids total de la poudre de développement finale.

On peut enfin ajouter des particules de noir de carbone dans une proportion comprise entre 0,01 et 10% du poids total de la poudre de développement finale. Ces particules de noir de carbone peuvent être de n'importe lequel des types connus. Il faut signaler ici que cette adjonction de noir de carbone peut être réalisée indifféremment, soit lors de

l'opération de fusion de la résine organique, soit après les opérations de broyage du mélange solide résultant de l'incorporation à cette résine de l'agent de pontage et des particules magnétiques.

Préférentiellement, les particules d'oxyde magnétique dur qui sont incorporées à la résine organique sont, soit des particules magnétisées en permanence, soit des particules d'un matériau susceptible d'être magnétisé en permanence. Dans ce dernier cas, la magnétisation de ces particules peut être effectuée, soit lors de l'incorporation de ces particules à la résine organique, soit après les opérations de broyage mentionnées ci-dessus. Il faut signaler ici que cette opération de magnétisation ou pré-magnétisation est réalisée en utilisant une induction magnétique constante dont la valeur est comprise entre 10<sup>-2</sup> et 2 Teslas. Préférentiellement, cette induction magnétique a une valeur de l'ordre de 0,2 Tesla.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer les modes de réalisation préférés de poudres de développement selon l'invention. Dans ces exemples, qui n'ont aucun caractère limitatif, les proportions s'entendent en poids de la composition globale de la poudre de développement. Toutefois pour les exemples donnés l'ordre d'ajout des constituants qui correspond à l'ordre de citation et les quantités jouent un rôle prépondérant dans l'obtention d'un toner ayant les propriétés souhaitées.

Dans tous les exemples ci-après la magnétite commercialisé par Magnox sous la référence B 350 ou celle commercialisée par Bayer sous la référence MAG1730 sont des oxydes magnétique "dur" c'est à dire possédant un coercitif supérieur à 150 Oersteds, de façon à obtenir des forces magnétiques suffisantes pour révéler l'image latente créée sur l'élément d'enregistrement.

# 20 EXEMPLE 1

10

15

35

40

On prépare une poudre de développement avec les produits suivants selon le premier procédé dit "à chaud":

	Résine polyamide EURELON 913 de WITCO	40%
25	Résine cétone aldéhyde SK de HULS	20%
	Magnétite MAGNOX B 350	30%
	Silane A 187 de UNION CARBIDE	2%
30	Pigment luminescent FLUO JAUNE PJ/UV de PETREL 4%Silice CAB-O-SIL M 5 de CABOT CORPORATION	1%
50	Polytétrafluoroéthylène ALGOFLON L 206 de MONTEDISON	2%
	Noir de Carbone VULCAN XC 72 R de CABOT CORPORATION	1%

Après avoir placé la résine polyamide, la résine cétone-aldéhyde, le silane, l'oxyde magnétique et l'agent fluorescent dans un mélangeur lent et obtenu ainsi un mélange assez homogène on chauffe ce mélange, par exemple dans une extrudeuse double vis, de manière à faire fondre les deux résines et, après fusion, obtenir un mélange fondu homogène. Le mélange ainsi formé est ensuite concassé, puis broyé et réduit en fines particules pulvérulentes à l'aide d'un appareil à broyage très fin tel qu'un broyeur à jets d'air. La poudre est ensuite triée, par exemple au moyen d'un sélecteur à air, de manière à séparer les particules de poudre dont les dimensions sont comprises entre 5 et 40 microns. Les particules ainsi séparées sont alors mélangées à sec dans un mélangeur rapide d'abord avec 1% en poids de silice colloïdale, puis avec 1% en poids de polytétrafluoroéthylène, et enfin avec 1% de noir de carbone.

On obtient ainsi une poudre de développement qui, après impression et fusion sur un papier sans azurant optique, présente une couleur jaune très accentuée sous l'action d'un rayonnement U.V.

