



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104094172 B

(45)授权公告日 2018.04.06

(21)申请号 201380007807.1

(22)申请日 2013.01.31

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104094172 A

(43)申请公布日 2014.10.08

(30)优先权数据
2012-019517 2012.02.01 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/052787 2013.01.31

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/115413 EN 2013.08.08

(73)专利权人 佳能株式会社
地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 大森淳彦 马笼道久 长谷川雄介
田中启介

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

代理人 魏启学

(51)Int.Cl.
G03G 9/083(2006.01)
G03G 9/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 1403879 A,2003.03.19,
JP 特开2016-71850 A,2006.03.16,
JP 特开2007-183339 A,2007.07.19,
US 2010/0239971 A1,2010.09.23,
CN 101473277 A,2009.07.01,

审查员 王妍

权利要求书1页 说明书41页 附图6页

(54)发明名称
磁性调色剂

(57)摘要

磁性调色剂包含:含有粘结剂树脂和磁性体的磁性调色剂颗粒;和存在于磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒,其中存在于磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒包含钛酸锶细颗粒和金属氧化物细颗粒,并且金属氧化物细颗粒含有二氧化硅细颗粒,和任选地含有二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒,并且相对于二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒的总质量,二氧化硅细颗粒的含量为至少85质量%。此外,磁性调色剂具有无机细颗粒对磁性调色剂颗粒表面的覆盖状态的特性,和重均粒径(D4)与数均粒径(D1)的比值[D4/D1]在特定的范围内。

1. 一种磁性调色剂,其包含:

含有粘结剂树脂和磁性体的磁性调色剂颗粒;和

存在于所述磁性调色剂颗粒的表面的无机细颗粒,其特征在于:

存在于所述磁性调色剂颗粒的表面的所述无机细颗粒包含钛酸锶细颗粒和二氧化硅细颗粒,和任选地含有二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒,并且相对于所述二氧化硅细颗粒、所述二氧化钛细颗粒和所述氧化铝细颗粒的总质量,所述二氧化硅细颗粒的含量为至少85质量%,其中

当以%计的覆盖率A为所述无机细颗粒对所述磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率和以%计的覆盖率B为固着至所述磁性调色剂颗粒的表面的所述无机细颗粒对所述磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率时,

所述磁性调色剂具有覆盖率A为至少45.0%且不大于70.0%和所述覆盖率B与所述覆盖率A的比值即覆盖率B/覆盖率A为至少0.50且不大于0.85,

所述钛酸锶细颗粒的含量相对于所述磁性调色剂的总量为至少0.1质量%且不大于3.0质量%,

所述钛酸锶细颗粒的数均粒径为至少60nm且不大于300nm,

在施加负电压期间的磁力分离试验中,所述钛酸锶细颗粒的游离率为至少10%,和

所述磁性调色剂的重均粒径D4与所述磁性调色剂的数均粒径D1的比值即D4/D1为不大于1.30。

2. 根据权利要求1所述的磁性调色剂,其中,在79.6kA/m的磁场下,所述磁性调色剂具有残余磁化强度 σ_r 与磁化强度 σ_s 的比值即 σ_r/σ_s 为不大于0.09。

3. 根据权利要求1或2所述的磁性调色剂,其中所述覆盖率A的以%计的变化系数为不大于10.0%,所述覆盖率A的变化系数使用下式获得:变化系数 = $\{\sigma(A)/A\} \times 100$,其中 $\sigma(A)$ 为用于计算覆盖率A的所有覆盖率数据的标准偏差。

4. 根据权利要求1或2所述的磁性调色剂,其中通过扫描探针显微镜测量的所述磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度Ra为至少30.0nm且不大于70.0nm。

磁性调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于例如电子照相法、静电记录法和磁记录法的磁性调色剂。

背景技术

[0002] 已知许多方法用于电子照相法的实践。在一般情况下,这些为其中通过具有以下步骤的图像形成步骤获得复印品的方法:使静电潜像承载构件带电的充电步骤;在带电的静电潜像承载构件上形成静电潜像的静电潜像形成步骤;为了在静电潜像承载构件上形成磁性调色剂图像,通过磁性调色剂承载构件上承载的磁性调色剂使静电潜像显影的步骤;将静电潜像承载构件上的该调色剂图像转印至转印材料的转印步骤;通过例如施加热或压力使该调色剂图像在记录介质上定影的定影步骤;和通过清洁刮板除去静电潜像承载构件上的磁性调色剂的清洁步骤。复印机和打印机为此类图像形成设备的实例。

[0003] 近几年,例如复印机和打印机等图像形成设备在它们的意图的应用和使用环境方面经历日益多样化以及要求在速度、图像品质和稳定性方面进一步改善。例如,以前主要用于办公环境的打印机也已开始在苛刻环境下使用,并且即使在这些环境下也生成稳定的图像变得关键。

[0004] 复印机和打印机也正在经历装置小型化和能量效率的增加,并且使用有利的磁性调色剂的磁性单组分显影系统优选用于这方面。

[0005] 在磁性单组分显影系统中,通过使用引入产生磁场的内部装置例如磁辊的调色剂承载构件(以下,也称为显影套筒)将磁性调色剂输送至显影区域进行显影。此外,主要通过借助磁性调色剂与例如显影套筒等摩擦带电赋予构件之间的摩擦引起的摩擦带电将电荷赋予磁性调色剂。特别是从装置小型化的观点,减小显影套筒的尺寸是重要的技术。

[0006] 当例如外部添加剂对磁性调色剂的覆盖是不充分的或将磁性调色剂在例如高温高湿环境等苛刻环境(以下,苛刻环境指40°C和95%RH的条件)下使用时,其摩擦带电不能均匀地进行,于是磁性调色剂的带电可能变得不均匀。

[0007] 结果,可发生其中仅磁性调色剂的一部分过度带电,所谓的过度带电的现象,于是可能发生各种图像缺陷。

[0008] 特别是,当显影套筒已如上所述减小尺寸时,显影辊隙部的显影区域是狭窄的并且使磁性调色剂从显影套筒的飞行变得更困难。结果,磁性调色剂的一部分易于残留在显影套筒上并且出现更大的带电不稳定的倾向。

[0009] 例如,当过度带电的调色剂残留在显影套筒上时可发生图像浓度的降低,而当调色剂带电不均匀时可导致非图像区域中的如起雾等图像缺陷。此外,当在苛刻环境下放置一段时间后使用时,由于对显影剂容器中的调色剂的压力使得通过调色剂显示的聚集性提高。此外,产生其中显影套筒上仅一部分磁性调色剂经历过度带电的现象并且产生浓度降低现象。

[0010] 在应对这些问题时,已提出以下的许多技术,其中通过添加钛酸锶作为赋予磁性调色剂研磨性的外部添加剂以防止调色剂在显影套筒上滞留并且作为显影和转印期间的

带电性缓和剂以抑制过度带电,导致伴随环境变化的显影性能和转印性能的变化稳定。

[0011] 例如,专利文献1中,试图降低伴随环境变化带电性的变化,这是通过添加由钛酸锶、碳酸锶或钛酸组成的复合氧化物实现的,因为这可赋予磁性调色剂研磨性。

[0012] 实际上,在某些特定条件下获得对例如如由于不良清洁导致的充电辊污染等图像问题的一定的效果。然而,特别是没有充分地提及在较高温度和较高湿度的苛刻环境下放置后即刻的流动性和聚集性,并且对于在苛刻环境下放置后的降低的初期浓度仍有改善的余地。特别是当安装小直径显影套筒时,由于显影套筒上磁性调色剂的聚集导致显影性劣化,所以关于这些问题有改善的余地。

[0013] 专利文献2中,公开了通过借助添加体积粒径分布在300nm以上的大粒径侧具有肩的钛酸锶而实现降低调色剂与调色剂之间的接触次数来抑制过度带电的调色剂。

[0014] 钛酸锶粒径的这种控制确实提供对例如在某些特定条件下由于带电缺陷导致的套筒重影等显影特性的一定的效果。然而,没有充分提及由于大直径的钛酸锶颗粒的剥离产生的过度带电的问题,并且特别是当安装小直径显影套筒时,由于显影区域狭窄和过度带电的调色剂难以经历显影,所以关于这些问题有改善的余地。

[0015] 另一方面,为了解决与外部添加剂相关的问题,已公开了特别地着眼于外部添加剂的游离的调色剂(参照专利文献3和4)。在这些情况下,再一次没有充分提及磁性调色剂的带电稳定性。

[0016] 此外,专利文献5提出通过控制外部添加剂对调色剂基础颗粒的总覆盖率使显影、转印步骤稳定化,并且通过控制通过计算某些特定的调色剂基础颗粒而提供的理论覆盖率确实获得一定的效果。然而,外部添加剂的实际附着状态可能显著不同于假定调色剂为球形所计算的,并且,特别是对于磁性调色剂,实现本发明的效果而不控制外部添加剂的实际附着状态已证明是完全不令人满意的。

[0017] [引文列表]

[0018] [专利文献]

[0019] [专利文献1]日本专利申请公开号2007-553008

[0020] [专利文献2]日本专利申请公开号2005-234257

[0021] [专利文献3]日本专利申请公开号2001-117267

[0022] [专利文献4]日本专利公开号3,812,890

[0023] [专利文献5]日本专利申请公开号2007-293043

发明内容

[0024] 发明要解决的问题

[0025] 本发明的目的是提供一种可解决上述问题的磁性调色剂。

[0026] 具体地,本发明的目的是提供一种可防止在苛刻环境下放置后即刻的初期图像中发生起雾和浓度降低的磁性调色剂。

[0027] 用于解决问题的方案

[0028] 本发明人发现可通过以下解决上述问题:首先通过限定无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率与固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒的覆盖率之间的关系,通过设定相对于磁性调色剂的钛酸锶细颗粒的含量,通过限定钛酸锶细颗粒的粒径和磁场中

钛酸锶细颗粒的游离率,以及通过控制磁性调色剂的粒径分布。基于该发现完成本发明。

[0029] 因此,如下描述本发明:

[0030] 一种磁性调色剂,其包含:含有粘结剂树脂和磁性体的磁性调色剂颗粒;和存在于磁性调色剂颗粒的表面上无机细颗粒,其中

[0031] 存在于磁性调色剂颗粒的表面上无机细颗粒包含钛酸锶细颗粒和金属氧化物细颗粒,

[0032] 金属氧化物细颗粒含有二氧化硅细颗粒,和任选含有二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒,并且相对于二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒的总质量,二氧化硅细颗粒的含量为至少85质量%,其中

[0033] 当覆盖率A(%)为无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率和覆盖率B(%)为固着至磁性调色剂颗粒的表面上无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率时,磁性调色剂具有覆盖率A为至少45.0%且不大于70.0%和覆盖率B与覆盖率A的比值[覆盖率B/覆盖率A]为至少0.50且不大于0.85,

[0034] 钛酸锶细颗粒的含量相对于磁性调色剂的总量为至少0.1质量%且不大于3.0质量%,

[0035] 钛酸锶细颗粒的数均粒径为至少60nm且不大于300nm,

[0036] 在施加负电压时的磁力分离试验中,钛酸锶细颗粒的游离率为至少10%,和

[0037] 磁性调色剂的重均粒径(D4)与数均粒径(D1)的比值[D4/D1]为不大于1.30。

[0038] 发明的效果

[0039] 本发明可提供一种可防止在苛刻环境下放置后即刻的初期图像发生起雾和浓度降低的磁性调色剂。

附图说明

[0040] 图1为示出二氧化硅添加份数与覆盖率之间关系的实例的图;

[0041] 图2为示出二氧化硅添加份数与覆盖率之间关系的实例的图;

[0042] 图3为示出覆盖率与静摩擦系数之间关系的实例的图;

[0043] 图4为示出图像形成设备的实例的图;

[0044] 图5为示出可用于无机细颗粒的外部添加和混合的混合处理设备的实例的示意图;

[0045] 图6为示出用于混合处理设备的搅拌构件的结构实例的示意图;和

[0046] 图7为示出超声波分散时间与覆盖率之间关系的实例的图。

具体实施方式

[0047] 以下详细描述本发明。

[0048] 本发明的磁性调色剂为包含以下的磁性调色剂:含有粘结剂树脂和磁性体的磁性调色剂颗粒,和存在于磁性调色剂颗粒的表面上无机细颗粒,其中

[0049] 存在于磁性调色剂颗粒的表面上无机细颗粒包含钛酸锶细颗粒和金属氧化物细颗粒,

[0050] 金属氧化物细颗粒含有二氧化硅细颗粒,和任选含有二氧化钛细颗粒和氧化铝细

颗粒,并且相对于二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒的总质量,二氧化硅细颗粒的含量为至少85质量%,其中

[0051] 当覆盖率A(%)为无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率和覆盖率B(%)为固着至磁性调色剂颗粒的表面的无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率时,磁性调色剂具有覆盖率A为至少45.0%且不大于70.0%和覆盖率B与覆盖率A的比值[覆盖率B/覆盖率A]为至少0.50且不大于0.85,

[0052] 钛酸锶细颗粒的含量相对于磁性调色剂的总量为至少0.1质量%且不大于3.0质量%,

[0053] 钛酸锶细颗粒的数均粒径为至少60nm且不大于300nm,

[0054] 在施加负电压期间的磁力分离试验中,钛酸锶细颗粒的游离率为至少10%,和

[0055] 磁性调色剂的重均粒径(D4)与数均粒径(D1)的比值[D4/D1]为不大于1.30。

[0056] 根据本发明人的研究,上述磁性调色剂的使用即使对于在苛刻环境下放置后的初期图像,也可防止起雾和浓度降低的发生。

[0057] 此处,推测在苛刻环境下放置后的初期图像中起雾和浓度降低的发生具有以下原因。

[0058] 由于湿度和温度,在苛刻环境下放置期间磁性调色剂中容易生成聚集体。由于此,显影套筒上和显影剂容器内的磁性调色剂的流动性最终降低。当在该状态下进行打印时,磁性调色剂聚集体难以参与显影,结果在显影套筒与显影刮板之间的辊隙部摩擦多次。显影套筒上通过摩擦已过度带电的聚集体抵抗参与显影,其导致浓度降低发生。此外,当由于显影套筒上和显影剂容器内的流动性降低使得显影套筒上的带电特性变得不均匀时,上升至静电潜像承载构件的穗(spike)发生变化,其再次导致浓度降低发生。

[0059] 此外,由于显影剂容器内流动性降低产生的聚集细颗粒容易飞行至非图像区域,结果易于发生起雾。

[0060] 即,当显影剂容器内和显影套筒处的磁性调色剂的流动性降低时,在显影套筒上发生起穗(nap)和带电性的大的变化,结果,在苛刻环境下放置后的初期图像容易产生起雾和浓度降低。

[0061] 此外,当为了减小机器的尺寸而使用小直径显影套筒时,显影套筒显示大的曲率,于是显影辊隙部的显影区域是狭窄的,其损害磁性调色剂从显影套筒至静电潜像承载构件的飞行,由此便于浓度的降低。

[0062] 因此,提高磁性调色剂的流动性并且抑制飞行至静电潜像承载构件的磁性调色剂带电性的变化,对于抑制在苛刻环境下放置后的初期图像中的浓度降低是有效的。关于提高流动性的技术和降低显影套筒上带电性的变化的技术已提出许多建议;然而,这些技术对于在苛刻环境下放置后初期图像中的浓度降低的抑制是不充分的。特别是当使用装备有小直径显影套筒的机器在苛刻环境下放置后已进行图像输出时,不可能获得令人满意的对浓度降低和起雾的抑制。

[0063] 作为他们研究的结果,本发明人发现可通过使具有窄的粒径分布的磁性调色剂进入特定的外部添加状态而提高磁性调色剂的流动性,并且可通过钛酸锶细颗粒的适当的外部添加促进当磁性调色剂飞行至静电潜像承载构件时通过钛酸锶细颗粒的分离带电(separation charging)。结果发现可提高磁性调色剂的偏压追随性(bias-following

behavior) 并且可抑制在苛刻环境下放置后初期图像的浓度降低。

[0064] 对于本发明的磁性调色剂关键的是

[0065] (1) 钛酸锶细颗粒存在于磁性调色剂颗粒的表面上并且这些钛酸锶细颗粒的含量相对于磁性调色剂的总量为至少0.1质量%且不大于3.0质量%;

[0066] (2) 钛酸锶细颗粒的数均粒径为至少60nm且不大于300nm;

[0067] (3) 在施加负电压期间的磁力分离试验中,钛酸锶细颗粒的游离率为至少10%;和

[0068] (4) 磁性调色剂的重均粒径(D4)与数均粒径(D1)的比值[D4/D1]为不大于1.30。

[0069] 本发明人认为可通过基于例如钛酸锶细颗粒的含量和钛酸锶细颗粒对磁性调色剂颗粒的附着状态而调节,将钛酸锶细颗粒控制为规定的游离特性。

[0070] 首先,可通过使钛酸锶细颗粒含量相对于磁性调色剂的总量为至少0.1质量%且不大于3.0质量%,以显影区域中分离带电所要求的量使得钛酸锶细颗粒附着至磁性调色剂颗粒。当钛酸锶细颗粒含量为小于0.1质量%时,由于钛酸锶细颗粒的量少,使得几乎完全不存在显影区域的分离带电。另一方面,当钛酸锶细颗粒含量超过3.0质量%时,由于附着至磁性调色剂的钛酸锶细颗粒过量,使得显影剂容器内发生分离带电。

[0071] 然后,在施加负电压期间的磁力分离试验中,钛酸锶细颗粒的游离率为至少10%并且优选为至少15%且不大于30%。

[0072] 在施加负电压期间的磁力分离试验中,为了提高具有至少60nm且不大于300nm的数均粒径的钛酸锶细颗粒的游离率,也关键的是钛酸锶细颗粒以特定的外部添加状态附着。即,关键的是将钛酸锶细颗粒以松散状态轻微地附着至其上存在选自二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒组成的至少一种金属氧化物细颗粒的磁性调色剂颗粒表面。具有小粒径的钛酸锶细颗粒强力聚集。另一方面,当松散状态存在时阻碍通过物理力从磁性调色剂游离。由于此,当使用弱力将钛酸锶细颗粒外部添加至磁性调色剂颗粒时,钛酸锶细颗粒的聚集体经历外部添加而不松散。聚集的钛酸锶细颗粒容易通过物理力游离,然后显影剂容器内发生分离带电。另一方面,当使用强力将钛酸锶细颗粒外部添加至磁性调色剂颗粒时,钛酸锶细颗粒的聚集体松散,但最终发生嵌入在磁性调色剂颗粒表面。由于此,在显影区域中不发生分离带电。因此,在磁性调色剂颗粒表面已覆盖有例如二氧化硅细颗粒后,通过使用强力进行钛酸锶细颗粒的外部添加,可以使钛酸锶细颗粒以松散状态附着至磁性调色剂颗粒表面。通过钛酸锶细颗粒的低程度的嵌入下以松散状态附着钛酸锶细颗粒,不发生显影剂容器内物理力引起的分离带电,同时发生显影区域中电的力引起的分离带电。

[0073] 当在施加负电压的磁力分离试验中钛酸锶细颗粒具有大的游离率时,显影区域中钛酸锶细颗粒也显示大的剥离率。因此,在施加负电压下的磁力分离试验中的游离率大并且在本发明的范围内的情况下,表明钛酸锶细颗粒将在显影区域经历剥离并且将在此发生分离带电。当该分离带电发生时,磁性调色剂在显影区域中发生与潜像相符的飞行并且可防止图像浓度降低。

[0074] 此外,使覆盖率A(%)为无机细颗粒对磁性调色剂颗粒表面的覆盖率并且使覆盖率B(%)为固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒的覆盖率,本发明的磁性调色剂关键的是覆盖率A为至少45.0%且不大于70.0%和覆盖率B与覆盖率A的比值[覆盖率B/覆盖率A,以下也简称为B/A]为至少0.50且不大于0.85。

