

---

Octroiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8104307**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Gekleurd tonerpoeder, een werkwijze voor zijn bereiding alsmede een werkwijze voor het met dit poeder ontwikkelen van beelden.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: G03G 9/14.
- ⑦1 Aanvrager: Océ-Nederland B.V., Postbus 101 te 5900 MA Venlo.
- ⑦4 Gem.: Ir. L.L.M. Bleukx c.s.  
St. Urbanusweg 102  
5914 CC Venlo.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8104307.
- ②2 Ingediend 18 september 1981.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 18 april 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

Océ-Nederland B.V., te Venlo

Gekleurd tonerpoeder, een werkwijze voor zijn bereiding alsmede een werkwijze voor het met dit poeder ontwikkelen van beelden

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op gekleurd, magnetisch aantrekbaar tonerpoeder dat bestaat uit deeltjes die bindmiddel, magnetisch aantrekbaar materiaal en kleurende bestanddelen bevatten.

De uitvinding heeft ook betrekking op de vervaardiging van zulk een  
5 gekleurd tonerpoeder en op een werkwijze voor het zichtbaar maken van elektrostatische ladingspatronen met behulp van zulk een tonerpoeder.

Elektrostatische ladingspatronen kunnen bijvoorbeeld worden verkregen met behulp van een der algemeen bekende elektrofotografische kopieerprocédé's, zoals bijvoorbeeld de Xerografie, of met behulp van  
10 een stylus, zoals die bijvoorbeeld in de computer print out wordt gebruikt. Het daarbij verkregen ladingspatroon kan worden zichtbaar gemaakt door middel van een tonerpoeder dat op een der op zichzelf bekende manieren met het te ontwikkelen ladingspatroon in contact kan worden gebracht. Dergelijke tonerpoeders bestaan meestal uit fijnver-  
15 deelde deeltjes die bindmiddel en kleurende bestanddelen bevatten.

Veelal is in de tonerdeeltjes van het tonerpoeder magnetisch aantrekbaar materiaal opgenomen, waardoor het tonerpoeder met behulp van magnetische transportmiddelen aan het te ontwikkelen latente ladingspatroon kan worden toegevoerd. Als magnetisch aantrekbaar materiaal  
20 wordt meestal ijzerpoeder, chroomdioxide of een ferriet gebruikt.

Zulke tonerpoeders zijn bijvoorbeeld beschreven in DE-AS 1 937 651, 24 31 200 en 26 09 936.

Bij dergelijke tonerpoeders treden echter grote problemen op wanneer zij met een andere kleur dan zwart gewenst zijn, zoals  
25 bijvoorbeeld rood, geel, blauw of groen. De om hun hoge magnetiseerbaarheidsgraad bij voorkeur gebruikte materialen, zoals ijzerpoeder of ferrieten, zijn zeer donker tot zwart van kleur, waardoor zij de uiteindelijke kleur van het tonerdeeltje nadelig beïnvloeden. Het is dan ook niet zonder meer mogelijk om tonerdeeltjes  
30 met een zuivere, briljante kleur te verkrijgen.

Er zijn reeds verschillende tonerpoeders voorgesteld waarbij bovengenoemd bezwaar in mindere mate optreedt.

Zo worden bijvoorbeeld in de Japanse octrooiaanvraag No. 76/42539 magnetisch aantrekbare tonerpoeders beschreven, waarvan de toner-  
35 deeltjes een transparant polymeer, kleurende materie (anders dan zwart)

8104307

en magnetisch aantrekbare bestanddelen waarvan het oppervlak bedekt is met een transparant of semi-transparant kleurmiddel, bevatten. De keuze van het magnetisch aantrekbare materiaal is daarbij afhankelijk van de kleur die men uiteindelijk aan het tonerpoeder wil geven.

5 In de Japanse octrooiaanvraag No. 76/46131 worden tonerpoeders beschreven, waarvan het magnetisch aantrekbare materiaal bedekt is met een witte stof, die daarop chemisch is neergeslagen, of die tesamen met een hars met het magnetisch aantrekbare materiaal is vermengd. Het aldus behandelde magnetisch aantrekbare materiaal wordt bedekt met  
10 een polymeer van de uiteindelijk gewenste kleur.

Het is echter niet mogelijk gebleken om met deze bekende tonerpoeders gefixeerde beelden met werkelijk briljante kleuren te realiseren. De samenstelling van de tonerpoeders volgens de eerstgenoemde Japanse octrooiaanvraag heeft bovendien het bezwaar, dat het magnetisch aan-  
15 trekbare materiaal moet worden gekozen in afhankelijkheid van de kleur die men uiteindelijk aan het tonerpoeder wil geven. Door de keuze van verschillende magnetisch aantrekbare materialen voor de vervaardiging van verschillend gekleurde tonerpoeders kunnen problemen ontstaan, met name wanneer men deze tonerpoeders met hetzelfde resultaat in één  
20 ontwikkelapparaat wil toepassen, wat in de praktijk doorgaans het geval zal zijn.

Het chemisch met witte substantie bekleeden van fijne, magnetisch aantrekbare deeltjes, zoals voorgesteld in de andere Japanse octrooi-  
aanvraag, vereist gecompliceerde technieken en is daardoor praktisch  
25 onaanvaardbaar. Bereidt men de magnetische aantrekbare deeltjes door donker magnetisch aantrekbaar materiaal samen met witte substantie in een harsoplossing te dispergeren, het oplosmiddel te verdampen en de vaste massa tot deeltjes van de gewenste grootte te malen, dan verkrijgt men geen helderwitte deeltjes maar grijs getinte deeltjes, waarvan  
30 de reflectiegraad meestal veel minder dan 20% bedraagt. Uitgaande van deze deeltjes kunnen geen briljant gekleurde tonerpoeders meer verkregen worden.

De onderhavige uitvinding heeft ten doel te voorzien in een gekleurd magnetisch aantrekbaar tonerpoeder dat bovengenoemde  
35 bezwaren niet heeft en dat vooral uitmunt doordat daarmee kopieën met naar wens, zuivere briljante kleuren of pastelkleuren met iedere gewenste tint kunnen worden verkregen.

8104307

Het tonerpoeder volgens de uitvinding bevat tonerdeeltjes die bestaan uit:

- a. een magnetisch aantrekbare kern,
- b. een de magnetisch aantrekbare kern omhullende, maskerende laag die  
5 bindmiddel en reflecterend pigment bevat,
- c. kleurende bestanddelen die in en/of op de maskerende laag aanwezig zijn.

