

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②①

N° 81 03913

⑤④

Révélateur magnétique sec à un composant.

⑤①

Classification internationale (Int. Cl. ³). G 03 G 9/14.

②②

Date de dépôt..... 27 février 1981.

③③ ③② ③①

Priorité revendiquée :

④①

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 3-9-1982.

⑦①

Déposant : Société dite : MITA INDUSTRIAL CO., LTD, résidant au Japon.

⑦②

Invention de : Nobuhiro Miyakawa.

⑦③

Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④

Mandataire : Office Blétry,
2, bd de Strasbourg, 75010 Paris.

La présente invention se rapporte à un révélateur magnétique à un composant convenant pour l'obtention d'une image copiée ou d'une image imprimée, en développant une image, chargée positivement, sur une plaque photosensible et en transférant l'image développée sur un papier ordinaire en tant que feuille de transfert.

Un révélateur magnétique, dit à un composant, qui comprend de la matière magnétique finement divisée dispersée dans des particules de révélateur, est connu et largement utilisé comme révélateur capable de développer une image latente électrostatique, sans l'utilisation d'un véhicule particulier.

Comme type de révélateur magnétique à un composant, on connaît un révélateur magnétique, dit conducteur, dans lequel une matière magnétique finement divisée est incorporée dans des particules de révélateur pour conférer la propriété d'attraction magnétique, et un agent conducteur tel que du noir de carbone sur les surfaces des particules, pour conférer la conductivité électrique (cf. par exemple brevets américains N° 3.639.245 et N° 3.965.022). Lorsque ce révélateur magnétique conducteur est mis en contact, sous la forme de ce que l'on appelle une brosse magnétique, avec une plaque de support d'image latente électrostatique pour effectuer le développement de l'image latente, on peut obtenir une excellente image visible, exempte des effets dits de coin ou de voile. Toutefois, il est connu qu'un problème sérieux surgit lorsque cette image de révélateur est transférée de la plaque à une feuille de transfert ordinaire. Plus spécifiquement, comme divulgué dans la demande japonaise publiée N° 117435/75, lorsque la résistance électrique inhérente d'une feuille de transfert est inférieure à $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ comme dans le cas d'un papier ordinaire, au stade du transfert, l'élargissement du contour ou la réduction de l'efficacité de transfert est provoqué par l'éparpillement des particules de révélateur. Cet incon-

vénient est pallié dans une certaine mesure si la surface réceptrice du pigment (toner) d'une feuille de transfert est enduite avec une résine, une cire ou une huile ayant une résistance électrique élevée, mais cet effet d'améli-
5 oration est abaissé dans des conditions d'humidité élevée. En outre, le coût des feuilles de transfert est augmenté par l'enduction avec une résine ou son analogue et le toucher ou la main est diminué par la présence de cet enduit.

10 Comme autre type de révélateur magnétique à un composant, on connaît un révélateur magnétique non-conducteur à un composant comprenant un mélange intime et homogène de matière magnétique finement divisée et d'un
15 liant détecteur d'électricité. Par exemple le brevet américain N°3.645.770 divulgue un procédé de reproduction photographique électrostatique dans lequel une brosse (couche) magnétique du révélateur magnétique non-conduc-
20 teur à un composant mentionné ci-dessus est chargée par décharge corona ayant une polarité opposée à la polarité de l'image latente électrostatique à développer et le révélateur chargé est mis en contact avec une plaque de support d'image latente électrostatique pour développer
25 l'image latente, l'image de révélateur étant ensuite transférée à une feuille de transfert. Ce procédé de reproduction photographique électrostatique est avantageux en ce qu'une image de transfert peut être formée, même sur un papier ordinaire, comme feuille de transfert. Toutefois, il est difficile de charger uniformément la
30 brosse magnétique du révélateur magnétique non-conducteur entièrement, même jusque dans la portion enracinée profonde, et c'est pourquoi il est difficile d'obtenir une image ayant une concentration suffisamment élevée. De plus, comme un mécanisme de décharge corona doit être
35 disposé dans la zone d'un dispositif de développement, l'appareil de copie devient compliqué.

Récemment on a proposé un procédé dans lequel

le développement d'une image latente électrostatique est accompli en utilisant le chargement d'un révélateur magnétique non-conducteur par contact avec friction du révélateur avec la surface d'une plaque de support d'image latente électrostatique (cf. demande japonaise publiée N° 62638/75) et un procédé dans lequel le développement est accompli en utilisant la polarisation diélectrique d'un révélateur magnétique non-conducteur (cf. demande japonaise publiée N°133026/76).

10 Toutefois, dans le premier procédé, les conditions du développement doivent être contrôlées strictement parce que, si les conditions du développement ne sont pas strictement contrôlées, il se produit un voile dans la surface de non-image (spécialement apparent
15 lorsque le degré de contact de l'extrémité sommitale d'une pointe des particules de pigment (toner) magnétique avec la surface d'un matériau photosensible est élevé) ou un fixage ou blocage des particules du pigment (toner) magnétique sur le manchon de développement, ce défaut
20 étant surtout évident lorsque l'opération de copie est exécutée en continu.

Dans le dernier procédé, bien qu'un problème de voile ne se pose pas parce qu'une image visible est formée par la charge de développement produite par un
25 effet de polarisation diélectrique induit dans le pigment (toner) magnétique à une image latente électrostatique, la portion à bas potentiel de l'image latente ne peut pas être développée efficacement. Dès lors, une surface à faible densité d'un original ne peut pas être reproduite efficacement dans la copie obtenue et la reproduction d'une demi-teinte dans la copie est très difficile.
30

Au surplus, les copies obtenues conformément à ces deux procédés connus sont médiocres quant à la netteté de l'image, et, lorsqu'on utilise un matériau photosensible du type p, comme le sélénium, pour une plaque
35

photosensible et qu'une image chargée positivement est développée, il est difficile d'obtenir des images ayant une densité suffisamment élevée conformément à l'un ou l'autre de ces deux procédés connus.