# 45 EXEMPLE 2

On prépare une poudre de développement selon le second procédé dit à froid avec les produits suivants

	Résine polyamide EURELON 913 de WITCO	30%
50	Résine cétone aldéhyde SK de HULS	20%
	Magnétite MAGNOX B 350	40%
	Titanate TYZOR TPT de DU PONT	2%
	Silice CAB-O-SIL M 5 de CABOT CORPORATION	1%
55	Pigment luminescent FLUO JAUNE PJ/UV de PETREL	4%
	Polytétrafluoroéthylène ALGOFLON L 206 de MONTEDISON	2%
	Noir de Carbone VULCAN XC 72 R de CABOT CORPORATION	1%

Après avoir placé la résine polyamide, la résine cétone-aldéhyde, le titanate, l'oxyde magnétique dans un mélangeur lent et obtenu ainsi un mélange assez homogène on chauffe ce mélange, par exemple dans une extrudeuse double vis, de manière à faire fondre ces deux résines, et après fusion, obtenir un mélange fondu homogène. Le mélange ainsi formé est ensuite concassé, puis broyé et réduit en fines particules pulvérulentes à l'aide d'un appareil de broyage très fin tel qu'un broyeur à jets d'air. La poudre est ensuite triée, par exemple au moyen d'un sélecteur à air, de manière à séparer les particules de poudre dont les dimensions sont comprises entre 5 et 40 microns. Les particules ainsi séparées sont alors mélangées à sec dans un mélangeur rapide d'abord avec 1% en poids de silice colloïdale puis avec 4 % en poids de pigment luminescent puis avec 2% en poids de polytétrafluoroéthylène (P.T.F. E.), , et enfin avec 1% de noir de carbone. On obtient ainsi une poudre de développement qui, après impression et fusion sur un papier sans azurant optique présente une couleur jaune très accentuée sous l'action d'un rayonnement U.V.

# **EXEMPLE 3**

10

15

20

25

30

35

40

55

On prépare une poudre de développement selon le second procédé dit à froid avec les produits suivants

Résine polyamide E 93004 de CRAY-VALLEY

30%

Résine cétone aldéhyde SK de HULS	30%
Magnétite MAGNOX B 350	24%
Silane A 187 de UNION CARBIDE	2%
Silice CAB-O-SIL M 5 de CABOT CORPORATION	1%
Pigment luminescent INVISIBLE FLUO JAUNEPJ/UV de F	PETREL 10%
Polytétrafluoroéthylène ALGOFLON L 206 de MONTEDIS	SON 2%
Noir de Carbone VULCAN XC 72 R de CABOT CORPORATIO	ON 1%

Après avoir placé la résine polyamide, la résine cétone-aldéhyde, le silane, l'oxyde magnétique dans un mélangeur lent et obtenu ainsi un mélange assez homogène on chauffe ce mélange, par exemple dans une extrudeuse double vis, de manière à faire fondre ces deux résines, et après fusion, obtenir un mélange fondu homogène. Le mélange ainsi formé est ensuite concassé, puis broyé et réduit en fines particules pulvérulentes à l'aide d'un appareil de broyage très fin tel qu'un broyeur à jets d'air. La poudre est ensuite triée, par exemple au moyen d'un sélecteur à air, de manière à séparer les particules de poudre dont les dimensions sont comprises entre 5 et 40 microns.

Les particules ainsi séparées sont alors mélangées à sec et dans l'ordre suivant dans un mélangeur rapide d'abord avec 1 % en poids de Silice puis avec 10 % un poids de pigment luminiscent puis avec 2 % en poids de polytétrafluoroéthylène (P.T.F.E.) et enfin avec 1 % en poids de noir de carbone.

On obtient ainsi une poudre de développement qui, après impression et fusion sur un papier sans azurant optique présente une couleur jaune très accentuée sous l'action d'un rayonnement U.V.

# **EXEMPLE 4**

45	Résine polyamide EURELON 913 de WITCO	30%
	Résine cétone aldéhyde SK de HULS	27%
	Magnétite MAGNOX B 350	30%
50	Silane A 187 de UNION CARBIDE	2%
50	Silice AEROSIL 200 de DEGUSSA	1%
	Noir de Carbone VULCAN XC 72 R de CABOT CORPORATION	2%

Pigment luminescent INVISIBLE FLUO BLEU IF/B1 de PETREL 6% Polyétrafluoroéthylène ALGOFLON L 206 de MONTEDISON 2%

Après avoir placé la résine polyamide, la résine cétone-aldéhyde, le silane, l'oxyde magnétique dans un mélangeur

lent et obtenu ainsi un mélange assez homogène on chauffe ce mélange, par exemple dans une extrudeuse double vis, de manière à faire fondre ces deux résines, et après fusion, obtenir un mélange fondu homogène. Le mélange ainsi formé est ensuite concassé, puis broyé et réduit en fines particules pulvérulentes à l'aide d'un appareil de broyage très fin tel qu'un broyeur à jets d'air. La poudre est ensuite triée, par exemple au moyen d'un sélecteur à air, de manière à séparer les particules de poudre dont les dimensions sont comprises entre 5 et 40 microns.