De magnetisch aantrekbare kern van de tonerdeeltjes volgens de uitvinding kan bestaan uit één enkel magnetisch aantrekbaar deeltje of  
10 uit bindmiddel, waarin magnetisch aantrekbare deeltjes zijn opgenomen. De magnetisch aantrekbare deeltjes kunnen bestaan uit de voor toepassing in tonerpoeders bekende materialen of mengsels daarvan, zoals ijzer, nikkel, chroomdioxide, gamma-ferrioxide en ferrieten van de formule  $MFe_2O_4$ , waarin M een tweewaardig metaal, zoals ijzer, mangaan,  
15 nikkel of kobalt, of een mengsel van anderswaardige metalen voorstelt. Verder kunnen worden genoemd de zeldzame aard-ijzer granaten van de formule  $R_3Fe_5O_{12}$ , waarin R een zeldzaam aard of ander 3-waardig ion, zoals b.v. Y of Sc is. Het ijzer in deze granaten kan ook gedeeltelijk door andere ionen zijn vervangen. Het is een voordeel van de uitvinding,  
20 dat men bij de keuze van het magnetisch aantrekbare materiaal geen rekening hoeft te houden met de kleur daarvan.

Het in de magnetisch aantrekbare kern eventueel aanwezige bindmiddel kan worden gekozen uit de voor dat doel bekende polymeren. Voorbeelden van geschikte bindmiddelen zijn polystyreen, polyvinylchloride,  
25 polyacrylaten en -methacrylaten, polyesterharsen, polyamiden en epoxyharsen. Uiteraard kunnen ook mengsels van twee of meer bindmiddelen worden gebruikt.

Het gehalte aan magnetisch aantrekbaar materiaal in de uit bindmiddel en magnetisch aantrekbare deeltjes bestaande kern kan tussen 10 en 90  
30 gewichtsprocent bedragen, een en ander afhankelijk van de magnetische eigenschappen van het gekozen magnetisch aantrekbare materiaal en van de met het tonerpoeder beoogde toepassing. Doorgaans zal het gehalte aan magnetisch aantrekbaar materiaal tussen 40 en 80 gewichtsprocent bedragen. De grootte van de magnetisch aantrekbare kern ligt in de voor toner-  
35 poeders gebruikelijke grootte-orde van ongeveer 5-50  $\mu m$  en bedraagt bij voorkeur 8-20  $\mu m$ . Bestaat de kern uit bindmiddel en magnetisch aantrekbaar materiaal dan ligt de deeltjesgrootte van het magnetisch aantrekbare materiaal in het algemeen tussen 3 en 30  $\mu m$ , bij voorkeur tussen 6 en 15  $\mu m$ .

Indien de kernen uit bindmiddel en magnetisch aantrekbaar materiaal bestaan, worden kernen waarbij het magnetisch aantrekbaar materiaal volledig door bindmiddel is omhuld geprefereerd, omdat het nuttige effect van de aan te brengen maskerende laag bij zulke kernen het  
5 grootst is. Dit nuttige effect wordt nog groter indien het aanwezige magnetisch aantrekbaar materiaal een grootte van tenminste 6  $\mu\text{m}$  heeft en/of de kernen sferisch of nagenoeg sferisch zijn.

De om de magnetisch aantrekbaar kern aangebrachte maskerende laag is in hoofdzaak opgebouwd uit bindmiddel en fijnverdeelde  
10 deeltjes van een of meer reflecterende pigmenten. Zij dient om de nadelige invloed van het in de kern aanwezige magnetisch aantrekbaar materiaal op de uiteindelijke kleur van de tonerdeeltjes geheel, of in zo hoog mogelijke mate, op te heffen. Het maskereffect van bedoelde laag hangt onder meer af van het reflecterende karakter van  
15 die laag, dat op zijn beurt een functie is van de relatieve brekingsindex  $N_{\text{pigment}}/N_{\text{bindmiddel}}$ , de deeltjesgrootte van het reflecterende pigment en de opbouw van de laag. Aangezien de brekingsindex van de meest gebruikelijke bindmiddelen in het algemeen tussen 1,45 en 1,70 ligt, wordt de relatieve brekingsindex van de  
20 maskerende laag bepaald door de brekingsindex van het gebruikte pigment, resp. mengsel van pigmenten. Voor het bereiken van een zo groot mogelijke reflecterende werking is het dan ook in de eerste plaats gewenst een pigment te kiezen dat een hoge brekingsindex van bij voorkeur tenminste 2 heeft.

25 Zowel reflecterende gekleurde als witte pigmenten komen voor toepassing in aanmerking. Voorbeelden van bruikbaar gebleken gekleurde, reflecterende pigmenten zijn de loodchromaten, loodmolybdaten en cadmiumsulfide. Ook organische pigmenten gecoat op anorganische pigmenten zijn bruikbaar gebleken, bijvoorbeeld Segnale Light Yellow  
30 T<sub>3</sub>G en Segnale Light Yellow T<sub>2</sub>R (beide van de firma ACNA, Milaan). Bruikbare witte pigmenten zijn bijvoorbeeld zinkoxide, antimoonoxide en zirkoniumoxide. De voorkeur wordt echter gegeven aan titaandioxide als wit pigment, in het bijzonder aan titaandioxide in de anatase- of rutielvorm, dat een brekingsindex van 2,55 resp. 2,70 heeft.

35 Ter verkrijging van een optimaal reflecterende werking mag het reflecterende pigment niet in de vorm van agglomeraten aanwezig zijn en moeten de primaire deeltjes zo homogeen mogelijk in het bindmiddel

zijn verdeeld. De deeltjesgrootte moet bij voorkeur niet meer dan enkele tienden micrometer bedragen. Pigmentdeeltjes van ongeveer 0,2  $\mu\text{m}$  geven in het algemeen de beste resultaten.

Als bindmiddel voor de maskerende laag kunnen dezelfde bindmiddelen worden gebruikt als hiervoren voor de kern genoemd. Indien echter de kleurende bestanddelen, waarmee aan de tonerdeeltjes de uiteindelijk gewenste kleur wordt gegeven, in het oppervlak van de maskerende laag zijn ingebed of indien zij de maskerende laag in de vorm van een vrij dunne pigment-bindmiddellaag omgeven, moet voor de maskerende laag een thermoplastisch bindmiddel worden gebruikt, indien men de met het tonerpoeder ontwikkelde beelden door verwarming wil fixeren.

De dikte van de maskerende laag kan binnen ruime grenzen variëren. Zij ligt in het algemeen tussen 2,5 en 7,5  $\mu\text{m}$ .