5 La demanderesse a découvert que lorsqu'une matière magnétique finement divisée ayant une force coercitive et une densité apparente spécifiques est choisie et utilisée comme matière magnétique du révélateur magnétique à un composant et que les particules de révélateur
10 sont préparées en dispersant cette matière magnétique spécifique dans un milieu liant comprenant un polymère aromatique vinylique et un acide carboxylique aliphatique ou un sel métallique de celui-ci, le développement d'une image chargée positivement sur une plaque photosensible et le transfert de l'image développée sur un
15 papier ordinaire peuvent être réalisés avec une haute efficacité de développement et une haute efficacité de transfert, sans contamination de l'arrière-plan ni élargissement du contour de l'image, et que divers défauts des
20 techniques conventionnelles peuvent être éliminés efficacement.

 C'est pourquoi un objet majeur de la présente invention est d'apporter un révélateur magnétique à un composant, qui rend possible l'exécution du développement
25 d'une image chargée positivement sur une plaque photosensible, avec transfert ultérieur de l'image développée sur un papier ordinaire avec des efficacités élevées de développement et de transfert, sans contamination de l'arrière-plan ni élargissement du contour dans l'image
30 transférée.

 Un autre objet de la présente invention est d'apporter un révélateur magnétique sec à un composant qui rend possible l'exécution du développement d'une image chargée électrostatique très aisément, sans utilisation d'un dispositif accessoire particulier tel qu'un
35 mécanisme de décharge corona, ni d'un contact de fric-

tion excessif d'une brosse magnétique du révélateur avec la surface d'une plaque photosensible.

Conformément à la présente invention, on apporte un révélateur magnétique à un composant à utiliser dans le développement d'une image chargée positivement et le transfert d'une image de révélateur, lequel comprend des particules d'une composition comportant un polymère aromatique vinylique, un acide carboxylique aliphatique ayant au moins 14 atomes de carbone (atomes de carbone totaux, y compris l'atome de carbone du groupe carboxyle) par groupe carboxyle, ou un sel métallique de cet acide carboxylique aliphatique, et une matière magnétique finement divisée ayant une force coercitive non supérieure à 120 Oe et une densité apparente d'au moins 0,45 g/ml.

La figure unique est un schéma illustrant un procédé de développement où l'on utilise un révélateur magnétique à un composant conforme à la présente invention.

On se propose maintenant de décrire de manière détaillée la présente invention.

Ordinairement, lorsqu'une brosse magnétique d'un révélateur du type à un composant est mise en contact avec une surface de support d'image latente électrostatique d'un substrat, une force d'attraction électrostatique (force coulombique) et une force d'attraction magnétique sont produites entre les particules de révélateur et l'image latente électrostatique et entre les particules de révélateur et respectivement un aimant formateur de brosse magnétique. Dès lors, les particules de révélateur sur lesquelles la force coulombique est plus grande sont attirées vers l'image latente électrostatique et les particules de révélateur sur lesquelles la force d'attraction magnétique est plus grande sont attirées vers un manchon de développement et ainsi le développement est exécuté conformément à l'image latente

électrostatique sur le substrat. C'est pourquoi il faut qu'une certaine balance soit maintenue entre la caractéristique magnétique et la caractéristique de chargement au stade du développement.

5 Lorsqu'une image de révélateur est transférée sur une feuille de transfert, une décharge corona de polarité opposée aux charges retenues du révélateur, c'est-à-dire de même polarité que celle de l'image latente électrostatique sur le substrat photosensible (polarité positive) est exécutée à partir de la surface arrière de
10 la feuille de transfert, de ce fait l'image de révélateur étant attirée vers la feuille de transfert. Lorsque les charges retenues sur les particules de révélateur sont éteintes ou neutralisées aisément, les particules
15 de révélateur s'éparpillent tout autour ou sont repoussées vers la plaque photosensible, ce qui se traduit par l'apparition d'un élargissement du contour de l'image transférée ou une réduction de l'efficacité de transfert. C'est pourquoi, bien que ce révélateur magnétique à un
20 composant contienne une quantité relativement grande de la matière magnétique finement divisée, il faut que le révélateur possède la propriété de retenir les charges de manière stable.

25 Une des particularités importantes du révélateur de la présente invention est qu'une matière magnétique finement divisée, ayant une force coercitive non supérieure à 120 Oe et une densité apparente d'au moins 0,45 g/ml, est choisie comme matière magnétique finement divisée et est combinée avec un milieu comprenant un polymère aromatique vinylique et un acide carboxylique
30 aliphatique ayant au moins 14 atomes de carbone (y compris l'atome de carbone du groupe carboxyle) par groupe carboxyle, ou un sel de cet acide carboxylique aliphatique.

35 Dans la présente spécification et les revendications en annexe, la densité apparente est celle déter-

minée conformément à la méthode K-5101 du JIS (Japanese Industrial Standard).

Dans la présente invention, en vue d'augmenter l'efficacité de développement et l'efficacité de transfert et d'améliorer la densité de l'image transférée, il est important qu'une matière magnétique finement divisée, spécialement du tétr oxyde de fer finement divisé (magnétique) ayant une force coercitive (H_c) non supérieure à 120 Oe et une densité apparente d'au moins 0,45 g/ml soit utilisée. Plus spécifiquement comme illustré au tableau 3 dans l'exemple 2 donné ci-après, lorsqu'on utilise une magnétite ayant une force coercitive plus grande que 120 Oe, il est difficile de former une image transférée ayant une densité élevée satisfaisante. De plus, même si la force coercitive ne dépasse pas 120 Oe, lorsque la densité apparente de la magnétite est inférieure à 0,45 g/ml, il est de même difficile de former une image transférée ayant une densité élevée satisfaisante. Par contre, lorsqu'on utilise de la magnétite finement divisée dans laquelle les deux exigences qui précèdent sont satisfaites en conformité avec la présente invention, il devient possible d'améliorer considérablement la densité de l'image transférée, et la netteté de l'image obtenue est ainsi remarquablement améliorée par rapport à la densité d'une image formée en utilisant une magnétite qui n'est pas à la portée de la présente invention. De plus, si l'on utilise cette matière magnétique finement divisée, le problème de l'éparpillement du pigment (toner) sur la copie obtenue peut être efficacement résolu.

