

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 161047 B

(21) Patentansøgning nr.: 0609/83

(51) Int.Cl.⁵

G 03 G 9/107

(22) Indleveringsdag: 11 feb 1983

H 01 F 1/36

(41) Alm. tilgængelig: 14 aug 1983

(44) Fremlagt: 21 maj 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 13 feb 1982 JP 21923/82

(71) Ansøger: *TDK ELECTRONICS CO. LTD.; 13-1, Nihonbashi 1-chome, Chuo-ku; Tokyo 103, JP

(72) Opfinder: Kenji *Imamura; JP, Hiroshi *Saitoh; JP, Katsuhisa *Kakizaki; JP, Motohiko *Makino; JP

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Lehmann & Ree

(54) Magnetisk bærepulver

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

609-83

Det magnetiske bærepulver består af ferritpulverpartikler med en spinelstruktur og en middelpartikelstørrelse på mindre end 30 µm.

Den foreliggende opfindelse angår et magnetisk bærepulver til magnetisk børstefremkaldelse.

5 Hidtil er der som et magnetisk bærepulver til anvendelse ved magnetisk børstefremkaldelse blevet anvendt et jernpulver eller et blødt ferritpulver, og det er blevet antaget, at middelpartikelstørrelsen af pulveret fortrinsvis skal være fra 30 til 1000 μm .

10 Et sådant sædvanligt bærepulver er imidlertid ikke fuldt tilfredsstillende, idet det ikke tilvejebringer tilfredsstillende billedkvalitet, såsom opløsningsevne, kornethed, sort ensartethed eller gradation af billedet.

15 Et magnetisk tonerpulver af anden type er beskrevet i EP patentskrift nr. 10.732. Den magnetiske toner af ferritpulvertypen omfatter her ferritpartikler med en spinelstruktur, som er indesluttet i en harpikskomponent.

20 Under disse omstændigheder er det det primære formål med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe et magnetisk bærepulver, som er i stand til at tilvejebringe et billede med en forbedret billedkvalitet såsom opløsningsevne, kornethed, sort ensartethed eller gradation.

25 Den foreliggende opfindelses opfindere har udført omfattende undersøgelser og som et resultat heraf har de fundet, at formålet kan opfyldes ved at reducere ferritpulverpartiklerne til at have en mindre middelpartikelstørrelse end de sædvanlige ferritpartikler.

30 Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes således et magnetisk bærepulver til magnetisk børstefremkaldelse bestående af ferritpulverpartikler med en spinelstruktur og en middelpartikelstørrelse på fra 5 til 30 μm , hvilke pulverpartikler ikke har et overtrækslag og ikke er indesluttet i en harpiks.

35 Der har hidtil ikke været noget tilfælde, hvor ferritpulverpartikler med en så lille partikelstørrelse er blevet anvendt alene som bærer.

Opfindelsen skal herefter forklares nærmere under henvisning til

foretrukne udførelsesformer.

Det magnetiske bærepulver ifølge den foreliggende opfindelse er fremstillet af en ferrit med en spinelstruktur.

5

Som ferritten med en spinelstruktur kan nævnes en såkaldt blød ferrit, såsom en 2-3 spinel eller en 1-3 spinel, en magnetit (Fe_3O_4) eller en maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

10 Blandt disse ferritter er de følgende ferritter i) og ii) særligt foretrukket i betragtning af deres magnetiske egenskaber.

i) en spinelferrit omfattende højst 60 molar% MO, hvor M er Ni, Mn, Mg, Zn, Cu, Co eller en kombination deraf, beregnet som et divalent
15 oxid og mindst 40 molær% af Fe_2O_3 beregnet som et trivalent metaloxid.

I det tilfælde, hvor M er en kombination af mindst to metaltyper, kan deres forhold vælges frit.

20

ii) en magnetit.

Blandt ferritterne i) foretrækkes de følgende ferritter ia) og ib).

- 25 ia) en ferrit i) hvor M er Ni, Mn, Mg, Cu, Zn eller en kombination deraf. I det tilfælde, hvor M er en kombination af mindst to typer af metaller, kan deres forhold vælges frit.

ib) en ferrit i) hvor M er en kombination af Ni, Mn, Mg, Cu, Zn
30 eller en kombination deraf med højst 20 atom% af Co.