- [0075] 覆盖率A优选为至少45.0%且不大于65.0%和B/A优选为至少0.55且不大于0.80。
- [0076] 使覆盖率A和B/A满足上述范围,使得可能很大地从其中显影套筒上的磁性调色剂起穗同样经历显影的“穗显影(spike development)”接近各调色剂颗粒分别经历显影的“云显影(cloud development)”。
- [0077] 推测其原因如下。
- [0078] 在使用磁性调色剂显影时,通过显影套筒输送的磁性调色剂与显影刮板以及显影刮板和显影套筒之间的接触部中的显影套筒接触,并且此时通过摩擦带电。结果,当磁性调色剂残留在显影套筒上而不经历显影时,其重复进行摩擦并且最终发生带电性的变化。
- [0079] 然而,本发明的磁性调色剂中,由于无机细颗粒对磁性调色剂颗粒表面的覆盖率A具有至少45.0%的高值,所以与接触构件的范德华力和静电力低并且抑制磁性调色剂残留在显影刮板上或接近显影套筒的能力。为了使覆盖率A大于70.0%必须添加大量无机细颗粒,但即使此处可设计外部添加方法,也容易产生通过游离的无机细颗粒引起的图像缺陷(竖条纹),因此这是不利的。
- [0080] 可通过下述方法确定该覆盖率A、覆盖率B和覆盖率B与覆盖率A的比值[B/A]。
- [0081] 用于本发明的覆盖率A为还包括可容易游离的无机细颗粒的覆盖率,而覆盖率B为由于固着至磁性调色剂颗粒表面而没有在如下所述的游离过程中游离的无机细颗粒的覆盖率。认为由覆盖率B表示的无机细颗粒以半嵌入状态固着至磁性调色剂颗粒表面中,因而甚至当磁性调色剂在显影套筒上或静电潜像承载构件上受到剪切时,也不经历位移。
- [0082] 另一方面,由覆盖率A表示的无机细颗粒包括如上所述的固着的无机细颗粒以及存在于上层并具有较高自由度的无机细颗粒。
- [0083] 如上所述,认为可存在于磁性调色剂颗粒之间和磁性调色剂与各构件之间的无机细颗粒参与引起范德华力降低和静电力降低的效果,并且关于该效果具有高覆盖率A是特别关键的。
- [0084] 首先,由下述方程式表示平板与颗粒之间产生的范德华力(F)。
- [0085]
$$F=H \times D / (12Z^2)$$
- [0086] 此处,H为Hamaker常数,D为颗粒的直径,和Z为颗粒与平板之间的距离。
- [0087] 对于Z,通常认为吸引力在距离大时起作用,排斥力在距离很小时起作用,和由于其与磁性调色剂颗粒表面的状态无关,因此Z被当作是常数。
- [0088] 根据上述方程式,范德华力(F)与接触平板的颗粒的直径成比例。当将此应用到磁性调色剂表面时,具有较小的粒径的无机细颗粒与平板接触的范德华力(F)小于磁性调色剂颗粒与平板接触的范德华力。即,在通过作为外部添加剂提供的无机细颗粒的中介(intermediary)而接触的情况,与磁性调色剂颗粒与显影套筒或显影刮板之间直接接触的情况相比,范德华力更小。
- [0089] 此外,静电力可被视为镜像力(reflection force)。已知镜像力与颗粒电荷(q)的平方成正比,而与距离的平方成反比。
- [0090] 在磁性调色剂带电的情况下,带有电荷的是磁性调色剂颗粒,而不是无机细颗粒。由于此,镜像力随磁性调色剂颗粒表面与平板(此处,显影套筒或显影刮板)之间的距离变得更大而下降。
- [0091] 即,在磁性调色剂表面的情况下,当磁性调色剂颗粒经无机细颗粒的中介与平板

接触时,在平板与磁性调色剂颗粒表面之间产生距离,结果降低镜像力。

[0092] 如之前所述,通过使无机细颗粒存在于磁性调色剂颗粒表面上并且使磁性调色剂与显影套筒或显影刮板在无机细颗粒插入其间的情况下接触,来降低磁性调色剂与显影套筒或显影刮板之间产生的范德华力和镜像力。即,降低磁性调色剂与显影套筒或显影刮板之间的附着力。

[0093] 磁性调色剂颗粒是否直接与显影套筒或显影刮板接触还是经无机细颗粒的中介与其接触,取决于覆盖磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒的量,即取决于无机细颗粒的覆盖率。

[0094] 认为,磁性调色剂颗粒与显影套筒或显影刮板之间直接接触的机会在无机细颗粒的覆盖率高时减少,这使得磁性调色剂更难以粘附至显影套筒或显影刮板。另一方面,在无机细颗粒的覆盖率低时,磁性调色剂容易粘附至显影套筒或显影刮板,并且易于残留在显影刮板上或显影套筒附近。

[0095] 对于无机细颗粒的覆盖率,假设无机细颗粒和磁性调色剂具有球形形状,可使用例如专利文献5中描述的方程式来计算理论覆盖率。然而,还存在无机细颗粒和/或磁性调色剂不具有球形形状的许多情况,此外,无机细颗粒也可能以聚集状态存在于调色剂颗粒表面上。结果,使用所述技术得出的理论覆盖率不适合于本发明。

[0096] 因此,本发明人用扫描电子显微镜(SEM)对磁性调色剂表面进行观察,并求得无机细颗粒对磁性调色剂颗粒表面的实际覆盖的覆盖率。

[0097] 作为一个实例,对通过将不同量的二氧化硅细颗粒(相对于100质量份磁性调色剂颗粒二氧化硅的添加份数)添加通过粉碎法提供的具有 $8.0\mu\text{m}$ 体积平均粒径(D_v)的磁性调色剂颗粒(磁性体含量=43.5质量%)而制备的混合物,测定理论覆盖率和实际覆盖率(参见图1和2)。使用体积平均粒径(D_v)为15nm的二氧化硅细颗粒作为二氧化硅细颗粒。为了计算理论覆盖率,使用 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 作为二氧化硅细颗粒的真比重;使用 $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ 作为磁性调色剂的真比重;和分别假定具有15nm和 $8.0\mu\text{m}$ 粒径的单分散颗粒作为二氧化硅细颗粒和磁性调色剂颗粒。

[0098] 如图1所示,随着二氧化硅细颗粒的添加量增大,理论覆盖率超过100%。另一方面,实际覆盖率随二氧化硅细颗粒的添加量而变化,但没有超过100%。这是由于二氧化硅细颗粒作为聚集体在一定程度上存在于磁性调色剂表面上,或由于二氧化硅细颗粒不是球形的大影响。

[0099] 此外,根据本发明人的研究,已发现,甚至在相同的二氧化硅细颗粒的添加量时,覆盖率也随外部添加技术而改变。即,仅从无机细颗粒的添加量求得覆盖率是不可能的(参见图2)。此处,外部添加条件A是指使用图5所示设备,在 $1.0\text{W}/\text{g}$ 下混合5分钟的处理时间。外部添加条件B是指使用FM10C亨舍尔混合机(来自Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.),在4000rpm下混合2分钟的处理时间。

[0100] 由于以上提供的理由,本发明人使用通过SEM观察磁性调色剂表面而获得的无机细颗粒的覆盖率。

[0101] 此外,如以上所解释的,认为可通过提高无机细颗粒的覆盖率来降低对构件的附着力。因此,对于对构件的附着力和无机细颗粒的覆盖率进行试验。

[0102] 通过测定铝基板与具有不同的二氧化硅细颗粒的覆盖率的球形聚苯乙烯颗粒之

间的静摩擦系数,来间接推断对磁性调色剂的覆盖率与对构件的附着力之间的关系。

[0103] 具体地,使用具有不同的二氧化硅细颗粒的覆盖率(通过SEM观察求得的覆盖率)的球形聚苯乙烯颗粒(重均粒径(D4) = 7.5 μ m),求得覆盖率与静摩擦系数之间的关系。

[0104] 更具体地说,将已经添加二氧化硅细颗粒的球形聚苯乙烯颗粒按压在铝基板上。将基板左右移动,同时改变按压压力,并由所获得的应力计算静摩擦系数。对各不同覆盖率的球形聚苯乙烯颗粒进行试验,所获得的覆盖率与静摩擦系数之间的关系显示在图3中。

[0105] 通过前述方法求得的静摩擦系数被认为与在球形聚苯乙烯颗粒与基板之间起作用的范德华力和镜像力之和有关。如从图3可知,二氧化硅细颗粒的覆盖率越高导致静摩擦系数越低。这表明存在无机细颗粒的高覆盖率磁性调色剂还具有对构件的低附着力。

[0106] 当本发明人基于这些结果进行深入研究时,发现可通过控制无机细颗粒的覆盖率提高流动性。此外,如上所述,对于抑制图像浓度的降低,抑制过度带电的调色剂的产生是关键。作为本发明人研究的结果,发现,通过具有高覆盖率A,可提高流动性,于是可大幅提高对过度带电调色剂的产生的抑制。认为由于以下:即使当存在一定程度的可附着至显影刮板的高附着性的调色剂时,推测通过提高磁性调色剂整体的流动性的高覆盖率A,足以降低磁性调色剂与显影刮板之间的附着力。

[0107] B/A为至少0.50且不大于0.85意味着固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒在一定程度上存在,并且此外处于容易游离的状态(具有能够与磁性调色剂颗粒分离的行为的状态)的无机细颗粒也以有利的量存在。认为,推测通过可游离的无机细颗粒相对于固着的无机细颗粒滑动而产生类似轴承的效果(bearing-like effect),于是显著降低磁性调色剂之间的聚集力。

[0108] 根据本发明人的研究结果,已发现,当固着的无机细颗粒和容易游离的无机细颗粒二者均为一次颗粒的数均粒径(D1)约不大于50nm的较小的无机细颗粒时,最大限度地获得该轴承效果和上述附着力降低效果。因此,集中在一次颗粒的数均粒径(D1)不大于50nm的无机细颗粒,计算覆盖率A和B。

[0109] 通过将本发明的磁性调色剂的覆盖率A和B/A设定在特定范围,可降低磁性调色剂与各种构件之间的附着力,并且可显著降低磁性调色剂之间的聚集力。结果,在用磁性调色剂使静电潜像显影的步骤中,磁性调色剂颗粒单独脱离并且飞行至静电潜像承载构件,结果在磁性调色剂呈现上述外部添加剂状态的情况下,在初期云显影成为可能。特别是当追求小型化设置具有小直径的显影套筒时,可容易产生云显影并且可显著减少流动性的降低。

[0110] 本发明中,覆盖率A的变化系数优选为不大于10.0%并且更优选覆盖率A的变化系数为不大于8.0%。限定覆盖率A的变化系数不大于10.0%意味着在磁性调色剂颗粒之间和磁性调色剂颗粒内覆盖率A是非常均匀的。当变化系数超过10.0%时,磁性调色剂表面的覆盖状态是不均匀的,其损害降低磁性调色剂之间的聚集力的能力。

[0111] 对于使变化系数为10.0%以下的技术没有特别的限定,但优选使用下述外部添加设备和技术,该外部添加设备和技术能够使例如二氧化硅细颗粒等金属氧化物细颗粒在磁性调色剂颗粒表面上方高度扩散。

[0112] 对于本发明的磁性调色剂也关键的是重均粒径(D4)与数均粒径(D1)的比值[D4/D1]为不大于1.30。不大于1.26是优选的。通过建立其中具有上述尖锐粒径分布的磁性调色

剂颗粒中,覆盖率A、B/A和钛酸锶细颗粒的游离率满足特定的范围的外部添加状态,可抑制初期“在苛刻环境下放置后的浓度降低”。

[0113] 关于该原因,本发明人推测以下。

[0114] 当使磁性调色剂在如苛刻环境等挑战性条件下放置时,例如脱模剂和粘结剂树脂中低分子量组分从磁性调色剂的内部逐渐渗出,并且这提高显影套筒处和显影剂容器内磁性调色剂的聚集性。在具有窄粒径分布的磁性调色剂的情况下,磁性调色剂同等地接触显影套筒和相邻的磁性调色剂,于是在苛刻环境下放置时生成的聚集体变小。结果,对于具有控制在上述范围内的粒径分布的本发明的磁性调色剂,即使在苛刻环境下放置后显影套筒上的起穗均匀并且低,其导致其中磁性调色剂脱离并且飞行至静电潜像承载构件的云显影。

[0115] 此外,在磁性调色剂具有窄粒径分布的情况下,钛酸锶细颗粒容易经历均匀附着至磁性调色剂颗粒,结果几乎不存在颗粒与颗粒之间的钛酸锶细颗粒的附着量的变化。其反而使对于从显影套筒飞行至静电潜像承载构件的磁性调色剂钛酸锶细颗粒的量均匀,并且产生对由于分离带电导致的带电性变化的更大抑制。

[0116] 认为将覆盖率A、B/A、钛酸锶细颗粒的游离率和粒径分布控制在上述范围内使得在显影步骤中可实现云显影和有效的分离带电的产生,并且即使在苛刻环境下放置后也提高偏压追随性,由此抑制起雾和浓度降低。

[0117] 本发明磁性调色剂中的粘结剂树脂可以为,例如乙烯基树脂或聚酯树脂,但没有特别地限定,因此可使用迄今已知的树脂。

[0118] 具体地,可使用聚苯乙烯和苯乙烯系共聚物如苯乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸辛酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸辛酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物或苯乙烯-马来酸酯共聚物;以及聚丙烯酸酯;聚甲基丙烯酸酯;聚醋酸乙烯酯;等,并且可使用这些中的单独一种或可使用这些中的多种的组合。从例如显影特性和定影性的观点,上述中苯乙烯共聚物和聚酯树脂是优选的。

[0119] 本发明的磁性调色剂的玻璃化转变温度(Tg)优选为至少40°C且不大于70°C。当磁性调色剂的玻璃化转变温度为至少40°C且不大于70°C时,在维持有利的定影性的同时可提高贮存稳定性和耐久性。

[0120] 优选将电荷控制剂添加到本发明的磁性调色剂中。

[0121] 此外,对于本发明负带电性调色剂是优选的。

[0122] 有机金属配位化合物和螯合化合物可有效地作为负带电用电荷控制剂,其可示例为单偶氮-金属配位化合物;乙酰丙酮-金属配位化合物;和芳香族羟基羧酸和芳香族二羧酸的金属配位化合物。可商购获得的产品具体实例为Spilon Black TRH、T-77和T-95(Hodogaya Chemical, Ltd.)以及BONTRON(注册商标)S-34、S-44、S-54、E-84、E-88和E-89(Orient Chemical Industries Co., Ltd.)。

[0123] 可使用这些电荷控制剂中的单独一种,或可组合使用两种以上。从磁性调色剂的带电量的观点考虑,相对于每100质量份粘结剂树脂,优选使用0.1-10.0质量份、更优选

0.1-5.0质量份的这些电荷控制剂。

[0124] 为了改善定影性本发明的磁性调色剂根据需要还可引入脱模剂。任何已知的脱模剂可用作该脱模剂。具体实例为石油蜡,如石蜡、微晶蜡、和矿脂以及它们的衍生物;褐煤蜡和它们的衍生物;由费-托法生产的烃蜡和它们的衍生物;以聚乙烯和聚丙烯为代表的聚烯烃蜡,和它们的衍生物;天然蜡,例如巴西棕榈蜡和小烛树蜡,和它们的衍生物;和酯蜡。在此,衍生物包括氧化产物、与乙烯基单体的嵌段共聚物,以及接枝改性物。此外,酯蜡可以为单官能的酯蜡或多官能的酯蜡,例如最显著的为双官能的酯蜡,但也可以为四官能的或六官能的酯蜡。

[0125] 当将脱模剂用于本发明的磁性调色剂时,其含量相对于每100质量份粘结剂树脂优选为至少0.5质量份且不大于10质量份。当脱模剂含量在上述范围内时,在不损害磁性调色剂的贮存稳定性的同时提高定影性。

[0126] 可通过例如以下的方法将脱模剂引入粘结剂树脂中,其中树脂制造时,将树脂溶解于溶剂中,提高树脂溶液的温度,并且在搅拌的同时进行添加混合的方法,或其中在磁性调色剂的生产期间熔融捏合时进行添加的方法。

[0127] 使用差示扫描量热计(DSC)对脱模剂测量的最大吸热峰的峰值温度(以下,也称为熔点)优选为至少60°C且不大于140°C并且更优选为至少70°C且不大于130°C。当最大吸热峰的峰值温度(熔点)为至少60°C且不大于140°C时,定影时磁性调色剂容易塑化并且定影性提高。因为即使长期贮存期间也抑制脱模剂的渗出的出现,所以这是优选的。

[0128] 在本发明中脱模剂的最大吸热峰的峰值温度根据ASTM D3418-82、使用“Q1000”差示扫描量热仪(TA Instruments, Inc)来测定。使用钢和锌的熔点,进行仪器检测部分的温度校正,同时使用钢的熔化热来校正热量。

[0129] 具体地,精确称出约10mg测量样品,并将其引入铝盘中。使用空的铝盘作为参比,在30至200°C的测量温度范围内,以10°C/min的升温速度进行测量。对于测量,将温度升高至200°C,然后以10°C/min降低至30°C,此后以10°C/min再次升高。从该第二次温度升高步骤的30至200°C温度范围内的DSC曲线测定脱模剂的最大吸热峰的峰值温度。

[0130] 本发明磁性调色剂中存在的磁性体可示例为铁氧化物如磁铁矿、磁赤铁矿、铁素体等;金属如铁、钴和镍;以及这些金属与如铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、镉、铍、镉、钙、锰、硒、钛、钨和钒等金属的合金和混合物。

[0131] 这些磁性体的一次颗粒的数均粒径(D1)优选为不大于2 μ m并且更优选为0.05-0.50 μ m。

[0132] 关于施加79.6kA/m的磁特性,矫顽力(Hc)优选为1.6至12.0kA/m;磁化强度(σ_s)优选为30至90Am²/kg并且更优选为40至80Am²/kg;和残余磁化强度(σ_r)优选为1至10Am²/kg并且更优选为1.5至8Am²/kg。

[0133] 本发明磁性调色剂中磁性体的含量优选为至少35质量%且不大于50质量%并且更优选为至少40质量%且不大于50质量%。

[0134] 磁性体含量设定在该范围便于控制本发明期望的介电特性。

[0135] 当磁性体含量为小于35质量%时,不仅难以控制介电特性,而且存在降低的与显影套筒内磁辊的磁引力并且起雾倾向于容易发生。另一方面,当超过50质量%时,不仅介电特性也难以控制,而且显影性也倾向于容易降低。

[0136] 可使用来自PerkinElmer Inc的TGA7热分析仪测量磁性调色剂中磁性体的含量。关于测量方法,将磁性调色剂在氮气气氛中以25°C/min的升温速度从常温加热至900°C:将100至750°C的质量损失取为从磁性调色剂减去磁性体所获得的组分,并将剩余质量取为磁性体的量。

[0137] 在79.6kA/m的磁场下,本发明的磁性调色剂具有优选不大于0.09并且更优选不大于0.06的残余磁化强度(σ_r)与磁化强度(σ_s)的比值 $[\sigma_r/\sigma_s]$ 。小的 $[\sigma_r/\sigma_s]$ 意味着磁性调色剂具有小的残余磁化强度。

[0138] 此处,当考虑磁性单组分显影时,在存在于调色剂承载构件的多级磁铁的影响下,通过调色剂承载构件捕获或排出磁性调色剂。当 $[\sigma_r/\sigma_s]$ 具有小值时,排出的磁性调色剂(已从调色剂承载构件脱离的磁性调色剂)耐磁性聚结(magnetic cohesion)。当磁性调色剂再次在捕获极附着至调色剂承载构件并且进入接触部时,其不经历磁性聚结,结果可精确地进行调色剂的量的控制并且调色剂承载构件上磁性调色剂的量是稳定的。由于此,显影刮板与显影套筒之间的接触部的磁性调色剂的量稳定化,并且获得接触部中磁性调色剂的非常良好的替换以及带电量的分布变得非常尖锐。结果,不仅改善重影,而且也进一步提高图像浓度并且获得几乎不存在起雾的图像。

[0139] 可通过调节存在于磁性调色剂中的磁性体的粒径和形状并且通过调节磁性体的生产时添加的添加剂将 $[\sigma_r/\sigma_s]$ 调节至上述范围内。具体地,通过将例如二氧化硅或磷添加至磁性体可保持高的 σ_s 并且可降低 σ_r 。此外, σ_r 随着磁性体表面积降低而降低,以及关于形状,与八面体相比,几乎不存在磁各向异性的球形的 σ_r 更小。通过上述的组合可实现非常低的 σ_r ,由此可控制 $[\sigma_r/\sigma_s]$ 为不大于0.09。

[0140] 本发明中,使用VSM P-1-10振动样品型磁力计(Toei Industry Co.,Ltd.),在25°C的室温和79.6kA/m的外部磁场下,测量磁性调色剂和磁性体的磁化强度(σ_s)和残余磁化强度(σ_r)。在79.6kA/m的外部磁场下测量磁特性的原因为安装在调色剂承载构件中的磁辊的显影极的磁力一般为约79.6kA/m(1000奥斯特)。由于此,因此可通过测量在79.6kA/m的外部磁场下的残余磁化强度来理解显影区域中调色剂的行为。

[0141] 本发明的磁性调色剂含有在磁性调色剂颗粒表面上的无机细颗粒。

[0142] 存在于磁性调色剂颗粒表面上的无机细颗粒可示例为二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒,并且也可有利地使用在其表面上进行疏水化处理后的这些无机细颗粒。

[0143] 关键的是,存在于本发明的磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒含有选自由二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒组成的组的至少一种金属氧化物细颗粒,并且至少85质量%的金属氧化物细颗粒为二氧化硅细颗粒。优选至少90质量%的金属氧化物细颗粒为二氧化硅细颗粒。

[0144] 其理由是二氧化硅细颗粒不仅提供关于赋予带电性和流动性的最佳平衡,而且从降低磁性调色剂之间的聚集力的观点,也是优异的。

[0145] 从降低磁性调色剂之间的聚集力的观点二氧化硅细颗粒是优异的原因并不完全清楚,但推测其可能是由于关于二氧化硅细颗粒之间的滑动性,之前描述的轴承效果的显著作用。