Les raisons pour lesquelles de tels effets sont obtenus dans la présente invention n'ont pas été complètement élucidées; toutefois on estime que ces effets sont obtenus probablement en vertu des particularités suivantes. Comme signalé précédemment, dans un révélateur magnétique, l'efficacité de développement est in-

fluencée par une balance entre la force d'attraction magnétique et la force coulombique imposées simultanément sur les particules de révélateur. Lorsqu'une matière magnétique ayant une force coercitive dépassant l'intervalle spécifié dans la présente invention est utilisée, la force d'attraction magnétique est augmentée et par conséquent il se produit une réduction de l'efficacité de développement. La densité apparente de la matière magnétique a des relations étroites avec la caractéristique anisotrope de la forme et avec la dimension de particule dans les particules de matière magnétique, et, une matière magnétique finement divisée ayant une faible densité apparente a tendance à fournir un révélateur magnétique ayant une grande capacitance électrostatique et une grande constante diélectrique. Par contre, si on utilise une matière magnétique ayant une densité apparente d'au moins 0,45 g/ml, la constante diélectrique est réglée à un niveau relativement bas et, par conséquent, le chargement des particules de révélateur considérées est facilité; comme la capacitance électrostatique du révélateur est aussi réglée à un niveau relativement bas, la tendance des charges à s'échapper est diminuée. On estime que l'efficacité du développement et l'efficacité du transfert augmenteront probablement pour ces raisons.

Dans la présente invention il est important aussi qu'une matière magnétique finement divisée, ayant les caractéristiques mentionnées plus haut, soit dispersée dans un milieu comprenant un acide carboxylique aliphatique ayant au moins 14 atomes de carbone (y compris l'atome de carbone du groupe carboxyle) par groupe carboxyle, ou un sel de celui-ci, et un polymère aromatique vinylique. Comme illustré dans l'exemple 3 donné ci-après, même si l'on utilise une matière magnétique qui satisfait aux exigences de la présente invention, lorsqu'elle est dispersée dans un milieu exempt de l'acide car-

boxylique aliphatique mentionné plus haut ou de son sel, il est difficile d'augmenter la densité de l'image transférée à un niveau élevé satisfaisant, la copie obtenue est médiocre en netteté et il se produit une contamination de l'arrière-plan, à cause de l'éparpillement du pigment (toner). Ce défaut est de même observé lorsqu'on emploie un acide carboxylique aliphatique ayant moins de 14 atomes de carbone par groupe carboxyle ou un acide dicarboxylique en tant que composant acide carboxylique. D'un autre côté, lorsqu'on utilise un acide carboxylique ayant au moins 14 atomes de carbone, de préférence au moins 18 atomes de carbone (y compris l'atome de carbone du groupe carboxyle) ou son sel conformément à la présente invention, la densité de l'image transférée peut être remarquablement améliorée et de même la netteté de l'image peut être augmentée, les troubles dus à l'éparpillement du pigment (toner) pouvant être efficacement empêchés.

Les raisons pour lesquelles ces effets peuvent être obtenus par l'utilisation de l'acide carboxylique aliphatique précité, ou de son sel, ne sont pas complètement élucidées. Néanmoins, comme la constante diélectrique et la capacitance électrostatique du révélateur formé sont réglées à des niveaux relativement bas quand l'acide carboxylique aliphatique sus-mentionné ou son sel est incorporé dans un milieu liant, on estime que l'efficience du développement et l'efficience du transfert augmenteront probablement pour les mêmes raisons que celles indiquées plus haut quand il s'agissait de la matière magnétique finement divisée. De plus, il a été confirmé que l'acide carboxylique aliphatique ou son sel, que l'on utilise en tant que partie du milieu liant, a pour fonction de faciliter la dispersion uniforme de la matière magnétique à l'état finement divisé et qu'il est efficace pour le réglage des charges des particules du révélateur vers le côté négatif.

La matière magnétique finement divisée ayant les caractéristiques mentionnées plus haut peut être aisément choisie parmi un tétr oxyde de fer (magnétite) d'un système cristallin isométrique et un tétr oxyde de fer amorphe légèrement arrondi. On notera que le tétr oxyde de fer d'un système cristallin aciculaire a une force coercitive de loin supérieure à 120 Oe et qu'un tel tétr oxyde de fer ne peut pas du tout être utilisé dans la présente invention. En vue de satisfaire aux exigences qui précèdent, on préfère que la dimension de particule de la matière magnétique finement divisée soit de 0,3 à 1 micron, spécialement de 0,35 à 0,7 micron. De plus, il est important que la matière magnétique finement divisée soit une qui n'a pas été soumise à un traitement de dopage avec du cobalt ou son analogue. En outre, on préfère que la caractéristique anisotrope de la forme, définie par le rapport dimension la plus longue/dimension la plus courte, soit dans l'intervalle de 1,0 à 5,5; spécialement de 1 à 3.

