



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97113424.3

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1111761C

[22] 申请日 1997.4.8 [21] 申请号 97113424.3

[30] 优先权

[32] 1996. 4. 8 [33] JP [31] 085240/1996

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 马场善信 池田武志 佐藤祐弘

板桥仁 德永雄三

审查员 方慧聪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

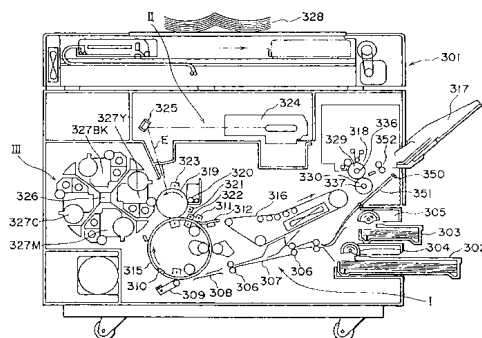
代理人 陈季壮

权利要求书 9 页 说明书 52 页 附图 3 页

[54] 发明名称 磁性涂覆载体,双组份型显影剂和显影方法

[57] 摘要

适于构成电子照相用的双组份型显影剂的磁性涂层载体,由磁性涂层载体颗粒组成,该颗粒包括包含磁性载体芯颗粒的磁性涂层载体颗粒,和表面涂覆各载体芯颗粒的涂层。每个芯颗粒包括粘合剂树脂和金属氧化物颗粒。芯颗粒具有至少 1×10^{10} ohm. cm 的电阻率,且该磁性涂层载体具有至少 1×10^{12} ohm. cm 的电阻率,粒度分布应使数均粒度 D_n 是 $5 - 100 \mu m$, 满足关系式 $D_n / \sigma \geq 3.5$, 和含至少 25% 的具有最大 $D_n \times 2/3$ 粒度的颗粒数。



- 1 一种磁性涂层载体，包括：含磁性载体芯颗粒的磁性涂层载体颗粒，每个磁性载体芯颗粒包含粘合剂树脂和包括至少一种磁性金属氧化物颗粒的金属氧化物颗粒，以及涂覆每个载体芯颗粒表面的涂覆层，其中：
金属氧化物颗粒经表面亲脂化处理，
磁性载体芯颗粒具有至少 1×10^{10} ohm.cm 的电阻率，
磁性涂层载体具有至少 1×10^{12} ohm.cm 的电阻率，且
磁性涂层载体具有的粒度分布应具有 (i) 具有数均粒度 D_n 是 $5 - 100 \mu m$ ，(ii) 满足关系式： $D_n / \sigma \geq 3.5$ ，其中 σ 表示载体的数基粒度分布的标准偏差，和 (iii) 至多含 25% 的具有最大粒度是 $D_n \times 2/3$ 的颗粒数。
- 2 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中粘合剂树脂是交联的。
- 3 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中粘合剂树脂包括热固性树脂。
- 4 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中涂覆层包括树脂。
- 5 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中磁性载体芯颗粒通过聚合反应方法制备，且该载体具有的形状因数 $SF - 1$ 是 $100 - 130$ 。
- 6 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中的金属氧化物颗粒通过选自硅烷偶合剂、钛酸酯偶合剂和铝偶合剂和表面活性剂的至少一种进行了亲脂化处理。
- 7 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中的磁性载体芯颗粒包括至少两种总量为 $50 - 99 wt\%$ 的金属氧化物颗粒，该金属氧化物颗粒包括至少一种铁磁金属氧化物颗粒和另一种具有电阻率高于铁磁金属氧化物颗粒的非磁性金属氧化物颗粒；所述的另一种金属氧化物颗粒具有的数均粒度大于铁磁金属氧化物颗粒至多 5 倍，且磁性涂层载体具有的磁化强度在 1 千奥条件下是 $40 - 250 emu/g$ 。
- 8 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中磁性载体芯颗粒的粘合剂

树脂包括酚醛树脂。

9 根据权利要求7的磁性涂层载体，其中所述铁磁金属氧化物颗粒包括铁磁矿和所述另一种金属氧化物颗粒包括赤铁矿石。

10 根据权利要求7的磁性涂层载体，其中金属氧化物颗粒暴露在磁性涂层载体颗粒表面，平均暴露率是 $0.1 - 10$ 颗粒/ nm^2 。

11 根据权利要求1的磁性涂层载体，其中磁性涂层载体具有的数均粒度 D_n 是 $10 - 70 \mu\text{m}$ 。

12 根据权利要求1的磁性涂层载体，其中磁性涂层载体具有的形状因数 $SF - 1$ 是 $100 - 130$ 。

13 根据权利要求1的磁性涂层载体，其中磁性涂层载体含至多15%的具有粒度至多 $D_n \times 2/3$ 的颗粒数。

14 根据权利要求1的磁性涂层载体，其中磁性涂层载体含至多10%的具有粒度至多 $D_n \times 2/3$ 的颗粒数。

15 根据权利要求1的磁性涂层载体，其中磁性涂层载体满足 $D_n / \sigma > 4.0$ 。

16 根据权利要求7的磁性涂层载体，其中所述的铁磁金属氧化物颗粒具有的数均粒度是 $0.02 - 2 \mu\text{m}$ 。

17 根据权利要求7的磁性涂层载体，其中所述的非磁性金属氧化物颗粒具有的数均粒度是 $0.05 - 5 \mu\text{m}$ 。

18 根据权利要求7的磁性涂层载体，其中所述的铁磁金属氧化物颗粒具有至少 $1 \times 10^3 \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 的电阻率。

19 根据权利要求7的磁性涂层载体，其中所述的非磁性金属氧化物颗粒具有至少 $1 \times 10^8 \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 的电阻率。

20 根据权利要求7的磁性涂层载体，其中所述的非磁性金属氧化物颗粒具有至少 $1 \times 10^{10} \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 的电阻率。

21 根据权利要求7的磁性涂层载体，其中铁磁金属氧化物颗粒占磁性载体芯颗粒中总金属氧化物颗粒的 $30 - 95 \text{wt}\%$ 。

22 根据权利要求1的磁性涂层载体，其中的金属氧化物颗粒用具有氨基的硅烷偶合剂进行了处理。

2 3 根据权利要求2 2的磁性涂层载体,其中所述具有氨基的硅烷偶合剂是选自 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基甲氧基二甲氧基硅烷、 γ -2-氨基乙基-氨基丙基三甲氧基硅烷、和N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷的化合物。

2 4 根据权利要求1的磁性涂层载体,其中金属氧化物颗粒用具有疏水基的硅烷偶合剂进行了处理。

2 5 根据权利要求2 4的磁性涂层载体,其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是具有烷基、链烯基、卤代烷基、卤代链烯基、苯基、卤代苯基、或烷基苯基的硅烷偶合剂。

2 6 根据权利要求2 4的磁性涂层载体,其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂包括用下式: $R_m Si Y_n$ 表示的烷氧基硅烷,其中R表示烷氧基,Y表示烷基或乙烯基,且m和n是1-3的整数。

2 7 根据权利要求2 4的磁性涂层载体,其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是选自乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酸基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三甲氧基硅烷、和乙烯基三(β -甲氧基)硅烷的化合物。

2 8 根据权利要求2 4的磁性涂层载体,其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是选自乙烯基三氯硅烷、六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、 α -氯乙基三氯硅烷、 β -氯乙基三氯硅烷和氯甲基二甲基氯硅烷。

2 9 根据权利要求1的磁性涂层载体,其中金属氧化物颗粒用具有环氧基的硅烷偶合剂进行了处理。

3 0 根据权利要求2 9的磁性涂层载体,其中所述偶合剂是选自 γ -环氧丙氧丙基甲氧基二乙氧基硅烷、 γ -环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、和

β - (3、4 - 环氧环己基) 三甲氧基硅烷。

3 1 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中用硅烷偶合剂或钛酸酯偶合剂对金属氧化物颗粒进行亲脂化处理，偶合剂的用量是 0.1 - 10 重量份每 100 重量份。

3 2 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中用硅烷偶合剂或钛酸酯偶合剂对金属氧化物颗粒进行亲脂化处理，偶合剂用量是 0.2 - 6 重量份每 100 重量份。

3 3 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中磁性涂层载体在 1 千奥条件下具有的磁化强度是 40 - 250 emu/g。

3 4 根据权利要求 1 的磁性涂层载体，其中磁性涂层载体在 1 千奥条件下具有的磁化强度是 50 - 230 emu/g。

3 5 一种用于显影静电图像的双组份型显影剂，包括调色剂和磁性涂层载体；其中磁性涂层载体包括含磁性载体芯颗粒的磁性涂层载体颗粒，和涂覆每个载体芯颗粒表面的涂覆层，每个芯颗粒包括粘合剂树脂和包括至少一种磁性金属氧化物颗粒的金属氧化物颗粒，其中

金属氧化物颗粒经表面亲脂化处理，

磁性载体芯颗粒具有至少 1×10^{10} ohm.cm 的电阻率，

磁性涂层载体具有至少 1×10^{12} ohm.cm 的电阻率，且

磁性涂层载体具有的粒度分布应具有 (i) 具有数均粒度 D_n 是 5 - 100 μ m，(ii) 满足关系式 $D_n/\sigma > 3.5$ ，其中 σ 表示载体数基粒度分布的标准偏差，和 (iii) 至多含 25% 的具有最大粒度是 $D_n \times 2/3$ 的颗粒数。

3 6 根据权利要求 3 5 的显影剂，其中调色剂具有的重均粒度 D_4 是 1 - 10 μ m。

3 7 根据权利要求 3 5 的显影剂，其中调色剂具有的重均粒度是 3 - 8 μ m。

3 8 根据权利要求 3 5 的显影剂，其中调色剂含至多 20% 的具有粒度最多是其数均粒度 D_1 一半的调色剂颗粒数量，且含至多 10% 的具有粒度至少是其重均粒度 D_4 两倍的调色剂颗粒体积。

3 9 根据权利要求3 5的显影剂，其中磁性涂层载体具有的数均粒度 D_n 是 $1.5 - 5.0 \mu m$ ，且该调色剂具有的重均粒度 D_4 是 $3 - 8 \mu m$ 。

4 0 根据权利要求3 8的显影剂，其中调色剂具有的形状因素 $SF - 1$ 是 $100 - 140$ ，且剩余单体含量至多是 $1000 ppm$ 。

4 1 根据权利要求4 0的显影剂，其中的调色剂具有的剩余单体含量至多是 $500 ppm$ 。

4 2 根据权利要求3 5的显影剂，其中的调色剂具有的形状因数 $SF - 1$ 是 $100 - 130$ ，且剩余单体含量至多是 $300 ppm$ 。

4 3 根据权利要求3 5的显影剂，其中的调色剂包括各具有芯/壳结构的调色剂颗粒。

4 4 根据权利要求4 3的显影剂，其中各调色剂颗粒具有包括有低软化点物质的芯，其具有的熔点是 $40 - 90^\circ C$ 。

4 5 根据权利要求4 4的显影剂，其中调色剂颗粒含其 $5 - 30 wt\%$ 的低软化点物质。

4 6 根据权利要求3 5的显影剂，其中调色剂包括调色剂颗粒和粉状的具有数均粒度最多为 $0.2 \mu m$ 的外加添加剂。

4 7 根据权利要求4 6的显影剂，其中外加添加剂的含量是 $0.01 - 10$ 重量份每 100 重量份的调色剂颗粒。

4 8 根据权利要求4 6的显影剂，其中外加添加剂的含量是 $0.05 - 5$ 重量份每 100 重量份的调色剂颗粒。

4 9 根据权利要求3 5的显影剂，其中调色剂具有的摩擦带电性的绝对值为 $5 - 100 \mu c/g$ 。

5 0 根据权利要求3 5的显影剂，其中调色剂具有的摩擦可带电能力绝对值是 $5 - 60 \mu c/g$ 的。

5 1 根据权利要求3 5的显影剂，其中粘合剂树脂是交联的。

5 2 根据权利要求3 5的显影剂，其中粘合剂树脂包括热固性树脂。

5 3 根据权利要求3 5的显影剂，其中涂覆层包括树脂。

5 4 根据权利要求3 5的显影剂，其中磁性载体芯颗粒通过聚合反应制备，且该载体的形状因素 $SF - 1$ 是 $100 - 130$ 。

5 5 根据权利要求3 5的显影剂,其中金属氧化物通过选自硅烷偶合剂、钛酸酯偶合剂、铝偶合剂和表面活性剂的至少一种进行了亲脂化处理。

5 6 根据权利要求3 5的显影剂,其中磁性载体芯颗粒包括至少两种总量为5 0 - 9 9 w t %的金属氧化物颗粒,该金属氧化物颗粒包括至少一种铁磁性金属氧化物颗粒和另一种具有的电阻率高于铁磁性金属氧化物颗粒的非磁性金属氧化物粒;所述的另一种金属氧化物颗粒具有的数均粒度大于铁磁性金属氧化物颗粒至多5倍;且磁性涂层载体具有的磁化强度在1千奥条件下是4 0 - 2 5 0 e m u / g 。

5 7 根据权利要求3 5的显影剂,其中磁性载体芯颗粒的粘合剂树脂包括酚醛树脂。

5 8 根据权利要求3 5的显影剂,其中所述铁磁性金属氧化物颗粒包括磁铁矿和所述另一种金属氧化物颗粒包括赤铁矿。

5 9 根据权利要求5 6的显影剂,其中金属氧化物颗粒暴露在磁性涂层载体颗粒表面,平均暴露速率是0.1 - 1 0 颗粒/ μm^2 。

6 0 根据权利要求3 5的显影剂,其中的磁性涂层载体具有数均粒度 D_n 是1 0 - 7 0 μm 。

6 1 根据权利要求3 5的显影剂,其中磁性涂层载体具有的形状因数 $S F - 1$ 是1 0 0 - 1 3 0 。

6 2 根据权利要求3 5的显影剂,其中磁性涂层载体含至多1 5 %的具有粒度至多是 $D_n \times 2 / 3$ 的颗粒数。

6 3 根据权利要求3 5的显影剂,其中磁性涂层载体含至多1 0 %的具有粒度至多是 $D_n \times 2 / 3$ 的颗粒数。

6 4 根据权利要求3 5的显影剂,其中磁性涂层载体满足 $D_n / \sigma \geq 4.0$ 。

6 5 根据权利要求5 6的显影剂,其中所述的铁磁性金属氧化物颗粒具有的数均粒度是0.02 - 2 μm 。

6 6 根据权利要求5 6的显影剂,其中所述的非磁性金属氧化物颗

粒具有的数均粒度是 $0.05 - 5 \mu\text{m}$ 。

67 根据权利要求56的显影剂，其中所述的铁磁性金属氧化物颗粒具有至少 $1 \times 10^3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 的电阻率。