De kleurende bestanddelen waarmee aan de tonerdeeltjes de uiteindelijk gewenste kleur wordt gegeven, hierna verder inkleuren genoemd, kunnen direct in en/of op de maskerende laag van de tonerdeeltjes zijn aangebracht. Zij kunnen echter ook in de vorm van een de maskerende laag omhullende laag, die een bindmiddel met daarin het fijnverdeelde of opgeloste kleurende materiaal bevat, worden aangebracht. In het laatste geval moet om de hiervoren reeds genoemde reden, een thermoplastisch materiaal als bindmiddel worden gebruikt. De dikte van zulk een pigment-bindmiddellaag kan tussen ruime grenzen liggen. Kleurende lagen met een dikte tussen 2 en 5  $\mu\text{m}$  blijken goed te voldoen.

Als kleurend bestanddeel van het tonerpoeder volgens de uitvinding kunnen zowel anorganische of organische pigmenten, als kleurstoffen of combinaties daarvan, toepassing vinden. De selectie-criteria zijn de vakman algemeen bekend. Zo worden bij voorkeur kleurende bestanddelen gebruikt die goede temperatuurbestendigheid, een grote helderheid en een sterk kleurend vermogen bezitten. Verder mogen de pigmenten niet uitbloeden, en moeten zij voldoende dispergeerbaarheid en dekkend vermogen bezitten. Gegevens over deze factoren zijn onder andere te vinden in Pigment Handbook, redactie T.C. Patton, vol. I (1973), en O.Lückert, Farbe und Lack, 80, 11 (1964) blz. 1044-1053 en in de Color index.

Hieronder wordt een aantal voorbeelden gegeven van pigmenten en kleurstoffen die in het tonerpoeder volgens de onderhavige uitvinding

kunnen worden gebruikt. De opsomming heeft een niet-limitatief karakter.

A) Rode kleurpigmenten.

Onoplosbare azo-pigmenten zoals toluidine rood (PR3, CI 12120), para rood (PR 1, CI 12070) en gechlorineerd para rood (PR 4, CI 12085).

5 Naftol-rood-pigmenten zoals pigment rood 2 (CI 12310), pigment rood 5 (CI 12490), pigment rood 14 (CI 12380), pigment rood 17 (CI 12390), pigment rood 18 (CI 12350), pigment rood 22 (CI 12315), pigment rood 23 (CI 12355), pigment rood 31 (CI 13360) en pigment rood 112 (CI 12370).

10 Lithol-rood-pigmenten zoals natrium lithol rood (PR 49), barium lithol rood (PR 49:1), calcium lithol rood (PR 49:2).

Anionische azokleurstoffen, zoals de robijnen lithol robijn PR 57 (CI 15850) en calcium rood (PR 52, CI 15860), mangaan rood (PR 52, CI 15860), de groep Permanent Rood 2B, zoals barium rood 28 (PR 48:1, CI 15865), calcium rood 2B (PR 48:1, CI 15865) en mangaan rood 2B (PR 48:4, CI 15865).

15 Polycyclische pigmenten zoals Alizarine lake (PR 83, CI 58000:1), Thioindigo pigmenten (PR 86, 87, 88, 181, 198), VAT-pigmenten zoals de peryleen pigmenten (bijvoorbeeld PR 123, 149, 179, 190), en de niet-peryleen pigmenten (bijvoorbeeld PR 177), Chinacridon pigmenten (PR 122, 20  
20 192, 209).

Anorganische pigmenten zoals cadmiumselenide, ijzeroxide, verschillende chromaten.

B) Blauwe kleurpigmenten.

Koperftalocyanine (PB 15, CI 74160), IJzerblauw (PB 27, CI 77510), 25 Ultramarijnblauw (PB 29, CI 77007), Cobalt blauw (PB 28, CI 77346) en Dianisidine blauw (PB 25, CI 21180). Basische kleurstof pigmenten (basische kleurstoffen die gereageerd hebben met complexe of heteropolyzuren zoals fosforwolfraamzuur en fosformolybdeen-  
30 zuur), alkali-blauw pigmenten (PB 18, 19) en VAT-pigmenten (PB 21, 22, 60, 64).

C) Groene kleurpigmenten.

Gehalogeneerde koper ftalocyanines (PG 7, 37), Chroomgroen en Pigment Groen B (PB 8).

D) Gele kleurpigmenten.

35 Hansageel (CI 1168), Benzidinegeel (CI 21090), Azopigmenten (CI 13096), Anthrapyrimidine (CI 6842), Nikkeltitaangeel (CI 77788), Chromaatpigmenten (CI 77603) en IJzeroxide geel (CI 77492).

Ter vervanging van de toxicologisch en/of ecologisch vaak minder aantrekkelijke, maar wel opaque anorganische pigmenten kunnen bijvoorbeeld toepassing vinden een serie Solintor-pigmenten van de Firma Intorsa te Barcelona, zoals Solintor rood RN (PR 3),  
5 Solintor lakrood LC-0 (PR 53) en Solintor Scarlet RN. Eveneens goed bruikbaar is een serie azopigmenten van de Firma Hoechst, zoals Permanent rot F3 RK 70 (PR 170), Permanentoranje RL 70 VP (PO 34), Permanentoranje HL 70 VP 244 (PO 36), Permanentgeel NCG 70 (PY 16), Permanentgeel HR 70 VP 253 (PY 83) en Acetanil Geel 2G0 768 (PY 74)  
10 van de firma Capelle. Deze pigmenten hebben een lager specifiek oppervlak dan de eerder genoemde pigmenten en dus een grotere gemiddelde deeltjesgrootte.

Met kleurstoffen in plaats van pigmenten in gekleurde toners zijn eveneens zeer goede resultaten te bereiken. In tegenstelling tot  
15 kleurpigmenten zijn kleurstoffen wel opgelost in het bindermedium, meestal een hars.

Voorbeelden van geschikte kleurstoffen zijn:

Rode kleurstoffen:

New Magenta (CI 42520), Chromoxane Brilliant Red (CI 45180), Erosine  
20 (CI 45380), Rhodamine B (CI 45170), Rhodamine 6GDN (CI 45160), Rhodamine F4GDN (CI 45160), Rhodamine B Extra (CI 45170), Rhodamine 6G (CI 45160), Rhodamine F5GL (CI 45160), Para Rosaniline (CI 42500), Sulfo-Rhodamine B (CI 45100), Neutraalrood (CI 50040), Safranine T (CI 50240).