I det tilfælde, hvor M er en kombination af mindst to arter af metaller valgt blandt Ni, Mn, Mg, Cu, Zn kan deres forhold vælges frit.

35

Når en sådan ferrit ia) eller ib) anvendes, bliver mætningsmagnetiseringen ekstremt høj, hvorved aflejringen af bæreren på det lysfølsomme materiale eller spredningen af bæreren fra den magnetiske børste kan minimeres.

Ferritpulverpartiklerne med den ovennævnte sammensætning kan endvidere indeholde højst 5 molær% af et oxid af Ca, Bi, Cr, Ta, Mo, Si, V, B, Pb, K, Na eller Ba.

- 5 Sådanne ferritpulverpartikler har en middelpartikelstørrelse på mindre end 30 μm .

10 Hvis middelpartikelstørrelsen er 30 μm eller større, har billedkvaliteten, navnlig opløsningsevnen, kornetheden, ensartetheden eller gradationen, tilbøjelighed til at forringes. Endvidere har billedkvaliteten tilbøjelighed til at have høj kontrast, hvilket stiller krav til iagttagerens øjne.

15 Hvis middelpartikelstørrelsen på den anden side er for lille, har aflejringen af bæreparklerne på det lysfølsomme materiale eller spredningen af bæreren tilbøjelighed til at være udpræget, og fremkalderens strømbarehed har tilbøjelighed til at være ringe. Middelpartikelstørrelsen bør derfor fortrinsvis være mindst 5 μm . Særligt gode resultater kan opnås, når middelpartikelstørrelsen
20 ligger fra 5 til 25 μm .

Endvidere er partikelstørrelsesfordelingen sædvanligvis således, at omkring 70% af samtlige partikler har en partikelstørrelse, der ligger i området $\pm 30\%$ af middelpartikelstørrelsen.

25

Sådanne ferritpartikler anvendes som en bærer uden at overtrækkes med et overtrækslag på overfladerne eller uden at dispergeres i en harpiks. Det magnetiske bærepulver ifølge den foreliggende opfindelse har derfor stor mekanisk styrke og undergår næsten ikke
30 termisk nedbrydning, hvorved forringelsen af dets egenskaber med tiden er minimal, og dets nyttige levetid er meget lang. Endvidere er reduktionen af mætningsmagnetiseringen på grund af formindskelsen af volumenoptagelsesstørrelsen minimal, og dets produktion er ganske let.

35

Ferritpulverpartiklerne som udgør det magnetiske bærepulver ifølge den foreliggende opfindelse har fortrinsvis en elektrisk modstand på fra 10^4 til $10^{14} \Omega$, mere fortrinsvis fra 10^5 til $10^{12} \Omega$, når 100 V påtrykkes på følgende måde.

Målingen af den elektriske modstand af ferritpulverpartiklerne udføres på følgende måde i overensstemmelse med et magnetisk børstefremkaldelsessystem. En N-pol og en S-pol er anbragt således, at de vender mod hinanden med en magnetpolafstand på 8 mm, så at den magnetiske overflades fluxtæthed af magnetpolerne bliver 1500 Gauss, og overfladearealet af de mod hinanden vendende poler er 10x30 mm. Mellem magnetpolerne er et par flade umagnetiske elektroder anbragt parallelt med hinanden med en elektrodeafstand på 8 mm. Mellem elektroderne anbringes 200 mg af en udtaget prøve, og prøven holdes mellem elektroderne af den magnetiske kraft. Med dette arrangement måles den elektriske modstand ved hjælp af en isolationsmodstandsprøver eller et amperemeter.

Hvis den elektriske modstand målt på denne måde overstiger $10^{14} \Omega$, har billedtætheden tilbøjelighed til at blive lille. Hvis modstanden på den anden side er mindre end $10^4 \Omega$, har billedkvaliteten tilbøjelighed til at få stor kontrast.

I henhold til den foreliggende opfindelse er endvidere mætningsmagnetiseringen σ_m af ferritpartiklerne fortrinsvis mindst 35 emu/g, hvorved aflejringen af bæreren på det lysfølsomme materiale eller spredningen af bæreren ved gentagne fremkaldelsesoperationer kan minimeres. I dette tilfælde kan bedre resultater opnås, når mætningsmagnetiseringen σ_m er mindst 40 emu/g.