68 根据权利要求56的显影剂，其中所述的非磁性金属氧化物颗粒具有至少 $1 \times 10^8 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 的电阻率。

69 根据权利要求56的显影剂，其中所述的非磁性金属氧化物颗粒具有至少 $1 \times 10^{10} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 的电阻率。

70 根据权利要求56的显影剂，其中铁磁性金属氧化物颗粒占磁性载体芯颗粒中总金属氧化物颗粒的 $30 - 95 \text{ wt}\%$ 。

71 根据权利要求35的显影剂，其中金属氧化物颗粒用具有氨基的硅烷偶合剂进行了处理。

72 根据权利要求71的显影剂，其中所述的具有氨基的硅烷偶合剂选自 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、 $N-\beta$ -氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $N-\beta$ -氨基乙基- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -2-氨基乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、和 N -苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷。

73 根据权利要求35的显影剂，其中金属氧化物颗粒用具有疏水基的硅烷偶合剂进行了处理。

74 根据权利要求73的显影剂，其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是具有烷基、链烯基、卤代烷基、卤代链烯基、苯基、卤代苯基、或烷基苯基的硅烷偶合剂。

75 根据权利要求73的显影剂，其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂包括用下式： $R_m Si Y_n$ 表示的烷氧基硅烷，其中 R 表示烷氧基、 Y 表示烷基或乙烯基，且 m 和 n 是 $1 - 3$ 的整数。

76 根据权利要求73的显影剂，其中具有疏水基的硅烷偶合剂是选自乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙酰基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基

硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三甲氧基硅烷，和乙烯基三(β-甲氧基)硅烷的化合物。

77 根据权利要求73的显影剂，其中所述具有疏水基的硅烷偶合剂是选自乙烯基三氯硅烷、六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、α-氯乙基三氯硅烷、β-氯乙基三氯硅烷和氯甲基二甲基氯硅烷。

78 根据权利要求35的显影剂，其中金属氧化物颗粒用具有环氧基的硅烷偶合剂进行了处理。

79 根据权利要求78的显影剂，其中所述偶合剂是选自γ-环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、和β-(3,4-环氧环己基)三甲氧基硅烷。

80 根据权利要求35的显影剂，其中金属氧化物颗粒用硅烷偶合剂或钛酸酯偶合剂进行亲脂化处理，其量是0.1-10重量份每100重量份。

81 根据权利要求35的显影剂，其中金属氧化物颗粒用硅烷偶合剂或钛酸酯偶合剂进行亲脂化处理，其量是0.2-6重量份每100重量份。

82 根据权利要求35的显影剂，其中磁性涂层载体在1千奥条件下具有的磁化强度是40-250emu/g。

83 根据权利要求35的显影剂，其中的磁性涂层载体在1千奥条件下具有的磁化强度是50-230emu/g。

84 一种显影方法，包括：将双组份型显影剂放置于承载显影剂的部件上，在其中装入一个磁场发生装置，在承载显影剂部件上形成双组份型显影剂的磁刷，使得磁刷与承载图像的部件接触，在对承载显影剂的部件施加交变电场同时，在承载图像的部件上静电图像显影；

其中双组份型显影剂包括调色剂和磁性涂层载体；其中磁性涂层载体包括磁性涂层载体颗粒，该颗粒包括磁性载体芯颗粒，每个芯颗粒包括粘合剂树脂和包括至少一种磁性金属氧化物颗粒的金属氧化物颗粒，和涂覆

每个载体芯颗粒表面的涂覆层，其中

金属氧化物颗粒经表面亲脂化处理，

磁性载体芯颗粒具有至少 $1 \times 10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的电阻率，

磁性涂层载体具有至少 $1 \times 10^{12} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的电阻率，且

磁性涂层载体具有的粒度分布应具有 (i) 具有数均粒度 D_n 是 $5 - 100 \mu\text{m}$ ，(ii) 满足关系式 $D_n / \sigma \geq 3.5$ ，其中 σ 表示载体数基粒度分布的标准偏差，和 (iii) 至多含 25% 的具有最大粒度是 $D_n \times 2/3$ 的颗粒数。

85 根据权利要求84的方法，其中交变电场具有 $500 - 5000 \text{ V}$ 的峰至峰电压和 $500 - 10000 \text{ Hz}$ 的频率。

86 根据权利要求85的方法，其中交变电场具有 $500 - 3000 \text{ Hz}$ 的频率。

87 根据权利要求84的方法，其中所述承载显影剂的部件和所述的承载图像的部件之间安排出 $100 - 1000 \mu\text{m}$ 的最小空间。

88 根据权利要求84的方法，其中所述双组份型显影剂是根据权利要求32-66中任何一个权利要求的显影剂。

89 根据权利要求84的方法，其中的承载显影剂的部件具有满足下列条件的不均匀表面： $0.2 \mu\text{m} \leq \text{中心线一平均粗糙度 } R_a \leq 5.0 \mu\text{m}$ ， $10 \mu\text{m} \leq \text{平均不规则间隔 } S_m \leq 80 \mu\text{m}$ 和 $0.05 \leq R_a / S_m \leq 0.5$ 。

磁性涂层载体，
双组份型显影剂和显影方法

本发明涉及一种用于构成显影剂的磁性载体，一种双组份型显影剂和一种用于例如电子照相和静电记录构成像的方法的显影方法。

迄今为止在美国专利 US 2 2 9 7 6 9 1, US 3 6 6 6 3 6 3, US 4 0 7 1 3 6 1 等已经公开了多种电子照像方法，在这些方法中，通过照射相当于原始图像的光图像在光电导层上形成静电潜象，且在潜象上附着调色剂。使潜象显影。接着，得到的调色剂图像被转印到例如纸那样的转印材料上，通过或不通过中间转印部件，并接着定影，例如，通过加热，加压或加热加压或用溶剂蒸汽，以获得一份拷贝或相片。

近些年来，随着计算机和多媒体的发展，已经有合适的方法来生产出应用于从办公室到家庭的广阔领域的更高清晰度的全彩色图像。任务繁重的用户一般要求具有高耐久性 or 持续成像性能，即使在大量纸上连续复印或印制的情况下，图像质量也不会变差。少量办公任务用户或家庭用户，除了要求高质量的图像，还要求减少设备尺寸，以节省空间和能耗，能使调色剂再利用或减少调色剂消耗（或减少清洁剂消耗）的系统，和更低温度下定影。不同的研究者从不同的视角出发来完成这些目的。

在静电（潜象）显影阶段，通过利用与静电潜象的静电相互作用，使带电的调色剂颗粒附着于静电（潜象），从而形成调色剂图像。在利用调色剂使静电潜象显影的已知显影方法中，使用包括调色剂和载体的混合物的双组份型显影剂的方法适合于要求特别高图像质量的全彩色复印机和全彩色印刷机。

作为用于双组份型显影剂的磁性载体，市售有铁粉载体，铁氧化物载体和分散磁性物料的树脂载体。铁粉载体，由于它的低电阻率，能导致通过载体从静电图像泄漏电荷，以致于干扰静电图像，由此产生有缺陷的图像。即使具有相当高电阻率的铁氧化物载体，在某种情况下也不能防止静电图像的电荷通过载体泄漏，特别是对于包括应用交变电场的显影方法。而且，

作为具有大饱和磁化强度的载体，磁刷容易变得坚硬，由此易在产物和调色剂图像上留下刷痕。

为了避免上述问题，已经提出了一种分散磁性物料的树脂载体，其中磁性细颗粒分散在粘合剂树脂中。该分散磁性物料的树脂载体与铁氧体载体相比，具有相当高的电阻率，小的饱和磁化强度和小的真实比，使得载体磁刷不很硬，并能提供没有刷痕的好的调色剂图像。

但是，就使用分散磁性物料的树脂载体而言，因为它的低饱和磁化强度，载体易造成载体附着。而且，如果随着更小粒度调色剂的使用，载体粒度也一起缩小，该载体易造成更低的对调色剂的给电能力，且产生低流动性的显影剂。

为了避免这个问题，JP-A 7-43951提出了一种具有规定的粒度分布的分散磁性物料的树脂载体。该日本专利公开了一种树脂载体生产方法，其中磁性物料与粘合剂树脂一起捏合使其分散，该捏合产品在冷却之后进行粉碎和分类，其中改善粉碎工艺以提供准确的粒度分布，以便于解决上述问题。但是，有时难以从分类过的载体产品中消除超细粉末部分，从而造成载体附着。通过该方法制备的分散磁性物料的树脂应用于单色成像，但当它用于要求高度色彩可再现性的全彩色复印机或全彩色印刷机时还有待进一步完善。

本发明的一般目的是提供一种磁性涂层载体，一种双组份型显影剂和使用这样的双组份型显影剂解决上述问题的显影方法。

本发明的更具体的目的是提供一种能展示出优秀的调色剂带电能力，特别是与小粒度调色剂混合并且无载体附着的磁性涂层载体，一种包括有这样的磁性涂层载体的双组份型显影剂，和一种使用这种双组份型显影剂的显影方法。

本发明的另一个目的是提供一种能显示出优秀的流动性和能避免即使在大量纸上持续成像中图像劣化和金属氧化物颗粒溢出的磁性涂层载体，一种包括有这样的磁性涂层载体的双组份型显影剂，和一种使用该双组份型显影剂的显影方法。

本发明还有一个目的是提供一种能消除灰雾的发生并能适应减少清洁剂消耗的成像方法的双组份型显影剂，和一种使用该双组份型显影剂的显影方法。

本发明的另一个目的是提供一种双组份型显影剂，它能适应低温定影方法和减少清洁剂损耗方法，它具有改善了重复使用的耐用性，并在光敏部件上无成膜现象，和一种使用该双组份型显影剂的显影方法。

本发明的另一个目的是提供一种稳定的显影方法，它能适用于低温定影方法和在显影剂承载部件上长时间内无融粘发生。

根据本发明，提供一种磁性涂层载体，包括：含有磁性载体芯颗粒的磁性涂层载体颗粒，每个磁性载体芯颗粒包含粘合剂树脂和金属氧化物颗粒，和表面涂覆每个载体芯颗粒的涂层，其中：

金属氧化物颗粒须经表面亲脂化处理，

磁性载体芯颗粒具有至少 $1 \times 10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的电阻率，

磁性涂层载体具有至少 $1 \times 10^{12} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 的电阻率，且

磁性涂层载体的粒度分布是这样的：(i) 具有数均粒度 D_n 是 $5-100 \mu\text{m}$ ，(ii) 满足关系式： $D_n/\sigma \geq 3.5$ ，其中 σ 表示载体数基粒度分布的标准偏差，和 (iii) 至多含 25% 的具有最大粒度是 $D_n \times 2/3$ 的颗粒数。

根据本发明，还提供一种双组份型显影剂，用于显影静电图像，包括：调色剂和前述磁性涂层载体。

根据本发明还提供一种显影方法，包括：将上述双组份型显影剂放置于承载显影剂部件，在其中封闭一个磁场发生装置，在承载显影剂部件上形成双组份型显影剂的磁刷，使得磁刷与承像部件接触，在对承载显影剂部件施加交变电场同时，在承像部件上使静电图像显影。

本发明的这些目的和其它目的，特点和优点。考虑到下述本发明优选具体实施方案的描述并结合附图，将变得更加清楚。

图 1 是适合于实施本发明显影方法的具体实施方案的成像设备的显影载面示意图。

图 2 是用于测量载体，载体芯和非磁性金属氧化物的电阻率的设备的图解。

图 3 是承载显影剂部件表面的不平坦状态的示意图。

图 4 是本发明显影方法所采用的全彩色成像设备的示意图。

作为我们的研究结果，已经发现当载体的平均粒度减小的情况下，具有宽粒度分布的磁性涂层载体容易选择性地相对于小粒度部分造成载体附着（即在静电潜象承载部件上的载体颗粒附着）。还发现载体粒度分布也影响它的调色剂承载性能，具有宽的粒度分布的载体由于显影剂流动性的降低易造成色剂不稳定的摩擦起电。更进一步发现在小调色剂粒度情况下，调色剂颗粒表面形状也影响显影剂的流动性。而且，在调色剂颗粒具有芯/壳结构且该芯含低软化点物质的情况下，该调色剂易发生损坏，导致流动性降低。基于这些发现，已经发现将磁性涂层载体粒度分布有效控制在规定范围内，最小化具有 D_n （数均粒度） $\times 2/3$ 粒度的颗粒含量并降低通过磁性涂层载体释放的磁力，来解决上述问题。

为了防止调色剂变坏，有效地减少磁性涂层载体释放的磁力，但也发现这将导致载体附着相对于调色剂损坏防止效果呈反比例增大。但是通过增加磁性涂层载体颗粒的电阻率，特别是芯颗粒的电阻率，并控制磁性涂层载体的粒度分布，这样的载体附着增长趋势将能被很好的消除。而且更准确的磁性涂层载体粒度分布也有利于调色剂带电性能或调色剂带电能力（即载体的调色剂摩擦起电能力）。

常用的载体生产方法包括粉碎和分类，它难以排除细粉部分，另一方面，具有形状因数 $100 - 130 SF - 1$ 的磁性涂层载体提供改善了的显影剂流动性，该显影剂进一步改善了调色剂带电性能。

本发明的磁性涂层载体具有的数均粒度（ D_n ）是 $5 - 100 \mu m$ ，优选 $10 - 70 \mu m$ 。如果 D_n 小于 $5 \mu m$ ，就难以在无图像部分很好地防止载体附着，这是由于在载体粒度分布中有一定量的细粒度部分。由于它的颗粒大， D_n 大于 $100 \mu m$ 将导致不规则图像，同时刷痕由于硬磁刷可以避免。

根据本发明的磁性涂层载体的粒度分布，该载体含最多25%的具有最大粒度为 $D_n \times 2/3$ 的颗粒数（累加）是非常重要的。该比率优选最多15%的数量，更优选最多10%的数量，这样即使在作为成像设备的显影条件的显影偏电压波动的情况下，也可以更好地防止载体附着。

满足 $D_n/\sigma \geq 3.5$ 也是很重要的。 $D_n/\sigma \geq 4.0$ 是优选的。低于3.5，当与具有重均粒度（ D_4 ） $1 - 4 \mu m$ 的小粒度调色剂混合时，显影剂的流动性降低，从而导致不稳定的调色剂可带电性。