La silice puis le carbone puis le pigment luminescent et enfin le PTFE sont, comme dans l'exemple 2, ajoutés dans l'ordre et les proportions données dans le mélangeur rapide.

On obtient ainsi une poudre de développement qui, après impression et fusion sur un papier sans azurant optique présente une couleur bleue très accentuée sous l'action d'un rayonnement U.V.

# **EXEMPLE 5**

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Résine styrène acrylique PLIOTONE PTR 6953 DE GOODYEAR	60%
Magnétice MAGNOX B 350	30%
Silane A 174 de UNION GARBIDE	2%
Silice AEROSIL 200 de DEGUSSA	1%
Pigment luminescent INVISIBLE FLUO VERT IF/V1 de PETREL	3%
Polytétrafluoroéthylène ALGOFLON 81 G de MONTEDISON	2%
Noir de Carbone VULCAN XC 72 R de CABOT CORPORATION	2%

Après avoir placé la résine styrène-acrylique, l'oxyde magnétique, le silane dans un mélangeur lent et obtenu ainsi un mélange assez homogène on chauffe ce mélange, par exemple dans une extrudeuse double vis, de manière à faire fondre ces deux résines, et après fusion, obtenir un mélange fondu homogène. Le mélange ainsi formé est ensuite concassé, puis broyé et réduit en fines particules pulvérulentes à l'aide d'un appareil de broyage très fin tel qu'un broyeur à jets d'air. La poudre est ensuite triée, par exemple au moyen d'un sélecteur à air, de manière à séparer les particules de poudre dont les dimensions sont comprises entre 5 et 40 microns.

La silice puis le pigment luminescent sont, comme dans l'exemple 4, ajoutés dans l'ordre et les proportions indiquées dans le mélangeur rapide, avant le P.T.F.E. et le carbone.

On obtient ainsi une poudre de développement qui, après impression et fusion sur un papier sans azurant optique présente une couleur verte très accentuée sous l'action d'un rayonnement U.V.

# **EXEMPLE 6**

On prépare une poudre de développement selon le second procédé dit à froid avec les produits suivants

Résine styrène-acrylique PLIOTONE PTR 6953 DE GOODYEAR	40%
Magnétite MAG 1730 de BAYER	50%
Silane A 174 de UNION CARBIDE	2%
Silice CAB-O-SIL M 5 de CABOT CORPORATION	1%
Pigment luminescent INVISIBLE FLUO ROSE 21 de PETREL	5%
Polyétrafluoroéthylène MP 1000 de DU PONT	1%
Noir de Carbone CORAX L de DEGUSSA	1%

Après avoir obtenu les particules de poudre constituées d'un mélange de résine styrène-acrylique, oxyde magnétique, silane, la silice puis le pigment luminescent, puis le P.T.F.E., et enfin le carbone sont ajoutés dans le mélangeur rapide dans l'ordre et dans les proportions indiquées.

On obtient ainsi une poudre de développement qui, après impression et fusion sur un papier sans azurant optique présente une couleur rose très accentuée sous l'action d'un rayonnement U.V.

# EXEMPLE 7

On prépare une poudre de développement selon le second procédé dit à froid avec les produits suivants

Résine polyamide EURELON 913 de WITCO	40 %
---------------------------------------	------

(suite)

Résine cétone aldéhyde SK de Huls	19 %
Magnétite MAGNOX B 350	30 %
Silane A 187 de UNION CARBIDE	2 %
Silice CAB-O-SIL M 5 de CABOT CORPORATION	1 %
Noir de Carbone VULCAN XC 72 R de CAROT CORPORATION	2 %
Pigment luminescent Lumilux Bleu CD729 de RIEDEL de HAEN	3 %
Polytétrafluoroéthylène MP 1600 de DU PONT	3 %

Après avoir placé la résine polyamide, la résine cétone-aldéhyde, le silane, l'oxyde magnétique dans un mélangeur lent et obtenu ainsi un mélange assez homogène on chauffe ce mélange, par exemple dans une extrudeuse double vis, de manière à faire fondre ces deux résines, et après fusion, obtenir un mélange fondu homogène. Le mélange ainsi formé est ensuite concassé, puis broyé et réduit en fines particules pulvérulentes à l'aide d'un appareil de broyage très fin tel qu'un broyeur à jets d'air. La poudre est ensuite triée, par exemple au moyen d'un sélecteur à air, de manière à séparer les particules de poudre dont les dimensions sont comprises entre 5 et 40 microns.