Le tétr oxyde de fer ayant les caractéristiques mentionnées plus haut peut être préparé conformément au procédé suivant, tout en notant que le procédé de préparation n'est pas limité au procédé que l'on décrit ci-dessous. Plus spécifiquement on ajoute une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à une solution aqueuse de sulfate de fer(III) pour former un précipité d'hydroxyde de fer(III). On règle alors le pH de la liqueur-mère à une valeur de 4 à 11 et l'on effectue le traitement hydrothermique sous pression, pour convertir le précipité gélatineux de l'hydroxyde de fer en α -Fe₂O₃ cubique (hématite). Les conditions pour la préparation de ce trioxyde de fer α cubique sont décrites en détail par exemple dans Nobuoka et coll., Kogyo Kagaku Zasshi, 66, page 412 (1963). Le traitement hydrothermique peut être exécuté à 150 - 230°C pendant 10 à 100 heures. Ordinairement quand la valeur du pH de la liqueur-mère est élevée, la dimension de particule est grande. C'est pour-

quoï on peut aisément obtenir un trioxyde de fer α ayant la dimension de particule souhaitée en ajustant la valeur du pH de la liqueur-mère de même que la température de traitement et la durée. Le trioxyde de fer α ainsi obtenu est soumis à un traitement réducteur dans des conditions connues, par exemple dans un four de réduction avec de l'hydrogène à 400°C, en obtenant ainsi un tétr oxyde de fer d'un système isométrique ou un tétr oxyde de fer (Fe_3O_4) amorphe légèrement arrondi. Le traitement réducteur est ordinairement effectué en sorte que le rapport atomique $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans le tétr oxyde de fer résultant soit dans l'intervalle de 0,9/1,0 à 1,1/1,0, en obtenant ainsi du tétr oxyde de fer ayant les caractéristiques mentionnées plus haut.

Au stade de formation du trioxyde de fer α comme précurseur, si l'on exécute le traitement hydrothermique dans des conditions de valeur de pH relativement basse, on peut obtenir du tétr oxyde de fer dans lequel les sommets des cristaux cubiques sont arrondis, ou du tétr oxyde de fer amorphe ayant une configuration légèrement arrondie. Ces particules peuvent être utilisées dans la présente invention au même titre que les particules d'un système isométrique.

Comme acide carboxylique aliphatique ayant au moins 14 atomes de carbone (en y comprenant l'atome de carbone du groupe carboxyle) par groupe carboxyle, on peut mentionner les acides gras saturés comme l'acide myristique, l'acide pentadécylique, l'acide palmitique, l'acide heptadécylique, l'acide stéarique, l'acide nonadécanoïque, l'acide arachidique, l'acide béhénique, l'acide lignocérique, l'acide cérotique, l'acide heptacosanoïque et l'acide montanique, les acides gras insaturés comme l'acide oléique, l'acide élaïdique, l'acide linoléique, l'acide cétoléique, l'acide érucique, l'acide brassidique, l'acide arachidonique et l'acide stéarolique, ainsi que les acides gras polymérisés (acides dimé-

res). Ces acides peuvent être utilisés isolément ou sous forme d'un mélange de deux ou plusieurs de ceux-ci. On préfère spécialement un acide carboxylique aliphatique ayant au moins 18 atomes de carbone (y compris l'atome de carbone du groupe carboxyle) par groupe carboxyle. 5 Comme exemples préférés de l'acide gras mixte, on peut mentionner l'acide gras du suif de boeuf, l'acide gras de l'huile de noix de coco et l'acide gras de l'huile de palme.

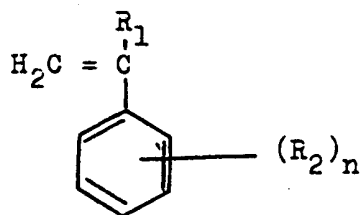
10 Comme sel métallique de cet acide gras, on peut mentionner les sels de métaux alcalino-terreux comme le calcium, le magnésium et le baryum et de métaux polyvalents comme le zinc, le cadmium, l'aluminium, le plomb, le cobalt, le fer, le nickel, le chrome et le 15 manganèse. Bref, on préfère les sels insolubles dans l'eau. En outre on peut utiliser les sels lithiques de ces acides gras dans la présente invention.

Pour prévenir le blocage des particules de révélateur, on préfère que le point de fusion de l'acide 20 carboxylique aliphatique ou de son sel métallique soit d'au moins 45°C. En outre, pour obtenir un révélateur dans lequel l'exsudation de la matière magnétique finement divisée à partir du milieu liant est empêchée et la cohésion est efficacement contrôlée au cours d'une longue 25 période d'entreposage, on préfère spécialement que l'acide gras soit utilisé sous la forme d'un savon métallique.

Pour augmenter la densité de l'image transférée, il est important d'utiliser une résine aromatique 30 vinylique comme résine de liant. Par exemple, on peut utiliser des homopolymères et copolymères de monomères aromatiques vinyliques et des copolymères de monomères aromatiques vinyliques avec d'autres monomères mono- ou diéthyléniquement insaturés.

35 Comme monomère aromatique vinylique, on utilise de préférence des monomères représentés par la for-

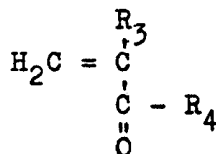
mule suivante :



dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle inférieur ayant jusqu'à 4 atomes de carbone ou un atome d'halogène, R_2 représente un substituant tel qu'un groupe alcoyle inférieur ou un atome d'halogène, et n est le nombre entier 0, 1 ou 2,

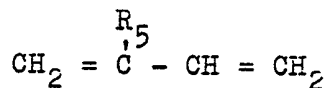
comme le styrène, le vinyltoluène, l' α -méthylstyrène, l' α -chlorostyrène et le vinylxylène ainsi que le vinyl-naphtalène, Parmi ces monomères on préfère le styrène et le vinyltoluène spécialement.

Comme monomère que l'on utilise en combinaison avec ce monomère aromatique vinylique on peut mentionner par exemple les monomères acryliques représentés par la formule suivante :



dans laquelle R_3 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle inférieur et R_4 représente un groupe hydroxyle, un groupe alcoxy, un groupe hydroxyalcoxy, un groupe aminoalcoxy ou un groupe amino, comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de 3-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 3-aminopropyle, l'acrylate de 3-N,N-diéthylaminopropyle et l'acrylamide, les monomères de di-

oléfines conjuguées représentées par la formule suivante:



dans laquelle R₅ représente un atome d'hydrogène,
 5 un groupe alcoyle inférieur ou un atome de chlore, comme le butadiène, l'isoprène et le chloroprène, les acides carboxyliques éthyléniquement insaturés et leurs esters comme l'anhydride maléique, l'acide fumarique, l'acide crotonique et l'acide itaconique, les esters vi-
 10 nyliques comme l'acétate de vinyle, de même que la vinylpyridine, la vinylpyrrolidone, les éthers vinyliques, l'acrylonitrile, le chlorure de vinyle et le chlorure de vinylidène.