用于本发明的由粘合剂树脂构成的载体芯颗粒优选三维交联的。这是因为载体粒度分布的控制与载体生产方法紧密联系。分散磁性物料的树脂载体一般的生产方法是粘合剂树脂和磁粉以规定的混合比率在加热条件下熔融捏合，经捏合的产品在冷却之后，粉碎并分级得到载体。在这种方法中，通过公开于JP-A7-43951在粉碎步骤中的改善方法，粒度分布可以窄到一定程度。但是由于粉碎设备，产生一些细粉部分是不可避免的。特别是在含大量磁粉的情况下，易发生过度粉碎，通过分级操作例如气动分级或筛分，得到的细粉部分不能完全排除。而且，在载体中使用热塑树脂作为粘合剂树脂，在大量纸上连续成像过程中，分散其间的磁性细颗粒的释放会发生问题。现在已经发现通过使用聚合反应方法可以生产出具有准确粒度分布和几乎无细粉部分的分散磁性物料的载体芯颗粒，其中聚合物颗粒构成的载体芯颗粒是由包括单体和溶剂（聚合反应介质）作为一种均匀溶液的溶液聚合反应系统制得的，并且是通过将金属氧化物颗粒分散在载体芯颗粒中，经表面亲脂化处理（有时称为“亲脂反应”（或对处理的颗粒“亲脂化”））制得的。这大概是由于聚合的混合物进行颗粒化而向其中加入金属氧化物颗粒的同时单体进行聚合以凝胶化，从而得到了具有均匀粒度分布和特别是几乎没有细粉末部分的载体芯颗粒产品。而且通过对树脂进行三维交联，分散其间的磁性微颗粒可以更牢固的与其结合起来。

在使用由重均粒度 (D_4) 是 $1 - 10 \mu\text{m}$ 表示的小粒度调色剂的情况下，优选载体粒度也减小到相当于调色剂的大小。前述方法可以使几乎无细粉末部分的载体颗粒产生，而与减少的平均载体粒度无关。

对于构成由粉碎得到的载体芯颗粒的粘合剂树脂，可以使用的主要可聚合单体的例子包括：苯乙烯、苯乙烯衍生物，例如邻-甲基苯乙烯，间甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯，对乙基苯乙烯，和对叔丁基苯乙烯，丙烯酸，异丁烯酸；丙烯酸酯，例如丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯，丙烯酸正丙酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸辛酯，丙烯酸十二酯，丙烯酸2-乙基己酯，丙烯酸硬脂酰酯，丙烯酸2-氯乙基酯和丙烯酸苯酯；异丁烯酸酯，例如异丁烯酸甲酯，异丁烯酸乙酯，异丁烯酸正丙酯，异丁烯酸正丁酯，异丁烯酸异丁酯，异丁烯酸正辛酯，异丁烯酸十二酯、异丁烯酸2-乙基己酯，异丁烯酸硬脂酰酯，异丁烯酸苯酯，异丁烯酸二甲氨基甲酯，

异丁烯酸二乙氧基乙酯和异丁烯酸苄酯；丙烯酸 2-乙氧基乙酯，异丁烯酸 2-羟乙酯；丙烯腈，甲基丙烯腈，丙烯酰胺；乙烯醚，例如甲基乙烯醚，乙基乙烯醚，丙基乙烯醚，正丁基乙烯醚，异丁基乙烯醚， β -氯乙基乙烯醚，苯基乙烯醚，对甲基苯基乙烯醚，对-氯苯基乙烯醚，对溴苯基乙烯醚，对硝基苯基乙烯醚，和对甲氧苯基乙烯醚；和二烯化合物，例如丁二烯。

这些单体可以单独使用或混合使用，用来提供一种显示优选的性能的聚合物组份。

优选载体芯颗粒的粘合剂树脂是三维交联的。作为交联剂，优选使用具有一个分子中至少有两个可聚合双键的化合物。这样的交联剂例子包括：芳族二乙烯基化合物，例如二乙烯基苯和二乙烯基萘；乙二醇二丙烯酸酯，乙二醇二异丁烯酸酯，四乙二醇二异丁烯酸酯，1,3-丁二醇二异丁烯酸酯，1,3-丁二醇二异丁烯酸酯，三甲基醇丙烷三丙烯酸酯，三甲基醇丙烷三异丁烯酸酯，1,4-丁二醇二丙烯酸酯，新戊二醇二丙烯酸酯，1,6-己二醇二丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，季戊四醇四丙烯酸酯，季戊四醇二异丁烯酸酯，季戊四醇四异丁烯酸酯，甘油辛氧二异丁烯酸酯，N,N-二乙烯基羊毛脂，二乙烯基硫，和二乙烯基砷。这些化合物中可以以两种或更多种的混合物形式被采用。这些交联剂可以预先加入可聚合混合物中或在之后的聚合反应期间的适当阶段加入。

用作载体芯颗粒的粘合剂树脂也可以由其它单体制得，这些例子包括：双酚和作为环氧树脂原材料的表氯醇；用作酚醛树脂的酚和醛；用作尿素树脂的尿素和醛，和用作蜜胺树脂的蜜胺和醛。

最优选的粘合剂树脂可以是酚醛树脂，制备的原材料有例如：酚化合物，例如苯酚、间甲酚、3,5-二甲苯，对烷基苯酚、间苯二酚和对叔丁基苯酚；和醛化合物，例如甲醛水，对甲醛、糠醛。苯酚和甲醛水的组合是特别优选。

对于这样的酚醛树脂或蜜胺树脂，可以使用碱催化剂作为硫化促进剂。适合的碱催化剂可以是一般用作生产酚醛树脂的碱性催化剂。这些例子包括：氨水、和胺，例如六亚甲基四胺、二乙基三胺和聚乙烯亚胺。

根据本发明的用作载体的载体芯颗粒的金属氧化物，可以包括磁石或由式 $MO \cdot Fe_2O_3$ (或 MFe_2O_4) 表示的磁氧体，其中 M 表示三价、

二价或单价金属离子。M的例子包括：镁、铝、硅、钙、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镱、钇、锆、铌、钼、镉、锡、铟、铅和锂。M表示金属的一种或多种。适合的磁性金属氧化物例子包括：铁基氧化物原料，例如磁石、Zn-Fe-基铁氧化物、Mn-Zn-Fe基铁氧化物，Ni-Zn-Fe基铁氧化物，Mn-Mg-Fe基铁氧化物、Ca-Mn-Fe-基铁氧化物，Ca-Mg-Fe基铁氧化物，Li-Fe基铁氧化物和Cu-Zn-Fe-基铁氧化物。也可以使用磁性金属氧化物与非磁性金属氧化物的混合物。非磁性金属氧化物具体的例子包括： Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 CrO_2 、 MnO_2 、 $\alpha-Fe_2O_3$ 、 CoO 、 NiO 、 CuO 、 ZnO 、 SrO 、 Y_2O_3 和 ZrO_2 。

需要进一步说明的是在树脂中可以分散一种单一的金属氧化物，但特别优选在树脂中分散至少两种金属氧化物的混合物。在后一种情况下，优选使用多种具有近似比重和/或形状的颗粒，以便提供增长的附着力和高载体强度。优选组合多种金属氧化物的类型包括低电阻率磁性金属氧化物和高电阻率磁性或非磁性金属氧化物的组合。低电阻率磁性金属氧化物和高电阻率非磁性金属氧化物的组合是特别优选的。

优选的组合例子包括：磁石和赤铁矿石（ $\alpha-Fe_2O_3$ ）、磁石和 $\gamma-Fe_2O_3$ ，磁石和 SiO_2 ，磁石和 Al_2O_3 ，磁石和 TiO_2 ，磁石和Ca-Mn-Fe基铁氧化物，和磁石和Ca-Mn-Fe-基铁氧化物。它们当中，磁石和赤铁矿石的组合是特别优选的。

在树脂中分散上述金属氧化物以制备芯颗粒的情况下，显示磁性的金属氧化物优选具有数均粒度是 $0.02 - 2 \mu m$ ，同时它随着载体芯颗粒的粒度而变化。在分散两种或更多种金属氧化物组合物的情况下，显示磁性的且具有一般较低电阻率的金属氧化物优选具有数均粒度 r_a 是 $0.02 - 2 \mu m$ ，且另一个金属氧化物优选具有高于磁性金属氧化物（它可以是非磁性的）的电阻率，优选具有数均粒度 r_b 是 $0.05 - 5 \mu m$ 。在这种情况下， r_b/r_a 的比率优选超过1.0且最多为5.0。 r_b/r_a 的比率是1.2 - 5是更优选的。如果该比率是1.0或更低，就难以形成具有较高电阻率的金属氧化物颗粒暴露在芯颗粒表面的状态，使得芯电阻率难以充分增长，且难以获得防止载体附着的效果。另一方面，如果该比率超过5.0，就难以在树脂中分散金属氧化物颗粒，从而易导致磁性载体较低的机械强

度和金属氧化物的释放。此外涉及的金属氧化物粒度的测量方法将在后面描述。

关于分散在树脂中的金属氧化物，该磁性颗粒优选电阻率至少是 $1 \times 10^3 \text{ ohm.cm}$ ，更优选至少 $1 \times 10^5 \text{ ohm.cm}$ ，特别在使用两种或更多种金属氧化物混合物的情况下，磁性金属氧化物颗粒优选具有电阻率至少是 $1 \times 10^3 \text{ ohm.cm}$ ，且优选非磁性的其它金属氧化物颗粒优选具有电阻率高于磁性金属氧化物颗粒的电阻率。更优选，其它金属氧化物颗粒具有至少 10^8 ohm.cm 的电阻率，进一步优选至少 $1 \times 10^{10} \text{ ohm.cm}$ 。

如果磁性金属氧化物颗粒具有的电阻率低于 $1 \times 10^3 \text{ ohm.cm}$ ，即使分散的金属氧化物的量减少也难以具有合适的载体电阻率，从而易导致电荷注入，造成低劣的图像质量且招致载体附着。在分散两种或更多种金属氧化物的情况下，如果具有较大粒度的金属氧化物的电阻率低于 $1 \times 10^8 \text{ ohm.cm}$ ，就难以充分增加载体芯电阻率从而难以完成本发明的目的。此处涉及的金属氧化物电阻率测量方法将在后面描述。

用于本发明的分散金属氧化物的树脂载体芯优选含 50 - 99 wt % 的金属氧化物。如果金属氧化物的含量低于 50 wt %，得到的磁性载体的带电能力变得不稳定，且特别在低温 - 低湿环境中。磁性载体带电，易产生剩余电荷，使得往其加入的细调色剂颗粒和外加添加剂易在磁性载体颗粒表面附着。在超过 99 wt % 的情况下，导致得到的载体颗粒不具有充分的强度，且易造成在连续成像过程中载体颗粒破裂和从载体颗粒释放金属氧化物细颗粒的困难。

作为本发明的进一步优选的实施方案，含两种或更多种金属氧化物分散其间的分散金属氧化物的树脂芯中，磁性金属氧化物优选含占总金属氧化物的 30 - 95 wt %。优选含量低于 30 wt % 以提供高电阻率芯，但导致载体施加小磁力，从而在某种情况下造成载体附着。高于 95 wt % 时，难以增加芯电阻率。

进一步优选含有金属氧化物的分散金属氧化物的树脂载体芯须经亲脂化处理，以便提供具有准确粒度分布的磁性载体芯颗粒，并防止从载体释放金属氧化物颗粒。在形成含金属氧化物颗粒的载体芯颗粒情况下，在含单体和溶剂的均匀溶液的聚合反应液体系统中进行直接聚合反应，不溶解

的可聚合颗粒在系统中随着聚合反应的进行逐渐形成，与此同时吸收金属氧化物颗粒。在这种情况下，据认为亲脂化反应能显示出促进金属氧化物颗粒均匀和高密度吸收的功能。聚合物颗粒和对颗粒聚结的防止，可以提供更准确的产品载体颗粒分布。

亲脂化反应优选作为有偶合剂参与的表面处理，例如硅烷偶合剂，钛酸酯偶合剂或铝偶合剂，或表面活性剂。特别优选有偶合剂参与的表面处理，例如硅烷偶合剂或钛酸酯偶合剂。

硅烷偶合剂可以带一个疏水基团，一个氨基或一个环氧基。

疏水基的例子包括烷基、链烯基、卤代烷基、卤代链烯基、苯基、卤代苯基、或烷基苯基。优选的具有疏水基的硅烷偶合剂的种类可以通过下式表示： $R_m S_i Y_n$ ，其中R表示烷氧基，Y表示烷基或乙烯，且m和n是1-3的整数。

优选的具有疏水基的硅烷偶合剂的例子包括：乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基三甲氧基硅烷、和乙烯基三(β-甲氧基)硅烷。

具有疏水基的硅烷偶合剂也可以选自乙烯基三氯硅烷、六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、α-氯乙基三氯硅烷、β-氯乙基三氯硅烷、和氯甲基二甲基氯硅烷。

具有氨基的硅烷偶合剂的例子包括：γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基甲氧基二乙氧基硅烷、N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-2-氨基乙基-氨基丙基三甲氧基硅烷和N-苯基-氨基丙基三甲氧基硅烷。

具有环氧基的硅烷偶合剂的例子可以包括：γ-环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷，和β-(3,4-环氧环己基)三甲氧基硅烷。

钛酸酯偶合剂的例子包括钛酸异丙基三异硬脂酰酯、钛酸异丙基三(十

二烷基)苯磺酰酯、钛酸异丙基三(二辛基焦磷酸)酯、钛酸异丙基三(氨基乙基-氨基乙基)酯,和钛酸异丙基-4-氨基苯基-磺酰-二(十二烷基苯磺酰)酯。

铝偶合剂可以是例如乙酰烷氧基铝二异丙酸盐。

磁性载体芯颗粒通过聚合反应制备,通过将上述单体和金属氧化物颗粒溶解或分散进溶剂中并向其中加入引发剂或催化剂并可选择性地加入表面活性剂或分散体稳定剂形成了聚合反应系统。在这种情况下,溶剂可以包括其中单体是可溶的物质,但构成粘合剂树脂的它的聚合物是不溶的,随着聚合反应的进行沉淀下来。这样的溶剂具体例子可以包括:直链或支链脂族醇,例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、异丁醇、叔丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、异戊醇、叔戊醇、1-己醇、2-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基丁醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、2-辛醇、和2-乙基-1-己醇;脂族烃,例如戊烷、2-甲基丁烷、正己烷、环己烷、2-甲基戊烷、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、庚烷、正辛烷、异辛烷、2,2,3-三甲基戊烷、癸烷、壬烷、环戊烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、乙基环己烷、对孟烷,和环己基;芳香烃;卤代烃;醚化合物;脂族酸;含硫化合物;和水。这些溶剂可以单独使用或混合使用。