Det magnetiske bærepulver bestående af sådanne ferritpulverpartikler kan fremstilles på lignende måde, som vist i USA patentskrifterne nr. 3.839.029, 3.914.181 eller 3.926.657.

Først blandes de pågældende metaloxider. Derpå tilsættes et opløsningsmiddel, såsom vand, og blandingen slammes, f.eks. i en kuglemølle. Andre tilsætningsstoffer, såsom et dispergeringsmiddel eller et bindemiddel, kan tilsættes alt efter behov. Derpå bliver slammet granuleret og tørret ved hjælp af en sprøjtetørrer. Derefter bliver de således tilvejebragte granuler brændt ved en forudbestemt brændetemperatur i en forudbestemt brændeatmosfære. Brændingen udføres i en fluidiseret ovn, en roterende ovn eller en tunnelovn, hvorved partikler med den ovennævnte middelpartikelstørrelse bliver fremstillet effektivt. Efter brændingen bliver partiklerne pulveriseret

eller dispergeret for at opnå en ønsket partikelstørrelse, hvorved det magnetiske bærepulver ifølge den foreliggende opfindelse fås.

5 Det magnetiske bærepulver ifølge den foreliggende opfindelse blandes med en toner for at få en fremkalder. I dette tilfælde er arten af toneren, der skal anvendes, ikke kritisk, og en hvilken som helst toner kan anvendes. Endvidere er det magnetiske børstefremkaldelsessystem og det lysfølsomme materiale, der skal anvendes for at få et elektrostatisk kopibillede, ikke kritiske, og et elektrostatisk
10 kopibillede kan fås i overensstemmelse med en sædvanlig magnetisk børstefremkaldelsesmetode.

Ifølge den foreliggende opfindelse kan der opnås en ekstremt god billedkvalitet. Opløsningsevnen, kornetheden, sort-ensartetheden og
15 gradationen, som opnås derved, er nemlig ekstremt gode. Billedet har en blød gradation, hvilket ikke stiller store krav til betragterens øjne.

Endvidere kan sammensætningen af ferritpulverpartiklerne eller
20 betingelserne for brændingen let ændres for valgfri ændring af størrelsen af magnetisme eller elektrisk modstand, så at billeder med forskellige billedtætheder eller gradationer let kan fås.

Desuden har ferritpulverpartiklerne ikke et overtrækslag, eller de
25 er ikke indesluttet i en harpiks. Forringelsen af egenskaberne er derfor minimal, selv når de anvendes over et langt tidsrum, og de har god holdbarhed og en lang nyttig levetid. De er ikke underkastet reduktion af de magnetiske egenskaber, hvilket er sandsynligt, når de er indesluttet i en harpiskskomponent. Endvidere kan antallet af
30 trin ved deres fremstilling minimeres, og produktionen er let, hvorved produktionsomkostningerne vil være små.

Den foreliggende opfindelse skal herefter beskrives mere detaljeret under henvisning til eksempler.

35

EKSEMPLER:

Metaloxider blev blandet i forskellige forhold (beregnet som et divalent metaloxid og Fe_2O_3) som vist i tabel 1. Én del efter vægt af vand blev tilsat til 1 del af hver blanding og blandet i en

kuglemølle i 5 timer for at få et slam. Passende mængder af et dispergeringsmiddel og et bindemiddel blev tilsat.

Derpå blev slammet granuleret og tørret ved en temperatur på mindst 150°C ved hjælp af en sprøjtetørrer.

Hvert granuleret produkt blev brændt i en fluidiseret ovn ved maximumtemperaturen, som vist i tabel 1 i atmosfæren, som også vist i tabel 1. I tabel 1 repræsenterer A en nitrogenatmosfære, der indeholder oxygen, og N repræsenterer en nitrogenatmosfære.