[0146] 此外,二氧化硅细颗粒优选为固着至磁性调色剂颗粒表面上的无机细颗粒的主要

成分。具体地说,固着至磁性调色剂颗粒表面上的无机细颗粒优选含有选自二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒组成的至少一种金属氧化物细颗粒,其中二氧化硅细颗粒为这些金属氧化物细颗粒的至少80质量%。二氧化硅细颗粒更优选为至少90质量%。推测其与如上所述的相同原因:从赋予带电性和流动性的观点,二氧化硅细颗粒是最佳的,结果发生磁性调色剂带电的快速的初始升高。结果可获得高的图像浓度,这是非常优选的。

[0147] 此处,为了使二氧化硅细颗粒达到在磁性调色剂颗粒表面上存在的金属氧化物细颗粒的至少85质量%和还为了使二氧化硅细颗粒达到相对于固着至磁性调色剂颗粒表面上的金属氧化物颗粒的至少80质量%,可调节无机细颗粒的添加时机和添加量。

[0148] 无机细颗粒的存在量可使用以下描述的用于定量无机细颗粒的方法来检测。

[0149] 在本发明中,无机细颗粒中的一次颗粒的数均粒径(D1)优选为至少5nm且不大于50nm。一次颗粒的数均粒径(D1)更优选为至少10nm且不大于35nm。

[0150] 使无机细颗粒中的一次颗粒的数均粒径(D1)落入前述的范围内,便于对覆盖率A和B/A的有利控制。当一次颗粒的数均粒径(D1)为小于5nm时,无机细颗粒易于相互聚集,并且获得大的B/A值成为问题,而且覆盖率A的变化系数还容易取得大值。另一方面,当一次颗粒的数均粒径(D1)超过50nm时,即使大量添加无机细颗粒,覆盖率A也易于减小;此外,因为无机细颗粒变得难以固着至磁性调色剂颗粒,所以B/A的值也将倾向于具有低值。即,当一次颗粒的数均粒径(D1)大于50nm时,难以获得上述附着力降低效果和轴承效果。

[0151] 优选对用于本发明的无机细颗粒进行疏水化处理,并且特别优选的无机细颗粒将已经疏水化处理为至少40%、更优选至少50%的根据甲醇滴定试验测定的疏水度。

[0152] 进行疏水化处理的方法可示例为用例如有机硅化合物、硅油、长链脂肪酸等进行处理的方法。

[0153] 有机硅化合物可示例为六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、二甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷和六甲基二硅氧烷。可使用这些中的单独一种,或可使用两种以上的混合物。

[0154] 硅油可示例为二甲基硅油、甲基苯基硅油、 α -甲基苯乙烯改性的硅油、氯苯基硅油和氟改性的硅油。

[0155] C₁₀₋₂₂脂肪酸适合用作长链脂肪酸,所述长链脂肪酸可以为直链脂肪酸或支链脂肪酸。可使用饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸。

[0156] 前述之中,非常优选C₁₀₋₂₂直链饱和脂肪酸,因为它们容易提供无机细颗粒表面的均匀处理。

[0157] 这些直链饱和脂肪酸可示例为癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸和山萘酸。

[0158] 优选已用硅油处理过的无机细颗粒作为用于本发明的无机细颗粒,并且更优选用有机硅化合物和硅油处理过的无机细颗粒。这使得可以有利地控制疏水度。

[0159] 用硅油处理无机细颗粒的方法可示例为,使用混合机如亨舍尔混合机,将硅油与已用有机硅化合物处理过的无机细颗粒直接混合的方法,和将硅油喷射到无机细颗粒上的方法。另一实例为将硅油溶解或分散在适合的溶剂中,然后添加并混合无机细颗粒,并除去

溶剂的方法。

[0160] 为了获得良好的疏水性,相对于每100质量份无机细颗粒,用于处理的硅油的量优选为至少1质量份且不大于40质量份,更优选至少3质量份且不大于35质量份。

[0161] 为了赋予磁性调色剂优异的流动性,用于本发明的二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒具有优选至少 $20\text{m}^2/\text{g}$ 且不大于 $350\text{m}^2/\text{g}$ 、更优选至少 $25\text{m}^2/\text{g}$ 且不大于 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的通过基于氮吸附的BET法测量的比表面积(BET比表面积)。

[0162] 基于JIS Z8830(2001)进行通过基于氮吸附的BET法的比表面积(BET比表面积)的测量。将使用通过定容法的气体吸附法作为其测量方式的“TriStar300(Shimadzu Corporation)自动比表面积·孔分布分析仪”用作所述测量仪器。

[0163] 相对于每100质量份磁性调色剂颗粒,无机细颗粒的添加量优选为至少1.5质量份且不大于3.0质量份的无机细颗粒,更优选至少1.5质量份且不大于2.6质量份,甚至更优选至少1.8质量份且不大于2.6质量份。

[0164] 从便于适当控制覆盖率A和B/A的观点和也从图像浓度和起雾的观点,也优选将无机细颗粒的添加量设定在上述范围内。

[0165] 无机细颗粒的添加量超过3.0质量份,即使可设计外部添加设备和外部添加法,也引起无机细颗粒的游离并容易出现例如在图像上的条纹。

[0166] 除上述无机细颗粒之外,可将一次颗粒的数均粒径(D1)为至少80nm且不大于 $3\mu\text{m}$ 的颗粒添加到本发明的磁性调色剂中。例如,也可以不影响本发明效果的少量添加润滑剂如氟树脂粉末、硬脂酸锌粉末或聚偏二氟乙烯粉末;研磨剂如氧化铈粉末、碳化硅粉末或间隔物颗粒如二氧化硅。

[0167] <无机细颗粒的定量方法>

[0168] (1)磁性调色剂中二氧化硅细颗粒的含量的测定(标准添加法)

[0169] 将3g磁性调色剂引入直径为30mm的铝环中,并使用10吨的压力制备粒料。通过波长分散型X射线荧光分析(XRF)测定硅(Si)强度(Si强度-1)。优选优化使用的XRF仪器的测量条件,并使用相同条件进行所有的一系列强度测量。以相对于磁性调色剂为1.0质量%添加一次颗粒的数均粒径为12nm的二氧化硅细颗粒,并用咖啡磨碎机进行混合。

[0170] 对于此时混合的二氧化硅细颗粒,可使用一次颗粒的数均粒径为至少5nm且不大于50nm的二氧化硅细颗粒,而不影响该测定。

[0171] 混合后,还如上所述进行制粒,并同样如上所述测定Si强度(Si强度-2)。使用相同的程序,对通过添加并混合相对于磁性调色剂为2.0质量%和3.0质量%的二氧化硅细颗粒而制备的样品,同样测定Si强度(Si强度-3,Si强度-4)。使用Si强度-1至-4,计算基于标准添加法的磁性调色剂中二氧化硅的含量(质量%)。

[0172] 使用标准添加法和与上述用于二氧化硅含量测定相同的程序,测定磁性调色剂中的二氧化钛含量(质量%)和磁性调色剂中的氧化铝含量(质量%)。即,对于二氧化钛含量(质量%),添加并混合一次颗粒的数均粒径为至少5nm且不大于50nm的二氧化钛细颗粒,并可通过测定钛(Ti)强度进行测定。对于氧化铝含量(质量%),添加并混合一次颗粒的数均粒径为至少5nm且不大于50nm的氧化铝细颗粒,并可通过测定铝(Al)强度进行测定。

[0173] (2)从磁性调色剂颗粒中分离无机细颗粒

[0174] 使用精密天平,称量5g磁性调色剂放入有盖的200mL塑料杯中;添加100mL甲醇;并

使用超声波分散器进行分散5分钟。使用钕磁铁保持磁性调色剂,并丢弃上清液。进行用甲醇分散并丢弃上清液的过程三次,接着添加100mL的10%NaOH和几滴“Contaminon N”(用于清洁精密测量仪器的且包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂的中性pH7洗涤剂的10质量%水溶液,来自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.),轻轻地混合,然后保持静止状态24小时。接着用钕磁铁进行再分离。此时进行用蒸馏水反复洗涤,直到没有残留NaOH。使用真空干燥器彻底干燥回收的颗粒,获得颗粒A。通过该过程溶解并除去外部添加的二氧化硅细颗粒。二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒会留存在颗粒A中,因为它们难溶于10%的NaOH中。

[0175] (3) 颗粒A中Si强度的测量

[0176] 将3g颗粒A引入直径为30mm的铝环中;使用10吨的压力制造粒料;并通过波长分散型XRF测定Si强度(Si强度-5)。使用Si强度-5和用于测定磁性调色剂中二氧化硅含量的Si强度-1至-4,计算颗粒A中的二氧化硅含量(质量%)。

[0177] (4) 从磁性调色剂中分离磁性体

[0178] 将100mL四氢呋喃添加至5g颗粒A中,进行充分混合,然后超声波分散10分钟。用磁铁保持磁性颗粒,并丢弃上清液。进行该过程5次,获得颗粒B。该过程可将有机组分如树脂几乎完全除去到磁性体外面。然而,因为树脂中的四氢呋喃不溶物会残留,因而优选将通过该过程提供的颗粒B加热至800℃,以烧掉残留的有机组分,加热后获得的颗粒C大约为存在于磁性调色剂中的磁性体。

[0179] 颗粒C的的质量的测量获得磁性调色剂中磁性体的含量W(质量%)。为了校正由于磁性体的氧化而产生的增量,将颗粒C的质量乘以0.9666($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$)。

[0180] (5) 分离的磁性体中的Ti强度和Al强度的测量

[0181] Ti和Al可作为杂质或添加剂存在于磁性体中。可通过在波长分散型XRF中的FP定量,来检测可归属于磁性体的Ti和Al的量。将Ti和Al的检测量换算成二氧化钛和氧化铝,然后计算磁性体中的二氧化钛含量和氧化铝含量。

[0182] 通过将通过前述程序获得的定量值代入下式,计算外部添加的二氧化硅细颗粒的量、外部添加的二氧化钛细颗粒的量和外部添加的氧化铝细颗粒的量。

[0183] 外部添加的二氧化硅细颗粒的量(质量%) = 磁性调色剂中的二氧化硅含量(质量%) - 颗粒A中的二氧化硅含量(质量%)

[0184] 外部添加的二氧化钛细颗粒的量(质量%) = 磁性调色剂中的二氧化钛含量(质量%) - {磁性体中的二氧化钛含量(质量%) × 磁性体含量W/100}

[0185] 外部添加的氧化铝细颗粒的量(质量%) = 磁性调色剂中的氧化铝含量(质量%) - {磁性体中的氧化铝含量(质量%) × 磁性体含量W/100}

[0186] (6) 对于固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒,计算二氧化硅细颗粒在选自由二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒组成的组的金属氧化物细颗粒中的比例

[0187] 在以下描述的计算覆盖率B的方法中,在进行“除去未固着的无机细颗粒”的程序和随后干燥磁性调色剂之后,可通过进行与上述方法(1)至(5)中相同的程序计算二氧化硅细颗粒在金属氧化物细颗粒中的比例。

[0188] 将钛酸锶细颗粒外部添加至本发明的磁性调色剂的磁性调色剂颗粒中。

[0189] 这些钛酸锶细颗粒的数均粒径为至少60nm且不大于300nm并且优选为至少70nm且不大于250nm并且更优选为至少80nm且不大于200nm。当钛酸锶细颗粒的数均粒径为小于60nm时,钛酸锶细颗粒的比表面积增大并且吸湿特性恶化,导致显影剂的带电降低。通过附着至机器的构件也导致图像的干扰并且还容易导致机器构件的寿命缩短。另一方面,当钛酸锶细颗粒具有大于300nm的数均粒径时,钛酸锶细颗粒容易通过显影剂容器内的物理力与磁性调色剂分离,于是通过分离带电而过度带电的磁性调色剂最终残留在显影套筒上。这产生浓度降低。此外,当使用强力将具有大于300nm的数均粒径的钛酸锶细颗粒嵌入磁性调色剂颗粒表面时,显影剂容器内不发生剥离并且钛酸锶细颗粒即使通过显影区域的电的力也不与磁性调色剂剥离。由于此,显影区域内不发生分离带电并且磁性调色剂不参与与潜像相符的显影。

[0190] 通过对用电子显微镜以50000X倍率拍摄的照片测量100个粒径并且取其算术平均,求得钛酸锶细颗粒的数均粒径。对于球形颗粒,其直径取为颗粒的粒径;对于椭球形颗粒,将长直径和短直径的平均值用作颗粒的粒径;以及求得这些的平均值并且取为数均粒径。

[0191] 钛酸锶细颗粒的含量相对于包括外部添加剂的磁性调色剂的总量为至少0.1质量%且不大于3.0质量%,优选至少0.2质量%且不大于2.0质量%,并且甚至更优选至少0.3质量%且不大于1.0质量%。当使在上述范围内添加时,获得令人满意的添加效果,结果可抑制显影剂容器内的过度带电并且可以令人满意地使显影区域分离带电,由此可抑制如起雾和浓度降低等问题的发生。

[0192] 钛酸锶细颗粒的生产方法没有特别地限定,但可例如通过以下方法进行生产。

[0193] 一般的钛酸锶细颗粒的生产方法的实例为其中在二氧化钛与碳酸锶之间的固相反应后进行烧结的方法。

[0194] 用于该生产方法的已知反应可通过下式表示。



[0196] 因此,通过洗涤并干燥包含二氧化钛和碳酸锶的混合物,然后进行烧结、机械粉碎和分级而进行生产。可通过调节原料和烧成条件获得包含钛酸锶、碳酸锶和二氧化钛的复合无机细粉。

[0197] 碳酸锶原料可以为具有SrCO₃组成的任意物质,但没有特别地限定,并且还可使用任意商购碳酸锶。用作原料的碳酸锶的数均粒径优选为至少30nm且不大于200nm并且更优选为至少50nm且不大于150nm。

[0198] 此外,二氧化钛原料可以为具有TiO₂组成的任意物质,但没有特别地限定。该二氧化钛的实例包括通过硫酸法获得的偏钛酸浆料(未干燥的含水二氧化钛)和二氧化钛粉末。通过硫酸法获得的偏钛酸浆料为优选的二氧化钛。这是由于水系湿法中优异的统一分散性。二氧化钛的数均粒径优选为至少20nm且不大于50nm。

[0199] 这些必需原料之间的摩尔比没有特别地限定,但优选为TiO₂:SrCO₃=1.00:0.80-1.00:1.10,并且当TiO₂或SrCO₃过量时,可恶化获得的钛酸锶细颗粒的产率。

[0200] 烧结优选在500-1300℃并且更优选650-1100℃的温度下进行。当烧结温度高于1300℃时,颗粒之间容易发生烧结引起的二次聚集,于是粉碎步骤中产生大的负荷。当烧结温度小于600℃时,残留大量的未反应组分并且稳定的钛酸锶细颗粒的生产是很大的问题。

[0201] 烧结时间优选为0.5-16小时并且更优选为1-5小时。当烧结时间长于16小时时,碳酸锶和二氧化钛同样完成反应并且获得的钛酸锶颗粒可最终经历二次聚集。当烧结时间短于0.5小时时,存留大量的未反应的组分并且稳定的钛酸锶细颗粒的生产是很大的问题。

[0202] 另一方面,不经过烧结步骤的钛酸锶细颗粒的生产方法包括其中通过将硫酸氧钛水溶液水解以获得含水二氧化钛浆料;调节该含水二氧化钛浆料的pH以获得二氧化钛溶胶的分散液;将氢氧化锶添加至该二氧化钛溶胶分散液;并且加热至反应温度进行合成的方法。通过使含水二氧化钛浆料的pH为0.5-1.0获得具有优异的结晶度和粒径的二氧化钛溶胶。

[0203] 此外,在除去吸附至二氧化钛溶胶颗粒的离子的目标下,优选将如氢氧化钠的碱性物质添加至二氧化钛溶胶分散液。当这样做时,为了避免导致例如钠离子吸附至含水二氧化钛的表面,优选使浆料的pH不达到7以上。此外,反应温度优选为60°C-100°C;为了获得期望的粒径分布升温速度优选为不大于30°C/小时;和反应时间优选为3-7小时。

[0204] 以下方法为使通过如上所述的方法生产的钛酸锶细颗粒用脂肪酸或其金属盐进行表面处理的方法的实例。例如,可以在Ar气或N₂气气氛下将钛酸锶细颗粒的浆料引入脂肪酸的钠盐的水溶液中,并且可以将脂肪酸在钙钛矿晶体表面析出。此外,例如可以在Ar气或N₂气气氛下将钛酸锶细颗粒的浆料引入脂肪酸的钠盐的水溶液中并且可以在搅拌的同时滴加期望的金属盐的水溶液以将脂肪酸金属盐析出并吸附至钙钛矿晶体表面。例如,当使用硬脂酸钠水溶液和硫酸铝时可吸附硬脂酸铝。

[0205] 从显影性与定影性之间的平衡的观点来看,本发明的磁性调色剂具有优选6.0μm-10.0μm并且更优选7.0μm-9.0μm的重均粒径(D₄)。

[0206] 此外,对于本发明的磁性调色剂,从改善钛酸锶细颗粒与磁性调色剂颗粒的附着性和抑制显影剂容器内的过度带电的观点,如使用扫描探针显微镜测量的本发明的磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度(Ra),优选为至少30.0nm且不大于70.0nm。

[0207] 当磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度为小于30.0nm时,于是在磁性调色剂颗粒表面上几乎不存在凹凸,结果容易通过与邻近的磁性调色剂的摩擦力使钛酸锶细颗粒游离并且显影剂容器内发生分离带电。另一方面,当磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度为大于70.0nm时,由于磁性调色剂颗粒表面的凹凸不能实现钛酸锶细颗粒的均匀扩散,并且钛酸锶细颗粒经历聚集。这导致显影区域中钛酸锶细颗粒游离率的降低。当磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度为至少30.0nm且不大于70.0nm时,磁性调色剂颗粒的凹凸是最佳的,并且由于该钛酸锶细颗粒可以更均匀地分散在磁性调色剂颗粒上。此外,磁性调色剂颗粒表面上微小凹凸的存在使与邻近的磁性调色剂的摩擦力的分散成为可能,因而其可防止显影剂容器内的钛酸锶细颗粒的游离。结果可获得几乎不存在起雾和高图像浓度的图像。

[0208] 以下提供本发明的磁性调色剂的生产方法的实例,但没有意图将生产方法限制于这些。

[0209] 可通过具有能够调节覆盖率A、B/A、钛酸锶细颗粒的游离率和[D₄/D₁]的步骤并且优选具有其中可调节覆盖率A的变化系数和磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度的步骤,同时不特别限定其它生产步骤的任何已知方法生产本发明的磁性调色剂。

[0210] 以下方法为所述生产方法的有利实例。首先,使用如亨舍尔混合机或球磨机等混合机充分混合粘结剂树脂和磁性体以及根据需要的其它原料,然后使用如辊、捏合机或挤

出机等加热捏合设备熔融、加工并捏合以使树脂相互相容。

[0211] 将所获得的熔融和捏合的材料冷却并固化,然后粗粉碎,细粉碎,并分级,将外部添加剂如无机细颗粒外部添加并混合到所获得的磁性调色剂颗粒中,以获得磁性调色剂。

[0212] 此处使用的混合机可示例为亨舍尔混合机(Mitsui Mining Co.,Ltd.);高速混合机(Kawata Mfg.Co.,Ltd.);Ribocone(Okawara Corporation);诺塔混合机,Turbulizer和Cyclomix(Hosokawa Micron Corporation);螺旋杆式混合机(Spiral Pin Mixer)(Pacific Machinery&Engineering Co.,Ltd.);Loedige混合机(Matsubo Corporation);和Nobilta(Hosokawa Micron Corporation)。

[0213] 上述的捏合设备可示例为KRC捏合机(Kurimoto,Ltd.);Buss Ko-捏合机(Buss Corp.);TEM挤出机(Toshiba Machine Co.,Ltd.);TEX双螺杆捏合机(The Japan Steel Works,Ltd.);PCM捏合机(Ikegai Ironworks Corporation);三辊磨机、混合辊磨机、捏合机(Inoue Manufacturing Co.,Ltd.);Kneadex(Mitsui Mining Co.,Ltd.);MS型加压捏合机和Kneader-Ruder(Moriyama Mfg.Co.,Ltd.);和班伯里混炼机(Kobe Steel,Ltd.)。

[0214] 上述的粉碎机可示例为反喷气磨(Counter Jet Mill)、Micron Jet和Inomizer(Hosokawa Micron Corporation);IDS型磨机和PJM喷射式磨机(Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.);交叉喷射式磨机(Kurimoto,Ltd.);Ulmax(Nisso Engineering Co.,Ltd.);SK Jet-0-Mill(Seishin Enterprise Co.,Ltd.);Kryptron(Kawasaki Heavy Industries,Ltd.);涡轮研磨机(Turbo Kogyo Co.,Ltd.);和Super Rotor(Nisshin Engineering Inc.)。