可以使用的分散体稳定剂的例子包括:聚苯乙烯、聚异丁烯酸甲酯、苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物;乙烯基醚聚合物,例如聚甲基乙烯基醚、聚乙基乙烯基醚、聚丁基乙烯基醚和聚异丁基乙烯基醚;聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、苯乙烯-丁二烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚羟基苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩乙醛、纤维素、乙酸纤维素、硝化纤维素、烷基化纤维素、羟烷基化纤维素例如羟甲基纤维素和羟丙基纤维素,饱和烷基聚酯树脂、芳香聚酯树脂、聚酰胺树脂,聚缩醛、和聚碳酸酯树脂。它们可以单独使用或两种或更多种混合使用。

上述单体的聚合反应可以在聚合反应引发剂存在下进行,它可以是游离基聚合反应引发剂。

聚合反应引发剂可以包括:偶氮型聚合反应引发剂,例如2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-(偶氮二异丁腈)、1,1'

-偶氮二(环己烷-2-腈), 2, 2'-偶氮二-4-甲氧基-2, 4-二甲基-戊腈, 偶氮二异丁腈; 脘化合物, 例如 2, 2'-偶氮二(2-氨基二丙烷)-二氢氯化物, 2, 2'-偶氮二(N, N'-二亚甲基异丁基脘)和 2, 2'-偶氮二(N, N'-二亚甲基异丁基脘); 过氧化物型聚合反应引发剂例如过氧化苯甲酰、过氧化甲基乙基酮、过氧碳酸二异丙酯、氢过氧化枯烯、过氧化 2, 4-二氯苯甲酰, 和过氧化月桂酰; 和过硫酸盐型引发剂, 例如过硫酸钾, 和过硫酸铵, 这些引发剂可以单独使用或混合使用。

包括含凝固型酚醛树脂的载体芯颗粒可以通过在含金属氧化物颗粒分散其间的水介质中有碱催化剂存在条件下, 聚合酚和醛而制得的。

碱催化剂的例子包括氨水、六亚甲基四胺、和二乙基三胺。

在聚合反应中可以使用链转移剂, 例子包括: 卤代烃, 如四氯化碳、四溴化碳、乙酸二溴乙酯、乙酸三溴乙酯、二溴乙苯、二溴乙烷、和二氯乙烷; 重氮硫醚; 烃同系物、例如苯、乙苯、异丙基苯; 硫醇、例如叔-十二烷硫醇、和正十二烷硫醇; 和二硫化物、例如二异丙基黄原酸(diisopropylxanthogene)二硫化物。

在制备载体芯颗粒的优选方法中, 优选单体和溶剂形成均匀溶液, 且金属氧化物颗粒已经过亲脂化处理。更进一步优选将上述成份在聚合反应之前充分分散, 接着加入催化剂或聚合反应引发剂, 以引发该聚合反应, 以便提供磁性载体芯颗粒的准确粒度分布。聚合反应之后, 得到的聚合物颗粒用溶剂清洗、干燥, 例如, 通过真空干燥和可选择性地经过分级处理, 得到更窄的粒度分布。分级可以通过使用振荡筛或利用惯性力的多级分级机, 以便清除细和粗的粉末部分。

根据本发明的磁性涂层载体可以通过用适当涂料涂覆前述制备的磁性载体芯颗粒而得到。涂覆率优选 0.1 - 10 wt%, 更优选 0.3 - 5 wt%。在本发明的分散磁性金属氧化物的树脂载体中, 该涂覆操作优选这样进行, 以便在载体芯颗粒表面的金属氧化物颗粒暴露密度是 0.1 - 10 颗粒/ μm^2 , 更优选 0.5 - 5 颗粒/ μm^2 , 以便很好地防止载体附着和防止调色剂过量带电。

如果涂覆率低于 0.1 wt%, 涂层载体芯颗粒的效果低, 从而得到低的调色剂带电能力(即, 较低的使调色剂摩擦起电的能力), 特别是在连

续成像之后。另一方面如果涂覆率超过10wt%，该载体流动性易变低，从而在大量纸上的连续成像过程中得到劣质图像。确定载体芯颗粒表面金属氧化物颗粒暴露密度的方法将在后面描述。

涂覆物料包括热塑树脂或热固树脂。热塑树脂的例子包括：聚苯乙烯树脂、聚异丁烯酸甲酯树脂、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、丙烯酸树脂、苯乙烯-丁二烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯基酯共聚物、氯乙烯树脂、乙酸乙烯基酯树脂、聚偏氯乙烯树脂、碳氟树脂、全氟化碳树脂、溶剂可溶全氟化碳树脂、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩乙醛、聚乙烯吡咯烷酮、石油树脂、纤维素、乙酸纤维素、硝化纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、纤维素衍生物、酚醛清漆树脂、低分子量聚乙烯、饱和烷基聚酯树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、芳香聚酯树脂例如多芳基化合物、聚酰胺树脂、聚缩醛树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、聚苯硫树脂和聚醚酮树脂。

热固性树脂的例子包括：酚醛树脂、改性酚醛树脂、马来树脂、醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、通过马来酸酐-对苯二酸-多元醇的缩聚反应形成的不饱和聚酯、尿素树脂、蜜胺树脂、尿素-蜜胺树脂、二甲苯树脂、甲苯树脂、脲胺树脂、蜜胺-脲胺树脂、乙酰脲胺树脂、甘酞树脂、呋喃树脂、硅氧烷树脂、丙烯酰基改性的硅氧烷树脂、环氧改性的硅氧烷树脂、硅氧烷醇酸树脂、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、和聚氯酯树脂。这些树脂可以单独使用或混合使用。而且热塑性树脂可通过混合硫化剂进行硫化处理。

磁性涂层载体优选通过在漂浮或流化状态下对载体芯颗粒喷涂涂覆树脂溶液，以便于在芯颗粒表面形成涂覆膜，或通过喷雾干燥制得。这种涂覆方法适合用于用热塑性树脂涂覆分散磁性载体的树脂芯颗粒。

其它涂覆方法包括在金属氧化物存在条件下，在剪切力作用下，涂覆树脂溶液中的溶剂逐渐蒸发。

根据本发明的磁性涂层载体优选设计成基本上是球状，其形状通过100-130范围的形状因数 $SF-1$ 表示。如果 $SF-1$ 超过130，得到的显影剂具有差的流动性，并提供劣质形状的磁刷，使得难以获得高质量调色剂图像。载体的形状因数 $SF-1$ 可以测量出来，例如通过放大300倍的场致发射扫描电子显微镜（例如，“S-800”，由Hitachikk

提供) 观察, 随机抽样至少 300 粒载体颗粒, 并且通过使用图像分析器 (例如 “Luzex 3” 由 Nireco K.k. 提供) 通过下述等式测定球体的平均值。

$$S F - 1 = [(M X L N G)^2 / A R E A] \times \pi / 4 \times 100$$

其中 M X L N G 表示载体颗粒的最大直径, 而 A R E A 表示载体颗粒的投影面积。

对于用于本发明的磁性载体的磁性, 优选使用施加 40 - 250 emu/cm³, 更优选 50 - 230 emu/cm³ 磁化强度, 分别在 1 千奥条件下的低磁力磁性载体。根据载体的粒度适当选择磁性载体的磁化强度。虽然亦受粒度的影响, 具有磁化强度超过 250 emu/cm³ 的磁性载体易在显影剂套筒上, 在具有低密度的显影杆上形成磁刷且包括长而硬的耳状物, 从而易导致在得到的调色剂图像上出现擦痕, 且在连续成像过程中显影剂损坏。具体地说, 当与包括含有低软化点物质的芯的具有芯/壳结构的调色剂混合时, 图像缺点例如中间色调图像的粗糙和实像的不规则, 由于调色剂的劣化特别容易发生。低于 40 emu/cm³, 磁性载体易导致只能施加不充分的磁力, 造成更低的调色剂输送性能, 且即使载体的细粉部分被清除也能发生调色剂附着。

此处的磁性指的是使用振荡磁场型磁性自动记录设备 (“BHV - 30”, 由 Riken Denshi. k. k. 提供) 的测量值。测量的具体条件将在后面描述。

用于本发明的调色剂的重均粒度 (D₄) 是 1 - 10 μm, 优选 3 - 8 μm, 而且为了产生好的摩擦起电效果, 而没有反向电荷产生, 和有良好的潜象点的再现性, 让人满意的优选粒度分布是色剂颗粒含至多 20% 的具有粒度在其最多一半的数均粒度 (D₁) 的范围内的累加颗粒数, 且含至多 10% 的具有粒度在其至少两倍的重均粒度 (D₄) 的范围内的累加颗粒体积。为了产生改善了摩擦带电能力和点再现性的调色剂, 优选调色剂颗粒含至少 15% 的数量的具有至多 1/2 D₁ 粒度的颗粒, 进一步优选至多 10% 的数量, 且优选至多 5% 体积的具有至少 2 倍 D₄ 粒度的颗粒, 进一步优选至多 2% 的体积。

如果调色剂具有的重均粒度 (D_4) 超过 $10\ \mu\text{m}$, 使得用于显影静电潜像的调色剂颗粒如此之大, 以致于即使磁性载体的磁力较低, 也不能实现忠实于潜像的显影。当经过静电转印时导致大量的调色剂分散。如果 D_4 低于 $1\ \mu\text{m}$, 调色剂造成粉末处理特性的困难。

如果具有至多一半的数均粒度 (D_1) 的颗粒累加数量超过 20% , 这样细的调色剂颗粒的摩擦起电不能满意地产生, 造成困难, 例如宽的摩擦带电调色剂分布, 使带电失败 (反向电荷出现), 且由于调色剂粒度的定位, 在连续成像期间粒度发生改变。如果具有的粒度至少两倍重均粒度 (D_4) 的颗粒累加数量超过 10% 的体积, 用金属氧化物摩擦起电变得困难, 潜像忠实的再现变得困难。调色剂粒度分布可以被测量, 例如通过使用激光扫描型粒度分布测量器 (例如, “CIS-100”, 由GALILEO公司提供)。

用于本发明的调色剂粒度和粒度分布与磁性载体的粒度及其分布密切相关。当磁性载体具有的数均粒度是 $15 - 50\ \mu\text{m}$ 时, 优选调色剂的重均粒度是 $3 - 8\ \mu\text{m}$, 且调色剂和载体都具有窄的粒度分布, 以便提供良好的可带电性和高质量图像。

在本发明的显影剂同时用于显影和清洁系统或减少清洁器的成像系统的情况下, 优选调色剂的形状因数 $SF-1$ 是 $100 - 140$, 通过直接聚合反应方法, 同时剩下至多 $1000\ \text{ppm}$ 含量的剩余单体 (Mres) 制得。

这样的—个减少清洁器系统的例子可以进行解释。在一起使用可带负电的光敏部件与可带负电调色剂的情况下, 通过带正电的转印部件将显影的调色剂图像转印到转印 (接收) 材料上。在这种情况下, 根据转印材料和在转印材料上形成的图像区的特性 (厚度、电阻率和介电常数) 之间的关系, 转印剩余调色剂的带电极性从正极到负极不等。但是即使转印剩余调色剂带上正电, 通过带负电的充电部件在光敏部件带电过程中, 剩余调色剂也可以均匀地带上负电。因此, 在反向显影的模式情况下, 让剩余的调色剂在光部分显影以便保留在那里, 但在暗部分的剩余调色剂在显影场作用下被吸引到承载显影剂的部件, 从而被排除。

作为我们对不同调色剂和载体的大量研究的结果, 在同时显影和清洁系统或减少清洁器的成象系统中的显影剂的性能例如连续成象特性, 与载

体的磁力和在调色剂中剩余单体含量紧密联系。载体的效果已在前面描述过。对于调色剂，剩余单体含量具有下述影响。例如，在调色剂主要包括粘合剂树脂、色素和电荷控制剂的情况下，剩余单体含在调色剂颗粒中，并影响调色剂玻璃化点附近的热特性。该单体是低分子量组份，以便对调色剂颗粒起增塑作用。另一方面，经放电的调色剂或经电晕流处理的调色剂在其粘合剂层上接收光化作用。例如树脂中的单体链可以使之产生树脂降解产品和低分子量组分或相反地，该树脂降解产品可以促进聚合反应。另一方面，调色剂中的剩余单体通过光敏部件的充电部件的光化作用被激活。

如上所述，调色剂含活性低分子量成份，它们之间互相对抗，调色剂颗粒中含有的电荷控制剂也是一种有相对强烈放出和吸收电子作用的化合物。对于这些因素的组态还没有完全澄清、剩余单体的存在促进调色剂颗粒表面性质例如调色剂流动性和可带电性的逐渐改变。

鉴于这些因素，该调色剂优选具有至多 1000 ppm 的低剩余单体含量，更优选至多 500 ppm，进一步优选至多 300 ppm，以便于提供好的连续成像特性和优质图像。确定调色剂中剩余单体含量的方法将在后面描述。

该调色剂优选具有 100 - 140 的形状因素 SF - 1，更优选 100 - 130。这样在同时显影和清洁系统或减少清洁器成像系统中特别有效。调色剂的形状因数 SF - 1 可以测得，例如通过场致发射扫描电子显微镜（“S - 800”，由 Hitachi K.K. 提供），随机抽样至少 300 个放大的调色剂图像（放大 300 倍），并向图像分析器（“Luzex 3”由 Nireco K. K 提供）输入图像数据，根据下式进行计算：

$$SF - 1 = [(MXLNG)^2 / AREA] \times \pi / 4 \times 100$$

其中 MX L N G 表示调色剂颗粒的最大直径，A R E A 表示调色剂颗粒的投影面积。

形状因数 SF - 1 表示球形，而 SF - 1 超过 140 意味着与球形不同的不确定形状。如果调色剂具有的 SF - 1 超过 140，调色剂容易产生由光敏部件到转印材料较低的调色剂转印效率并且在光敏部件上遗留很

多的剩余调色剂。关于这一点，通过聚合反应方法直接制备的调色剂颗粒，可以具有接近100的形状因数 $SF-1$ ，且具有光滑的表面。由于光滑的表面，在不规则调色剂颗粒表面电场密集地出现的现象会被减轻，并提供增长的转印效率和转印率。

用于本发明的调色剂优选具有芯/壳结构（或假胶囊结构）。这样的具有芯/壳结构的调色剂颗粒被赋予优质的防粘性而不削弱低温定影能力。与具有无芯结构的本体聚合反应的调色剂比较，通过聚合反应形成的其内部密封一种低软化点物质的芯的壳而制得的具有芯/壳结构的调色剂，可以更容易在聚合反应之后的后处理阶段从调色剂颗粒上清除剩余单体。