Derefter blev granulerne pulveriseret og sorteret for at få ferritpulverpartikler med middelpartikelstørrelse som vist i tabel 1. Middelpartikelstørrelsen er en middelpartikelstørrelse af 5000 partikler tilfældigt udvalgt under iagttagelse ved hjælp af et elektronmikroskop. I tabellen angiver middelpartikelstørrelsen på 20 μm , at partiklerne har en partikelstørrelse i et område fra 5 til 30 μm . Middelpartikelstørrelsen 40 μm angiver, at partiklerne har en partikelstørrelse i et område fra 25 til 55 μm , og middelpartikelstørrelsen på 70 μm angiver, at partiklerne har en partikelstørrelse i området fra 40 til 100 μm .

Hvert pulver af ferritpulverpartiklerne blev underkastet en røntgenstråleanalyse, hvorved det blev bekræftet, at hvert pulver havde en spinelstruktur og et metalindhold svarende til tilførselssammensætningen vist i tabel 1.

Derpå blev mætningsmagnetiseringen σ_m (emu/g) af hvert pulver af ferritpulverpartiklerne og den elektriske modstand (Ω) under påtrykning af 100 V målt. De derved opnåede resultater er vist i tabel 1. Mætningsmagnetiseringen σ_m blev målt ved hjælp af et magnetometer af en prøvevibrationstype. Den elektriske modstand blev bestemt ved måling af elektrisk modstand af prøverne på 200 mg ved påtrykning af 100 V på den forannævnte måde ved hjælp af en isolationsmodstands-måler.

TABEL 1

Prøve Nr.	Tilførsels- sammensætning (molær%)	B r æ n d i n g		Middel- partikel- størrelse (μm)	Måtnings- magnetisering σ_m	Elektrisk modstand [ved 100V 200 mg] (Ω)
		Maximums- temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Atmo- sfære			
1	$(\text{FeO})_{50}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{50}$	1350	N	20	85	10^7
2	$(\text{MgO})_{20,5}(\text{CuO})_{7,5}(\text{ZnO})_{20}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{62}$	1300	A	70	62	10^9
3	"	"	"	40	61	10^9
4	"	"	"	20	58	10^{10}
5	$(\text{MnO})_{20}(\text{MgO})_{15}(\text{ZnO})_{18}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{47}$	1300	A	20	40	10^{12}
6	$(\text{MnO})_{23}(\text{CuO})_{7,5}(\text{ZnO})_{20}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{49,5}$	1250	A	20	45	10^9
7	$(\text{MnO})_{27}(\text{ZnO})_{20}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{53}$	1320	N	40	72	10^8
8	"	"	"	20	70	10^9
9	$(\text{ZnO})_{20}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{80}$	1350	N	20	95	10^6
10	$(\text{NiO})_{32}(\text{CuO})_1(\text{ZnO})_{15}(\text{MnO})_{2,5}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{49,5}$	1260	N	20	45	10^8
11	$(\text{MgO})_{21}(\text{CuO})_4(\text{ZnO})_{20}(\text{CoO})_5(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{50}$	1290	A	20	45	10^{10}
12	$(\text{MgO})_{13,5}(\text{CuO})_{7,5}(\text{ZnO})_{20}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{60}$	1290	A	20	48	10^9

Hvert således fremstillet ferritpulver blev anvendt alene som et magnetisk bærepulver. Det blev blandet med en i handelen værende to-komponent toner (middelpartikelstørrelse på $11,5 \pm 1,5 \mu\text{m}$) for at få en fremkalder med en tonerkoncentration på 11,5% efter vægt.

5

Ved anvendelse af hver fremkalder blev magnetisk børstefremkaldelse udført ved hjælp af en i handelen værende elektrostatisk kopieringsmaskine, og billedkvaliteten af det derved fremstillede billede blev evalueret. I dette tilfælde var den magnetiske
10 overfladefluxtæthed af den magnetiske valse til den magnetiske børstefremkaldelse 1000 Gauss, omdrejningshastigheden af den magnetiske valse var 130 omdrejninger pr. min. og omdrejningshastigheden af muftevalsen var 30 omdrejninger pr. min. Endvidere var afstanden mellem den magnetiske valse og det lysfølsomme materiale $3,0 \pm 0,3$
15 mm. Som det lysfølsomme materiale blev anvendt et CdS lysfølsomt materiale af bindertypen, og det maksimale elektriske overfladepotential var 800 V.