Les objets envisagés de la présente invention
 15 peuvent être réalisés si la teneur du monomère aromatique vinylique dans le polymère est d'au moins 25% en poids (dans la présente spécification tous les "%" et "parties" sont exprimés en poids, sauf indication con-
 20 traire). On préfère que le poids moléculaire du polymère soit de 3.000 à 300.000, spécialement de 5.000 à 200.000.

Dans la présente invention on préfère que l'acide gras ou son sel soit utilisé en une quantité de 0,2 à 4%, spécialement de 0,5 à 3,5% par rapport à la matière magnétique finement divisée, et que le polymère
 25 aromatique vinylique soit utilisé en une quantité de 45 à 95%, spécialement de 50 à 85% par rapport à la matière magnétique finement divisée. Lorsque la quantité de l'acide gras ou de son sel métallique est trop basse et inférieure à la limite inférieure de l'intervalle indi-
 30 qué ci-dessus, l'efficacité de développement est abaissée et la densité de l'image est aisément diminuée. Lorsque la quantité d'acide gras ou de son sel est trop grande et dépasse la limite supérieure de l'intervalle précité, le voile est aisément provoqué dans la copie
 35 obtenue et un blocage est souvent causé dans le révélateur. De plus, si la quantité de polymère aromatique vi-

nylique est trop faible et est inférieure à la limite inférieure de l'intervalle précité, les caractéristiques électriques et la propriété de fixage s'abaissent facilement, tandis que si la quantité de polymère aromatique vinylique est trop grande et dépasse la limite supérieure de l'intervalle précité, les caractéristiques magnétiques deviennent non satisfaisantes.

Dans la présente invention, le tétr oxyde de fer spécifique est incorporé et malaxé uniformément et de manière homogène dans le milieu liant tel que mentionné plus haut, et la composition malaxée est pulvérisée pour obtenir un révélateur magnétique sec à un composant.

Des adjuvants connus pour révélateurs peuvent être ajoutés conformément à des formulations connues préalablement au malaxage et à la pulvérisation dans la présente invention. Par exemple, pour améliorer la nuance colorée du révélateur, on peut utiliser un pigment comme du noir de carbone ou un colorant comme le Violet Acide (C.I. 43525), isolément ou en combinaison, en une quantité de 0,5 à 5% en poids par rapport à la quantité totale de révélateur. De plus, pour obtenir un effet de dilution, on peut ajouter une charge comme du carbonate de calcium ou de la silice finement divisée en une quantité allant jusqu'à 20% en poids par rapport à la quantité totale de révélateur. Dans le cas d'une méthode de fixage avec utilisation d'un rouleau chauffant pour le fixage, on peut ajouter un agent préventif d'offset comme une huile de silicone, une résine oléfinique à poids moléculaire inférieur ou une cire, en une quantité de 2 à 15% en poids par rapport à la quantité totale de révélateur, et, dans le cas d'une méthode de fixage avec utilisation d'un rouleau de pressage pour le fixage, on peut ajouter un agent conférant la propriété de fixage sous pression, comme une cire paraffinique, une cire animale ou végétale ou une amide d'acide gras, en une quantité de 5 à 30% en poids par rapport à la quantité

totale de révélateur. De plus, pour prévenir la cohésion ou l'agglomération des particules de révélateur et améliorer la fluidité du révélateur, on peut incorporer un agent améliorateur de la fluidité tel que du polytétrafluoréthylène finement divisé, en une quantité de 0,1 à 1,5% en poids par rapport à la quantité totale de révélateur.

Le formage du révélateur est accompli en refroidissant la composition malaxée mentionnée ci-dessus, en pulvérisant la composition refroidie et si c'est nécessaire en classifiant le produit de la pulvérisation. Evidemment, on peut exécuter une agitation mécanique rapide, en sorte d'arrondir les sommets des particules amorphes.

Ordinairement on préfère que la dimension de particule des particules de révélateur soit de 5 à 35 μ , quoique la dimension de particule préférée change dans une certaine mesure en fonction du pouvoir résolvant désiré. Par l'emploi du révélateur de la présente invention comprenant les particules amorphes ainsi préparées par malaxage et pulvérisation, il devient possible d'augmenter remarquablement l'efficience de transfert et d'obtenir une image nette, possédant une densité élevée.

Dans le procédé de reproduction photographique électrostatique où l'on utilise le révélateur de la présente invention, la formation d'une image latente électrostatique est accomplie conformément à des modes opératoires connus. Par exemple on peut adopter une méthode dans laquelle une couche photoconductrice sur un substrat conducteur de l'électricité est uniformément chargée, puis est soumise à une exposition sous forme d'image, pour former une image latente électrostatique.

Une brosse magnétique du révélateur magnétique à un composant mentionné plus haut est mise en contact avec la surface du substrat porteur de l'image latente électrostatique formée sur celle-ci, en formant ainsi

une image visible du révélateur.

L'image de révélateur sur le substrat est alors mise en contact avec une feuille de transfert et l'on exécute une décharge corona avec la même polarité
5 que celle de l'image latente électrostatique à partir de la surface arrière de la feuille de transfert, pour transférer l'image de révélateur sur la feuille de transfert.

Le fixage de l'image transférée est accompli
10 conformément à une méthode de fixage facultative, choisie en fonction du genre du révélateur, par exemple un fixage par rouleau chauffant, un fixage à la lampe flash ou un fixage au rouleau presseur.

Le révélateur de la présente invention convient spécialement pour le développement d'une image latente chargée positivement, formée sur une plaque photosensible du type p, comme une plaque photosensible au sélénium ou une plaque photosensible avec photoconduc-
15 teur organique.