优选该芯主要包括低软化点物质。低软化点物质优选包括一种化合物，根据ASTM D3418-8测得的热吸收曲线上，其主峰显示在40-90℃温度范围内。如果该热吸收主峰温度低于40℃，该低软化点物质易显示出低自粘，导致弱的抗高温偏离性。另一方面，如果热吸收峰高于90℃，得到的调色剂易提供高的定影温度。而且，通过直接聚合反应方法包括颗粒形成和在水介质中进行聚合反应制备调色剂颗粒的情况下，如果热吸收主峰温度高，在含低软化点物质的单体组合物在水介质中形成颗粒的过程中，低软化点物质易发生沉淀。

热吸收峰温度的测量通过使用扫描量热计（“DSC-7”，由Perkin-Elmer公司提供）实现。对该设备探测器温度的校正，可以基于铟和锌的熔点，且热量的校正基于铟的熔化热。将样品置于一个铝制盘中，还设置一个空盘作为对照，用于在升温率是10℃/min的条件下的测量。在30~160℃温度范围下进行测量。

低软化点物质的例子可以包括：石蜡、聚烯烃蜡、费托合成过程得到的蜡、酰胺蜡、高级脂肪酸、酯蜡和这些蜡的衍生物和其接枝/或嵌段共聚物产品。

低软化点物质优选加入量基于调色剂颗粒重量的5-30wt%。

调色剂颗粒可适当地与外加添加剂混合，如果调色剂颗粒用这样的外加添加剂涂覆，造成外用添加剂存在于调色剂颗粒之间和调色剂和载体之间，从而提供改善了的显影剂的流动性和寿命。

外加添加剂例如包括如下物料的粉末：金属氧化物、例如氧化铝、氧化钛、钛酸锶、氧化铈、氧化镁、氧化铬、氧化锡和氧化锌；氮化物，例

如硅腈、四氯化三硅、碳化物，例如碳化硅；金属盐例如硫酸钙、硫酸钡和硫酸钙；脂族酸金属盐，例如硬脂酸锌、和硬脂酸钙；碳黑、硅石、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚异丁烯酸甲酯、聚苯乙烯和硅氧烷树脂。这些粉末优选具有数均粒度 (D_{10}) 至多 $0.2 \mu\text{m}$ 。如果平均粒度超过 $0.2 \mu\text{m}$ ，导致调色剂具有较低的流动性，由于劣质显影和转印特性，造成较低的图像质量。

这样的外加添加剂加入量是 $0.01 - 10$ 重量份，优选 $0.05 - 5$ 重量份，基于每 100 重量份的调色剂颗粒。这样的外加添加剂可以单独加或两种或更多种混合加入。优选这样的外加添加剂已进行疏水化处理（即须经赋予疏水性处理）。

根据氮吸收的 BET 方法测得，外加添加剂优选具有至少 $30 \text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积，特别是 $50 - 400 \text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

调色剂颗粒和外加添加剂可以通过掺合机例如 Henschel 混合器互相混合。得到的调色剂可以与载体颗粒混合以形成双组份型显影剂。虽然取决于使用的具体显影方法，该双组份型显影剂优选含 $1 - 20 \text{wt}\%$ ，更优选 $1 - 10 \text{wt}\%$ 的调色剂。在双组份型显影剂中的调色剂，优选具有 $5 - 1000 \mu\text{c}/\text{g}$ 的摩擦电荷，更优选 $5 - 60 \mu\text{c}/\text{g}$ 。测量调色剂摩擦电荷的方法将在后面描述。

调色剂颗粒可以通过例如当粘合剂树脂、着色剂和其它内部添加剂进行熔融捏合时，对该熔融捏合产品进行冷却，粉碎和分级的方法制备。调色剂粘合剂树脂的例子包括聚苯乙烯；苯乙烯聚合物衍生物，例如聚对氯苯乙烯、和聚乙烯甲苯；苯乙烯共聚物，例如苯乙烯-对-氯苯乙烯共聚物，苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-异丁烯酸酯共聚物、苯乙烯- α -氯异丁烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物、和苯乙烯-丙烯腈-茚共聚物；聚氯乙烯、酚醛树脂、改性酚醛树脂、马来酸树脂、丙烯酸树脂、异丁烯酸树脂、丙烯酸树脂、异丁烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯、硅氧烷树脂、选自脂族多元醇、脂族二羧酸、芳香二羧酸和芳香二醇和联苯酚的单体构成的聚酯树脂；聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚乙烯基丁醛、萜烯树脂、苯并咪唑-茚树脂和石油树脂。苯乙烯树脂和聚酯树脂是特别优选的。

作为另一种优选方法，调色剂颗粒可以通过例如悬浮聚合反应方法直接生产出调色剂颗粒，用于直接生产调色剂颗粒的分散聚合反应方法是在含水有机溶剂介质中进行，其中单体可溶，但产物聚合物不可溶，或乳液聚合反应方法，以无皂聚合反应方法作代表，通过在水溶极性聚合反应引发剂存在情况下，直接制备调色剂颗粒。

在常压或高压条件下的悬浮聚合反应特别优选用于本发明，因为得到的调色剂颗粒的SF-1可以容易地控制在100-140的范围内，且具有准确粒度分布和重均粒度是4-8 μm的细调色剂颗粒可以相对容易地获得。

通过一种方法可以获得调色剂颗粒中含有低软化点物质的密封结构。该方法中低软化点物质选择成在水介质中具有极性，其极性低于主单体成份的极性，且少量树脂或具有更大极性的单体加入其中，以提供具有芯壳结构的调色剂颗粒。通过改变几乎没有水溶性的无机盐或起保护胶体作用的分散剂的种类和数量，通过控制机械设备条件，例如转子圆周速度，通道的数量和搅拌条件包括搅拌刮板的形状；和/或控制容器的形状和在水介质中固体含量，调色剂颗粒粒度和其分布可以被控制。

调色剂颗粒外壳树脂，可以包括苯乙烯-(甲基)丙烯酸酯共聚物或苯乙烯-丁二烯共聚物。通过聚合反应方法的直接生产调色剂颗粒的情况下这些树脂的单体可以被使用。

这样的单体的具体例子包括：苯乙烯和其衍生物例如苯乙烯，邻-、间-、或对-甲基苯乙烯和间或对乙基苯乙烯；(甲基)丙烯酸酯例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸硬脂酰酯、(甲基)丙烯酸山俞醇酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、和(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯；丁二烯；异戊二烯；环己烷；(甲基)丙烯腈和丙烯酰胺。

这些单体可以单独或两种或更多种混合使用以提供理论玻璃化点(T_g)，描述于“聚合物手册”第二版，I I I - p p . 1 3 9 - 1 9 2 (由JohnWiley & Sons 公司提供) 该理论玻璃化点是40-75℃。如果理论玻璃化点低于40℃，易造成得到的调色剂颗粒具有较低的贮藏稳定性和耐久性。另一方面，如果理论玻璃化点超过75℃，调色剂颗粒的定影

温度增长，从而各自颜色调色剂颗粒易于具有不充分的色彩混合特性，尤其在全彩色成像的情况下。

在本发明中外壳树脂的THF可溶含量的分子量分布，可以通过如下的凝胶渗透色谱法(GPC)测得。在具有芯/壳结构的调色剂颗粒情况下，该调色剂颗粒通过索氏抽提器、用甲苯抽提20小时，接着蒸出溶剂甲苯以获得提取液。将其中低软化点物质溶解、而外壳树脂不溶解的有机溶剂(例如氯仿)加入到提取液中、充分清洗以此获得剩余物产品。该剩余物产品溶于四氢呋喃(THF)中，须用具有孔径 $0.3\ \mu\text{m}$ 的耐溶剂膜滤器过滤，得到样品溶液(THF溶液)。该样品溶液注射入使用了柱A801、802、803、804、805、806和807(由Showa Denko k.k制造的)组合的GPC设备("GPC-150C"，由Waters公司提供)，使用单分散聚苯乙烯标准试样得到的校准曲线，来确定样品的分子量和其分子量分布。

本发明中外壳树脂的可溶THF组分的数均分子量(M_n)优选为5,000-1,000,000，重均分子量(M_w)与 M_n 的比值(M_w/M_n)优选为2-100。

为了密封外层树脂(层)中的低软化点化合物，特别优选加入极性树脂。这种极性树脂的优选实施例包括苯乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物，丙烯酸-马来酸共聚物，饱和聚酯树脂和环氧树脂。极性树脂特别优选不含可与外壳树脂层或构成外层树脂的乙烯单体反应的不饱和基团。这是因为如果极性树脂含有不饱和基团，不饱和基团可与乙烯单体发生交联反应，这样使得外壳树脂层的分子量很大，由于颜色混合性能较差，这是有害的。

可通过聚合作用进一步对具有外壳结构的调色剂颗粒进行表面涂覆，从而使其具有最外面的壳树脂层。

为了进一步改善抗粘性能，优选将最外面的壳树脂层设计成具有比在最外面的壳树脂层之下的外层树脂的玻璃转化温度高的玻璃转化温度，并且可在不对其可固着性产生不良影响的范围内进行交联。

对用于制备这种外壳树脂层的方法并无特殊的限制，但实例包括：

(1) 在前述聚合反应的最后阶段中或完成了前述聚合反应的，将选择性含有彩色树脂、电荷控制剂或溶解的或分解于其中的交联剂的单体成分，加入聚合反应体系中使得聚合产物颗粒吸附单体成分，然后在聚合反

应引发剂的引发下进行聚合反应。

(2) 将由选择性含有极性树脂、电荷控制剂或交联剂的单体成分形成的乳液聚合颗粒或无皂聚合颗粒加入聚合反应体系中聚结在已有的聚合颗粒上, 选择性地通过加热使其牢固附着。

(3) 用机械方法将由任含极性树脂、电荷控制剂或交联剂的单体成分形成的乳液聚合颗粒或无皂聚合颗粒牢固地附着在干燥系统中已经形成了的聚合产物或调色剂颗粒上。

本发明所用的着色剂包括黑着色剂、黄着色剂、洋红着色剂和青蓝着色剂。

非磁性黑着色剂的实例包括: 碳黑和如下所示的黄/洋红/青蓝着色剂混合、呈黑色的着色剂。

黄着色剂的实例包括: 稠合偶氮化合物、异三氢吡啶酮化合物, 葱醌化合物、偶氮金属配合物、次甲基化合物和芳香基酰胺化合物。具体的优选实例包括: C.I. 颜料黄 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 147 和 168 和 180。

洋红着色剂的实例包括: 稠合偶氮化合物, 二酮吡咯吡咯 (diketopyrrole) 化合物, 葱醌化合物, 喹吡啶化合物、基础染料色淀化合物、萘酚化合物、苯丙咪唑化合物、硫靛化合物和茚化合物。具体的优选实例包括: C.I. 颜料红 2, 3, 5, 6, 7, 23, 48: 2, 48: 3, 48: 4, 57: 1, 81: 1, 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221 和 254。

青蓝着色剂的实例包括: 铜酞菁化合物及其衍生物, 葱醌化合物和基础染料色淀化合物。具体的优选实例包括: C.I. 颜料蓝 1, 7, 15, 15: 1, 15: 2, 15: 3, 15: 4, 60, 62 和 66。

这些着色剂可单独使用、以两种或者多种着色剂的混合物形式使用或以固溶液形式使用。考虑到色泽、颜色饱和度、色值、耐久性、产物 OHP 膜的耐久性和在调色剂颗粒内的分散性, 可适当选择上述染料。上述染料的用量为 1 - 20 重量份/100 重量份粘合剂树脂。

本发明中所用的电荷控制剂包括公知的电荷控制剂。优选的电荷控制剂是无色的、具有较高充电速度并且具有能稳定保持规定的充电量的性能

的电荷控制剂。在利用直接聚合反应制备本发明的调色剂颗粒时，电荷控制剂特别优选一种没有聚合反应引发性能的且不含在水性介质中可溶组分的电荷控制剂。

电荷控制剂可以是那些阳性类型或阴性类型的。阳性电荷控制剂的具体实例包括：金属间化合物有机酸，如水杨酸、二羟基水杨酸、萘甲酸、二羧酸和这些酸的衍生物；具有包含磺酸或羧酸侧链的聚合物（硼酸盐化合物、脲化合物、硅化合物）和杯烯(calixarene)。阳性电荷控制剂的具体实例包括：季铵盐；具有含季铵盐的侧链的聚合物；脲化合物和咪唑化合物。

电荷控制剂的用量优选为0.5 - 10重量份/100重量份的粘合剂树脂等。但对于本发明所用的调色剂颗粒来讲电荷控制剂并不是必要的组分。

可用于直接聚合的聚合反应引发剂的实例包括：偶氮型聚合反应引发剂，如2, 2'-偶氮双-(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮双异丁腈, 1, 1'偶氮双(环己烷-2-腈)、2, 2'-偶氮二-4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈, 偶氮双异丁腈；和过氧化物型聚合反应引发剂，如过氧化苯甲酰, 过氧化甲基乙基酮；过氧化碳酸二异丙酯, 氢过氧化枯烯, 2, 4-过氧化二氯苯甲酰和过氧化月桂酰。

聚合反应引发剂的加入量根据完成聚合反应的程度而变化。聚合反应引发剂的一般用量为可聚合单体重量的0.5 - 20% w t。根据所用聚合过程的不同，聚合反应引发剂有些变化，可单独使用聚合反应引发剂，或者当与10小时半衰期温度有关时，可以混合物的形式使用。为了控制反应产物混合物树脂的分子量，也可加入交联剂、链转移剂、聚合抑制剂等。

在通过利用分散体稳定剂的悬浮聚合法制备调色剂颗粒的过程中，优选在水性分散介质中使用无机或/或有机分散体稳定剂。无机分散体稳定剂的实例包括：磷酸三钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌、碳酸钙、碳酸镁、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝、硅酸钙、硫酸钙、硫酸钡、膨润土、二氧化硅和氧化铝、有机分散体稳定剂的实例包括：聚乙烯醇、明胶、甲基纤维素、甲基羟丙基纤维素、乙基纤维素、羧甲基纤维素钠盐、聚丙烯酸及其盐和淀粉。在水性分散介质中这些分散体稳定剂的用量优选为0.2 - 10重量份/100份不聚合单体混合物。

使用无机分散体稳定剂时，可直接使用市售的产品，也可在分散介质中现场形成稳定剂以得到细小颗粒。例如以磷酸三钙作稳定剂的情况下，在剧烈搅拌下将磷酸钠水溶液和氯化钙水溶液充分混合，在水介质中生成适用于悬浮聚合的磷酸三钙。为了使分散体稳定剂能精细分散，混合物中可使用0.001-0.1%wt的表面活性剂，从而提高了稳定剂的规定功能。表面活性剂的实施例包括：十二烷基苯磺酸钠、十四烷基硫酸钠、十五烷基硫酸钠、辛基硫酸钠、油酸钠、月桂酸钠、硬脂酸钾和油酸钙。