25 Blauwe kleurstoffen:

Basic Blue 5 (CI 42140), Methyleenblauw (CI 52015), Chromoxane Brilliant Blue (CI 43850), Victoriablauw 4R (CI 42563), Janusblauw (CI 12211).

Groene kleurstoffen:

Astradamantgroen (CI 42040), Jamesgroen (CI 11050), Basic Green 4  
30 (CI 42000), AzoGreen (CI 42175).

Vele kleurstoffen vertonen zogenaamde daglichtfluorescentie, dat wil zeggen ze absorberen daglicht in een bepaald frequentiegebied en reëmitteren dat bij een lagere frequentie.

Hiermede kunnen dus gekleurde toners worden verkregen die eveneens bij  
35 daglicht fluoresceren. Bovendien zijn deze kleurstoffen bij uitstek geschikt om toners die gekleurd zijn met kleurpigment en onvoldoende briljant of helder gekleurd zijn, een grotere briljantie of helderheid



te verschaffen. Ook is het mogelijk met deze kleurstoffen een tintverschuiving te realiseren.

De tonerdeeltjes volgens de uitvinding worden in het algemeen in drie stappen bereid. Eerst bereidt men de magnetisch aantrekbare kern, dan omhult men die kern met de maskerende laag en tenslotte worden de omhulde kernen ingekleurd door in en/of op de maskerende laag de gewenste kleur aan te brengen. In bepaalde gevallen is het inkleuren met de voorgaande stap, het aanbrengen van de maskerende laag, te combineren, zoals hierna nader zal worden uiteengezet.

Kernen bestaande uit bindmiddel en magnetisch aantrekbaar materiaal kunnen op bekende wijze worden verkregen door de gewenste hoeveelheid poedervormig, magnetisch aantrekbaar materiaal in een smelt van het bindmiddel (of de bindmiddelen) te verdelen en na afkoelen, de vaste massa te malen tot deeltjes van de gewenste afmetingen. Bij voorkeur worden de zo verkregen deeltjes vervolgens in een hete gasstroom, bijvoorbeeld een luchtstroom, verwarmd en weer afgekoeld, waardoor wordt bereikt dat het magnetisch aantrekbaar materiaal volledig door bindmiddel wordt omhuld. Bovendien krijgen de deeltjes door deze behandeling een sferische vorm. Ook kunnen de kernen worden bereid door bindmiddel in een oplosmiddel op te lossen, magnetisch aantrekbaar materiaal in de oplossing te verdelen, het oplosmiddel daarna te verdampen en tenslotte de vaste massa te malen.

Om de magnetisch aantrekbare kern met de maskerende laag te omhullen heeft aanvraagster twee methoden ontwikkeld, waarmee bijzonder goede resultaten worden verkregen. De methoden worden hierna verder als de granulaatmethode en de latexmethode aangeduid.

Volgens de granulaatmethode wordt een fijn granulaat, dat bestaat uit deeltjes van ten hoogste 3  $\mu\text{m}$ , en bij voorkeur 1-3  $\mu\text{m}$ , die bindmiddel en fijnverdeeld reflecterend pigment bevatten, samen met kernen, die uit bindmiddel en magnetisch aantrekbaar materiaal bestaan, gedispergeerd in een vloeistof, waarin het bindmiddel, of tenminste één der bindmiddelen van de magnetisch aantrekbare kern, en/of het bindmiddel van het granulaat, verweekt maar niet oplost en wordt de dispersie zolang bij kamertemperatuur of enigszins verhoogde temperatuur geroerd, of anderszins geagiteerd, tot de kernen geheel door het granulaat zijn omhuld.

De vloeistof waarin het granulaat samen met de magnetisch aantrekbare kernen wordt gedispergeerd en geroerd, wordt gekozen afhankelijk van de soort bindmiddel dat in de kernen en/of het granulaat aanwezig is. Zij kan bestaan uit een organisch oplosmiddel of mengsel van organische oplosmiddelen of uit een mengsel van een of meer organische oplosmiddelen en water.

Het uit bindmiddel en fijn verdeeld reflecterend pigment bestaande granulaat kan op bekende wijze worden bereid door het bindmiddel te smelten, fijne deeltjes reflecterend pigment met de gewenste deeltjesgrootte van ongeveer  $0,2 \mu\text{m}$  in de smelt homogeen te verdelen, de smelt af te koelen en vervolgens de vaste massa te malen tot deeltjes met een deeltjesgrootte van ten hoogste  $3 \mu\text{m}$ , en bij voorkeur  $1-3 \mu\text{m}$ . Het gehalte reflecterend pigment in het granulaat bedraagt in het algemeen 40-80 gewichtsprocent.

Volgens de latexmethode wordt een polymeer-latex, waarin reflecterend pigment fijn is gedispergeerd, druppelsgewijs toegevoerd aan een dispersie van magnetisch aantrekbare kernen in een coagulens voor de polymeer-latex. Het polymeer uit de latex coaguleert en slaat op de magnetisch aantrekbare kernen neer, aldus een omhullende laag vormend. Het reflecterend pigment, dat tevoren in de polymeer-latex of samen met de kernen in het coagulens is gedispergeerd, wordt daarbij door het coagulerende polymeer ingesloten. De polymeer-latex is een door een oppervlakte-actieve verbinding gestabiliseerde, waterige emulsie van fijne polymeer deeltjes, die in het algemeen een deeltjesgrootte van ongeveer  $0,2 \mu\text{m}$  hebben.

Hij kan op bekende wijze worden verkregen. Geschikte bereidingsmethoden alsmede voorbeelden van geschikte latices zijn beschreven in de Nederlandse octrooiaanvraag No. 7600868.

Het coagulens kan bestaan uit een waterige electrolytoplossing, bijvoorbeeld een waterige oplossing van keukenzout of een quaternair ammoniumzout, uit een mengsel van water met één of meer met water mengbare organische oplosmiddelen of uitsluitend uit met water mengbaar organisch oplosmiddel.

Ingeval de magnetisch aantrekbare kern uit bindmiddel en magnetisch aantrekbaar materiaal bestaat, dient uiteraard het coagulens zo gekozen te worden dat het bindmiddel van de kern daarin niet oplost.

8104307

Het reflecterend pigment wordt bij voorkeur in de polymeer-latex gedispergeerd.

Deeltjes die bestaan uit één enkel magnetisch aantrekbaar deeltje met daaromheen een maskerende laag, kunnen worden bereid door sproeidrogen  
5 van een polymeer-latex, waarin magnetisch aantrekbare deeltjes van 10-20  $\mu\text{m}$  en fijne deeltjes reflecterend pigment zijn gedispergeerd.