[0215] 上述中,可通过调节使用涡轮研磨机微粉碎时的排气温度控制磁性调色剂的平均表面粗糙度。排气温度越低(例如,不大于40℃)提供平均表面粗糙度的值越大,而排气温度越高(例如,约50℃)提供平均表面粗糙度的值越小。

[0216] 上述的分级机可示例为Classiel、Micron分级机和Spedic分级机(Seishin Enterprise Co.,Ltd.);涡轮分级机(Nisshin Engineering Inc.);微分离机、Turboplex(ATP)和TSP分离机(Hosokawa Micron Corporation);Elbow Jet(Nittetsu Mining Co.,Ltd.);分散分离机(Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.);和YM Microcut(Yasukawa Shoji Co.,Ltd.)。

[0217] 可用于筛选粗颗粒的筛选装置可示例为Ultrasonic(Koei Sangyo Co.,Ltd.)、Rezona Sieve和Gyro-Sifter(Tokuju Corporation)、Vibrasonic system(Dalton Co.,Ltd.)、Soniclean(Sintokogio,Ltd.)、涡轮筛选机(Turbo Kogyo Co.,Ltd.)、Microsifter(Makino Mfg.Co.,Ltd.)和圆形振动筛。

[0218] 上述中,对于调节[D4/D1]优选调节细粉末和粗粉末的量,并且可有利地使用Elbow Jet。具体地,可通过减少细粉末的量而减小[D4/D1]。

[0219] 例如上述混合机等已知的混合处理设备可作用于钛酸锶细颗粒和无机细颗粒(以下,也简称为无机细颗粒)的外部添加和混合的混合处理设备;然而,从能够便于控制覆盖率A、B/A、钛酸锶细颗粒的游离率和覆盖率A的变化系数的观点,图5所示的设备是优选的。

[0220] 图5为示出可用于进行本发明使用的无机细颗粒的外部添加和混合的混合处理设备的实例的示意图。

[0221] 该混合处理设备容易使无机细颗粒固着至磁性调色剂颗粒表面,因为其具有在狭窄空隙区域内向磁性调色剂颗粒和无机细颗粒施加剪切的结构。

[0222] 此外,如下所述,因为便于沿旋转构件的轴向磁性调色剂颗粒和无机细颗粒的循环并且因为便于在定影的进行前彻底均匀的混合,所以本发明容易将覆盖率A、B/A、钛酸锶细颗粒的游离率和覆盖率A的变化系数控制在优选范围内。

[0223] 另一方面,图6为示出用于上述混合处理设备的搅拌构件的结构实例的示意图。

[0224] 下面利用图5和6描述无机细颗粒的外部添加和混合过程。

[0225] 进行无机细颗粒的外部添加和混合的该混合处理设备具有在其表面上设置至少多个搅拌构件3的旋转构件2;驱动旋转构件旋转的驱动构件8;和设置为与搅拌构件3具有间隙的主体外壳1。

[0226] 重要的是,主体外壳1的内周部与搅拌构件3之间的间隙(空隙)保持不变且非常小,以向磁性调色剂颗粒施加均匀的剪切并便于无机细颗粒固着至磁性调色剂颗粒表面。

[0227] 在该设备中,主体外壳1的内周部直径不大于旋转构件2的外周部直径的两倍。在图5中,示出如下实例,其中主体外壳1的内周部的直径为旋转构件2的外周部直径(从旋转构件2减去搅拌构件3而获得的主体部直径)的1.7倍。当主体外壳1的内周部的直径不大于旋转构件2外周部的直径的两倍时,令人满意地使冲击力施加到磁性调色剂颗粒上,因为其中力作用于磁性调色剂颗粒的处理空间获得适当限制。

[0228] 此外,重要的是根据主体外壳的尺寸调节上述空隙。从向磁性调色剂颗粒施加足够剪切的观点来看,重要的是使得该空隙为主体外壳1内周部的直径的约至少1%且不大于5%。具体地说,当主体外壳1的内周部的直径为约130mm时,优选使得空隙为约至少2mm且不大于5mm;当主体外壳1的内周部的直径为约800mm时,优选使得该空隙约为至少10mm且不大于30mm。

[0229] 在本发明的无机细颗粒的外部添加和混合过程中,使用混合处理设备,通过经驱动构件8使旋转构件2旋转,并搅拌和混合已加入混合处理设备中的磁性调色剂颗粒和无机细颗粒,来进行无机细颗粒向磁性调色剂颗粒表面的混合和外部添加。

[0230] 如图6所示,多个搅拌构件3的至少一部分形成向前输送用搅拌构件3a,向前输送用搅拌构件3a伴随旋转构件2的旋转,沿旋转构件的轴向以一个方向输送磁性调色剂颗粒和无机细颗粒。此外,多个搅拌构件3的至少一部分形成向后输送用搅拌构件3b,向后输送用搅拌构件3b伴随旋转构件2的旋转,使磁性调色剂颗粒和无机细颗粒沿旋转构件的轴向以另一个方向返回。

[0231] 此处,如图5所示,当在主体外壳1的两端部设置原料入口5和产物排出口6时,从原料入口5朝向产物排出口6的方向(图5中向右的方向)为“向前方向”。

[0232] 即,如图6所示,使向前输送用搅拌构件3a的板面倾斜,以沿向前方向(13)输送磁性调色剂颗粒和无机细颗粒。另一方面,使向后输送用搅拌构件3b的板面倾斜,以沿向后方向(12)输送磁性调色剂颗粒和无机细颗粒。

[0233] 通过这样做,进行向磁性调色剂颗粒表面外部添加无机细颗粒并混合,同时重复地进行沿“向前方向”(13)的输送和沿“向后方向”(12)的输送。

[0234] 此外,关于搅拌构件3a、3b,沿旋转构件2的圆周方向以间隔设置的多个构件形成一组。在图6所示的实例中,以彼此180°的间隔的两个构件形成旋转构件2上的一组搅拌构

件3a、3b,但更多数量的构件可形成一组,如以 120° 的间隔的三个或以 90° 的间隔的四个。

[0235] 在图6所示实例中,以等间隔形成总共十二个搅拌构件3a、3b。

[0236] 此外,图6中的D表示搅拌构件的宽度,d表示代表搅拌构件的重叠部分的间隔。在图6中,当从使得沿向前方向和向后方向有效输送磁性调色剂颗粒和无机细颗粒的观点考虑时,D优选为旋转构件2长度的约至少20%且不大于30%的宽度。图6示出其中D为23%的实例。此外,关于搅拌构件3a和3b,当从搅拌构件3a的端部位置沿垂直方向画出延长线时,优选存在该搅拌构件3a与搅拌构件3b的一定程度的重叠部分d。这用来有效地向磁性调色剂颗粒施加剪切。从施加剪切的观点,该d优选是D的至少10%且不大于30%。

[0237] 除图6所示形状之外,在磁性调色剂颗粒可沿向前方向和向后方向输送且保持空隙的范围内,叶片形状可以为具有弯曲表面的形状或其中前端叶片部分通过棒状臂连接至旋转构件2的桨叶结构。

[0238] 下面将参考图5和6中所示设备的示意图,更详细地描述本发明。

[0239] 图5所示设备具有旋转构件2,其至少具有设置在其表面上的多个搅拌构件3;驱动旋转构件2的旋转的驱动构件8;设置与搅拌构件3形成间隙的主体外壳1;和夹套4,其中传热介质可流动并且其位于主体外壳1内侧和旋转构件的端部侧面10上。

[0240] 此外,图5所示设备具有:原料入口5,其形成于主体外壳1的上部以引入磁性调色剂颗粒和无机细颗粒;和产物排出口6,其形成于主体外壳1的下部以从主体外壳1向外部排出已进行外部添加和混合处理的磁性调色剂。

[0241] 图5所示设备还具有插入原料入口5内的原料入口用内部件16和插入产物排出口6内的产物排出口用内部件17。

[0242] 在本发明中,首先从原料入口5除去原料入口用内部件16,将磁性调色剂颗粒从原料入口5引入处理空间9中。然后,将无机细颗粒从原料入口5引入处理空间9中并插入原料入口用内部件16。随后通过驱动构件8使旋转构件2旋转(11代表旋转方向),并使由此引入的待处理的材料进行外部添加和混合处理,同时通过设置在旋转构件2表面上的多个搅拌构件3搅拌和混合。

[0243] 引入顺序也可以为首先通过原料入口5引入无机细颗粒,然后通过原料入口5引入磁性调色剂颗粒。此外,磁性调色剂颗粒和无机细颗粒可预先使用混合机如亨舍尔混合机进行混合,然后可通过图5所示设备的原料入口5引入混合物。

[0244] 更具体地,关于外部添加和混合处理的条件,就获得本发明所限定的覆盖率A、B/A和覆盖率A的变化系数而言,优选将驱动构件8的功率控制在至少 0.2W/g 且不大于 2.0W/g 。更优选将驱动构件8的功率控制在至少 0.6W/g 且不大于 1.6W/g 。

[0245] 当功率小于 0.2W/g 时,难以获得高的覆盖率A,并且B/A倾向于太低。另一方面,当超过 2.0W/g 时,B/A倾向于太高。

[0246] 对处理时间没有特别的限定,但优选至少3分钟且不大于10分钟。当处理时间短于3分钟时,B/A倾向于变低,并且容易出现大的覆盖率A的变化系数。另一方面,当处理时间超过10分钟时,B/A反之倾向于变高,并且设备内部的温度容易升高。

[0247] 对外部添加和混合期间搅拌构件的旋转速度没有特别的限定;然而,对于图5所示设备,当设备中处理空间9的容积为 $2.0 \times 10^{-3}\text{m}^3$ 时,当搅拌构件3的形状如图6所示时,搅拌构件的rpm优选为至少1000rpm且不大于3000rpm。在至少1000rpm且不大于3000rpm下,容易

获得如本发明所限定的覆盖率A、B/A、钛酸锶细颗粒的游离率和覆盖率A的变化系数。

[0248] 本发明特别优选的处理方法在外部添加和混合处理步骤之前具有预混合步骤。插入预混合步骤实现无机细颗粒在磁性调色剂颗粒表面上的非常均匀的分散,结果容易获得高的覆盖率A,并且容易降低覆盖率A的变化系数。

[0249] 更具体地,预混合处理条件优选为:驱动构件8的功率为至少0.06W/g且不大于0.20W/g,且处理时间为至少0.5分钟且不大于1.5分钟。当预混合处理条件的负载功率低于0.06W/g或处理时间短于0.5分钟时,难以在预混合中获得令人满意的均匀混合。另一方面,当预混合处理条件的负载功率高于0.20W/g或处理时间长于1.5分钟时,在获得令人满意的均匀混合之前,无机细颗粒就可能变得固着至磁性调色剂颗粒表面上。

[0250] 此外,本发明的提高钛酸锶的游离率的特别优选的处理方法中,仅使用无机细颗粒(例如,二氧化硅细颗粒)进行外部添加和混合处理,接着添加钛酸锶并进行外部添加和混合处理。用无机细颗粒(例如,二氧化硅细颗粒)覆盖磁性调色剂颗粒表面使得钛酸锶可以分散在磁性调色剂颗粒表面而不嵌入钛酸锶并且可提高钛酸锶的游离率。

[0251] 更具体地,对于仅无机细颗粒(例如,二氧化硅细颗粒)的外部添加处理条件以下是优选的:使用亨舍尔混合机(Mitsui Mining Co.,Ltd.),至少3000rpm且不大于4000rpm的搅拌构件旋转速度和至少0.5分钟且不大于1.5分钟的处理时间。当小于3000rpm的旋转速度或小于0.5分钟的处理时间用于仅二氧化硅细颗粒的外部添加处理条件时,难以实现二氧化硅细颗粒与磁性调色剂颗粒的令人满意的均匀混合。另一方面,当不小于4000rpm或处理时间长于1.5分钟用于仅二氧化硅细颗粒的外部添加处理条件时,二氧化硅细颗粒可最终变得嵌入在磁性调色剂颗粒表面。

[0252] 在外部添加和混合处理完成后,除去产物排出口6中的产物排出口用内部件17,并通过驱动构件8使旋转构件2旋转,以将磁性调色剂从产物排出口6排出。根据需要,可使用例如圆形振动筛等网筛或筛子将粗颗粒等从所获得的磁性调色剂分离,以获得磁性调色剂。

[0253] 参考图4,下面具体地描述可有利地使用本发明的磁性调色剂的图像形成设备的实例。在图4中,100是静电潜像承载构件(以下,也称为感光构件),其中在其周围设置下述:充电构件117(以下,也称为充电辊)、具有调色剂承载构件102的显影装置140、转印构件114(转印辊)、清洁器116、定影单元126和定位辊124。静电潜像承载构件100通过充电构件117来带电。通过用来自激光发生器121的激光照射静电潜像承载构件100进行曝光(photoexposure),以形成对应于目标图像的静电潜像。静电潜像承载构件100上的静电潜像通过显影装置140用单组分调色剂来显影,以提供调色剂图像,并通过在转印材料插入静电潜像承载构件与转印构件114之间的情况下接触静电潜像承载构件的转印构件114,将调色剂图像转印到转印材料上。将承载调色剂图像的转印材料输送到定影单元126,并在转印材料上进行定影。此外,通过清洁刮板将在一定程度上残留在静电潜像承载构件上的调色剂刮掉,并贮存在清洁器116中。

[0254] 以下描述关于本发明各种性质的测量方法。

[0255] <覆盖率A的计算>

[0256] 在本发明中,通过使用Image-Pro Plus ver.5.0图像分析软件(Nippon Roper Kabushiki Kaisha),分析用Hitachi's S-4800超高分辨率场致发射扫描电子显微镜

(Hitachi High-Technologies Corporation) 拍摄的磁性调色剂表面的图像,来计算覆盖率A。用S-4800获取图像的条件如下。

[0257] (1) 样品制备

[0258] 将导电性糊剂在样品台(15mm×6mm铝样品台)上涂成薄层,并在其上喷射磁性调色剂。进行用空气的额外吹气,以从样品台除去过量的磁性调色剂并进行充分干燥。将样品台放置在样品架中,并用样品高度计将样品台的高度调节至36mm。

[0259] (2) 设定用S-4800观察的条件

[0260] 使用通过用S-4800的背散射电子成像获得的图像来计算覆盖率A。使用背散射电子图像可在优异精度下测定覆盖率A,因为与二次电子图像的情况相比,无机细颗粒更少过度带电。

[0261] 将液氮导入至位于S-4800壳体内的抗污染收集器溢满,并使其静置30分钟。启动S-4800的“PC-SEM”,并进行闪烁(flashing)(清洁作为电子源的FE前端)。点击屏幕上控制面板中的加速电压显示部,并按下[闪烁(flashing)]按钮以打开闪烁执行对话框。确认闪烁强度为2并执行。确认由于闪烁产生的发射电流为20至40 μ A。将样品架插入S-4800壳体的样品室中。按下控制面板上的[原点(home)],以将样品架输送到观察位置。

[0262] 点击加速电压显示部,以打开HV设定对话框,并将加速电压设定为[0.8kV],发射电流设定为[20 μ A]。在操作面板的[基本(base)]标签中,将信号选择设定为[SE];对于SE检测器,选择[上(U)]和[+BSE];并在[+BSE]右边的选择框中选择[L.A.100],以进入使用背散射电子图像的观察模式中。类似地,在操作面板的[基本]标签中,将电子光学系统条件区块的探测电流设定为[Normal];设定焦点模式为[UHR];设定WD为[3.0mm]。按下控制面板的加速电压显示部中的[ON]按钮,并施加加速电压。

[0263] (3) 磁性调色剂的数均粒径(D1)的计算

[0264] 通过在控制面板的放大倍数指示部内拖曳,设定放大倍数为5000X(5k)。旋转操作面板上的[COARSE]焦点旋钮,进行已获得一定程度的聚焦的孔径校准的调节。点击控制面板中的[Align],显示校准对话框,选择[光束(beam)]。通过旋转操作面板上的STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y),将显示的光束移动至同心圆的圆心。然后选择[孔径(aperture)],并逐个地旋转STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y)并调节以使图像的移动停止或使移动最小化。关闭孔径对话框,并用自动聚焦来聚焦。通过重复该操作另外两次来聚焦。

[0265] 然后,通过测量300个磁性调色剂颗粒的粒径来求得数均粒径(D1)。当观察磁性调色剂颗粒时,将单个颗粒的粒径取为最大直径。

[0266] (4) 焦点调节

[0267] 对于在(3)中获得的数均粒径(D1)为 $\pm 0.1\mu\text{m}$ 、最大直径的中心已调节至测定屏幕的中心的颗粒,在控制面板的放大倍数指示部内拖曳以设定放大倍数为10000X(10k)。旋转操作面板上的[COARSE]焦点旋钮,进行已获得一定程度的聚焦的孔径校准调节。点击控制面板中的[Align],显示校准对话框,选择[光束]。通过旋转操作面板上的STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y),将显示的光束移动至同心圆的圆心。然后选择[孔径],并逐个地旋转STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y),调节以使图像的移动停止或使移动最小化。关闭孔径对话框,并使用自动聚焦来聚焦。然后设定放大倍数为50000X(50k);使用聚焦旋钮和STIGMA/ALIGNMENT旋钮进行如上所述的聚焦调节;和使用自动聚焦再聚焦。通过重复该操作来聚

焦。此处,因为在观察平面具有大的倾斜角时,覆盖率测定的精度易于下降,所以通过在其中一个整个观察平面同时对焦的聚焦调节期间进行选择,经选择该表面内最小的倾斜来进行分析。

[0268] (5) 图像捕获

[0269] 使用ABC模式进行亮度调节,拍摄大小为 640×480 像素的照片并储存。使用该图像文件,进行以下描述的分析。对每个磁性调色剂颗粒拍摄一张照片,获得至少30个磁性调色剂颗粒的图像。

[0270] (6) 图像分析

[0271] 在本发明中,使用以下所示的分析软件,通过使经上述程序获得的图像进行二值化处理来计算覆盖率A。当其完成时,将上述单个图像分成12个正方形,并对每个进行分析。然而,当在分割区内存在粒径大于或等于50nm的无机细颗粒时,不对该分割区进行覆盖率A的计算。

[0272] 用Image-Pro Plus ver.5.0图像分析软件的分析条件如下。

[0273] 软件:Image-ProPlus5.1J

[0274] 从工具条中的“测量”选择“计数/尺寸”,然后是“选项”,并设定二值化条件。在目标提取选项中选择8个连接,并设置平滑化为0。此外,不选择预筛选、填充空隙和包络线(envelope),并将“边界线除外”设定为“没有”。从工具条中的“测量”选择“测量项目”,并对面积筛选范围输入2至 10^7 。

[0275] 通过标出正方形区域来计算覆盖率。此处,使该区域的面积(C)设为24000至26000像素。通过“处理”-二值化进行自动二值化,计算不含二氧化硅区域的总面积(D)。

[0276] 使用下式,由正方形区域的面积C和不含二氧化硅区域的总面积D,计算覆盖率a。

[0277] 覆盖率a (%) = $100 - (D/C \times 100)$

[0278] 如上所述,对至少30个磁性调色剂颗粒进行覆盖率a的计算。将所有获得的数据的平均值取为本发明的覆盖率A。

[0279] <覆盖率A的变化系数>

[0280] 在本发明中,如下求得覆盖率A的变化系数。使 $\sigma(A)$ 为上述用于计算覆盖率A的所有覆盖率数据的标准偏差,使用下式获得覆盖率A的变化系数。

[0281] 变化系数 (%) = $\{\sigma(A)/A\} \times 100$

[0282] <覆盖率B的计算>

[0283] 通过首先除去磁性调色剂表面上未固着的无机细颗粒,然后进行与覆盖率A计算相同的程序,计算覆盖率B。

[0284] (1) 未固着的无机细颗粒的除去

[0285] 如下所述除去未固着的无机细颗粒。本发明人研究,然后设定这些除去条件,以彻底除除了嵌入在调色剂表面中的那些以外的无机细颗粒。

[0286] 作为实例,对于使用图5所示设备在三个不同的外部添加强度下使覆盖率A达到46%的磁性调色剂,图7示出超声波分散时间与超声波分散后计算的覆盖率之间的关系。图7通过使用与如上所述覆盖率A的计算相同的程序,计算通过以下描述的方法经超声波分散除去无机细颗粒然后干燥而提供的磁性调色剂的覆盖率而作成。

[0287] 图7证明覆盖率下降与通过超声波分散无机细颗粒的除去有关,并且对于所有的

外部添加强度,通过超声波分散20分钟使覆盖率达到大致恒定的值。基于此,超声波分散30分钟被视为提供彻底去除嵌入在调色剂表面中的无机细颗粒以外的无机细颗粒,由此获得的覆盖率定义为覆盖率B。