On peut utiliser un révélateur magnétique à un composant du type à charge de friction conventionnel pour le développement d'une image latente chargée négativement formée sur une plaque photosensible, mais l'on
20 n'obtient que des résultats non satisfaisants lorsque ce révélateur conventionnel est utilisé pour développer une
25 image latente chargée positivement sur une plaque photosensible du type p, telle que citée plus haut. Par contre, le révélateur de la présente invention fournit d'excellents résultats au développement de ces images
30 chargées positivement et au transfert des images développées sur les feuilles de transfert.

Une forme de réalisation du procédé de développement mentionné plus haut, avec utilisation du révélateur de la présente invention, est illustrée dans la
35 figure 1 dans laquelle les numéros de référence 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7 représentent respectivement un tambour au

sélénium, un manchon non-magnétique, un aimant, une plaque de découpage à pointes, une trémie, une couche de brossage d'un révélateur magnétique et le révélateur magnétique.

5 On va maintenant décrire en détail la présente invention en se rapportant aux exemples suivants qui, en aucune manière, ne limitent la portée de l'invention. Dans ces exemples, toutes les "parties" sont exprimées en poids.

10 Exemple 1

Utilisant un appareil malaxeur à deux cylindres, on malaxe ensemble avec fusion 275 parties de magnétite ayant une force coercitive de 90 Oe, une densité apparente de 0,95 g/ml et une dimension de particule de 15 0,47/u, 210 parties de copolymère styrène/monomère acrylique (fourni par Goodyear Co. et ayant un poids moléculaire moyen en poids de 71.000), 2,5 parties de stéarate de zinc et 17,5 parties de cire de polyéthylène haute densité (200P fourni par Mitsui Petrochemical Co.), et 20 on laisse refroidir le mélange malaxé de manière naturelle et on le pulvérise grossièrement avec un broyeur à couteaux pour régler la dimension à 0,5-2 mm. Puis on pulvérise finement le mélange grossièrement pulvérisé au moyen d'un broyeur à jet et d'un classificateur en zigzag, pour obtenir un pigment (toner) magnétique ayant 25 une dimension de 5 à 25/u. Séparément, on prépare un pigment (toner) magnétique (toner A de comparaison) de la même manière que décrit ci-dessus, sauf que l'on n'incorpore pas de stéarate de zinc.

30 Entre autres choses, on mesure la force coercitive (Hc) avec un dispositif de mesure des propriétés magnétiques fourni par Toyo Kogyo (Modèle VSPM-1; champ magnétique = 5 K Oe), et l'on mesure la densité apparente conformément à la méthode K-5101 des JIS, tandis que 35 l'on détermine la dimension moyenne de particule d'après une photographie au microscope électronique.

Le test de copie est exécuté de la manière suivante en utilisant les deux pigments (toners) magnétiques ci-dessus.

5 Dans une copieuse munie d'un tambour au sélénium (ayant un diamètre extérieur de 150 mm) en tant que matériau photosensible, on applique le pigment (toner) magnétique sur un rouleau de développement d'un système dit à rotation indépendante, dans lequel un aimant et un manchon tournent indépendamment. L'intensité du champ
10 magnétique sur le manchon de développement (ayant un diamètre extérieur de 33 mm) dans lequel est installé un aimant, est réglée à travers un matériau non-magnétique à environ 900 gauss et l'espace entre le manchon et une plaque de découpage à pointes est réglé à 0,3 mm. Une
15 trémie est arrangée pour que le pigment (toner) magnétique soit fourni à partir de la trémie à la zone du rouleau de développement et que l'espace entre le rouleau de développement et la surface du matériau photosensible soit réglé à 0,5 mm. Le manchon de développement et le
20 matériau photosensible tournent dans la même direction, tandis que l'aimant tourne en direction opposée. Dans ces conditions le chargement (+ 6,7 KV), l'exposition sous forme d'image, le développement, le transfert (+6,3 KV), le fixage au rouleau chauffant et le nettoyage de
25 la brosse à la fourrure sont exécutés. On utilise du papier exempt de bois, d'une épaisseur de 80 μ , comme feuille de transfert. Les résultats du test de copie et les propriétés du pigment (toner) magnétique sont indiqués au tableau 1. La densité d'image est exprimée comme
30 étant la densité de la portion noire pleine de l'image mesurée par un densitomètre à réflexion du commerce (fourni par Konishiroku Shashin Kogyo), tandis que la capacitance électrostatique est déterminée en utilisant un LC-mètre du commerce (fourni par Kokuyo Denki) et que
35 la résistance électrique est mesurée en utilisant une source de puissance du commerce et un ampère-mètre (four-

ni par Takeda-Riken). La cellule utilisée pour déterminer les propriétés physiques des pigments (toners) magnétiques comprend une portion d'électrode composés d'acier inoxydable et une portion isolante composée de quartz, où l'espacement des électrodes est de 0,65 mm, la surface d'électrode en coupe est de $1,43 \text{ cm}^2$ et la charge interélectrode est de 105 g/cm^2 . La mesure est effectuée à une température de 20 à 25°C (température ambiante) et à une humidité relative de 55 à 65%. La netteté de l'image est évaluée sur la base de la clarté de la portion d'image lignée de la copie obtenue.

D'après les résultats montrés au tableau 1, on comprendra aisément que par incorporation de stéarate de zinc, la densité d'image est augmentée à un niveau sensiblement 1,5 fois plus élevé que le niveau atteint sans l'incorporation de stéarate de zinc et c'est pourquoi on a pu obtenir une copie ayant une image nette et claire. On voit de même qu'aussi bien la capacitance électrostatique que la constante diélectrique sont abaissées par l'incorporation du stéarate de zinc.