Het inkleuren van de omhulde kernen, waarmee aan de deeltjes de uiteindelijk gewenste kleur wordt gegeven, kan op verschillende manieren gebeuren.

10 Men kan het kleurend bestanddeel direct in en/of op de maskerende laag aanbrengen of men kan de reflecterende laag met een kleurpigment-bindmiddellaag resp. een kleurstof-bindmiddellaag omhullen.

Kleurpigment kan direct vanuit een dispersie in en/of op een maskerende laag worden aangebracht indien het kleurpigment

15 en de maskerende laag beide een relatief polair karakter hebben. De meest gebruikte blauwe, groene en gele kleurpigmenten zijn polair, terwijl ook de bij voorkeur toegepaste maskerende laag op basis van titaandioxide als reflecterend pigment, een relatief polair karakter heeft. Het direct aanbrengen van relatief polair kleurpigment op de  
20 relatief polaire maskerende laag geschiedt door de met de maskerende laag omhulde kernen samen met fijne kleurpigmentdeeltjes, in een vloeistof, waarin het bindmiddel van de maskerende laag onoplosbaar is, te dispergeren en de dispersie bij verhoogde temperatuur, waarbij het bindmiddel van de maskerende laag enigszins kleverig wordt, te roeren,  
25 totdat voldoende kleurpigment op de maskerende laag is afgezet.

De samenstelling van de vloeistof, waarin de omhulde kernen samen met het kleurpigment worden gedispergeerd, kan ook zó gekozen worden dat het bindmiddel van de maskerende laag daarin weliswaar niet oplost, maar wel kleverig wordt. Het inkleuren van de omhulde kernen kan dan bij gewone  
30 temperatuur of bij een slechts licht verhoogde temperatuur geschieden. Voorts kan het kleurpigment op de omhulde kernen worden aangebracht door een droog poedermengsel van omhulde kernen en fijne kleurpigmentdeeltjes onder voortdurend, intensief mengen (bijvoorbeeld menging in een "fluidized-bed") te verwarmen tot een temperatuur, waarbij het  
35 bindmiddel van de maskerende laag kleverig wordt, of bloot te stellen aan damp van een oplosmiddel dat het bindmiddel van de maskerende laag verweekt en kleverig maakt.

De latexmethode wordt uitgevoerd zoals hiervoren beschreven, waarbij nu het kleurpigment fijn is gedispergeerd in het coagulens of in de polymeer-latex zelf. De beste resultaten worden verkregen indien het kleurpigment in de polymeer-latex wordt gedispergeerd.

5 Het bindmiddel in de kleurpigment-bindmiddellaag kan hetzelfde zijn als het bindmiddel in de maskerende laag of een ander bindmiddel, dat goed aan de maskerende laag hecht.

Kleurstoffen kunnen eveneens volgens de granulaat- of de latexmethode in de vorm van een kleurstof-bindmiddellaag op de maskerende laag  
10 worden aangebracht. Bij de granulaatmethode wordt dan uiteraard uitgegaan van een granulaat bestaande uit bindmiddeldeeltes, waarin kleurstof is opgelost. Het granulaat kan worden bereid door bindmiddel te smelten, kleurstof in de smelt op te lossen en, na afkoelen, de vaste massa tot  
15 granulaat worden verkregen door sproeidrogen van een oplossing van bindmiddel en kleurstof.

Ook zijn commerciële produkten verkrijgbaar (bijvoorbeeld van het fabricaat Day-Glo), waarbij men echter gebonden is aan de geleverde harsen melamine-formaldehyde-sulfonamide of polyamide, terwijl  
20 bovendien het materiaal nog te grof is, zodat het eerst verder gemalen dient te worden tot deeltjes van ten hoogste 3  $\mu\text{m}$ .

Bij het volgens de latexmethode aanbrengen van de kleurstof-bindmiddellaag, wordt de kleurstof in het coagulens of in de polymeer-latex, en bij voorkeur in de polymeer-latex, opgelost.

25 Rechtstreeks inkleuren van de maskerende laag met kleurstof is mogelijk wanneer voor het inkleuren een kationische kleurstof wordt gebruikt. De kationische kleurstoffen behoren meestal tot de groep van de basische kleurstoffen. Er zijn echter ook van basische kleurstoffen afgeleide zure kleurstoffen die als kleurend bestanddeel een kation hebben. Het  
30 rechtstreeks inkleuren van de maskerende laag met kationische kleurstof geschiedt door de met een maskerende laag omhulde kernen enige tijd te roeren in een waterige oplossing van kationische kleurstof. Het grote voordeel van deze inkleuringsmethode is de eenvoud, met toch de  
mogelijkheid om veel verschillende tinten in heldere kleuren te maken.  
35 Inkleuring met kationische kleurstof maakt het bovendien mogelijk om het inkleuringsproces te combineren met het aanbrengen van de maskerende laag. De kleurstof wordt dan toegevoegd aan de polymeer-latex met

behulp waarvan de maskerende laag op de hiervoren beschreven wijze om de magnetisch aantrekbare kernen wordt aangebracht.

Het is moeilijk vooraf te voorspellen welke tint een bepaalde kleurstof op verschillende materialen geeft. Zo geeft de kleurstof  
5 Maxilon Brillantflavine 10 GFF (Basic Yellow 40) in verschillende materialen de volgende tinten:

- |    |                             |                                      |
|----|-----------------------------|--------------------------------------|
|    | Epoxyhars                   | : Groengeel met sterke fluorescentie |
|    | Styreen-butyl-methacrylaat: | Lichtgeel                            |
|    | Titaandioxide               | : Flauwgeel                          |
| 10 | Silicagel                   | : Briljantgeel zonder fluorescentie  |

Ook kunnen twee kleurstoffen met dezelfde chemische formule, doch met verschil in nabehandeling of fabricaat, totaal verschillende tinten opleveren. Zo geeft de kleurstof Rhodamine 6GDN in epoxyhars een blauw-  
rode kleur; Rhodamine F5GL geeft in epoxyhars echter een briljantoranje  
15 kleur. Beide kleurstoffen zijn echter Basic Red 1.