[0288] 更详细地,将16.0g水和4.0g Contaminon N(来自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.的中性洗涤剂,产品编号037-10361)引入30mL玻璃瓶并充分混合。将1.50g磁性调色剂引入所获得的溶液,并通过在底部施加磁铁,使磁性调色剂完全被浸没。然后,旋转移动磁铁,以使磁性调色剂适应所述溶液并除去气泡。

[0289] 插入UH-50超声波振荡器(来自SMT Co.,Ltd.,所使用的前端为前端直径 Φ 为6mm的钛合金前端)的前端,以使其为所述瓶的中心并位于距离瓶底部5mm的高度,通过超声波分散除去无机细颗粒。施加超声波30分钟后,移出全部量的磁性调色剂并干燥。在此期间,施加尽可能少的热,同时在不高于30℃下进行真空干燥。

[0290] (2) 覆盖率B的计算

[0291] 在如上所述干燥之后,如同上述覆盖率A来计算调色剂的覆盖率,获得覆盖率B。

[0292] <无机细颗粒的一次颗粒的数均粒径的测量方法>

[0293] 无机细颗粒的一次颗粒的数均粒径为从用Hitachi的S-4800超高分辨率场致发射扫描电子显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation)拍摄的磁性调色剂表面的无机细颗粒图像来计算的。用S-4800获取图像的条件如下。

[0294] 进行与上述“覆盖率A的计算”中相同的步骤(1)至(3);通过如(4)中进行在磁性调色剂表面50000X的放大倍数下的焦点调节,进行聚焦;然后使用ABC模式调节亮度。然后使放大倍数达到100000X;如(4)中使用聚焦旋钮和STIGMA/ALIGNMENT旋钮进行焦点调节;并使用自动聚焦进行聚焦。重复焦点调节过程,以实现在100000X下聚焦。

[0295] 然后,对磁性调色剂表面上至少300个无机细颗粒测量粒径,并求得一次颗粒的数均粒径(D1)。此处,因为无机细颗粒也作为聚集体存在,因而测定可识别为一次颗粒的颗粒的最大直径,并通过取所获得的最大直径的算术平均值,获得一次颗粒的数均粒径(D1)。

[0296] <磁性调色剂的重均粒径(D4)和数均粒径(D1)的测量方法>

[0297] 如下计算磁性调色剂的重均粒径(D4)和数均粒径(D1)。使用的测量仪器为根据孔电阻法原理操作并装备有100 μ m口管的精密粒度分布测量仪器“Coulter Counter Multisizer 3”(注册商标,来自Beckman Coulter,Inc.)。使用附带的专用软件,即“Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51”(来自Beckman Coulter,Inc.),来设定测量条件并分析测量数据。在有效测量通道数为25000个通道下进行测量。

[0298] 通过将特级氯化钠溶解在离子交换水中以提供浓度为约1质量%来制备用于测量的电解质水溶液,例如可使用“ISOTON II”(来自Beckman Coulter,Inc.)。

[0299] 在测量和分析之前,如下设置专用软件。

[0300] 在专用软件的“改变标准操作方法(SOM)”屏幕中,将控制模式中的总计数设定为50000个颗粒;将测量次数设定为1次;Kd值设定为使用“标准颗粒10.0 μ m”(来自Beckman Coulter,Inc.)获得的值。通过按下“阈值/噪声水平测量按钮”自动设定阈值和噪声水平。此外,将电流设定为1600 μ A;增益设定为2;电解质设定为ISOTON II;并勾选“测量后口管冲洗”。

[0301] 在所述专用软件的“设定从脉冲到粒径的变换”屏幕中,将元件间隔(bin

interval) 设定为对数粒径;将粒径元件设定为256个粒径元件;将粒径范围设定为2 μm 至60 μm 。

[0302] 具体测量程序如下。

[0303] (1) 将约200mL上述电解质水溶液引入专用于Multisizer 3的250mL圆底玻璃烧杯中,并将其放置在样品架中,在每秒24转下进行用搅拌棒逆时针方向搅拌。通过专用软件的“口管冲洗”功能已预先除去口管内的污染物和气泡。

[0304] (2) 将约30mL上述电解质水溶液引入100mL平底玻璃烧杯中。向其中添加约0.3mL作为分散剂的通过用离子交换水稀释“Contaminon N”(用于清洁精密测量仪器的中性pH 7洗涤剂的10质量%水溶液,所述洗涤剂包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂,来自Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)约三倍(质量)制得的稀释液。

[0305] (3) 准备“Ultrasonic Dispersion System Tetora 150”(Nikkaki Bios Co., Ltd.);其是电输出为120W且装备有相位移为180°配置的两个振荡器(振荡频率=50kHz)的超声波分散器。将约3.3L离子交换水引入该超声波分散器的水槽,并将约2mL的Contaminon N添加至该水槽。

[0306] (4) 将(2)中描述的烧杯放入在超声波分散器上的烧杯固定孔中,并启动超声波分散器。以使烧杯内的电解质水溶液的表面的共振状态为最大的方式,调节烧杯的高度。

[0307] (5) 在用超声波照射根据(4)设置的烧杯内的电解质水溶液的同时,将约10mg调色剂以小等份添加至电解质水溶液中,并进行分散。继续超声波分散处理另外60秒。在超声波分散期间,适当地将水浴中的水温控制在至少10℃且不高于40℃。

[0308] (6) 使用移液管,将在(5)中制备的含分散的调色剂的电解质水溶液滴入放置在如(1)中所述样品架中的圆底烧杯中,调节以提供约5%的测量浓度。然后进行测量,直到测量的颗粒数量达到50000个。

[0309] (7) 通过仪器提供的之前提到的专用软件分析测量数据,计算重均粒径(D4)和数均粒径(D1)。当用专用软件设定图/体积%时,“分析/体积统计值(算术平均)”屏幕上的“平均直径”为重均粒径(D4);当用专用软件设定图/个数%时,“分析/个数统计值(算术平均)”屏幕上的“平均直径”为数均粒径(D1)。

[0310] <磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度的测量方法>

[0311] 使用扫描探针显微镜测量磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度。以下提供测量方法的实例。

[0312] 探针台:SPI3800N(Seiko Instruments Inc.)

[0313] 测量单元:SPA400

[0314] 测量模式:DFM(共振模式)形状图像

[0315] 悬臂:SI-DF40P

[0316] 分辨率:X数据数=256,Y数据数=128

[0317] 本发明中测量磁性调色剂颗粒表面的1 μm 正方形面积。测量面积取为用扫描探针显微镜测量的磁性调色剂颗粒表面的中心的1 μm 正方形面积。对于测量的磁性调色剂颗粒,任意选择等于通过库尔特计数法测量的等同于重均粒径(D4)的磁性调色剂颗粒并且测量这些磁性调色剂颗粒。对测量数据进行二次校正。测量至少5个不同的磁性调色剂颗粒并且计算获得的数据的平均值并且取为磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度。

[0318] 当在通过将外部添加剂外部添至磁性调色剂颗粒提供的调色剂的情况下,使用扫描探针显微镜测量磁性调色剂颗粒的表面时,必须除去外部添加剂,并且以下方法为该具体方法的实例。

[0319] 1) 将45mg磁性调色剂颗粒引入样品烧瓶中并且添加10mL甲醇。

[0320] 2) 通过用超声波清洁器分散样品1分钟分离外部添加剂。

[0321] 3) 磁铁位于样品瓶的底部以固定磁性调色剂颗粒并且仅分离上清液。

[0322] 4) 2) 和3) 总共进行3次并且使用真空干燥器在室温下彻底干燥获得的磁性调色剂颗粒。

[0323] 使用扫描电子显微镜观察已除去外部添加剂的磁性调色剂颗粒以确认外部添加剂的除去,接着用扫描探针显微镜观察磁性调色剂颗粒的表面。当没有彻底除去外部添加剂时,重复2) 和3) 直到已彻底除去外部添加剂,接着用扫描探针显微镜观察磁性调色剂颗粒的表面。

[0324] 用碱溶解外部添加剂为除了2) 和3) 以外用于除去外部添加剂的方法的实例。对于碱优选氢氧化钠水溶液。

[0325] 以下考虑平均表面粗糙度(Ra)。

[0326] 本发明中的平均表面粗糙度(Ra)为JIS B 0601中定义的中心线平均粗糙度Ra,其已三维扩张以适用于测量面。其为通过将基准面至指定面的偏差的绝对值提供的值取平均值,并且通过以下方程式给出。

[0327] [数学式1]

$$[0328] \quad Ra = \frac{1}{S_0} \int_{Y_b}^{Y_t} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y) - Z_0| dXdY$$

[0329] <钛酸锶细颗粒的游离率的测量方法>

[0330] 为了从磁性调色剂中分离钛酸锶细颗粒,使用来自Kabushiki Kaisha Etwas的用于测量带电量的静电型仪器。该测量仪器的使用使得可以有效并彻底地分离磁性调色剂中的钛酸锶细颗粒。从磁性调色剂中分离钛酸锶细颗粒时,一次使用5.0g磁性调色剂。

[0331] 将磁性调色剂设置在仪器的套筒内,并且同时施加-3kV的外加电压、套筒内的磁铁(1000高斯)在2000rpm下旋转1分钟。当这样做时,仅钛酸锶细颗粒飞行至位于套筒的外周以5mm的间隔分隔的圆筒(不锈钢)的内侧,同时仅磁性调色剂残留在套筒上。取样该磁性调色剂并且将样品进行荧光x射线测量。此处,测量样品(磁性调色剂)中存在的金属元素(该情况下的锶)的x射线强度。测量钛酸锶细颗粒分离前的磁性调色剂和钛酸锶细颗粒分离后的磁性调色剂二者的钛酸锶细颗粒的荧光x射线强度(钛酸锶细颗粒分离前的荧光x射线强度[X1]和分离后的荧光x射线强度[X2])。使用下式获得游离率。

[0332] (式): 钛酸锶细颗粒游离率(%) = $\{1 - X2/X1\} \times 100$

[0333] <相对于磁性调色剂的总量钛酸锶细颗粒的含量的测量方法>

[0334] 使用“Axios”波长分散型荧光x射线分析仪(PANalytical B.V.)以测量相对于磁性调色剂的总量钛酸锶细颗粒的含量,并且使用仪器提供的专用软件“SuperQ ver.4.0F”(PANalytical B.V.)以设定测量条件并分析测量数据。将Rh用作x射线管的阳极;测量气氛为真空;测量直径(准直器罩直径)为27mm;和测量时间为10秒。此外,在轻元素测量的情况下用比例计数器(PC)进行检测,而在重元素检测的情况下用闪烁计数器(SC)进行检测。

[0335] 对于测量样品,将约4g样品引入专用的施压用铝环中并且拉平并且使用“BRE-32”片剂压缩成型机(Maekawa Testing Machine Mfg.Co.,Ltd.)在20MPa下施加压力60秒,并且将成型为约2mm的厚度和约39mm的直径的圆片用作测量样品。

[0336] 使用以上给出的条件进行测量;基于获得的x射线峰的位置鉴定元素;从作为每单位时间的x射线光子数的计数率(单位: cps)计算它们的浓度;并且从校准曲线计算相对于磁性调色剂的总量钛酸锶细颗粒的含量(质量%)。

[0337] [实施例]

[0338] 通过以下提供的生产例和实施例更具体地描述本发明,但本发明绝不限于这些。以下配混中的份数和%,除非另有具体说明,否则全部以质量计。

[0339] <钛酸锶细颗粒1的生产例>

[0340] 将硫酸氧钛粉末溶解在蒸馏水中以提供1.5(mol/L)的溶液中的Ti浓度。然后将硫酸和蒸馏水添加至该溶液中以提供2.8(mol/L)的反应完成时的硫酸浓度。通过在密闭容器中在110℃下加热该溶液36小时进行水解反应。然后,用水进行洗涤直到彻底除去硫酸和杂质,从而获得偏钛酸浆料。向该浆料中以与二氧化钛等摩尔的量添加碳酸锶(数均粒径=80nm)。在水性介质中彻底混合后,进行洗涤并干燥,接着在1000℃下煅烧4小时,通过机械冲击粉碎,并且分级,从而获得具有110nm的数均粒径的钛酸锶细颗粒1。获得的钛酸锶细颗粒1的数均粒径显示在表1中。

[0341] <钛酸锶细颗粒2-8的生产例>

[0342] 使用上述偏钛酸浆料,除了如所示改变使用的碳酸锶的粒径和烧结条件并且适当调节粉碎和分级条件以外,如在钛酸锶细颗粒1的生产例中进行,获得钛酸锶细颗粒2-8。所得钛酸锶细颗粒2-8的数均粒径显示在表1中。

[0343] <钛酸锶细颗粒9的生产例>

[0344] 用碱水溶液洗涤通过水解硫酸氧钛水溶液获得的含水二氧化钛浆料。然后将盐酸添加至该含水二氧化钛浆料以调节pH至0.7并且获得二氧化钛溶胶分散液。通过向二氧化钛溶胶分散液添加NaOH调节分散液的pH至5.0,并且重复洗涤直到上清液的电导率达到70μS/cm。

[0345] 以相对于含水二氧化钛0.98倍的以摩尔计的量添加 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,接着引入SUS反应器并且用氮气置换。然后添加蒸馏水使得以 SrTiO_3 换算为0.5mol/L。在氮气气氛下将浆料以7℃/小时升温至80℃,并且达到80℃后,进行反应6小时。反应后冷却至室温,除去上清液,用纯水重复洗涤,然后在吸滤器上过滤。将所得滤饼干燥,从而不经过烧结步骤而获得钛酸锶细颗粒9。表1给出钛酸锶细颗粒9的数均粒径。

[0346] [表1]

	原料 SiO_2 的粒径 (nm)	烧结温度 ($^{\circ}\text{C}$)	烧结时间 (h)	钛酸锶的数均粒径 (nm)	
	钛酸锶细颗粒 1	80	900	4	110
	钛酸锶细颗粒 2	80	850	6	80
[0347]	钛酸锶细颗粒 3	150	800	7	200
	钛酸锶细颗粒 4	80	800	8	70
	钛酸锶细颗粒 5	160	850	5	250
	钛酸锶细颗粒 6	180	900	5	300
	钛酸锶细颗粒 7	50	900	3	60
	钛酸锶细颗粒 8	210	800	7	350
	钛酸锶细颗粒 9	-	-	-	100

[0348] <磁性体1的生产例>

[0349] 通过将以下混合入硫酸亚铁的水溶液制备含有氢氧化亚铁的水溶液：相对于铁为1.1当量的氢氧化钠溶液和相对于铁提供换算为硅为0.60质量%的量的 SiO_2 ，和相对于铁提供换算为磷为0.15质量%的磷酸钠。使水溶液的pH为8.0并且在吹入空气的同时在85 $^{\circ}\text{C}$ 下进行氧化反应以制备包含晶种的浆料。

[0350] 然后添加硫酸亚铁水溶液，以提供相对于该浆料中起始碱的量（氢氧化钠中的钠组分）为1.0当量，并且随后在吹入空气并且维持浆料在pH 7.5下的同时进行氧化反应，以获得含有磁性铁氧化物的浆料。将该浆料过滤、洗涤、干燥以及粉碎以获得具有0.21 μm 的一次颗粒的数均粒径和79.6kA/m（1000奥斯特）的磁场下66.5Am²/kg的磁化强度和4.3Am²/kg的残余磁化强度的磁性体1。

[0351] <磁性体2的生产例>

[0352] 通过将以下混合入硫酸亚铁的水溶液制备含有氢氧化亚铁的水溶液：相对于铁为1.1当量的氢氧化钠溶液和相对于铁提供换算为硅为0.60质量%的量的 SiO_2 。使水溶液的pH为8.0并且在吹入空气的同时在85 $^{\circ}\text{C}$ 下进行氧化反应以制备包含晶种的浆料。

[0353] 然后添加硫酸亚铁水溶液，以提供相对于该浆料中起始碱的量（氢氧化钠中的钠组分）为1.0当量，并且随后在吹入空气并且维持浆料在pH 8.5下的同时进行氧化反应，以获得含有磁性氧化铁的浆料。将该浆料过滤、洗涤、干燥以及粉碎以获得具有0.22 μm 的一次颗粒的数均粒径和79.6kA/m（1000奥斯特）的磁场下66.1Am²/kg的磁化强度和5.9Am²/kg的残余磁化强度的磁性体2。

[0354] <磁性体3的生产例>

[0355] 通过将以下混合入硫酸亚铁的水溶液制备含有氢氧化亚铁的水溶液：相对于铁为1.1当量的氢氧化钠溶液。使水溶液的pH为8.0并且在吹入空气的同时在85 $^{\circ}\text{C}$ 下进行氧化反应以制备包含晶种的浆料。

[0356] 然后添加硫酸亚铁水溶液，以提供相对于该浆料中起始碱的量（氢氧化钠中的钠组分）为1.0当量，并且随后在吹入空气并且维持浆料在pH 12.8下的同时进行氧化反应，以获得含有磁性铁氧化物的浆料。将该浆料过滤、洗涤、干燥以及粉碎以获得具有0.20 μm 的一次颗粒的数均粒径和79.6kA/m（1000奥斯特）的磁场下65.9Am²/kg的磁化强度和7.3Am²/kg的残余磁化强度的磁性体3。

[0357] <磁性调色剂颗粒1的生产>

[0358] • 苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物1 100.0质量份

[0359] （表2中的St/nBA共聚物1）

[0360] (苯乙烯和丙烯酸正丁酯质量比 = 78:22, 玻璃化转变温度 (T_g) = 58°C, 峰值分子量 = 8500)

[0361] • 磁性体1 95.0质量份

[0362] • 聚乙烯蜡 (熔点102°C) 5.0质量份

[0363] • 单偶氮染料的铁配合物 2.0质量份

[0364] (T-77:Hodogaya Chemical Co.,Ltd.)

[0365] 使用FM10C亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.), 预先混合以上列出的原料。其接着用旋转速度设定为250rpm的双螺杆捏合机/挤出机(PCM-30,Ikegai Ironworks Corporation), 在调节设定温度以提供经捏合的材料的出口附近的直接温度为145°C的情况下捏合。

[0366] 冷却所获得的经熔融捏合的材料;用切碎机(cutter mill)将所冷却的经熔融捏合的材料粗粉碎;使用涡轮研磨机(Turbo Mill)T-250(Turbo Kogyo Co.,Ltd.), 在25kg/hr的进料速度下, 调节空气温度以提供38°C的排出温度, 将所获得的粗粉碎的材料细粉碎;并且使用基于柯恩达效应的多级分级机进行分级, 从而获得重均粒径(D4)为8.4 μ m和平均表面粗糙度(Ra)为42.4nm的磁性调色剂颗粒1。磁性调色剂颗粒1的生产条件显示在表2中。

[0367] <磁性调色剂颗粒2的生产>

[0368] 除了在磁性调色剂颗粒1的生产中使用磁性体2代替磁性体1以外, 如在磁性调色剂颗粒1的生产中进行, 获得重均粒径(D4)为8.5 μ m和平均表面粗糙度(Ra)为42.0nm的磁性调色剂颗粒2。磁性调色剂颗粒2的生产条件显示在表2中。

[0369] <磁性调色剂颗粒3的生产>

[0370] 除了将细粉碎设备改变为喷射磨粉碎机并且使用3.0kg/hr的进料速度和3.0kPa的粉碎压以外, 如在磁性调色剂颗粒2的生产中进行, 获得具有8.2 μ m的重均粒径(D4)和69.2nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒3。磁性调色剂颗粒3的生产条件显示在表2中。

[0371] <磁性调色剂颗粒4的生产>

[0372] 除了控制磁性调色剂颗粒2的生产中涡轮研磨机T-250的排出温度为高的48°C以向下调节磁性调色剂颗粒的平均表面粗糙度以外, 如在磁性调色剂颗粒2的生产中进行, 获得具有8.3 μ m的重均粒径(D4)和31.2nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒4。磁性调色剂颗粒4的生产条件显示在表2中。

[0373] <磁性调色剂颗粒5的生产>

[0374] 除了将磁性调色剂颗粒3的生产中的苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物1(苯乙烯与丙烯酸正丁酯质量比 = 78:22, 玻璃化转变温度 (T_g) = 58°C, 峰值分子量 = 8500) 改变为苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物2(苯乙烯与丙烯酸正丁酯质量比 = 78:22, 玻璃化转变温度 (T_g) = 57°C, 峰值分子量 = 6500; 表2中的St/nBA共聚物2) 以外, 如在磁性调色剂颗粒3的生产中进行, 获得具有8.1 μ m的重均粒径(D4)和67.3nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒5。磁性调色剂颗粒5的生产条件显示在表2中。

[0375] <磁性调色剂颗粒6的生产>

[0376] 除了改变磁性调色剂颗粒5的生产中的分级条件使得引入细粉末以外, 如在磁性调色剂颗粒5的生产中进行, 获得具有8.1 μ m的重均粒径(D4)和65.1nm的平均表面粗糙度