Tableau 1

Pigment	Résistivité volumique ($\Omega\text{-cm}$)	Capacitance (pF) électrostatique	Constante diélectrique	Densité d'image	Netteté (qualité d'image)
25 pigment (toner) de la présente invention	$3,2 \times 10^{14}$	7,4	3,79	1,41	excellente
30 pigment (toner) de comparaison	$3,1 \times 10^{14}$	7,8	4,00	0,95	ordinaire

Exemple 2

On prépare des pigments (toners) magnétiques de la même manière que décrit à l'exemple 1 en utilisant les neuf magnétites citées au tableau 2, sauf que l'on utilise un copolymère vinyltoluène/monomère acrylique

(fourni par Goodyear Co. et ayant un poids moléculaire moyen en poids de 139.000) comme résine, que l'on utilise du stéarate de calcium comme sel métallique d'acide gras et que l'on incorpore de la silice hydrophile (R-972
5 fournie par Nippon Aerosil) en une quantité de 0,2% en poids par rapport à la quantité totale de pigment (toner) après classification.

Le test de copie est exécuté comme décrit à l'exemple 1. Les résultats et propriétés obtenus des pigments (toners) magnétiques sont montrés au tableau 3.
10

Au tableau 2, les magnétites (a), (b), (c) et (d) sont hors de la portée de la présente invention tandis que les magnétites (e), (f), (g), (h) et (i) sont celles à la portée de la présente invention. Au tableau
15 3, les pigments (toners) magnétiques (a), (b), (c) et (d) sont des pigments (toners) de comparaison préparés en utilisant les magnétites de comparaison (a), (b), (c) et respectivement (d), et les pigments (toners) (e), (f), (g), (h) et (i) sont des pigments (toners) de la présente invention préparés en utilisant respectivement les
20 magnétites (e), (f), (g), (h) et (i) de la présente invention. L'éparpillement du pigment (toner) est vérifié sur la copie obtenue.

Dans chaque pigment (toner) magnétique, la
25 résistivité volumique est dans l'intervalle de 1×10^{14} à $7 \times 10^{14} \Omega$ -cm; dès lors les valeurs de la résistivité volumique ne sont pas indiquées au tableau 3.

D'après les résultats indiqués au tableau 3, on voit que même si l'on incorpore du stéarate de calcium, lorsque la magnétite utilisée ne satisfait pas aux
30 exigences de la présente invention, la densité d'image est faible et la copie obtenue est médiocre en netteté, avec éparpillement du pigment (toner).

Tableau 2

	Magnétite	Force coercitive (Oe)	Densité apparente (g/ml)	Dimension de particule (μ)
5	(a)	85	0,37	0,3-0,4
	(b)	98	0,40	0,3
	(c)	135	0,71	0,1-0,2
	(d)	213	0,55	0,4-0,5
	(e)	41	0,53	0,5
10	(f)	49	0,47	0,4
	(g)	56	0,71	0,5
	(h)	90	0,95	0,47
	(i)	114	0,45	0,35-0,4

Tableau 3

	Pigment (toner) magnétique	Capacité électrostatique (pF)	Constante diélectrique	Densité d'image	Dispersion du pigment (toner)	Netteté (qualité d'image)
20	(a)	8,0	4,10	1,11	légère	ordinaire
	(b)	8,0	4,10	1,10	légère	ordinaire
	(c)	7,9	4,05	1,02	légère	ordinaire
	(d)	7,7	3,95	1,10	considérable	ordinaire
	(e)	7,8	4,00	1,46	néant	bonne
25	(f)	7,7	3,95	1,43	néant	bonne
	(g)	7,9	4,05	1,47	néant	bonne
	(h)	7,4	3,79	1,47	néant	excellente
	(i)	7,5	3,85	1,44	néant	bonne

Exemple 3

- 30 Utilisant un malaxeur à deux cylindres, on mélange avec fusion 385 parties de la même magnétite que celle utilisée à l'exemple 1, 290 parties d'un copolymère vinyltoluène/butadiène (fourni par Goodyear Co. et ayant un poids moléculaire moyen en poids de 78.000),
- 35 24,5 parties d'un polypropylène à poids moléculaire inférieur (550P fourni par Sanyo Chemical Co.) et 3,5 par-

ties d'un acide carboxylique à longue chaîne ou de son sel métallique indiqué au tableau 4, et le mélange malaxé est refroidi naturellement, pulvérisé grossièrement, pulvérisé finement et classifié conformément aux modes opératoires courants. Puis on incorpore de la silice hydrophobe en vue d'améliorer la fluidité.

On exécute le test de copie de la manière décrite à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont montrés au tableau 4. Dans chaque pigment (toner) magnétique, la résistivité volumique est dans l'intervalle de 1×10^{14} à $7 \times 10^{14} \Omega\text{-cm}$, la capacitance électrostatique se situe dans l'intervalle de 7,2 à 8 et la constante diélectrique est dans l'intervalle de 3,69 à 4,10. Les données relatives à ces propriétés ne sont donc pas indiquées au tableau 4.

D'après les résultats indiqués au tableau 4, on voit que les effets recherchés ne peuvent pas être obtenus quand on utilise de l'acide laurique (nombre total d'atomes de carbone = 12) ou un acide dicarboxylique en tant qu'acide carboxylique à longue chaîne ou son sel, et que, lorsqu'on utilise un pigment (toner) magnétique comprenant un acide gras à longue chaîne ayant un nombre total d'atomes de carbone d'au moins 14 ou son sel métallique, conformément à la présente invention, on peut obtenir une copie ayant une image nette présentant une densité élevée, sans dispersion du pigment (toner).

Lorsqu'on utilise des sels de magnésium, plomb, chrome, cuivre, fer et nickel d'acide stéarique en tant que sel métallique d'acide gras, on obtient de même des copies de qualité excellente d'image, ayant une densité d'image élevée.