Opløsningsevnen (linier/mm) blev målt ved hjælp af et prøvekort fremstillet af Data Quest Company. Billedet på prøvekortet blev
20 iagttaget med det blotte øje for at vurdere kornetheden. Vurderingen blev udført i overensstemmelse med fem grader A til E, hvor A repræsenterer det bedste, og E repræsenterer det dårligste.

25 Endvidere blev gradationen vurderet ved betragtning med det blotte øje. Vurderingen blev udført ved hjælp af en gradskala omfattende 13 grader og udtrykt ved gradtallene (1-13).

30 Den bløde gradation blev også vurderet ved iagttagelse med det blotte øje. I dette tilfælde blev kvalitetsgraden udtrykt ved tal.

De derved opnåede resultater er vist i tabel 2.

35 Ved hver prøve var aflejringen af bærematerialet på det lysfølsomme materiale og spredningen af bærematerialet ekstremt lille.

TABEL 2

	Prøve nr.	Opløsningsevne (linier/mm)	Blød Kornethed	Gradation	Gradation
5	1	6,3	A	10	1
	2 (sam- menligning)	4,0	E	6	3
	3 (sam- menligning)	4,5	C	6	3
10	4	6,3	A	10	1
	5	6,3	B	11	1
	6	6,3	A	10	1
	7 (sam- menligning)	4,5	D	6	3
15	8	6,3	A	10	1
	9	5,6	A	8	2
	10	6,3	A	10	1
	11	6,3	A	10	1
20	12	6,3	A	10	1

Ud fra resultaterne vist i tabel 2 er det klart, at de magnetiske bærepulvere ifølge den foreliggende opfindelse giver langt bedre elektrostatiske billeder end billeder med en middelpartikelstørrelse på mindst 30 μm .

30

35

P a t e n t k r a v .

1. Magnetisk bærepulver til magnetisk børstefremkaldelse, k e n d e t e g n e t ved, at det består af ferritpulverpartikler
5 med en spinelstruktur og en middelpartikelstørrelse på fra 5 til 30 μm , hvilke pulverpartikler ikke har et overtrækslag og ikke er indesluttet i en harpiks.
2. Magnetisk bærepulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at ferritpulverpartiklerne er fremstillet af en blød ferrit udvalgt
10 blandt 2-3 spinel og 1-3 spinel ferritter, en magnetit eller en maghemit.
3. Magnetisk bærepulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at ferritpulverpartiklerne er fremstillet af en spinelferrit omfat-
15 tende højst 60 molar% af MO , hvor M er Ni, Mn, Mg, Zn, Cu, Co eller en kombination af mindst to af disse metaller, beregnet som et divalent oxid og mindst 40 molær% af Fe_2O_3 beregnet som et trivalent metaloxid.
20
4. Magnetisk bærepulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at ferritpulverpartiklerne er fremstillet af en magnetit.
5. Magnetisk bærepulver ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at M er Ni, Mn, Mg, Cu, Zn eller en kombination deraf.
25
6. Magnetisk bærepulver ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at M er Ni, Mn, Mg, Cu, Zn eller en kombination af mindst to af disse metaller med højst 20 atom% af Co.
30
7. Magnetisk bærepulver ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at spinelferritten indeholder højst 5 molær% af et oxid af Ca, Bi, Cr, Ta, Mo, Si, V, B, Pb, K, Na eller Ba.
8. Magnetisk bærepulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at middelpartikelstørrelsen ligger i et område på fra 5 til 25 μm .
35
9. Magnetisk bærepulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at ferritpulverpartiklerne har en partikelstørrelsesfordeling

således, at mindst 70% af partiklerne har en partikelstørrelse i et område på $\pm 30\%$ af middelpartikelstørrelsen.

5 10. Magnetisk bærepulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at ferritpulverpartiklerne har en elektrisk modstand på fra 10^4 til $10^{14} \Omega$, fortrinsvis fra 10^5 til $10^{12} \Omega$, når 100 V påtrykkes.

10 11. Magnetisk bærepulver ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at ferritpulverpartiklerne har en mætningsmagnetisering σ_m på mindst 35 emu/g..

15

20

25

30

35