(Ra)的磁性调色剂颗粒6。磁性调色剂颗粒6的生产条件显示在表2中。

[0377] <磁性调色剂颗粒7的生产>

[0378] 除了在磁性调色剂颗粒5的生产中使用磁性体3代替磁性体2以外,如在磁性调色剂颗粒5的生产中进行,获得具有8.3 μm 的重均粒径(D4)和68.5nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒7。磁性调色剂颗粒7的生产条件显示在表2中。

[0379] <磁性调色剂颗粒8的生产>

[0380] 除了使用磁性体3代替磁性体1以外,如在磁性调色剂颗粒1的生产中进行,获得具有8.5 μm 的重均粒径(D4)和42.0nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒8。磁性调色剂颗粒8的生产条件显示在表2中。

[0381] <磁性调色剂颗粒9的生产>

[0382] 除了在磁性调色剂颗粒5的生产中喷射磨粉碎机的进料速度为2.0kg/hr和粉碎压力为1.5kPa并且使用磁性体3代替磁性体2以外,如在磁性调色剂颗粒5的生产中进行,获得具有8.1 μm 的重均粒径(D4)和72.1nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒9。磁性调色剂颗粒9的生产条件显示在表2中。

[0383] <磁性调色剂颗粒10的生产>

[0384] 除了将在磁性调色剂颗粒8的生产中通过分级提供的磁性调色剂颗粒8使用Faculty表面改性装置(Hosokawa Micron Corporation)和使用细粉碎品的引入量每个周期8.6kg并且调节分散转子的圆周旋转速度、基于表2中的生产条件的周期时间(从原料进料完成至排出阀打开的时间)、排出温度和表面处理的次数进行表面改性和细粉末除去以外,如在磁性调色剂颗粒8的生产中进行,获得具有8.0 μm 的重均粒径(D4)和19.8nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒10。磁性调色剂颗粒10的生产条件显示在表2中。

[0385] <磁性调色剂颗粒11的生产>

[0386] 除了改变磁性调色剂颗粒5的生产中的分级条件使得引入细粉末以外,如在磁性调色剂颗粒5的生产中进行,获得具有8.0 μm 的重均粒径(D4)和67.5nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒11。磁性调色剂颗粒11的生产条件显示在表2中。

[0387] <磁性调色剂颗粒12的生产>

[0388] 除了改变磁性调色剂颗粒3的生产中的分级条件使得引入细粉末以外,如在磁性调色剂颗粒3的生产中进行,获得具有8.1 μm 的重均粒径(D4)和68.2nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒12。磁性调色剂颗粒12的生产条件显示在表2中。

[0389] <磁性调色剂颗粒13的生产>

[0390] 通过使用FM10C亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)将100质量份磁性调色剂颗粒6与0.5质量份用于后述磁性调色剂生产例1的外部添加和混合处理的二氧化硅细颗粒混合,进行在热风处理前的外部添加。此处的外部添加条件为3000rpm的旋转速度和2分钟的处理时间。然后,在热风处理前进行该外部添加后,使用作为使用热风喷砂进行调色剂颗粒的表面改性的装置的Meteorainbow(Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.)将磁性调色剂颗粒进行表面改性。表面改性条件为2kg/hr的原料进料速度、700L/min的热风流量和300 $^{\circ}\text{C}$ 的热风喷射温度。通过进行该热风处理获得具有8.3 μm 的重均粒径(D4)和4.1nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒13。磁性调色剂颗粒13的生产条件显示在表2中。

[0391] <磁性调色剂颗粒14的生产>

[0392] 除了在磁性调色剂颗粒13的生产中在热风处理前外部添加时使用二氧化硅细颗粒的添加量为1.5质量份的情况以外,如在磁性调色剂颗粒13的生产中进行,获得具有8.1 μ m的重均粒径(D4)和4.3nm的平均表面粗糙度(Ra)的磁性调色剂颗粒14。磁性调色剂颗粒14的生产条件显示在表2中。

[0393] [表2]

[0394]

磁性调色剂颗粒	粘结剂树脂	磁性体	蜡的添加量	粉碎装置	机械式粉碎机的粉碎条件		机械式粉碎机的空气温度	表面改性条件			分级条件	平均表面粗糙度 (nm)
					进料速度 (kg/min)	粉碎压力 (MPa)		粉碎时的排出温度	分散转子的圆周速度 (m/sec)	周期时间 (sec)		
磁性调色剂颗粒 1	StBA 共聚合物 1	磁性体 1	5 质量份 聚乙烯烯	涡轮研磨机	25.0	-	38°C	-	-	-	条件 1	42.1
磁性调色剂颗粒 2	StBA 共聚合物 1	磁性体 2	5 质量份 聚乙烯烯	涡轮研磨机	25.0	-	38°C	-	-	-	条件 1	42.3
磁性调色剂颗粒 3	StBA 共聚合物 1	磁性体 2	5 质量份 聚乙烯烯	喷射式磨机	3.0	3.0	-	-	-	-	条件 1	68.1
磁性调色剂颗粒 4	StBA 共聚合物 1	磁性体 2	5 质量份 聚乙烯烯	涡轮研磨机	25.0	-	48°C	-	-	-	条件 1	31.0
磁性调色剂颗粒 5	StBA 共聚合物 2	磁性体 2	5 质量份 聚乙烯烯	喷射式磨机	3.0	3.0	-	-	-	-	条件 1	67.8
磁性调色剂颗粒 6	StBA 共聚合物 2	磁性体 2	5 质量份 聚乙烯烯	喷射式磨机	3.0	3.0	-	-	-	-	条件 2	57.2
磁性调色剂颗粒 7	StBA 共聚合物 2	磁性体 3	5 质量份 聚乙烯烯	喷射式磨机	3.0	3.0	-	-	-	-	条件 1	68.5
磁性调色剂颗粒 8	StBA 共聚合物 1	磁性体 3	5 质量份 聚乙烯烯	涡轮研磨机	25.0	-	38°C	-	-	-	条件 1	42.8
磁性调色剂颗粒 9	StBA 共聚合物 2	磁性体 3	5 质量份 聚乙烯烯	喷射式磨机	2.0	1.5	-	-	-	-	条件 1	72.1
磁性调色剂颗粒 10	StBA 共聚合物 1	磁性体 3	5 质量份 聚乙烯烯	涡轮研磨机	25.0	-	38°C	130	82	38	条件 1	19.8
磁性调色剂颗粒 11	StBA 共聚合物 2	磁性体 2	5 质量份 聚乙烯烯	喷射式磨机	3.0	3.0	-	-	-	-	条件 3	67.5
磁性调色剂颗粒 12	StBA 共聚合物 1	磁性体 2	5 质量份 聚乙烯烯	喷射式磨机	3.0	3.0	-	-	-	-	条件 2	68.2
磁性调色剂颗粒 13	StBA 共聚合物 2	磁性体 2	5 质量份 聚乙烯烯	喷射式磨机	3.0	3.0	-	-	-	-	条件 2	4.1
磁性调色剂颗粒 14	StBA 共聚合物 2	磁性体 2	5 质量份 聚乙烯烯	喷射式磨机	3.0	3.0	-	-	-	-	条件 2	4.3

[0395] <磁性调色剂生产例1>

[0396] 使用图5所示的设备对通过磁性调色剂颗粒生产例1提供的磁性调色剂颗粒1进行外部添加和混合处理。

[0397] 该实施例中,将亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.,FM-10C)用于预外部添加,接着使用图5所示设备主外部添加,该设备中主体外壳1的内周部直径为130mm;所使用的设备具有 $2.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 的处理空间9的容积;驱动构件8的额定功率为5.5kW;搅拌构件3具有图6所示形状。相对于搅拌构件3的最大宽度D,搅拌构件3a和搅拌构件3b之间的图6中的重叠宽度d为0.25D,搅拌构件3与主体外壳1的内周部之间的空隙为3.0mm。

[0398] 将100质量份磁性调色剂颗粒1和2.00质量份下述二氧化硅细颗粒1引入亨舍尔混合机中。

[0399] 通过用10质量份六甲基二硅氮烷,然后用10质量份二甲基硅油处理100质量份具有 $130 \text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和16nm的一次颗粒的数均粒径(D1)的二氧化硅获得二氧化硅细颗粒1。

[0400] 为了均匀混合磁性调色剂颗粒和二氧化硅细颗粒,进行预混合。预混合条件如下:4000rpm的叶片旋转速度处理1分钟。

[0401] 一旦预混合结束,就用图5所示的设备进行外部添加和混合处理。对于外部添加和混合处理的条件,处理时间为5分钟,并调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供0.9W/g的恒定的驱动构件8的功率(驱动构件8的旋转速度为2750rpm)。外部添加的第一阶段完成后,添加钛酸锶细颗粒1以提供相对于磁性调色剂的总质量为0.3质量%并且进行外部添加和混合处理。关于外部添加和混合处理的条件,处理时间为1分钟并且调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供0.9W/g的恒定的驱动构件8的功率(驱动构件8的旋转速度为2750rpm)。外部添加和混合处理的条件显示在表3中。

[0402] 在外部添加和混合处理之后,使用装备有直径为500mm、孔径为 $75 \mu\text{m}$ 的筛子的圆形振动筛除去粗颗粒等,以获得磁性调色剂1。当用扫描电子显微镜对磁性调色剂1进行放大和观察并测量磁性调色剂表面上二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径时,获得18nm的值。磁性调色剂1的外部添加条件和性质分别显示在表3和表4中。

[0403] <磁性调色剂生产例2>

[0404] 除了在磁性调色剂生产例1中将磁性调色剂颗粒2代替磁性调色剂颗粒1以外,按照随后的与磁性调色剂生产例1中相同的步骤,获得磁性调色剂2。

[0405] <磁性调色剂生产例3>

[0406] 除了使用二氧化硅细颗粒2代替二氧化硅细颗粒1以外,按照随后的与磁性调色剂生产例2中相同的步骤,获得磁性调色剂3。二氧化硅细颗粒2通过进行与二氧化硅细颗粒1相同的表面处理而获得,但二氧化硅具有 $200 \text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和12nm的一次颗粒的数均粒径(D1)。当用扫描电子显微镜对磁性调色剂3进行放大和观察并测量磁性调色剂表面上二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径时,获得14nm的值。磁性调色剂3的外部添加条件和性质显示在表3和表4中。

[0407] <磁性调色剂生产例4>

[0408] 除了使用二氧化硅细颗粒3代替二氧化硅细颗粒1以外,按照随后的与磁性调色剂

生产例2中相同的步骤,获得磁性调色剂4。二氧化硅细颗粒3通过进行与二氧化硅细颗粒1相同的表面处理而获得,但二氧化硅具有 $90\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和 25nm 的一次颗粒的数均粒径(D1)。当用扫描电子显微镜观察磁性调色剂4时并当测量磁性调色剂表面上二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径时,获得 28nm 的值。磁性调色剂4的外部添加条件和性质显示在表3和表4中。

[0409] <磁性调色剂生产例5-9、12-38和41-43以及比较磁性调色剂生产例1-25>

[0410] 在磁性调色剂生产例1中使用表3所示的钛酸锶细颗粒代替钛酸锶细颗粒1,在磁性调色剂生产例1中使用表3所示的磁性调色剂颗粒代替磁性调色剂颗粒1,并通过使用表3所示的外部添加配方、外部添加设备和外部添加条件进行各外部添加处理,获得磁性调色剂5-9、12-38和41-43以及比较磁性调色剂1-25。在磁性调色剂5-9、12-38和41-43以及比较磁性调色剂1-12和16以及17的情况下,使用图5所示设备在外部添加处理后引入钛酸锶细颗粒并且在表3给出的外部添加条件进行处理1分钟。另外,与二氧化硅细颗粒同时引入钛酸锶细颗粒。磁性调色剂5-9、12-38和41-43以及比较磁性调色剂1-25的性质显示在表4中。

[0411] 将锐钛矿型二氧化钛细颗粒(BET比表面积: $80\text{m}^2/\text{g}$,一次颗粒的数均粒径(D1): 15nm ,用12质量%异丁基三甲氧基硅烷处理)用作表3中提及的二氧化钛细颗粒,将氧化铝细颗粒(BET比表面积: $80\text{m}^2/\text{g}$,一次颗粒的数均粒径(D1): 17nm ,用10质量%异丁基三甲氧基硅烷处理)用作表3中提及的氧化铝细颗粒。

[0412] 在磁性调色剂12-38和比较磁性调色剂1-12和16以及17的情况下,不进行用亨舍尔混合机的预混合,并且引入后即刻进行外部添加和混合处理。表3中提及的混杂器(hybridizer)为Hybridizer 5型(Nara Machinery Co.,Ltd.),和表3中提及的亨舍尔混合机为FM10C(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)。

[0413] <磁性调色剂生产例10>

[0414] 使用与磁性调色剂生产例1中相同的与图5的设备相同的设备构造,根据下述步骤,进行外部添加和混合处理。

[0415] 如表3所示,将在磁性调色剂生产例2中添加的二氧化硅细颗粒1(2.00质量份)改变为二氧化硅细颗粒1(1.70质量份)和二氧化钛细颗粒(0.30质量份)。

[0416] 首先,引入100质量份磁性调色剂颗粒2、0.70质量份二氧化硅细颗粒1和0.30质量份二氧化钛细颗粒,然后进行与磁性调色剂生产例2中相同的预混合。

[0417] 在一旦完成预混合就进行的外部添加和混合处理中,在调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供 $0.9\text{W}/\text{g}$ 的恒定的驱动构件8的功率(2750rpm 的驱动构件8的旋转速度)的同时,进行处理时间为2分钟的处理,在此之后暂时停止混合处理。然后进行剩余的二氧化硅细颗粒1的补充引入(相对于100质量份磁性调色剂颗粒为1.00质量份),接着在调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供 $0.9\text{W}/\text{g}$ 的恒定的驱动构件8的功率(2750rpm 的驱动构件8的旋转速度)的同时,再处理3分钟的处理时间,从而提供总计5分钟的外部添加和混合处理时间。

[0418] 外部添加的第一阶段完成后,添加相对于磁性调色剂的总质量为0.3质量%的钛酸锶细颗粒1并且进行外部添加和混合处理。关于外部添加和混合处理的条件,处理时间为1分钟并且调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供 $0.9\text{W}/\text{g}$ 的恒定的驱动构件8的功率(驱动构件8的旋转速度为 2750rpm)。表3给出外部添加和混合处理条件。

[0419] 在外部添加和混合处理之后,如在磁性调色剂生产例2中,使用圆形振动筛除去粗颗粒等,获得磁性调色剂10。表3中给出磁性调色剂10的外部添加条件和表4中给出磁性调色剂10的性质。

[0420] <磁性调色剂生产例11>

[0421] 使用与磁性调色剂生产例1中图5的设备相同的设备构造,根据下述步骤,进行外部添加和混合处理。

[0422] 如表3所示,将在磁性调色剂生产例2中添加的二氧化硅细颗粒1(2.00质量份)改变为二氧化硅细颗粒1(1.70质量份)和二氧化钛细颗粒(0.30质量份)。

[0423] 首先,引入100质量份磁性调色剂颗粒2和1.70质量份二氧化硅细颗粒1,然后进行与磁性调色剂生产例2中相同的预混合。

[0424] 在一旦完成预混合就进行的外部添加和混合处理中,在调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供0.9W/g的恒定的驱动构件8的功率(2750rpm的驱动构件8的旋转速度)的同时,进行处理时间为2分钟的处理,在此之后暂时停止混合处理。然后进行剩余的二氧化钛细颗粒的补充引入(相对于100质量份磁性调色剂颗粒为0.30质量份),接着在调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供0.9W/g的恒定的驱动构件8的功率(2750rpm的驱动构件8的旋转速度)的同时,再处理3分钟的处理时间,从而提供总计5分钟的外部添加和混合处理时间。

[0425] 外部添加的第一阶段完成后,添加相对于磁性调色剂的总质量为0.3质量%的钛酸锶细颗粒1并且进行外部添加和混合处理。关于外部添加和混合处理的条件,处理时间为1分钟并且调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供0.9W/g的恒定的驱动构件8的功率(驱动构件8的旋转速度为2750rpm)。表3给出外部添加和混合处理条件。

[0426] 在外部添加和混合处理之后,如在磁性调色剂生产例2中,使用圆形振动筛除去粗颗粒等,获得磁性调色剂11。表3中给出磁性调色剂11的外部添加条件和表4中给出磁性调色剂11的性质。

[0427] <磁性调色剂生产例39>

[0428] 除了使用磁性调色剂颗粒8代替磁性调色剂颗粒2并且将向100质量份(500g)磁性调色剂颗粒中添加2.00质量份二氧化硅细颗粒1改变为1.80质量份以外,如在磁性调色剂生产例2中进行,获得磁性调色剂39。磁性调色剂39的外部添加条件显示在表3中和磁性调色剂39的性质显示在表4中。

[0429] <磁性调色剂生产例40>

[0430] 除了使用磁性调色剂颗粒8代替磁性调色剂颗粒2并且将向100质量份(500g)磁性调色剂颗粒中添加2.00质量份二氧化硅细颗粒3改变为1.80质量份以外,如在磁性调色剂生产例4中进行,获得磁性调色剂40。磁性调色剂40的外部添加条件显示在表3中和磁性调色剂40的性质显示在表4中。

[0431] <比较磁性调色剂生产例26>

[0432] 除了使用二氧化硅细颗粒4代替二氧化硅细颗粒1以外,按照随后的与磁性调色剂生产例2中相同的步骤,获得比较磁性调色剂26。二氧化硅细颗粒4通过进行与二氧化硅细颗粒1相同的表面处理而获得,但二氧化硅具有 $30\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积和51nm的一次颗粒的数均粒径(D1)。当用扫描电子显微镜对比较磁性调色剂26进行放大和观察并测量磁性调色

[0435]

[表 3-2]

比较磁性调色剂	磁性调色剂颗粒	二氧化硅颗粒 (质量份)	氧化铝颗粒 (质量份)	二氧化钛颗粒 (质量份)	钛酸钡颗粒 (质量份)	钛酸钙颗粒 (质量份)	外部添加设备的运转条件	外部添加设备的运转时间
比较磁性调色剂 1	磁性调色剂颗粒 5	1.50	-	0.40	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 0.9 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 2	磁性调色剂颗粒 5	1.50	0.20	0.20	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 0.9 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 3	磁性调色剂颗粒 6	1.20	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 0.8 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 4	磁性调色剂颗粒 6	1.50	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 0.8 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 5	磁性调色剂颗粒 6	1.20	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 1.0 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 6	磁性调色剂颗粒 6	1.50	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 2.2 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 7	磁性调色剂颗粒 6	3.10	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 1.5 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 8	磁性调色剂颗粒 6	2.60	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 0.8 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 9	磁性调色剂颗粒 6	3.00	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 2.2 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 10	磁性调色剂颗粒 6	2.50	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 2.2 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 11	磁性调色剂颗粒 11	2.00	-	-	钛酸钡颗粒 1	0.2	未预混合 0.8 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 12	磁性调色剂颗粒 6	2.00	-	-	钛酸钡颗粒 6	0.1	未预混合 0.8 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 13	磁性调色剂颗粒 4	2.50	-	-	钛酸钡颗粒 2	0.3	3000rpm	2min+1min
比较磁性调色剂 14	磁性调色剂颗粒 6	2.50	-	-	钛酸钡颗粒 1	0.3	亨舍尔混合机	5min+1min
比较磁性调色剂 15	磁性调色剂颗粒 6	1.50	-	-	钛酸钡颗粒 1	0.3	亨舍尔混合机	5min+1min
比较磁性调色剂 16	磁性调色剂颗粒 6	2.00	-	-	钛酸钡颗粒 6	3.1	亨舍尔混合机	5min+1min
比较磁性调色剂 17	磁性调色剂颗粒 6	2.00	-	-	钛酸钡颗粒 6	0.95	未预混合 0.9 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 18	磁性调色剂颗粒 6	2.00	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	未预混合 0.2 W/g	3min+1min
比较磁性调色剂 19	磁性调色剂颗粒 12	2.00	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	6000rpm	5min+1min
比较磁性调色剂 20	磁性调色剂颗粒 6	1.50	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	6000rpm	5min+1min
比较磁性调色剂 21	磁性调色剂颗粒 6	1.50	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	7000rpm	8min+1min
比较磁性调色剂 22	磁性调色剂颗粒 13	1.00	-	-	钛酸钡颗粒 7	3.0	7000rpm	8min+1min
比较磁性调色剂 23	磁性调色剂颗粒 13	2.00	-	-	钛酸钡颗粒 1	0.3	4000rpm	2min+1min
比较磁性调色剂 24	磁性调色剂颗粒 14	1.00	-	-	钛酸钡颗粒 1	0.3	4000rpm	2min+1min
比较磁性调色剂 25	磁性调色剂颗粒 14	2.00	-	-	钛酸钡颗粒 1	0.3	4000rpm	2min+1min
比较磁性调色剂 26	磁性调色剂颗粒 2	2.00	-	-	钛酸钡颗粒 1	0.3	0.9W/g	5min+1min

[0436]

[表 4-1]