Het gekleurde, magnetisch aantrekbare tonerpoeder volgens de uitvinding kan als zogenaamd éénkomponent ontwikkelpoeder worden toegepast voor het ontwikkelen van latente ladingspatronen of latente magnetische informatiepatronen. De latente ladingspatronen kunnen op de  
20 bekende wijzen op de bekende isolerende of fotogeleidende materialen zijn gevormd. Voor het ontwikkelen van de beelden kunnen de bekende ontwikkelinrichtingen, werkend volgens het zogenaamde magneetborstel-ontwikkelpincipe, worden gebruikt. Een geschikte ontwikkelinrichting is onder meer in Brits octrooischrift 1 412 350 beschreven.

25 Bij het gebruik als éénkomponent-ontwikkelpoeder kan het tonerpoeder met gebruikelijke toevoegingen worden gemengd. Zo kan aan het tonerpoeder bijvoorbeeld een geringe hoeveelheid silica worden toegevoegd om de stromingseigenschappen van het tonerpoeder te verbeteren.

De specifieke weerstand van de tonerpoeders volgens de uitvinding  
30 bedraagt in het algemeen  $10^{11}$  tot  $10^{14}$  Ohm.m. Bij de ontwikkeling van latente ladingspatronen kan het in bepaalde gevallen, afhankelijk van de soort ontwikkelinrichting, de contacttijd tussen tonerpoeder en ladingspatroon tijdens de ontwikkeling en de aard van het materiaal waarop het ladingspatroon is gevormd, wenselijk zijn de specifieke  
35 weerstand van het tonerpoeder te verlagen. Zonder de kleur van het tonerpoeder nadelig te beïnvloeden, kan dit bijvoorbeeld geschieden door een kleurloze antistatische verbinding op het oppervlak van de gekleurde

tonerdeeltjes af te zetten, bijvoorbeeld op de wijze zoals beschreven in Brits octrooischrift nr. 940 577, of door een quaternair ammoniumzout in de maskerende laag en, indien aanwezig, bij voorkeur ook in de kleurpigment- of kleurstof-bindmiddellaag op te nemen bijvoorbeeld op de wijze zoals beschreven in de Nederlandse octrooiaanvraag No. 7600868.

De uitvinding wordt aan de hand van de volgende voorbeelden nader toegelicht.

Voorbeeld 1

10 Bereiding van gekleurd tonerpoeder onder toepassing van de latexmethode

a) Bereiding van de magnetisch aantrekbare kernen

40 g epoxyhars (Epikote 1004 van Shell-Nederland) werden gesmolten en op een temperatuur tussen 100 en 130°C gehouden. In de smelt werden 15 360 g carbonylijzer (Type HF2 van B.A.S.F.-Duitsland) homogeen verdeeld. Na afkoelen van de smelt tot kamertemperatuur, werd de verkregen vaste massa gemalen en werden de deeltjes met een deeltjesgrootte tussen 9 en 35 µm door zeven afgescheiden. Deze deeltjes werden versproeid in een hete luchtstroom van ongeveer 500°C en daarna weer afgekoeld tot kamer- 20 temperatuur. Aldus werden sferische deeltjes verkregen, bestaande uit volledig door epoxyhars omhulde carbonylijzer-deeltjes.

b) Bereiding van de polymeer-latex

In een 5-hals één literkolf, voorzien van roerder, koeler, druppel- trechter, thermometer en gasinleidbuis, werden 18 g natriumoleaat in 25 500 ml gedemineraliseerd water tot 70°C verwarmd en onder inleiding van stikstof een half uur op die temperatuur gehouden. Vervolgens werd een homogeen mengsel van 49 g van tevoren gedestilleerde styreen, 42 g butylmethacrylaat en 4,2 g dodecylmercaptan via de druppeltrechter toegevoegd. De polymerisatie werd gestart door 4 g kaliumperoxodisulfaat, 30 opgelost in 100 ml gedemineraliseerd water toe te voegen. Na 5 uur bij 70°C onder doorleiden van stikstof te hebben geroerd, was de polymerisatiereactie beëindigd. De aldus verkregen latex was bij een temperatuur van 5°C ongeveer twee weken houdbaar.

c) Aanbrenging van de maskerende laag

35 20 g titaandioxide (Type RN59 van de firma Kronos A.G. Duitsland) werden gedispergeerd in 50 ml gedemineraliseerd water waaraan 2 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftylnmethaan-natriumzout (bevochtigingsmiddel) was

toegevoegd. De homogene dispersie werd toegevoegd aan 60 ml 10%-ige polymeer-latex verkregen volgens b).

De aldus verkregen dispersie van titaandioxide in polymeer-latex werd bij een temperatuur van ongeveer 40°C in 5 uur tijd druppelsgewijze toegevoegd aan een voortdurend geroerde dispersie van 40 g van de volgens a) verkregen kernen in 220 ml gedemineraliseerd water waaraan 0,1 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftylmethaan-natriumzout en 9,6 g natriumchloride waren toegevoegd.

De met een witte maskerende laag omhulde, magnetisch aantrekbare kernen werden vervolgens uit de vloeistof afgescheiden en aan de lucht gedroogd.

Met behulp van een densitometer Gretag D122 werd van verschillende soorten kernen het maskerend effect, uitgedrukt in het percentage reflectie, gemeten ten opzichte van een witte tegel.

Voor kernen bestaande uit in bindmiddel gedispergeerd ijzer bedroeg het reflectiepercentage 2%, voor kernen bedekt met TiO<sub>2</sub> zonder bindmiddel was dat percentage 6%. Indien TiO<sub>2</sub> tesamen met het ijzer in het bindmiddel was gedispergeerd, zodat het TiO<sub>2</sub> zich binnen de kern bevond, werd een reflectiepercentage van ongeveer 11% gemeten. Voor kernen volgens de uitvinding die met TiO<sub>2</sub>/bindmiddellaag waren omgeven, bedroeg het reflectiepercentage 50-60%. Als de kernen bovendien vóór het aanbrengen van de maskerende laag waren afgerond, was het reflectiepercentage 60-80%.

d) Directe aanbrenging van een blauw pigment op de volgens c) verkregen omhulde kernen

25 g van de volgens c) verkregen omhulde kernen werden in 400 ml gedemineraliseerd water waaraan 0,2 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftylmethaan-natriumzout was toegevoegd, gedispergeerd. Aan deze dispersie werd een mengsel toegevoegd van 2,5 g Helio Echt Blauw G.O. (een product van de firma Bayer - Duitsland) en 0,25 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftylmethaan-natriumzout in 30 ml van een ethanol (20 vol.%) -water mengsel, welk mengsel gedurende 48 uur in een kogelmolen was gemalen. De aldus verkregen dispersie van kernen en kleurpigment werd gedurende 2 uur bij 95°C geroerd. De gekleurde deeltjes werden uit de vloeistof afgescheiden en aan de lucht gedroogd. Er werd een tonerpoeder met een briljante blauwe kleur verkregen.

e) Aanbrenging van een blauw pigment op de volgens c) verkregen omhulde kernen met behulp van de latex-methode

2,5 g Helio Echt Blauw G.O., die met 0,25 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftylmethaan-natriumzout in 30 ml gedemineraliseerd water gedurende  
5 48 uur in een kogelmolen waren gemalen werden gedispergeerd in 25 ml 10%-ige latex, verkregen volgens b). Dit mengsel werd in 2 uur tijds en bij een temperatuur van 75°C druppelsgewijs toegevoegd aan een dispersie van 40 g volgens c) verkregen omhulde kernen in 220 ml gedemineraliseerd water waaraan 0,1 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftylmethaan-  
10 natriumzout en 9,6 g keukenzout waren toegevoegd.