本发明的调色剂颗粒也可用下面的直接聚合法制成。将低软化点物质（释放剂）、着色剂、电荷控制剂、聚合引发剂和其它任选的添加剂加入可聚合单体中，利用均质机或超离子分散设备将其均匀溶解或分散形成可聚合的单体组分，在含有分散体稳定剂的分散体介质中通过搅拌器、均匀混合器或均质机使其分散并形成颗粒。在这种条件下，通过控制搅拌程度和/或搅拌时间，可聚合单体组分的微滴的粒径调色剂颗粒的理想粒径。此外继续搅拌，使得形成了的可聚合单体组分的颗粒保持颗粒状，并防止颗粒发生沉积。发生聚合反应的温度最低为40℃，一般为50-90℃。在聚合的后面阶段温度可被升高。也可在聚合的后面阶段或在完成聚合反应后将含水系统的一部分进行蒸馏，来除去可聚合单体中的未聚合（yet-polymerized）部分和在定影调色剂的步骤中会产生臭味的副产品。反应完成后，将制得的调色剂颗粒清洗、过滤，然后干燥。在悬浮聚合中，作为分散介质的水的用量优选为300-3000重量份/100重量份单体组分。

为了控制粒径分布还可将调色剂树脂分类。例如，优选利用应用了附壁效应的多层分离分粒机来有效地生产具有所需粒度分布的调色剂微粒。

例如，可用如图1所示的显影装置来实施本发明的显影方法。优选在用显影剂制成的磁刷与潜象承载件，如用于交变电场的光敏鼓3，接触的位置上显影。优选将显影剂承载元件（显影套筒）1置于这样一个位置上，使得它与光敏鼓3之间有一个100-1000μm的间隙B，以防止载体附着，并提高图像点的再现性。如果间隙比100μm窄，就不能提供足够的显影剂，使得图像浓度低。如果间隙宽于1000μm，由显影极S1发出的磁力线扩散开使得磁刷的浓度低，造成图像点再现性差并且对于载体附着的载体约束力较弱。

优选交变电场的峰值电压为500-5000伏，频率为500-10000Hz，优选500-3000Hz，根据过程进行适当的选择。因此可适当选择波形，如三角波、矩形波、正弦波或通过调整负载比得到的波形。尤其是当减少调色剂粒度时，优选减小电压分量（V正向）负载，该电压用于使调色剂转印至载像元件上。如果施加的电压低于500V；很难得到足够的图像浓度，一些情况下在非图像区域中的灰雾调色剂便不能令人满意地回收。如果电压高于5000V，潜象会被磁刷干扰，某些情况下造成图像的质量较低。

通过应用本发明的二组分型显影剂，可在光敏元件上利用较低的消除灰雾电压（V反向）和较低的原充电电压，这样可延长光敏元件的使用期限。V反向优选为最大200V，最优选为最大180V。

优选利用200-500V的对比电压来产生足够的图像浓度。频率会影响显影过程，低于500Hz的频率会造成电荷注入载体，这样在一些情况下，由于载体附着和潜像干扰便造成图像质量较低。当频率高于10000Hz，调色剂便难于随着电场运动，这就造成图像质量差。

在本发明的显影方法中，显色套筒上的磁刷优选与光敏鼓3有一3-8mm的接触宽度C（显影缝），这是为了形成足够的图像浓度和很好的点再现性，且没有载体附着。如果显影缝C在3-8mm之间，便可产生足够的图像浓度及良好的点再现性。如果宽于8mm，则显影剂会塞满以至造成设备停止运行，难以防止载体附着。可通过改变显影调节元件2和显影套筒1之间的距离A和/或改变显影套1和光敏鼓3之间的间隙B来调节显影缝C。

本发明的显色方法特别适于用在全色图像形成方法中，这种方法中对半色调的生产能力考虑较多，当本发明的显影剂用于数字潜象时，点潜象能够真实再现，而不会有磁刷的不良作用并且不会扰乱静电图像。

通过使用本发明的显影剂可发现由于对显影设备中的显影剂施加抑制剪切力，不仅在起始阶段图像质量高，而且在大量复印纸上连续形成图像中也能防止图像质量下降。

本发明所用的显影剂承载元件优选满足如图3所示的表面状况条件：
 $0.2\ \mu\text{m} \leq \text{中线平均粗糙度} (R_a) \leq 0.5\ \mu\text{m}$ ，
 $10\ \mu\text{m} \leq \text{平均厚度不均性距离} (S_m) \leq 80\ \mu\text{m}$ ，

0.05 ≤ Ra / Sm ≤ 0.50

参数 Ra 和 Sm 指用 JIS B0601 (和 ISO 468) 定义的并用下式算得的中线平均粗糙度和平均厚度不均性距离:

$$Ra = (1/l) \int_0^l |f(x)| dx$$

$$Sm = (1/n) \sum_{i=1}^n S_{mi}$$

如果 Ra 低于 0.2 μm, 显影剂承载元件的显影剂传送能力不够, 这使得特别是在连续图像形成过程中会造成图像浓度不均匀。如果 Ra 超过 5 μm, 显影剂传送能力会很好, 但调节刮板对显影剂传送稳定区的抑制力太大, 由于额外的磨擦造成调色剂微粒表面被损坏, 这就在连续图像形成过程中造成图像质量降低。

如果 Sm 超过 80 μm, 显影剂在显影剂功元件上着色困难, 结果图像浓度低。对此机理还没有完全弄清楚, 考虑到在显影剂承载元件的传送稳定区上发生显影剂在显影剂承载元件上滑动的现象, 假设在不匀性间隙太大以及作用在块状物上的力超过作用在调色剂-显影剂承载元件之间的差色力的情况下, 将显影剂致密地压成块状物, 所产生的图像浓度低。如果 Sm 小于 10 μm, 则在显影剂承载元件上许多不均性变得比显影剂的平均粒度小, 因此要选择进入凹面的显影剂的粒度, 这就造成显影剂细粉成分的融化粘合。而且并不容易制备显影剂承载元件。

进一步考虑前述几点, 在显影剂承载元件上的凸形高度和不匀性间隙算得的不均性斜率 (= f(Ra/Sm)) 优选满足以下关系: 0.5 ≥ Ra / Sm ≥ 0.05, 更优选满足 0.3 ≥ Ra ≥ 0.7。

如果 Ra / Sm 小于 0.05, 显影剂承载元件的调色剂着色力太小, 使得调色剂难以在显影剂承载元件上着色, 并对将其传送至显影剂确定区的传送过程不能进行控制, 因此易于引起图像浓度不均。如果 Ra / Sm 超过 0.5, 进入凹面的调色剂在循环过程中不与其它调色剂混合, 因此易于发生调色剂融化粘合。

这里介绍的Ra和Sm的值是由应用接触型表面粗糙度检测仪(“SE3300”, Kosaka Kenkyuaso k. k. 制造)的JIS-B0601, 在2.5mm的测量长度内, 在显色剂承载元件上任选几个点进行测量而得到的。

显影剂承载元件(套筒)可形成预先确定的表面粗糙度, 如, 用含不规则形状或规则形状微粒的砂粒喷砂, 用砂纸沿与轴平行的方向磨(即与显影剂传送方向垂直的方向), 在圆周方向形成表面凹凸不平, 用化学方法处理, 用树脂涂层, 然后形成了树脂突出物。

本发明所用的显影剂承载元件由已知物质组成, 其实例包括: 金属, 如铝、不锈钢和镍; 用碳、树脂或弹性材料包敷的金属; 弹性材料, 如天然橡胶、硅橡胶、尿脞人造橡胶、氯丁橡胶、丁二烯橡胶和氯丁二烯橡胶, 它们是非泡沫状的、泡沫状的或海绵状的, 还可再用碳、树脂或弹性材料包敷。

本发明所用的显影剂承载元件可为圆柱形或平片状。

为了形成较清楚的全色图像, 对于品红、深蓝、黄和黑四种颜色优选分别用四个显影设备, 最后形成黑色图像。

参考图4对适于实施本发明的全色图像形成方法的图像形成设备进行说明。

将图4中的彩色电子摄影设备粗略分为传印材料(记录纸)部件I其包括转印鼓315, 从右边(图4的右边)延伸至设备主要部件301的中间部份; 安装在靠近转印鼓315处的潜象形成部件II和显影设备III(即旋转显影设备)。

传送转印材料部件I组成如下。在设备的主要部件301的右壁上有一开口, 将可拆卸的供应转印材料托盘302和303安装在开口处, 形成一个伸出部件的部分。将送纸(转印材料)辊子304和305装在托盘302和303的右上方。为了使供纸辊子304和305以及在左边的转印鼓315能按箭头A的方向一起旋转, 安装了供纸辊306, 供纸导向器307和供纸导向器308。从上到下顺着转动方向, 按对接辊309, 制动块(glipper)310, 转印材料分离充电器311和分离爪312的顺序将其安在邻近转印辊315外围的位置上。

将转印充电器313和转印材料分离充电器314设置在转印鼓31

5内。缠绕着转印材料的转印鼓315的一部分附有转印纸（图上设有显示），还有转印材料静电紧密附着在上面。在传送鼓315的右上方，将传送带装置316装在分离爪312的附近，将定影装置318装在传送带装置316的传送方向的末端（右边）位置。在定影装置的下部装有一个一部伸出主设备301并可拆卸的出纸托盘317。

潜象形成部件II组成如下：如图所示箭头方向转动的作为潜象承载元件的光敏鼓（如，OPC光敏鼓）安装在其圆周表面与转印鼓315圆周表面相接触的位置上。一般为光敏鼓319的上方或接近光敏鼓319的位置上，从上至下按光敏鼓的转动方向顺序安装放电充电器320，清除装置321和原充电器323。此外，将包括如激光器324和镜325这样的反射装置在内曝光装置安装在能够在光敏鼓319的外圆周表面上形成静电潜像的位置上。

旋转显影设备III的构造如下。旋转壳体（下面称作“旋转元件”）326安装在光敏鼓319的相反方向。在旋转元件326中，在半径方向上等距离安装四个显影装置，使得静电显象能在光敏鼓319的外圆周表面上可见（即显影）。四个显影装置包括黄色显影装置327Y，品红色显影装置327M，深蓝色显影装置327C和黑色显影装置327BK。

根据全色模式对前述的图像形成设备的整个操作顺序进行说明。当光敏鼓319按箭头方向旋转起来，将鼓319用原充电器323充电。在图3设备中，每个元件的圆周速度（下面称作“操作速度”），特别是光敏鼓319的速度至少为100mm/sec（如130-250mm/sec）。用原充电器323充电之后，光敏鼓319被由原件328的黄色图像信号调制的激光感光，然后用由旋转元件326定位的黄色显影装置327Y进行显影，形成黄色调色剂图像。

转印材料（如白纸）经送纸导向器307，送纸辊306和送纸导向器308，被制动块（glipper）310定时取出，通过对接辊309和与对接辊对向安装的电极缠绕在转印鼓315上。转印鼓315在箭头A方向与光敏鼓319同步转动，由黄色显影装置形成的黄色调色剂图像被转印至在转印充电器313的作用下光敏鼓319和转印辊315相互接触的球形表面上的转印材料上。继续运转转印鼓315来转印下一种颜色

(图4中的品红)。

另一方面,用放电充电器320将光敏鼓319除去电荷,用清除刮板或清除装置321清洁,再用主充电器323充电,然后基于后面的品红图像信号进行成象曝光形成相应的静电潜象。当通过基于品红信号的成象曝光在光敏鼓319上形成静电潜象时,转动转动元件326使得品红显影装置327M位于一个预先确定了的显影位置上用品红色调色剂来显影。对深蓝和黑色重复前述的方法,完成四色调色剂图象的转印。然后用充电器322和314将转印材料上的四色显影的图像放电(除去电荷),从制动块(glipper)310上释放出来,通过分离爪312将其由与转印鼓315分离,然后通过传送带316送至定影装置318,在318中加热加压将四色调色剂图像定影。这样便完成了一系列全色复印或图像形成工序,在转印材料的表面形成了既定的全色图像。

也可立即将各个彩色调色剂图像转印到过渡转印元件上,然后转印至转印材料上将图像定影。

定影装置的定影速度比光敏鼓的圆周速度(如160mm)低(如90mm/sec)。这是为了给二至四个调色剂层的未定影图像的融化混合提供足够的热量。这样用比显影低的速度进行定影能增加供给色剂调图像的热量。

下面介绍各种性能测试方法

[载体粒度]

从样品载体中随机抽取至少200个颗粒(直径为0.1 μ m或更大),用扫描电子显微镜放大100-500倍照相。将放大的照片放在与计算机相连的平板上(从Wacom Co.获得的),手工操作手板来测量每个微粒的水平FERE直径,以此作为粒度,从而得到了包括标准误差 σ 和数均粒度(D_n)的数基粒度分布,用这些数据可以计算出大小最多为数均粒度的一半($\leq 1/2 D_n\%$)的微粒的数基比率。

[磁载体的磁性]

用振荡磁场型磁性能自动记录仪("BHV-30",由Riken Denshi k.k.购得)进行测量。将磁载体放在1千奥的外磁场中测量其放大率。将磁载体粉末样品紧紧地装在圆柱形塑料壳内防止在运动中载体微粒发生运动。在这种状态下测得磁矩,并除以实际装入的样品重量得到磁感应强度

(emu/g)。然后用干型自动色度仪(“Accupic 1330”, 由 Simazu Seisakusho k.k. 购得)测量载体微粒的真实密度, 用磁感应强度乘以真实密度得到每一体积的磁感应强度(emu/cm³)。

[载体电阻率的测量]

用图2的设备(电池)E测量载体或载体芯的电阻率。设备E装配有下部电极21, 上方电极22, 绝缘体23, 安培表24, 伏特表25, 稳压调控器26和导向环28。将电池E用约1g的样品载体27充电, 将电极21和22接通, 在其间形成电压, 测量那时的电流, 计算电阻率。如果磁载体是粉末状的, 就要注意避免由于粉末状磁载体被压实而造成的电阻率的变化。这里介绍的电阻率是在这样的条件下进行的, 即载体27和电极21或12的触点面积约2.3cm², 载体厚度d约为2mm, 上方电极22的重量为180g, 所用电压为100V。

[金属氧化物粒度]

用透射电子显微镜(“H-800”, 由 Hitachi Seisakusho K.k. 购得)将样品金属氧化物粉末的照片放大5,000-20,000倍。在照片中随机抽取至少300个微粒(直径为0.01μm或更大)用图像分析仪(“Luzex 3”, 由 Niceco k.k. 购得)进行分析, 测得每个微粒的水平FERE直径作为其粒度。通过测量至少300个样品微粒的粒度, 便可计算出数均粒度。