	磁性调色剂颗粒	覆盖率 A (%)	B/A (-)	硫酸铝细颗粒的游离率 (%)	D4/D1 (-)	σr/σs (-)	覆盖率 A 的变化系数 (%)	固着的细颗粒 中二氧化硅细 颗粒的含量 (质量%)
磁性调色剂 1	磁性调色剂颗粒 1	61.3	0.70	29	1.24	0.06	7.5	100
磁性调色剂 2	磁性调色剂颗粒 2	60.4	0.72	27	1.25	0.09	7.2	100
磁性调色剂 3	磁性调色剂颗粒 2	62.1	0.73	26	1.24	0.09	6.7	100
磁性调色剂 4	磁性调色剂颗粒 2	55.3	0.65	25	1.23	0.09	8.1	100
磁性调色剂 5	磁性调色剂颗粒 3	60.1	0.71	23	1.26	0.09	7.0	100
磁性调色剂 6	磁性调色剂颗粒 4	60.2	0.72	25	1.26	0.09	6.9	100
磁性调色剂 7	磁性调色剂颗粒 2	59.9	0.70	24	1.25	0.09	6.9	98
磁性调色剂 8	磁性调色剂颗粒 2	59.6	0.68	23	1.25	0.09	7.0	84
磁性调色剂 9	磁性调色剂颗粒 2	59.1	0.69	21	1.25	0.09	6.7	83
磁性调色剂 10	磁性调色剂颗粒 2	59.2	0.66	22	1.25	0.09	7.0	83
磁性调色剂 11	磁性调色剂颗粒 2	59.7	0.69	24	1.25	0.09	7.0	84
磁性调色剂 12	磁性调色剂颗粒 5	53.6	0.69	19	1.28	0.09	9.6	100
磁性调色剂 13	磁性调色剂颗粒 5	51.5	0.66	17	1.28	0.09	10.7	100
磁性调色剂 14	磁性调色剂颗粒 6	51.2	0.71	14	1.30	0.09	10.5	100
磁性调色剂 15	磁性调色剂颗粒 6	51.6	0.73	13	1.30	0.09	10.6	100
磁性调色剂 16	磁性调色剂颗粒 6	51.8	0.71	12	1.29	0.09	10.5	100
磁性调色剂 17	磁性调色剂颗粒 6	51.7	0.70	12	1.30	0.09	10.6	100
磁性调色剂 18	磁性调色剂颗粒 6	51.5	0.68	15	1.28	0.09	10.4	100
磁性调色剂 19	磁性调色剂颗粒 6	51.1	0.66	17	1.27	0.09	10.6	100
磁性调色剂 20	磁性调色剂颗粒 6	51.6	0.69	14	1.28	0.09	10.4	100
磁性调色剂 21	磁性调色剂颗粒 6	50.9	0.70	18	1.30	0.09	10.7	100
磁性调色剂 22	磁性调色剂颗粒 6	50.8	0.67	20	1.29	0.09	10.5	100
磁性调色剂 23	磁性调色剂颗粒 6	51.1	0.68	13	1.28	0.09	10.8	100
磁性调色剂 24	磁性调色剂颗粒 6	51.2	0.68	14	1.30	0.09	10.4	100
磁性调色剂 25	磁性调色剂颗粒 6	51.4	0.67	10	1.30	0.09	10.6	100
磁性调色剂 26	磁性调色剂颗粒 6	50.9	0.65	26	1.30	0.09	10.8	100
磁性调色剂 27	磁性调色剂颗粒 6	51.0	0.66	18	1.29	0.09	10.6	100
磁性调色剂 28	磁性调色剂颗粒 6	69.2	0.64	17	1.30	0.09	10.5	100
磁性调色剂 29	磁性调色剂颗粒 6	68.4	0.65	14	1.28	0.09	10.5	83
磁性调色剂 30	磁性调色剂颗粒 6	68.7	0.66	15	1.30	0.09	10.4	84
磁性调色剂 31	磁性调色剂颗粒 6	45.4	0.56	16	1.28	0.09	10.6	100
磁性调色剂 32	磁性调色剂颗粒 6	45.2	0.54	15	1.30	0.09	10.6	83
磁性调色剂 33	磁性调色剂颗粒 6	46.3	0.58	15	1.30	0.09	10.3	84
磁性调色剂 34	磁性调色剂颗粒 6	46.1	0.63	14	1.29	0.09	10.4	100
磁性调色剂 35	磁性调色剂颗粒 6	45.8	0.53	12	1.30	0.09	10.8	100
磁性调色剂 36	磁性调色剂颗粒 6	69.1	0.54	16	1.28	0.09	10.5	100
磁性调色剂 37	磁性调色剂颗粒 6	69.1	0.62	17	1.29	0.09	10.5	100
磁性调色剂 38	磁性调色剂颗粒 7	51.8	0.68	14	1.28	0.11	10.6	100
磁性调色剂 39	磁性调色剂颗粒 8	55.1	0.71	23	1.25	0.11	6.5	100
磁性调色剂 40	磁性调色剂颗粒 8	52.3	0.64	21	1.24	0.11	9.2	100
磁性调色剂 41	磁性调色剂颗粒 8	61.3	0.68	17	1.23	0.11	7.5	100
磁性调色剂 42	磁性调色剂颗粒 9	59.7	0.70	14	1.28	0.11	7.0	100
磁性调色剂 43	磁性调色剂颗粒 10	65.1	0.74	15	1.27	0.11	7.1	100

[0437]

[0438] [表4-2]

	磁性调色剂颗粒	覆盖率 A (%)	B/A (-)	钛酸钡颗粒 的游离率 (%)	D4D1 (-)	σ/σs (-)	覆盖率 A 的变化系数 (%)	固着的细颗粒 中二氧化硅细 颗粒的含量 (质量%)
比较磁性调色剂 1	磁性调色剂颗粒 6	48.9	0.52	14	1.30	0.09	10.6	78
比较磁性调色剂 2	磁性调色剂颗粒 6	47.8	0.57	14	1.31	0.09	10.4	77
比较磁性调色剂 3	磁性调色剂颗粒 6	42.6	0.53	12	1.33	0.09	10.1	100
比较磁性调色剂 4	磁性调色剂颗粒 6	45.5	0.48	14	1.31	0.09	10.4	100
比较磁性调色剂 5	磁性调色剂颗粒 6	42.8	0.85	11	1.32	0.09	10.2	100
比较磁性调色剂 6	磁性调色剂颗粒 6	45.3	0.98	10	1.30	0.09	10.3	100
比较磁性调色剂 7	磁性调色剂颗粒 6	73.1	0.53	14	1.31	0.09	10.1	100
比较磁性调色剂 8	磁性调色剂颗粒 6	69.3	0.45	12	1.31	0.09	10.4	100
比较磁性调色剂 9	磁性调色剂颗粒 6	71.1	0.81	13	1.32	0.09	10.3	100
比较磁性调色剂 10	磁性调色剂颗粒 6	68.9	0.86	12	1.30	0.09	10.2	100
比较磁性调色剂 11	磁性调色剂颗粒 11	49.8	0.68	15	1.35	0.09	11.8	100
比较磁性调色剂 12	磁性调色剂颗粒 6	50.6	0.65	18	1.30	0.09	11.7	100
比较磁性调色剂 13	磁性调色剂颗粒 8	46.8	0.36	21	1.32	0.09	13.4	100
比较磁性调色剂 14	磁性调色剂颗粒 6	48.2	0.35	7	1.31	0.09	13.2	100
比较磁性调色剂 15	磁性调色剂颗粒 6	37.5	0.41	5	1.30	0.09	18.1	100
比较磁性调色剂 16	磁性调色剂颗粒 6	50.5	0.61	35	1.33	0.09	11.5	100
比较磁性调色剂 17	磁性调色剂颗粒 6	50.9	0.64	11	1.30	0.09	11.4	100
比较磁性调色剂 18	磁性调色剂颗粒 6	54.1	0.53	7	1.31	0.09	12.4	100
比较磁性调色剂 19	磁性调色剂颗粒 12	54.3	0.51	9	1.33	0.09	12.2	100
比较磁性调色剂 20	磁性调色剂颗粒 6	43.7	0.81	12	1.30	0.09	13.6	100
比较磁性调色剂 21	磁性调色剂颗粒 6	44.6	0.87	10	1.30	0.09	13.8	100
比较磁性调色剂 22	磁性调色剂颗粒 13	41.8	0.48	3	1.30	0.09	14.9	100
比较磁性调色剂 23	磁性调色剂颗粒 13	54.3	0.48	5	1.31	0.09	15.3	100
比较磁性调色剂 24	磁性调色剂颗粒 14	63.7	0.86	8	1.30	0.09	13.5	100
比较磁性调色剂 25	磁性调色剂颗粒 14	71.8	0.84	8	1.31	0.09	13.2	100
比较磁性调色剂 26	磁性调色剂颗粒 2	36.2	0.51	9	1.25	0.09	14.1	100

[0439]

[0440] 实施例1

[0441] (图像形成设备)

[0442] 图像形成设备为装备有具有10mm的直径的小直径显影套筒;其打印速度已从16张/分钟改造为20张/分钟的LBP-3100(Canon, Inc.)。在装备有小直径显影套筒的图像形成设备中,可通过将打印速度改变为20张/分钟严格评价耐久性。

[0443] 使用该改造的设备和磁性调色剂1,在常温常湿环境下(在NN环境下,23°C/50%RH)进行图像检查,接着在苛刻环境(40°C/95%RH)下放置30天,然后以实心图像的一张间歇模式进行50张图像输出试验。

[0444] 根据结果,即使在苛刻环境下放置后的即刻也可获得在非图像区域几乎没有起雾并且抑制浓度降低的优异的图像。评价结果显示在表5中。

[0445] 以下描述本发明的实施例和比较例中进行的用于评价的评价方法和相关基准。

[0446] <图像浓度>

[0447] 对于图像浓度,形成实心图像部,并用MacBeth反射浓度计(MacBeth Corporation)测量该实心图像的浓度。使用下述基准评价在苛刻环境下放置后(也称为在苛刻贮存后)的直到初期第50张的50张上的实心图像的平均反射浓度(评价1)。

[0448] A:非常良好(大于或等于1.45)

[0449] B:良好(小于1.45且大于或等于1.40)

[0450] C:普通(小于1.40且大于或等于1.30)

[0451] D:差(小于1.30)

[0452] 使用以下基准评价苛刻贮存前后的图像浓度(评价2)。

[0453] 苛刻贮存前实心图像的反射浓度与苛刻贮存后实心图像的反射浓度之间的差越小表示结果越好。

[0454] A:非常良好(小于0.05)

[0455] B:良好(小于0.10且大于或等于0.05)

[0456] C:普通(小于0.15且大于或等于0.10)

[0457] D:差(大于或等于0.15)

[0458] <苛刻贮存后的起雾(评价3)>

[0459] 苛刻贮存后输出白色图像并且使用来自Tokyo Denshoku Co.,Ltd的REFLECTMETER MODEL TC-6DS测量其反射率。另一方面,对于白色图像形成前的转印纸(标准纸)也同样测量反射率。将绿色滤光器用作滤光器。从白色图像输出前的反射率和白色图像输出后的反射率使用下式计算起雾。

[0460] 起雾(反射率)(%) = 标准纸的反射率(%) - 白色图像样品的反射率(%)

[0461] 用于评价起雾的基准如下:

[0462] A:非常良好(小于1.2%)

[0463] B:良好(小于2.0%且大于或等于1.2%)

[0464] C:普通(小于3.0%且大于或等于2.0%)

[0465] D:差(大于或等于3.0%)

[0466] 实施例2-42和比较例1-26

[0467] 在与实施例1中相同的条件下,使用磁性调色剂2-42和比较磁性调色剂1-26作为磁性调色剂,进行调色剂评价。评价的结果显示在表5中。对于比较磁性调色剂7,在显影套筒上存在非常多量的游离的二氧化硅细颗粒并且以竖条纹的形式产生图像缺陷。

[0468] [表5-1]

		评价1 (苛刻 贮存后的初期 浓度)	评价2 (苛刻 贮存后的浓度 降低程度)	评价3 (苛刻 贮存后的起雾)
实施例 1	磁性调色剂 1	A(1.50)	A(0.02)	A(0.3)
实施例 2	磁性调色剂 2	A(1.48)	A(0.03)	A(0.5)
实施例 3	磁性调色剂 3	A(1.47)	A(0.03)	A(0.5)
实施例 4	磁性调色剂 4	A(1.47)	A(0.04)	A(0.7)
实施例 5	磁性调色剂 5	A(1.46)	A(0.04)	A(0.7)
实施例 6	磁性调色剂 6	A(1.47)	A(0.04)	A(0.6)
实施例 7	磁性调色剂 7	A(1.47)	A(0.04)	A(0.6)
实施例 8	磁性调色剂 8	A(1.46)	A(0.04)	A(0.7)
实施例 9	磁性调色剂 9	A(1.46)	A(0.04)	A(0.7)
实施例 10	磁性调色剂 10	A(1.45)	A(0.04)	A(0.8)
实施例 11	磁性调色剂 11	A(1.45)	A(0.04)	A(0.7)
实施例 12	磁性调色剂 12	A(1.45)	A(0.04)	A(0.7)
实施例 13	磁性调色剂 13	B(1.41)	B(0.08)	A(0.8)
实施例 14	磁性调色剂 14	C(1.39)	B(0.09)	A(0.8)
实施例 15	磁性调色剂 15	C(1.38)	B(0.09)	A(0.7)
实施例 16	磁性调色剂 16	C(1.36)	B(0.09)	A(0.8)
实施例 17	磁性调色剂 17	C(1.35)	B(0.08)	A(0.9)
实施例 18	磁性调色剂 18	C(1.38)	B(0.09)	A(0.9)
实施例 19	磁性调色剂 19	C(1.37)	B(0.09)	A(0.9)
实施例 20	磁性调色剂 20	C(1.37)	B(0.09)	A(1.0)
实施例 21	磁性调色剂 21	C(1.36)	B(0.09)	B(1.2)
实施例 22	磁性调色剂 22	C(1.36)	B(0.09)	B(1.5)
实施例 23	磁性调色剂 23	C(1.36)	B(0.09)	B(1.3)
实施例 24	磁性调色剂 24	C(1.36)	B(0.08)	B(1.7)
实施例 25	磁性调色剂 25	C(1.35)	B(0.09)	A(0.9)
实施例 26	磁性调色剂 26	C(1.39)	B(0.08)	B(1.4)
实施例 27	磁性调色剂 27	C(1.37)	B(0.06)	B(1.1)
实施例 28	磁性调色剂 28	C(1.38)	C(0.12)	B(1.4)
实施例 29	磁性调色剂 29	C(1.37)	C(0.14)	B(1.5)
实施例 30	磁性调色剂 30	C(1.36)	C(0.14)	B(1.5)
实施例 31	磁性调色剂 31	C(1.38)	C(0.11)	B(1.3)
实施例 32	磁性调色剂 32	C(1.37)	C(0.13)	B(1.4)
实施例 33	磁性调色剂 33	C(1.36)	C(0.14)	B(1.5)
实施例 34	磁性调色剂 34	C(1.36)	C(0.13)	B(1.6)
实施例 35	磁性调色剂 35	C(1.35)	C(0.12)	B(1.7)
实施例 36	磁性调色剂 36	C(1.35)	C(0.12)	B(1.6)
实施例 37	磁性调色剂 37	C(1.37)	C(0.13)	B(1.5)
实施例 38	磁性调色剂 38	C(1.31)	B(0.09)	A(0.8)
实施例 39	磁性调色剂 39	C(1.35)	B(0.05)	A(0.7)
实施例 40	磁性调色剂 40	C(1.34)	B(0.05)	A(0.9)
实施例 41	磁性调色剂 41	C(1.33)	B(0.05)	A(0.5)
实施例 42	磁性调色剂 42	C(1.32)	B(0.07)	A(1.0)
实施例 43	磁性调色剂 43	C(1.33)	B(0.09)	A(0.5)

[0469]

[0470] [表5-2]

[0471]

		评价 1 (苛刻 贮存后的初期 浓度)	评价 2 (苛刻 贮存后的浓度 降低程度)	评价 3 (苛刻 贮存后的起雾)
比较例 1	比较磁性调色剂 1	C(1.34)	C(0.14)	C(2.2)
比较例 2	比较磁性调色剂 2	C(1.34)	C(0.13)	C(2.1)
比较例 3	比较磁性调色剂 3	C(1.31)	D(0.15)	B(1.5)
比较例 4	比较磁性调色剂 4	C(1.32)	D(0.16)	B(1.5)
比较例 5	比较磁性调色剂 5	C(1.32)	D(0.16)	B(1.5)
比较例 6	比较磁性调色剂 6	C(1.31)	D(0.18)	B(1.6)
比较例 7	比较磁性调色剂 7	C(1.34)	C(0.12)	C(2.3)
比较例 8	比较磁性调色剂 8	C(1.32)	C(0.13)	C(2.1)
比较例 9	比较磁性调色剂 9	D(1.29)	D(0.19)	B(1.6)
比较例 10	比较磁性调色剂 10	D(1.28)	D(0.16)	B(1.4)
比较例 11	比较磁性调色剂 11	D(1.25)	D(0.16)	B(1.4)
比较例 12	比较磁性调色剂 12	D(1.12)	D(0.34)	A(0.7)
比较例 13	比较磁性调色剂 13	D(1.10)	D(0.19)	A(0.8)
比较例 14	比较磁性调色剂 14	D(1.09)	D(0.27)	A(0.6)
比较例 15	比较磁性调色剂 15	D(1.10)	D(0.29)	A(0.6)
比较例 16	比较磁性调色剂 16	D(1.06)	D(0.38)	A(0.7)
比较例 17	比较磁性调色剂 17	D(1.12)	D(0.32)	A(1.0)
比较例 18	比较磁性调色剂 16	D(1.28)	C(0.12)	C(2.4)
比较例 19	比较磁性调色剂 19	C(1.31)	C(0.13)	C(2.2)
比较例 20	比较磁性调色剂 20	C(1.34)	C(0.10)	C(2.1)
比较例 21	比较磁性调色剂 21	C(1.31)	C(0.14)	C(2.2)
比较例 22	比较磁性调色剂 22	D(1.11)	D(0.31)	A(0.8)
比较例 23	比较磁性调色剂 23	D(1.13)	D(0.29)	A(0.7)
比较例 24	比较磁性调色剂 24	D(1.13)	D(0.32)	A(0.6)
比较例 25	比较磁性调色剂 25	D(1.11)	D(0.28)	A(0.8)
比较例 26	比较磁性调色剂 26	C(1.30)	D(0.15)	B(1.5)

[0472] 虽然参考示例性实施方案已描述了本发明,但应理解本发明并不局限于公开的示例性实施方案。以下权利要求书的范围符合最宽泛的解释以涵盖所有此类改进以及等同的结构和功能。

[0473] 本申请要求2012年2月1日提交的日本专利申请2012-019517的权益,通过参考将其整体并入本文中。

[0474] [附图标记列表]

[0475] 1:主体外壳

[0476] 2:旋转构件

[0477] 3、3a、3b:搅拌构件

[0478] 4:夹套

[0479] 5:原料入口

[0480] 6:产物排出口

[0481] 7:中心轴

[0482] 8:驱动构件

[0483] 9:处理空间

[0484] 10:旋转构件的端部侧面

[0485] 11:旋转方向

[0486] 12:向后方向

- [0487] 13:向前方向
- [0488] 16:原料入口用内部件
- [0489] 17:产物排出口用内部件
- [0490] d:显示搅拌构件的重叠部分的间隔
- [0491] D:搅拌构件的宽度
- [0492] 100:静电潜像承载构件(感光构件)
- [0493] 102:调色剂承载构件(显影套筒)
- [0494] 103:显影刮板
- [0495] 114:转印构件(转印辊)
- [0496] 116:清洁器
- [0497] 117:充电构件(充电辊)
- [0498] 121:激光发生器(潜像形成装置,曝光装置)
- [0499] 123:激光
- [0500] 124:定位辊
- [0501] 125:输送带
- [0502] 126:定影单元
- [0503] 140:显影装置
- [0504] 141:搅拌构件