De blauw gekleurde tonerdeeltjes werden uit de vloeistof afgescheiden en aan de lucht gedroogd.

Op dezelfde wijze als hierboven beschreven, werd met "Monastral Fast Green 6Y" een groen en met "Acetanilgeel" een geel tonerpoeder bereid.  
15 Door combinatie (50/50 gew.%) van Monastral Fast Green 6Y en Acetanilgeel werd een lichtgroen gekleurd tonerpoeder verkregen. Met dezelfde hierboven beschreven methode werd een rood tonerpoeder bereid onder toepassing van "Permanent Rot FRR"; evenals onder toepassing van "PV Echt Rot".

20 f) Directe inkleuring met een kationische kleurstof van de volgens c) verkregen omhulde kernen

20 g omhulde kernen verkregen volgens c), werden in 300 ml gedemineraliseerd water gedispergeerd. Vervolgens werd 2,5 g Rhodamine B toegevoegd. Daarna werd de dispersie 2½ uur geroerd bij kamertemperatuur.  
25 Na filtreren en drogen werd een helder violet gekleurd tonerpoeder verkregen.

g) Inkleuring met behulp van een met een kationische kleurstof gekleurde latex

20 g omhulde kernen verkregen volgens c) werden gedispergeerd in  
30 400 ml gedemineraliseerd water waarin was opgelost 0,1 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftylmethaan-natriumzout en 15 g keukenzout. Daarna werd met een toevoegsnelheid van ca. 25 ml per uur 60 ml latex verkregen volgens b) en verzadigd met Rhodamine 6GDN, druppelsgewijs en onder voortdurend roeren toegevoegd bij een temperatuur van ongeveer  
35 50°C. Na filtreren en drogen werd een rood gekleurd tonerpoeder verkregen.



h) Inkleuren in combinatie met de aanbrenging van de maskerende laag  
40 g kernen, verkregen volgens a), werden gedispergeerd in 250 ml  
gedemineraliseerd water waaraan 0,5 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftyl-  
methaan-natriumzout en 9,6 g keukenzout waren toegevoegd. 20 g titaan-  
5 dioxide werden gedispergeerd in 50 ml gedemineraliseerd water; hieraan  
werden 1 g Rhodamine 6GDN en 1 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftylmethaan-  
natriumzout toegevoegd. Nadat de titaandioxide gedispergeerd was werd  
60 ml van de volgens b) bereide latex toegevoegd. De aldus verkregen  
latex/titaandioxide dispersie werd druppelsgewijze en onder voortdurend  
10 roeren aan de dispersie van de kernen toegevoegd. Na filtreren en  
drogen werd een toner met een rode pastelkleur verkregen.

i) Inkleuring met behulp van een met een kationische kleurstof  
gekleurd granulaat

270 g Epikote 1004 en 140 g Epikote 1001 werden in een ploegschaar-  
15 kneder gekneed en verwarmd tot 130°C. Daarna werden 2 g Rhodamine F5GL  
toegevoegd en werd nog twee uur lang gekneed. Na afkoelen werd de vaste  
massa gemalen tot deeltjes met een deeltjesgrootte tussen 1 en 3 µm.  
20 g van het aldus verkregen granulaat en 25 g kernen verkregen volgens  
c) werden gedispergeerd in 150 ml van ethanol (20 vol.%) -watermengsel  
20 en de dispersie werd gedurende 8 uur bij 25°C in een kogelmolen gemalen.  
De aldus verkregen gekleurde tonerdeeltjes werden uit de dispersie  
afgescheiden en aan de lucht gedroogd.

Voorbeeld II

25 Bereiding van gekleurd tonerpoeder onder toepassing van de  
granulaatmethode

a) Bereiding van de magnetisch aantrekbare kernen

Op de in voorbeeld I onder a) beschreven wijze werden 9-20 µm grote  
kernen bereid bestaande uit 70 gew.% carbonylijzer (type HF2 van BASF -  
Duitsland), 20 gew.% epoxyhars (Epikote 1004 van Shell-Nederland) en  
30 10 gew.% epoxyhars (Epikote 1001 van Shell-Nederland).

b) Aanbrenging van de maskerende laag

Een granulaat van reflecterend pigment en bindmiddel werd als volgt  
bereid: 16 g epoxyhars (Epikote 1004 van Shell-Nederland) werden  
gesmolten en bij een temperatuur tussen 100 en 130°C werden 24 g  
35 titaandioxide (type RN59 van Kronos A.G. Duitsland) homogeen in de smelt  
verdeeld. Na afkoelen tot kamertemperatuur werd de vaste massa gemalen  
tot deeltjes met een deeltjesgrootte tussen 1 en 3 µm.

8104307

25 g van de volgens Ia) bereide kernen werden gedispergeerd in 150 ml van een ethanol (20 vol.%)<sup>5</sup>-watermengsel. Aan de dispersie werd 20 g van het zojuist bereide granulaat toegevoegd en het mengsel werd gedurende 8 uur bij een temperatuur van 25°C in een kogelmolen intensief gemengd. Daarna werden de nu van een maskerende laag voorziene kernen uit de vloeistof afgescheiden en aan de lucht gedroogd.

c) Aanbrenging van het kleurpigment

25 g van de volgens I Ib) verkregen omhulde kernen werden gedispergeerd in 400 ml water. Aan deze dispersie werd toegevoegd een gedurende 48 uur in een kogelmolen gemalen dispersie van 2,5 g Helio  
10 Echt Blauw G0 en 0,1 g (4,4'-disulfonzuur)-dinaftylmethaan-natriumzout in 30 ml water. Het aldus verkregen mengsel werd gedurende 2 uur bij ca. 43°C intensief geroerd waardoor het kleurpigment op de omhulde kernen kon hechten. De blauw gekleurde tonerdeeltjes werden uit de vloeistof  
15 afgescheiden en aan de lucht gedroogd. Om het kleurpigment vaster aan de maskerende laag te doen hechten, werden de tonerdeeltjes versproeid in een hete luchtstroom van ongeveer 500°C en daarna weer afgekoeld. Groen en geel gekleurde tonerpoeders konden op bovenstaande wijze eveneens worden bereid, waarbij als kleurpigment Monestral Fast Green 6Y  
20 resp. Acetanilgeel werd gebruikt. Het inkleuren van de volgens I Ib) verkregen omhulde kernen kan ook geschieden volgens de granulaatmethode beschreven in voorbeeld I onder i.