Les particules ainsi séparées sont alors mélangées à sec et dans l'ordre suivant dans un mélangeur rapide d'abord avec 1 % en poids de silice puis avec 2 % en poids de carbone, puis avec 3 % en poids de pigment luminiscent et enfin avec 3 % en poids de P.T.F.E.

On obtient ainsi une poudre de développement qui, après impression et fusion sur un papier sans azurant optique présente une couleur bleu très accentuée sous l'action d'un rayonnement U.V.

# **EXEMPLE 8**

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

On prépare une poudre de développement selon le second procédé dit à chaud avec les produits suivants

Résine polysester	Binder	Z-2	de	KAO	CORPORATION	51		કે
-------------------	--------	-----	----	-----	-------------	----	--	----

Magnétite MAGNOX B 350	30	ક્ર
Pigment luminiscent Lumogen jaune S 0790 de BASF	15	ક્ષ
Silice CAB-O-SIL M 5 de CABOT CORPORATION	2	ક્ષ
Noir de Carbone VULCAN XC 72 R de CABOT CORPORATION	1	ક્ષ
Polytétrafluoroéthylène MP 1600 de DU PONT	1	ક્ર

Après avoir placé dans les proportions indiquées la résine polyester, l'oxyde magnétique dur, l'agent fluorescent dans un mélangeur lent et obtenu ainsi un mélange assez homogène on chauffe ce mélange, par exemple dans une extrudeuse double vis, de manière à faire fondre les deux résines et, après fusion, obtenir un mélange fondu homogène. Le mélange ainsi formé est ensuite concassé, puis broyé et réduit en fines particules pulvérulentes à l'aide d'un appareil à broyage très fin tel qu'un broyeur à jets d'air. La poudre est ensuite triée, par exemple au moyen d'un sélecteur à air, de manière à séparer les particules de poudre dont les dimensions sont comprises entre 5 et 40 microns. Les particules ainsi séparées sont alors mélangées à sec à la silice, au carbone puis au P.T.F.E., dans l'ordre et les proportions indiquées dans l'exemple, dans un mélangeur rapide.

On obtient ainsi une poudre de développement qui, après impression et fusion sur un papier sans azurant optique, présente une couleur jaune très accentuée sous l'action d'un rayonnement U.V.

# **EXEMPLE** 9

On prépare une poudre de développement selon le second procédé dit à chaud avec les produits suivants

Résine polyester Binder Z-2 de KAO CORPORATION	50 %
Magnétite MAGNOX B 350	30 %
Pigment luminiscent FLUO JAUNE PJ/UV de PETREL	15 %
Silice CAB-O-SIL M 5 de CABOT CORPORATION	1%

(suite)

Noir de Carbone VULCAN XC 72 R de CABOT CORPORATION	2 %
Polytétrafluoroéthylène MP 1600 de DU PONT	2 %

5

10

Le même procédé que pour l'exemple 8 est appliqué avec seulement une variation des proportions en fonction du pigment utilisé.

Dans tous les exemples donnés l'utilisation du carbone qui est un agent conducteur est faite essentiellement pour ses propriétés d'agent contrastant et les pourcentages donnés des mélanges permettent d'obtenir un toner peu conducteur dont la résistivité reste supérieure à 1010 ohm-cm.

D'autres exemples de réalisation à la portée de l'homme de métier font également partie de l'invention.

# Revendications

15

- 1. Poudre de développement magnétographique comportant de fines particules sèches noires à la lumière du jour et associés à un pigment non visible à la lumière du jour incorporé pour rendre l'impression, obtenue avec cette poudre, luminescente sous l'action d'un rayonnement ultra violet (U.V.) en toute nuance de couleur caractérisée en ce que les particules sèches sont constituées chacune d'un noyau magnétique formé d'un pigment magnétique dur revêtu d'une substance d'enrobage à point de fusion inférieur à 150°C, un ou plusieurs agents de fluidification pulvérulent.
- 2. Poudre selon la revendication 1 caractérisée en ce que l'agent de pontage est de type silane ou titanate.