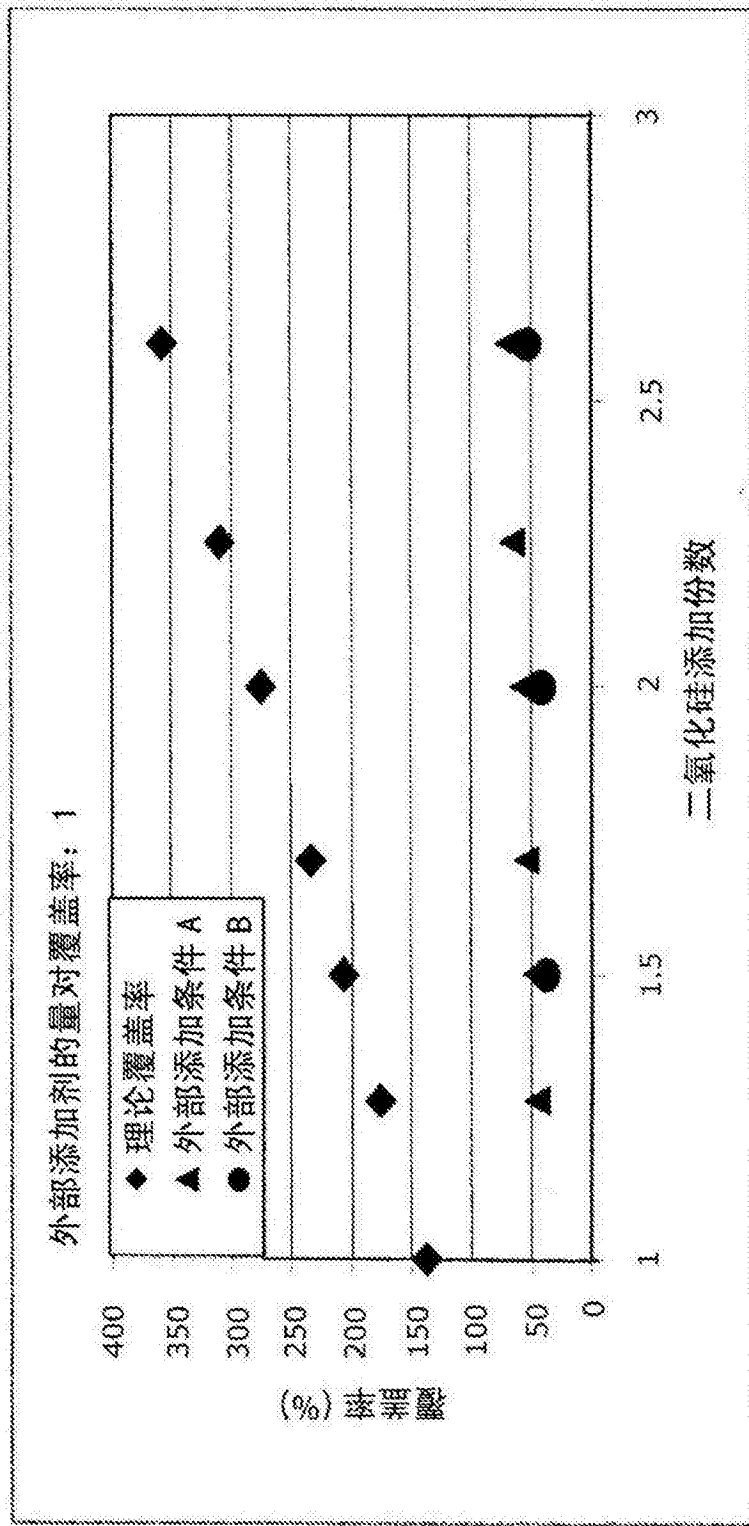


图1

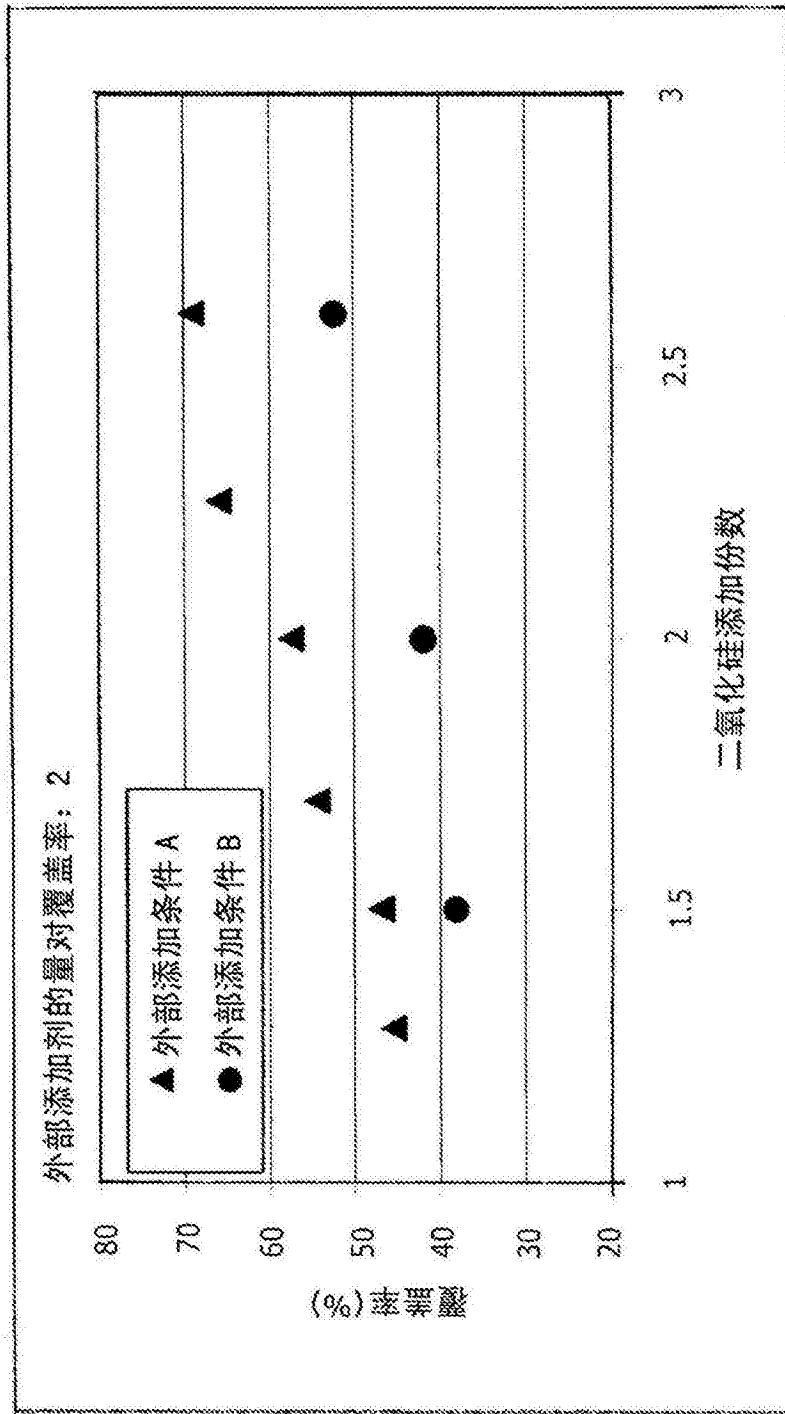


图2

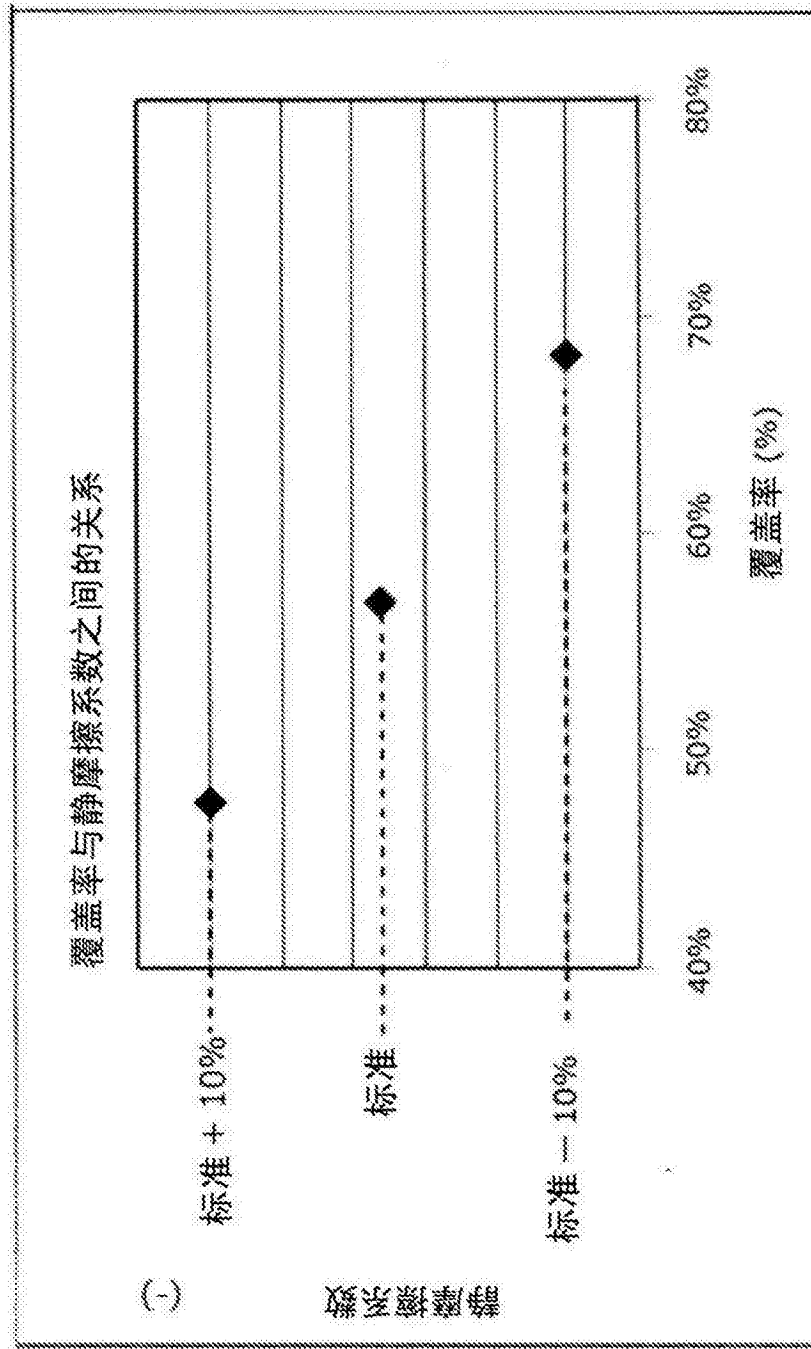


图3

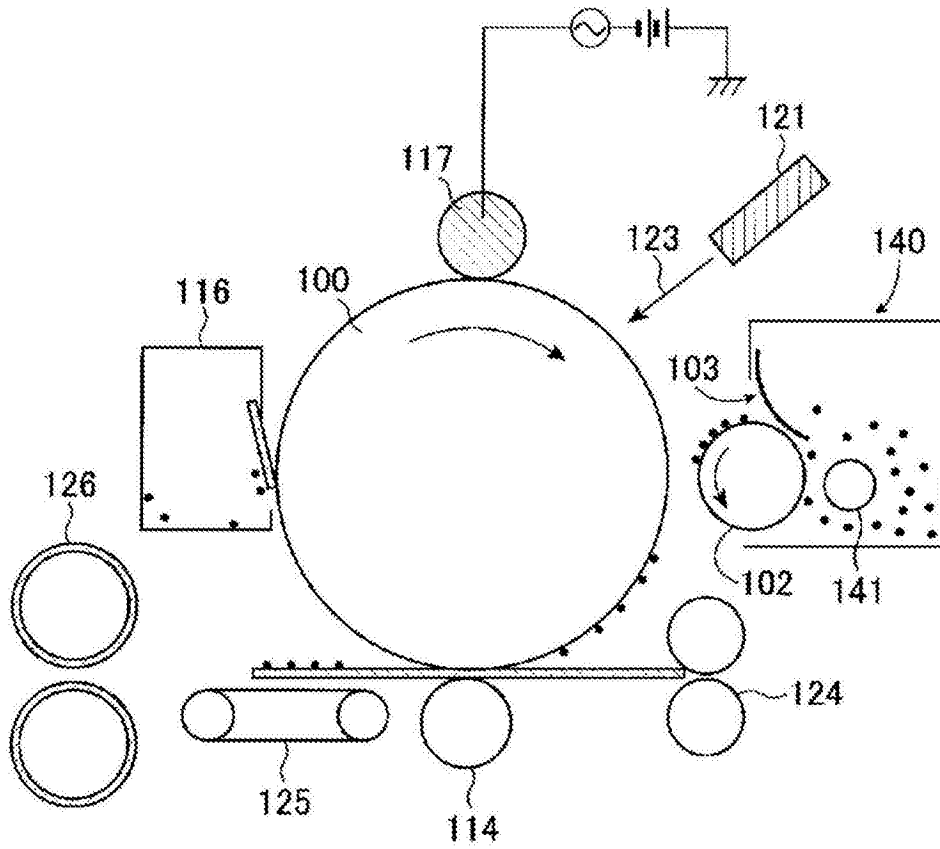


图4

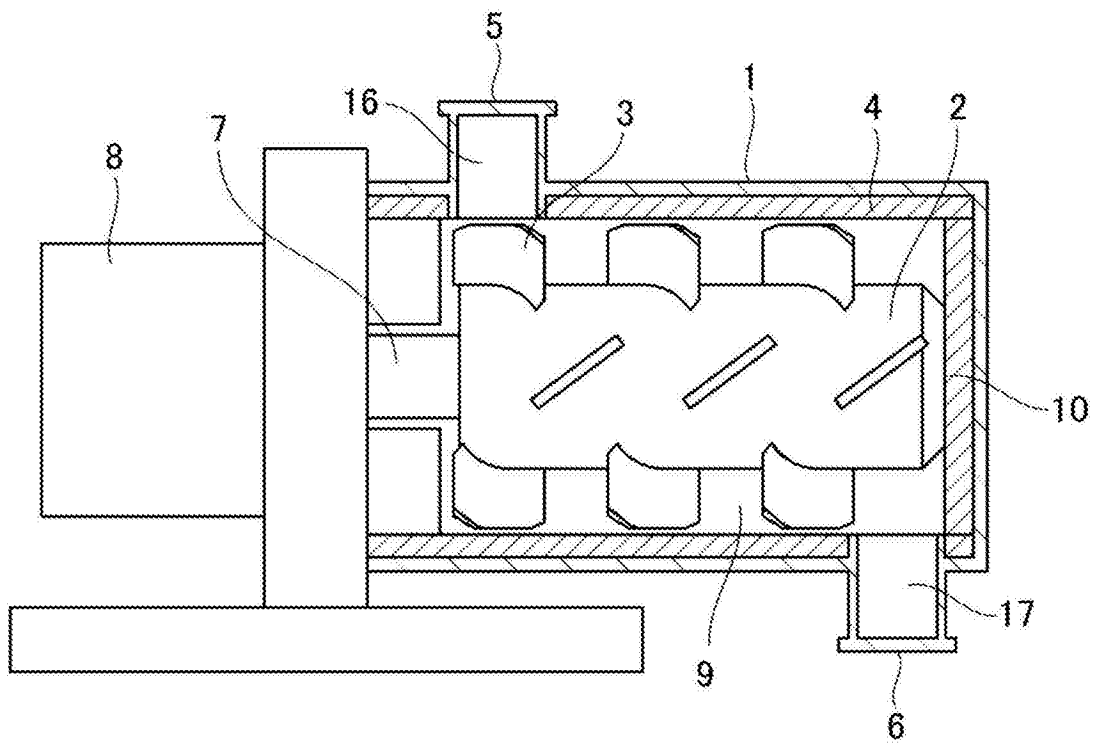


图5

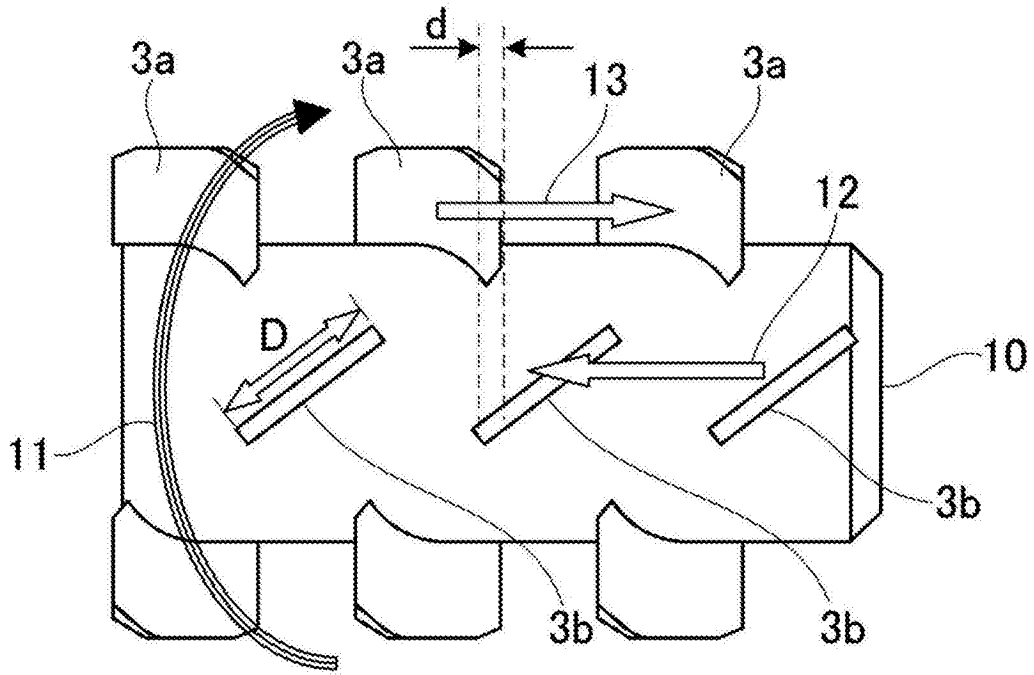


图6

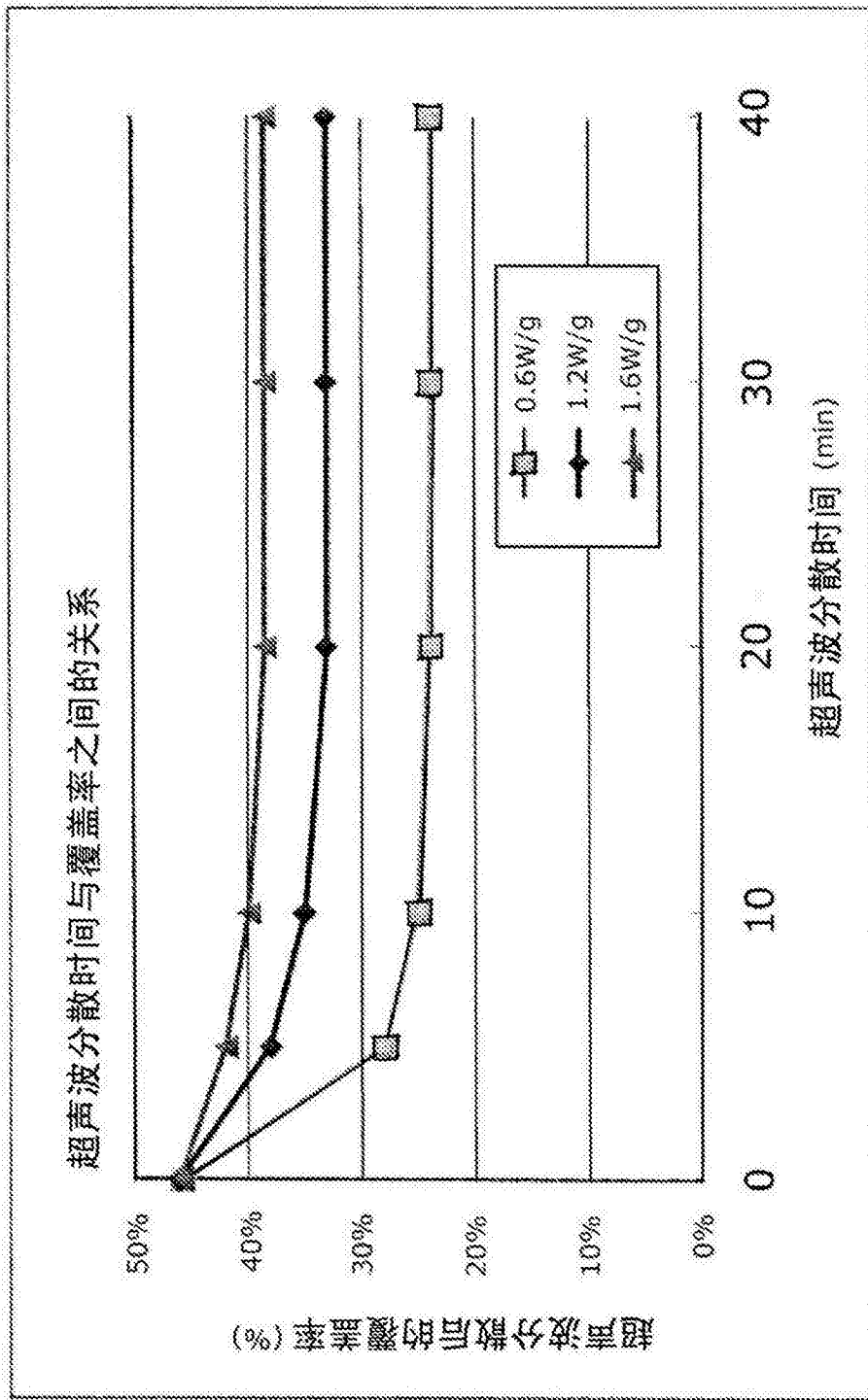


图7