[金属氧化物的电阻率]

与前面介绍的载体电阻率的测量方法相似。

[载体表面金属氧化物的曝光密度]

在1kV的交变电压下用扫描电子显微镜(“S-800”, 由 Hitachi Seisakusho k.k. 购得的)放大5000-10000倍的照片来测量经表面涂层磁载体颗粒的载体表面上的金属氧化物的曝光密度。观测每个经涂层磁载体微粒的正面的半圆, 计数每单位面积上曝光了的金属氧化物微粒的数目(即, 凸出表面的金属氧化物微粒的数目。计数直径为0.01μm或更大的凸出物。对至少300个涂层金属氧化物微粒重复进行上述操作, 得到每单位面积的曝光金属氧化物微粒的平均数。

[载体中交联树脂含量]

将定量的样品载体在500℃下煅烧2小时, 以此确定作为总树脂含

量的煅烧重量损失。另一方面，将相同量的样品载体浸泡在四氢呋喃中2小时，使其溶解，干燥后可确定作为非交联树脂含量的溶解重量损失。根据下式确定交联树脂含量 (R_{CL})：

$$\text{交联树脂含量 (\%)} = [((\text{总树脂量}) - (\text{非交联树脂量})) / (\text{总树脂含量} \times 9)] \times 100 (\%)$$

[调色剂粒度]

向100-150 ml电解质溶液中(1%的NaCl水溶液)中加入0.1-5 ml的表面活性剂(烷基苯磺酸盐)和2-20 mg的样品调色剂。将悬浮在电解液中的样品分散处理1-3分钟。然后用激光扫描粒度分布分析仪("CIS-100",由GALAI Co.购得)测定粒度分布。测量粒径为0.5 μm -60 μm 的微粒,通过计算机处理得到数均粒度(D1)和重均粒度(D4)。从数基分布可算出大小为数均粒度一半的微粒的数量百分数。同样地,从体积基准分布可算出粒度至少为重均粒度的两倍的微粒的体积百分数。

[调色剂中的树脂单体量 (Mres)]

将0.2 g样品调色剂溶入4 ml的THF中,在以下条件下将溶液进行气相色谱分析,用标准方法测定单体含量。

设备: Shimazu GC-15A

载体: N_2 , 2 kg/cm², 50 ml/min, 分离率=1:60, 线性速率=30 mm/sec

色谱柱: ULBON HR-1, 50 mm \times 0.25 mm

升温: 50 $^{\circ}\text{C}$ 下保温5 min,以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至100 $^{\circ}\text{C}$,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升至200 $^{\circ}\text{C}$,在200 $^{\circ}\text{C}$ 下保温

样品体积: 2 μl

标准样品: 甲苯

[摩擦电荷]

将5重量份的调色剂和95重量份的磁载体混合,将混合物用Turbul搅拌器搅拌60秒。将所得的粉末混合物(显影剂)放在底部有一635目筛的导电筛网的金属容器内,通过筛网用抽风器在250 mmHg的轴吸压力下将调色剂吸出来。按下式由抽吸前后的重量差和与容器相连的电容的电压算得摩擦电荷Q。

$$Q (\mu\text{c/g}) = (C \times V / (W1 - W2))$$

其中W1表示抽吸前的重量，W2表示抽吸后的重量，C表示电容器的电容量，V表示电容器的电压。

下面用实施例对本发明进行具体说明：

实施例1

酚（苯酚） 7.5重量份

甲醛水溶液（含约40wt%甲醛、约10wt%甲醇，余量为水）
11.25重量份

磁铁矿（亲脂化的，用1.0wt%的 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷处理过的） 5.3重量份

（磁性金属氧化物颗粒，

D_{av} 、（平均粒径）= 0.25 μm ，

R_s （电阻率）= $5.1 \times 10^5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ ）

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （用1.0重量份的 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷亲脂化了的） 3.5份

（非磁性金属氧化物颗粒， $D_{av} = 0.60 \mu\text{m}$ ， $R_s = 7.8 \times 10^9 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ ）

（向9.9重量份的磁铁矿或9.9重量份的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （赤铁矿）中加（1.0重量份的 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷，在Herschel混合器中在100℃下将每一混合物搅拌30分钟，从而进行磁铁矿磁铁矿和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的亲脂化。）

将上述物质与11重量份的水在40℃下混合1小时。向烧瓶中的淤浆产物中加入2.0重量份的28wt%的氨水（碱性催化剂）和11重量份的水，在搅拌混全的同时将烧瓶内容物在40分钟内加热至85℃，然后在85℃下保温3小时，以生成并熟化苯酚树脂。然后将内容物冷却至30℃，加入100份水，除去上层清液后用水清洗沉淀物，在空气内干燥沉淀物。将干燥了的沉淀物在最多5mmHg的减压条件下在180℃下进一步干燥，从而在苯酚树脂混合物中得到了含有球形磁铁矿和三氧化二铁和球形磁载体芯颗粒。将这些颗粒过60目和100目筛，除去其中的粗颗粒，然后用利用附壁效应的多层分离气动分粒机（从Nittetsu kogyo k. k.

获得的“Elbow Jet Labo E J - L - 3”) 除去细粉和粗粉, 由此分离出数均粒度 (D_n) 为 $3.1 \mu\text{m}$ 的载体芯颗粒。这样得到的磁性载体芯颗粒的交联树脂量 (R_{CL}) = 99%, 电阻率 (R_s) = $2.2 \times 10^{12} \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 。

用下面的方法将 100 重量份的载体芯颗粒用含有 0.5 重量份的取代基全为甲基的直链硅树脂和 0.025 重量份的 γ -氨基丙基 3-甲氧基硅烷的硅树脂组合物进行表面包覆。首先将上述硅树脂成分以 10 wt% 的浓度溶于甲苯中形成载体涂层溶液。将涂层溶液与载体芯颗粒混合, 并连续施加剪切力来蒸发溶剂从而对涂层产生影响。分解后将所得的涂层载体颗粒在 180°C 下固化 2 小时, 并过 100 目筛, 有选择地除去附聚的粗颗粒, 然后得到多层分离气动分粒机除去细粉和粗粉, 由此得到了磁性涂层载体 No. 1, 其 $D_n = 3.1 \mu\text{m}$, 粒径分布中颗粒 0.5% 的颗粒最大为 $2/3 \cdot D_n$ (即 $\leq 2/3 \cdot D_n$, $D_n\% = 0.5\%N$) 和 $D_n/\sigma = 5.5$ 。

载体 No. 1 还表现出 $R_s = 3.1 \times 10^{13} \text{ohm}\cdot\text{cm}$, $SF - 1 = 104$, 1 千奥 (σ_{1000}) 下的磁化强度为 $130 \text{emu}/\text{cm}^3$ 和 $3.47 \text{g}/\text{cm}^3$ 的实际比重。

用电子显微镜观察和通过图像处理测定的结果是载体 No. 1 的金属氧化物的平均表面曝光密度 (用 Mo - 曝光率表示) 为 2.3 (颗粒) / μm^2 。

载体 No. 1 (磁涂层体) 的物理性质与下面介绍的其它载体的物理性质如表 1 所示。

实施例 2

用实施例 1 中的方法制备 $D_n: 3.5 \mu\text{m}$ 的磁性载体芯颗粒, 不同之处在于将亲脂试剂 (γ -氨基丙基乙氧基硅烷) 的用量由 1.0 wt% 改为 0.5 wt% 磁性载体芯颗粒的 R_{CL} 为 98%, R_s 为 $1.5 \times 10^{12} \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 。

用与实施例 1 相同的方法生成硅树脂涂层然后得到载体 No. 2 (磁涂层载体)。载体 No. 1 的 $D_n = 3.5 \mu\text{m}$, $\leq 2/3 \cdot D_n\% =$ 约 $1.0\%N$, $D_n/\sigma = 6.3$, 其中的精细粉末量有少许增加。载体 No. 2 的 $R_s = 1.3 \times 10^{13} \text{ohm}\cdot\text{cm}$, $SF - 1 = 104$, $\sigma_{1000} = 131 \text{emu}/$

cm^3 , $\text{SG} = 3.49 \text{ g/cm}^3$, Mo -曝光率为 $4.1/\mu\text{m}^2$ 。

对比例 1

用与实施例 1 相同的方法制备 $D_n = 30 \mu\text{m}$ 的磁性载体芯物质, 不同之处在于用平均粒度 ($D_{av.}$) 较小的油脂化的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($D_{av.} = 0.20 \mu\text{m}$, $R_s = 2 \times 10^9 \text{ ohm.cm}$) 改变 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。磁性载体芯颗粒的 $R_{CL} = 99\%$, $R_s = 5.8 \times 10^8 \text{ ohm.cm}$ 。

用与实施例 1 相同的方法生成硅树脂涂层, 然后得到载体 No. 3 (磁涂层载体)。载体 No. 3 的 $D_n = 30 \mu\text{m}$, $\leq 2/3 \cdot D_n \% = 0\%N$, $D_n/\sigma = 5.5$ 。载体 120.2 的 $R_s = 7.2 \times 10^{10} \text{ ohm.cm}$, $\text{SF}-1 = 106$, $\sigma_{1000} = 132 \text{ emu/cm}^3$, $\text{SG} = 3.51 \text{ g/cm}^3$, Mo -曝光率为 $11.6/\mu\text{m}^2$ 。

实施例 3

酚 7.5 重量份

甲醛水溶液 (同实施例 1)

11.25 重量份

磁铁矿 (亲脂化的, 同实施例 1)

44 重量份

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (亲脂化的, 同实施例 1)

44 重量份

将上述物质, 2.0 重量份的 28 wt% 的氨水 (碱性催化剂) 和 30 重量份的水加入烧瓶中 (不需要预先混合), 搅拌混合, 在 30 分钟内加热至 85°C , 然后在 85°C 保温 3 小时进行固化反应。然后用实施例 1 的相同方法对聚合颗粒进行后处理, 从而得到磁性载体芯颗粒, 其 $D_n = 38 \mu\text{m}$, $R_{CL} = 99\%$, $R_s = 5.8 \times 10^{12} \text{ ohm.cm}$ 。

如实施例 1 中的一样, 将磁性载体芯颗粒用硅树脂涂层来制备载体 No. 4。

由此得到的载体 No. 4 的 $D_n = 38 \mu\text{m}$, $\leq 2/3 \cdot D_n \% = \text{约 } 9\%N$, $D_n/\sigma = 3.9$ 表明粒径分布较宽。

载体 No. 4 的 $R_s = 5.0 \times 10^{13} \text{ ohm.cm}$, $\text{SF}-1 = 104$, $\sigma_{1000} = 103 \text{ emu/cm}^3$, $\text{SG} = 3.53 \text{ g/cm}^3$, Mo -曝光率为 $4.5/\mu\text{m}^2$ 。

实施例 4

酚 7.5 重量份

甲醛溶液 (同实施例 1) 11.25 重量份

磁铁矿 (用 1.0 wt% 的 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷亲脂化了的)
4.4 重量份

($D_{av} = 0.24 \mu m$, $R_s = 5 \times 10^5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$)

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (用 1.0 wt% 的 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷亲脂化了的)
4.4 重量份

($D_{av} = 0.60 \mu m$, $R_s = 2 \times 10^9 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$)

将上述物质与 9 重量份水在 40℃ 混合 1 小时。将 2.2 重量份的 28 wt% 氨水 (碱性催化剂) 和 9 重量份水加入烧瓶中的淤浆内, 搅拌混合, 在 40 分钟间将混合物加热至 85℃, 在 85℃ 保留 3 小时来进行反应和固化。然后将烧瓶内的物质冷却至 30℃, 加入 100 重量份的水, 除去上清液, 将沉淀物用水清洗, 然后在空气中干燥。将干燥了的沉淀物在 180℃、减压 (最大 5 mmHg) 的条件下进一步干燥, 从而在苯酚树脂混合物中得到了含有磁铁矿和三氧化二铁的球形磁性载体。用与实施例 1 相同的方法将这些颗粒分类, 得到的磁性载体芯颗粒的 $D_n = 2.0 \mu m$, $R_{CL} = 100\%$, $R_s = 1.0 \times 10^{12} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 。

用与实施例 1 相同的方法生成硅树脂涂层, 然后得到载体 No. 5 (磁性涂层载体), 其 $D_n = 2.0 \mu m$, $\leq 2/3 D_n\% = \text{约 } 1\% N$, $D_n/\sigma = 5.4$ 表明粒径分布很窄, $R_s = 8.4 \times 10^{12} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, $SF - 1 = 104$, $\sigma_{1000} = 140 \text{ emu}/\text{cm}^3$, $SG = 3.48 \text{ g}/\text{cm}^3$, $M_o\text{-暴光率} = 6.6/\mu m^2$ 。

实施例 5

密胺 7.5 重量份

甲醛水溶液 (同实施例 1) 11.25 重量份

磁铁矿 (用 1.5 wt% 的三 (N-氨基乙基氨基乙基) - 钛酸异丙酯亲脂化了的) ($D_{av} = 0.24 \mu m$, $R_s = 5 \times 10^5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$)
4.4 重量份

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (用 1.5 wt% 的三 (N-氨基乙基氨基乙基) -

钛酸异丙酯亲脂化了的) ($D_{av} = 0.30 \mu m$, $R_s = 3 \times 10^9 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$) 44重量份

将上述物质在 40°C 下与 15 重量份水混合 1 小时。将 2.5 重量份的 28 wt % 的氨水 (碱性催化剂) 和 20 重量份的水加入烧瓶内的淤浆中, 然后进行与实施例 1 中相同的反应与后处理, 在密胺树脂混合物中得到含磁铁矿和三氧化二铁的球形磁性载体心子颗粒。然后用实施例 1 中的方法将上述颗粒分粒, 得到 $D_n = 5.8 \mu m$, $R_{CL} = 98\%$, $R_s = 5.9 \times 10^{11} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 的磁性载体芯颗粒。

用 0.4 重量份的硅树脂或者用实施例 1 中的相同方法涂层磁性载体芯颗粒, 然后得到载体 No.6, 其 $D_n = 5.8 \mu m$, $\leq 2/3 \cdot D_n\% = \text{约} 0.8\% N$, $D_n/\sigma = 6.6$, 表明粒径分布很窄, 颗粒中细粉末较少, $R_s = 6.0 \times 10^{12} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, $SF - 1 = 103$, $\sigma_{1000} = 100 \text{ emu}/\text{cm}^3$, $SG = 3.50 \text{ g}/\text{cm}^3$, $MO - \text{暴光率} = 9.8/\mu m^2$ 。