25

20

3. Poudre selon la revendication 1 caractérisée en ce que la résine organique est du type polyamide, polystyrène, résine vinylique, copolymère vinylique, résine cétonique, par exemple cétone aldéhyde, résine acrylique et méthacrylique, copolymère acrylique, ester de cellulose, les résines styrène-acrylique époxy, polypropylène, polyéthylène et copolymères, d'oléfines

30

Poudre selon une des revendications précédentes carctérisée en ce l'agent de fluidification est une poudre minérale ou en oxyde dans la proportion de 0,01 % à 10 % en poids de mélange.

5. Poudre selon une des revendications précédentes caractérisée en ce que l'agent de fluidification est une silice dans la proportion de 0,01 % à 10 % en poids de mélange.

35

6. Poudre selon une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle est mélangée à un agent lubrifiant constitué par un polymère fluoré dans la proportion de 0,01 % à 10 % en poids de mélange.

40

7. Poudre selon une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'elle est mélangée à un agent lubrifiant constitué par du polytétrafluoroéthylène dans la proportion de 0,01 % à 10 % en poids du mélange.

8. Procédé de préparation de la poudre de développement précitée selon un premier mode, caractérisé en ce qu'il consiste:

45

à réaliser un mélange intime à chaud de 0,01 à 30% en poids des pigments luminescents précités avec les éléments suivants habituellement incorporés à ce stade : résines, pigments magnétiques durs constitués par exemple d'un oxyde magnétique, agent de pontage éventuel;

à refroidir le mélange puis le concasser et le broyer en fines particules;

à séparer les particules de poudre dont les dimensions sont comprises entre 5 et 40 microns; et

50

à mélanger à sec ces particules avec un agent de fluidification, un agent de lubrification et un agent antistatique et contrastant, tel que le noir de carbone.

55

9. Procédé de préparation de la poudre de développement précitée selon un deuxième mode caractérisé en ce qu'il consiste, après avoir préparé une poudre de toner magnétique ou magnétisable à partir de résine organique d'un agent de pontage éventuel et de pigments magnétiques durs incorporés à la résine, à réaliser un mélange en poudre à sec de 0,01 à 30% en poids des pigments luminescents précités avec un agent de fluidification, un agent lubrifiant et un agent antistatique et contrastant, qui sont habituellement incorporés à ce stade.

- **10.** Poudre selon la revendication 8 ou 9 caractérisée en ce l'agent de fluidification est une poudre minérale ou en oxyde dans la proportion de 0,01 % à 10 % en poids de mélange.
- 11. Procédé selon la revendication 8 ou 9 caractérisé en ce que l'agent de fluidication est une silice dans la proportion de 0,01 à 10% en poids du mélange.
  - **12.** Poudre selon les revendications 8 à 11 caractérisée en ce qu'elle est mélangée à un agent lubrifiant constitué par un polymère fluoré dans la proportion de 0,01 % à 10 % en poids de mélange.
- 13. Procédé selon une des revendications 8 à 11 caractérisé en ce que l'agent lubrifiant est un polytétrafluoroéthylène dans la proportion de 0,01 à 10% en poids du mélange.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- **14.** Procédé selon une des revendications 8 à 13 caractérisé en ce que l'agent antistatique et contrastant est un noir de carbone dans la proportion de 0,01 à 10% en poids du mélange.
- **15.** Procédé selon une des revendications 8 à 14 caractérisé en ce que la proportion de particules magnétiques est de l'ordre de 1 à 90 % et la proportion de résine est de façon complémentaire de l'ordre de 10 à 99 % en poids du mélange.

9



# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE Numero de la demande

EP 95 40 2766

	DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
C	atégorie	Citation du document avec i des parties pert			evendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
	у,х	EP-A-0 586 093 (M00 * le document en en		RMS) 1	,2,4	G03G9/09
E	х, о	EP-A-0 350 099 (OCÉ * le document en en	A-NEDERLAND) tier *	1	,3	
}	X	EP-A-0 156 408 (OCE * page 6, ligne 23 * exemples *		1		
	х,с	EP-A-0 075 346 (OCÉ * revendications *	-NEDERLAND)	1		
>	X	DATABASE WPI Week 8427 Derwent Publication AN 84-168831 & JP-A-59 093 456 ( * abrégé *		, GB;		
The second secon	P,A	US-A-5 385 803 (J D * le document en en				DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) G03G
			Date d'achèvement de 6 Mars ETES T E	1996  théorie ou principe : document de brevet date de dépôt ou apt : cité dans la demand cité pour d'autres ra	à la base de l' antérieur, ma rès cette date le lisons	