Voorbeeld III

Op een fotogevoelig element, voorzien van een zinkoxide-binderlaag  
25 zoals beschreven in de Nederlandse Octrooiaanvraag No. 7405944, voorbeeld 2, werd op de gebruikelijke manier een latent ladingsbeeld aangebracht.

Het aldus verkregen latente ladingsbeeld werd vervolgens ontwikkeld met behulp van het rode tonerpoeder beschreven in Voorbeeld I g.

Het tonerpoeder werd met behulp van een magneetwals met de fotogevoelige  
30 laag in contact gebracht. Het aldus verkregen beeld werd daarna door druk op gewoon, wit ontvangstpapier (in de handel verkrijgbaar Océ plain paper) overgebracht en daarop door een combinatie van druk en warmte gefixeerd.

Bovenstaande werkwijze werd herhaald onder toepassing van het  
35 groene tonerpoeder op basis van Monastral Fast Green 6Y zoals beschreven in Voorbeeld Ie en van het blauwe tonerpoeder zoals beschreven in Voorbeeld I Ic.

In alle drie gevallen werden heldere, briljant gekleurde kopieën verkregen.

Van de drie genoemde tonerpoeders werden met behulp van een ICS micro-match spectrometer met standaard lichtbron  $D_{65}$  kleurspecificaties bepaald. De daarbij gevolgde standaardmethode is onder meer beschreven in *Principles of Color Technology* (1966) van Billmeyer & Saltzmann.

Op dezelfde wijze werden eveneens kleurspecificaties bepaald van de afbeeldingen die na fixering op het witte ontvangstpapier waren verkregen en die een bedekkingsgraad van 60-80% hadden.

De resultaten van een en ander zijn weergegeven in onderstaande tabel. De betekenis van de vermelde parameters is eveneens te vinden in bovengenoemde publicatie.

	los poeder	gefixeerd beeld
Rode toner volgens Ig	X=16,1 Y=9,4 Z=2,5 L=36,8 a=49,1 b=33,9	X=16,6 Y=11,1 Z=5,1 L=39,8 a=39,5 b=23,7
Groene toner volgens Ie	X=6,6 Y=12,3 Z=4,6 L=41,7 a=43,5 b=29,6	X=11,1 Y=16,5 Z=10,8 L=47,6 a=29,9 b=16,8
Blaauwe toner volgens Iic	X=9,4 Y=11,7 Z=26,4 L=40,8 a=-13,2 b=-27,3	X=16,9 Y=20,5 Z=40,9 L=52,4 a=-13,6 b=27,1

De ontwikkel- en transfereereigenschappen van de tonerpoeders volgens de uitvinding zijn van goede kwaliteit; de verkregen kopieën voldoen aan de eisen die gesteld worden aan de vouw- en veegvastheid.

-----

### CONCLUSIES

1. Magnetisch aantrekbaar tonerpoeder, waarvan de afzonderlijke tonerdeeltjes bindmiddel, magnetisch aantrekbaar materiaal en kleurende bestanddelen bevatten, met het kenmerk, dat de tonerdeeltjes bestaan uit:

- 5 a. een magnetisch aantrekbare kern,
- b. een de magnetisch aantrekbare kern omhullende, maskerende laag die bindmiddel en reflecterend pigment bevat,
- c. kleurende bestanddelen die in en/of op de maskerende laag aanwezig zijn.

10 2. Tonerpoeder volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de magnetisch aantrekbare kern bestaat uit bindmiddel en magnetisch aantrekbaar materiaal, waarbij het magnetisch aantrekbaar materiaal volledig door bindmiddel is omhuld.

15 3. Tonerpoeder volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat de deeltjesgrootte van het magnetisch aantrekbaar materiaal tussen 6 en 15  $\mu\text{m}$  ligt.

4. Tonerpoeder volgens conclusies 2 of 3, met het kenmerk, dat de magnetisch aantrekbare kern sferisch of nagenoeg sferisch is.

20 5. Tonerpoeder volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het reflecterend pigment een brekingsindex van tenminste 2 heeft.

6. Tonerpoeder volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het reflecterend pigment titaandioxide in de anatase- of rutielvorm is.

25 7. Tonerpoeder volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat het reflecterend pigment een deeltjesgrootte van ongeveer 0,2  $\mu\text{m}$  heeft.

8. Tonerpoeder volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat als kleurend bestanddeel kationische kleurstof aanwezig is.

30 9. Tonerpoeder volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat tenminste één kationische kleurstof met daglichtfluorescerende eigenschappen aanwezig is.

10. Werkwijze ter bereiding van magnetisch aantrekbaar tonerpoeder volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat magnetisch aantrekbare kernen worden omhuld met een maskerende laag, die bindmiddel en reflecterend pigment bevat en dat de omhulde kernen worden gekleurd

8104307

door kleurende bestanddelen in en/of op de maskerende laag aan te brengen.

11. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de maskerende laag volgens de granulaatmethode wordt aangebracht.

5 12. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de maskerende laag volgens de latex-methode wordt aangebracht.

13. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat de deeltjes worden gekleurd met een waterige oplossing van een kationische kleurstof.

10 14. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het inkleuren tegelijk met het aanbrengen van de maskerende laag wordt uitgevoerd.

15 15. Werkwijze volgens conclusie 10, met het kenmerk, dat het inkleuren geschiedt door een met kationische kleurstof gekleurde polymeer-latex op de maskerende laag te precipiteren.

16. Werkwijze voor het ontwikkelen van latente electrostatische of magnetische informatiepatronen, met het kenmerk, dat op de informatiepatronen een gekleurd tonerpoeder volgens één of meer der conclusies 1 t/m 9 wordt afgezet.

-----