Tableau 4

Acide carboxylique à longue chaîne ou son sel métallique		Densité d'image	Dispersion du pigment (toner)	Netteté (qualité d'image)
5	Nature	Nombre total d'atomes de carbone (y compris le carbone du groupe carboxyle)		
	non incorporé		0,95	légère ordinaire
10	Acide laurique	12	0,55	légère ordinaire
	Acide myristique	14	1,28	non bonne
	Acide palmitique	16	1,35	non excellente
	Acide stéarique	18	1,47	non excellente
	Acide béhénique	22	1,48	non excellente
15	Stéarate de lithium	18	1,47	non excellente
	Monostéarate d'aluminium	18	1,47	non excellente
	Oléate de manganèse		1,49	non excellente
	Linoléate de cobalt		1,47	non excellente
	Acide 1,10-décane-dicarboxylique		0,73	légère ordinaire
20	Acide 1,18-octadécane-dicarboxylique		0,95	non ordinaire

Exemple 4

25 On prépare un pigment (toner) magnétique de la manière décrite à l'exemple 1, sauf que la magnétite (i) utilisée à l'exemple 2 est employée en remplacement de la magnétite utilisée à l'exemple 1. La composition des ingrédients respectifs est indiquée au tableau 5.

30 On exécute le test de copie de la manière décrite à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont reproduits au tableau 6.

35 D'après les résultats du tableau 6, on voit que, bien que la densité d'image et la netteté de la copie obtenue soient améliorées par l'incorporation de stéarate de zinc, le voile est causé par un accroissement de la quantité incorporée de stéarate de zinc et que la quantité optimale de stéarate de zinc est de 0,2

à 0,4% en poids par rapport à la magnétite.

Tableau 5

5	Pigment (toner) N°	Magnétite (1)	Composition (parties en poids)		
			copolymère styrène/ monomère acrylique	Cire de poly- éthylène haute densité	Stéarate de zinc
10	1	55	41,5	3,5	0
	2	55	41,5	3,5	0,15
	3	55	41,5	3,5	0,5
	4	55	41,5	3,5	1,0
	5	55	41,5	3,5	2
	6	55	41,5	3,5	2,5

Tableau 6

15	Pigment (toner) N°	Densité d'image	Densité de l'arrière- plan(voile)	Dispersion du pigment (toner)	Netteté (qualité d'image)
20	1	0,75	0,11	légère	ordinaire
	2	1,20	0,11	non	passable
	3	1,45	0,11	non	bonne
	4	1,40	0,12	non	bonne
	5	1,40	0,14	non	passable
	6	1,37	0,17	non	ordinaire

Exemple 5

25 On prépare des pigments (toners) magnétiques de la manière décrite à l'exemple 1, sauf que la magnétite (g) utilisée à l'exemple 2 est employée à la place de la magnétite utilisée à l'exemple 1. La composition des ingrédients respectifs est indiquée au tableau 7.

30 On exécute le test de copie de la manière décrite à l'exemple 1. Les résultats obtenus sont montrés au tableau 8.

35 D'après les résultats montrés au tableau 8, on voit que si la teneur en magnétite est de 45% en poids, un léger voile est causé et que la fluidité est quelque peu diminuée, tandis que, si la teneur en magné-

tite est de 65% en poids, il se produit une réduction de la densité de l'image. Par conséquent, il se confirme qu'une quantité préférée de magnétite est de 50 à 60% en poids par rapport à la quantité de pigment (toner).

5 Lorsqu'on utilise du polystyrène (D-125 fourni par Esso Standard Chemical, ayant un poids moléculaire moyen de 3.000) comme résine, on obtient des résultats similaires. Néanmoins, lorsqu'on utilise une résine acrylique, une résine polyester et une résine époxy, la
10 densité d'image est inférieure à 0,5 et, dans chaque cas, on ne peut pas obtenir de révélateur utilisable en pratique.

 Lorsque 10.000 copies sont formées de manière continue en utilisant le pigment (toner) N° 9 montré au
15 tableau 8, on trouve que l'augmentation du voile n'est pas constatée et que la densité d'image est de l'ordre de 1,42 à 1,47 pendant toute l'opération de copie.

Tableau 7

20	Pigment (toner) N°	magnétite (g)	Composition (parties en poids)		
			Copolymère styrène/ monomère acrylique	Cire de poly- éthylène haute densité	Stéarate de zinc
	7	45	46,5	8	0,5
	8	50	41,5	8	0,5
25	9	55	36,5	8	0,5
	10	60	31,5	8	0,5
	11	65	26,5	8	0,5

Tableau 8

30	Pigment (toner) N°	Teneur (% en poids) de magnétite	Densité d'image	Densité d'arrière- plan(voile)	Netteté (qualité d'image)
	7	45	1,47	0,13	passable
	8	50	1,45	0,12	bonne
	9	55	1,46	0,11	bonne
35	10	60	1,37	0,11	bonne
	11	65	1,20	0,11	passable

R E V E N D I C A T I O N S

1. Révélateur magnétique sec à un composant à utiliser pour le développement d'images chargées positivement et pour le transfert des images développées, caractérisé en ce qu'il comprend des particules d'une composition comportant un polymère aromatique vinylique, un acide carboxylique aliphatique ayant au moins 14 atomes de carbone, y compris l'atome de carbone du groupe carboxyle, par groupe carboxyle, ou son sel métallique, et une matière magnétique finement divisée ayant une force coercitive non supérieure à 120 Oe et une densité apparente d'au moins 0,45 g/ml.

2. Révélateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matière magnétique finement divisée est du tétr oxyde de fer d'un système isométrique ou un tétr oxyde de fer amorphe arrondi ayant une dimension de particule de 0,3 à 1 micron.

3. Révélateur selon la revendication 2, caractérisé en ce que la caractéristique anisotrope de la forme, définie par le rapport dimension la plus longue/dimension la plus courte, du tétr oxyde de fer, est dans l'intervalle de 1,0 à 5,5.

4. Révélateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que les quantités d'acide carboxylique aliphatique ou de son sel et du polymère aromatique vinylique sont respectivement de 0,2 à 4% en poids et de 45 à 95% en poids par rapport à la quantité de matière magnétique finement divisée.

5. Révélateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide carboxylique ou son sel a un point de fusion d'au moins 45°C.

6. Révélateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le sel métallique de l'acide carboxylique aliphatique est un sel de métal polyvalent insoluble dans l'eau.

7. Révélateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère aromatique vinylique est un polymère contenant au moins 25% en poids du composant monomère aromatique vinylique.