实施例 6

苯乙烯 17重量份

二乙烯基苯 3重量份

磁铁矿 (用 2.0 wt % 的 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷亲脂化的) ($D_{av} = 0.24 \mu m$, $R_s = 5 \times 10^5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$)

62重量份

$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (用 2.0 wt % 的 γ -氨基丙基三氧基硅烷亲脂化的)

($D_{av} = 0.60 \mu m$, $R_s = 2 \times 10^9 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$)

18重量份

将上述物质在 30°C 下与 20 重量份的甲醇与 5 重量份的水混合 1 小时。将 20 重量份的甲醇, 5 重量份水和 1.2 重量份的 2, 2'-偶氮二异丁腈加入烧瓶中的淤浆中, 搅拌混合, 在 20 分钟内将混合物加热至 64°C , 在 64°C 下保温 10 小时来进行反应并固化。然后将烧瓶内容物冷却至 30°C , 加入 200 重量份甲醇/水混合物, 除去上层清液, 水洗沉淀物, 在空气中干燥沉淀物。在 120°C 减压 (最大 5 mmHg) 条件下将干燥了的沉淀物进一步干燥, 然后在交联聚苯乙烯树脂混合物中得到含磁铁矿

和三氧化二铁的球形磁性载体芯颗粒。然后用实施例1的方法将上述颗粒分离得到 $D_n = 32 \mu\text{m}$, $R_{CL} = 86\%$, $R_s = 3.3 \times 10^{11} \text{ohm}\cdot\text{cm}$ 的磁性载体芯颗粒。

按实施例1的方法,用硅树脂涂层磁性载体芯颗粒得到载体No.7(磁性载体),其 $D_n = 32 \mu\text{m}$, $\leq 2/3$ 、 $D_n\% = \text{约} 14\%N$, $D_n/\sigma = 5.4$, $R_s = 9.9 \times 10^{12} \text{ohm}\cdot\text{cm}$, $SF-1 = 105$, $\sigma_{1000} = 112 \text{emu}/\text{cm}^3$, $SG = 2.78 \text{g}/\text{cm}^2$, $Mo - \text{曝光率} = 7.4 / \mu\text{m}^2$ 。

对比例2

在加压混合机中将100重量份的聚酯树脂,500重量份的四氢化三铁粉末,2重量份的碳黑和1.5重量份的二氧化硅充分掺合并熔化混合。冷却后将熔化混合的产品用顺浆磨进行粗粉碎,在粉碎气压为 $2.5 \text{kg}\cdot\text{f}/\text{cm}^2$ 下用包括有缺顶圆锥体(除去了 120° 的顶角,形成一梯形截面)的碰撞板的喷射磨将熔化混合的产品精细粉碎,然后用mutliplexer将产品分粒,得到载体No.8,其 $D_n = 31 \mu\text{m}$, $R_{CL} = 1\%$, $R_s = 2.2 \times 10^8 \text{ohm}\cdot\text{cm}$, $\leq 2/3$ 、 $D_n\% = \text{约} 23.6\%N$, $D_n/\sigma = 2.3$, $SF-1 = 145$, $\delta_{1000} = 162 \text{emu}/\text{cm}^3$, $SG = 3.02 \text{g}/\text{cm}^3$, $Mo - \text{曝光率} = 20.4 \mu\text{m}^2$ 。

对比例3

金属氧化物所占的摩尔比例为 $Fe_2O_3 = 50 \text{mol}\%$, $CuO = 25 \text{mol}\%$, $ZnO = 25 \text{mol}\%$,用球磨将上述金属氧化物混合。将混合物煅烧,用球磨磨碎,通过喷雾干燥器使其形成微粒。在冷却后将微粒熔结,然后进行气流分粒,得到磁性载体芯微粒,其 $D_n = 30 \mu\text{m}$, $R_s = 4.0 \times 10^8 \text{ohm}/\text{cm}^0$ 。

用实施例1中的方法将载体芯微粒用净硅树脂组分涂层,得到载体No.9(磁性涂层载体),其 $D_n = 30 \mu\text{m}$, $\leq 2/3$ 、 $D_n\% = \text{约} 22.7\%N$, $D_n/\sigma = 2.38$, $R_s = 1.1 \times 10^{10} \text{ohm}\cdot\text{cm}$, $SF-1 = 116$, $\sigma_{1000} = 289 \text{emu}/\text{cm}^3$, $SG = 5.02 \text{g}/\text{cm}^3$ 。

参照实施例

用实施例 1 的方法制备磁载体芯微粒，不同之处在于使用了没有经过亲脂化处理的磁铁矿颗粒和 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒，并且没有用多层分离分粒机进行分粒。用实施例 1 中的方法将载体芯颗粒用净硅树脂进行表面涂层来制备载体 No. 10（磁涂层载体）。

载体 No. 1 - 10 的性能总结如表 1 所示：

表1：载体性质

			Dn (μm)	粒径分布			粘合剂 的 R _{ct.}	SF-1	MO- 曝光 率 ($\cdot/\mu\text{m}^2$)	σ 1000 (emu/cm ³)	SG (g/cm ³)
	芯颗粒 (ohm.cm)	涂层载体 (ohm.cm)		$\leq 2/3$.Dn% (% by number)	σ	Dn/ σ					
1 (实施例)	2.2×10^{12}	3.1×10^{13}	31.14	0.5	5.65	5.51	99	104	2.3	130	3.47
2 (实施例)	1.5×10^{12}	1.3×10^{13}	35.01	0	5.52	6.34	98	104	4.1	131	3.49
3 (对比例)	5.8×10^8	7.2×10^{10}	30.14	0	5.45	5.53	99	106	11.6	132	3.51
4 (实施例)	5.8×10^{12}	5.0×10^{13}	38.40	9	9.80	3.91	99	104	4.5	103	3.53
5 (实施例)	1.0×10^{12}	8.4×10^{12}	20.00	1	3.70	5.41	100	104	6.6	140	3.48
6 (实施例)	5.9×10^{12}	6.0×10^{12}	58.20	0.8	8.75	6.65	98	103	9.8	100	3.50
7 (实施例)	3.3×10^{11}	9.9×10^{12}	32.79	1.4	6.03	5.44	86	105	7.4	112	2.78
8 (对比例)	2.2×10^8	-	31.75	23.6	13.58	2.34	1	145	20.4	162	3.02
9 (对比例)	4.0×10^8	1.1×10^{10}	30.22	22.7	12.72	2.38	-	116	-	289	5.02
10 (参照例)	2.2×10^{12}	3.1×10^{13}	31.0	13.0	13.0	2.4	99	105	2.3	130	3.47

调色剂制备实施例 1

将 450 重量份的 0.1 M Na_3PO_4 水溶液加入 710 重量份的去离子水中，在 60℃ 下用高速搅拌器（“TK - Homomixer, 购自 Tokushukika dogyo k. k）在 12,000 rpm 下搅拌。然后将 68 重量份的 1.0 M CaCl_2 水溶液逐渐加入上述体系内，得到含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的水性介质。单体组分用如下方法分别制备：

苯乙烯	165 重量份
丙烯酸丁酯	35 重量份
C.I. 颜料蓝 15:3 (着色剂)	15 重量份
二烷基水杨酸金属化合物 (充电控制剂)	5 重量份
饱和聚酯	10 重量份
酯蜡 (熔点 m.p: 70℃)	50 重量份

将上述组分在 60℃ 下加热，在 11,000 rpm 下（用 TK-Homoixen）搅拌上述组分，使其均匀溶解、分散。然后溶入 10 重量份的 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基-戊腈)（聚合引发剂）来形成可聚合单体组分。

将可聚合单体组分加入前面制备的水性介质中，在充 N_2 的情况下在 60℃ 下 11,000 rpm 搅拌 10 分钟，将体系内的组分分散成微粒状。（这一步骤在下文称作“粒子化”。）然后用桨式搅拌机将体系搅拌，加热至 80℃，聚合 10 小时，聚合反应之后，在减压条件下将残余单体蒸馏掉，冷却，加入盐酸溶解磷酸钙，过滤，水洗，干燥，得到深蓝色调色剂微粒。

将 1.6 重量份的，用 BET 方法测得的比表面积 (SBET) 为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的疏水二氧化硅细粉加入 100 重量份的深蓝色调色剂粒子中来制备深蓝色调色剂 A（悬浮聚合调色剂）。深蓝色调色剂 A 的重均粒度 (D_4) 为 $6.0 \mu\text{m}$ ，数均粒度 (D_1) 为 $4.7 \mu\text{m}$ ，粒度最大为 D_1 的一半（下文以“ $\leq 1/2.D_1\%$ 表示”）的微粒数目百分数（累积百分数）为 6.9%N（“%N”表示数目百分数），粒度至少为 D_4 的两倍（下文以“ $\leq 2.D_4\%$ ”表示）的微粒的体积百分数为 0%V（“%V”表示体积百分数），形状因数 SF-1 为 103，残余单体含量 (Mres) 为 400 ppm。调色剂微粒具有将酯包封的芯的芯/壳结构。

调色剂制备实施例 2

除了将粒化步骤的搅拌速度变为 13,000 rpm (用 TK-Homomixer) 之外, 用与调色剂制备实施例 1 的相同原料及方法制备深蓝色调色剂微粒。然后将调色剂微粒与 2.5 重量份的疏水二氧化钛细粉 ($S_{BET} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$) 混合得到深蓝色调色剂 B。

深蓝色调色剂的 D_4 约为 $4.9 \mu\text{m}$, $D_1 = 3.8 \mu\text{m}$, $\leq 1/2 \cdot D_1\% = 6.3\%N$, $\leq 2 \cdot D_4 = 0\%V$, $SF - 1 = 104$, $Mres = 620 \text{ ppm}$ 、将酯封入调色剂粒子中形成芯/壳结构。

调色剂制备实施例 3

苯乙烯	165 重量份
丙烯酸丁酯	35 重量份
C.I. 颜料蓝 15: 3	15 重量份
二烷基水杨酸金属化合物	3 重量份
饱和聚酯 (酸值 (AV) = 14, 峰值分子量 (M_p) = 8000)	10 重量份
酯蜡 ($T_m p = 70^\circ\text{C}$)	10 重量份

将上述组分在 60°C 下加热, 在 12,000 rpm (用 TK-Homomixer) 搅拌使得上述组分均匀溶解分散, 溶入 10 重量份的 2, 2'-偶氮双 (2, 4-二甲基戊腈) 形成可聚体单体组分。

向与在调色剂制备实施例 1 中制得的水性介质相同的水性介质中加入前述制备的可聚合单体组分, 在充氮气的条件下, 在 60°C 下, 以 11,000 rpm 搅拌 (用 TH-Homomixer) 10 分钟完成粒子化

(particulation)。然后在 60°C 加热, 用桨式搅拌器搅拌, 聚合 6 小时。聚合反应之后, 将体系冷却, 加入盐酸溶解磷酸钙, 过滤, 水洗, 干燥, 得到深蓝色调色剂粒子。然后将 100 重量份调色剂粒子与 1.5 重量份疏水脲氧化物细粉 ($S_{BET} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$) 混合, 得到深蓝色调色剂 C, 其 D_4 约为 $6.4 \mu\text{m}$, $D_1 = 5.0 \mu\text{m}$, $\leq 1/2 \cdot D_1\% = 8.1\%N$, $\leq 2 \cdot D_4\% = 0\%V$, $SF - 1 = 105$, $Mres = 2400 \text{ ppm}$ 。

调色剂制备实施例 4

向100重量份的聚酯树脂中加入5重量份的C.I.颜料蓝15:3, 5重量份的二烷基水杨酸金属化合物, 5重量份的低分子量聚丙烯, 然后在Henschel混合器中混合。将混合物通过出气口与空吸泵相连的双螺杆挤出机进行熔化混合。在冷却固化后, 将所得的熔化混合的产品用锤磨机粗粉碎, 回收通过1mm-筛孔筛的粗粉。然后用将粗粉用喷射磨粉碎, 再用多层分离分粒机(“Elbow Jet”)进行分粒以得到深蓝色调色剂微粒。将100重量份的调色剂微粒与1.2重量份的疏水钛氧化物细粉(SBET = 200 m²/g)混合, 得到深蓝色调色剂D, 其D₄约为7.8 μm, D₁ = 5.6 μm, ≤ 1/2 · D₁% = 10.2%N, ≤ 2 · D₄% = 0.3V, SF - 1 = 145, Mres = 440 ppm。

调色剂制备实施例5

用与调色剂制备实施例1中相同的方法制备黄色调色剂微粒, 不同之处在于用4.5重量份的C.I.颜料黄17替代其中的深蓝色颜料(C.I.颜料蓝15:3)。然后与调色剂制备实施例1相同, 将100重量份的黄色调色剂微粒与1.6重量份的疏水钛氧化物细粉(SBET = 200 m²/g)混合制备黄色调色剂E, 其D₄ = 5.9 μm, D₁ = 4.7 μm, ≤ 1/2 · D₁% = 6.2%N, ≤ 2 · D₄% = 0%V, SF - 1 = 102, Mres = 440 ppm。这种调色剂微粒具有将酯蜡包封在芯内的芯/壳结构。

调色剂制备实施例6

用5重量份的C.I.颜料红202替代调色剂颜料(C.I.颜料蓝(5:3))用与调色剂制备实施例1相同的方法制备品红调色剂微粒。然后将100重量份的品红调色剂微粒与1.6重量份的疏水钛氧化物细粉(SBET = 200 m²/g)混合来制备品红调色剂F, 其D₄ = 6.2 μm, D₁ = 4.9 μm, ≤ 1/2 · D₁% = 6.5%N, ≤ 2 · D₄% = 0%V, SF - 1 = 103, Mres = 390 ppm。这种调色剂微粒具有酯蜡被包封在芯内的芯/壳结构。

调色剂制备实施例7

用4重量份的碳黑替代深蓝颜料(C.I.颜料蓝15:3), 以与调色剂制备实施例1相同的方法制备非磁性黑色调色剂微粒。然后将100重量份的黑色调色剂微粒与1.6重量份的疏水钛氧化物粉末($S_{BET} = 200 \text{ m}^2/\text{g}$)混合来制备黑色调色剂G, 其 $D_4 = 6.1 \mu\text{m}$, $D_1 = 4.7 \mu\text{m}$, $\leq 1/2 \cdot D_1\% = 8.3\%N$, $\leq 2 \cdot D_4\% = 0\%V$, $SF-1 = 103$, $M_{res} = 480 \text{ ppm}$ 。这种调色剂微粒表现出芯壳结构, 其中酯蜡被包封在此结构中。

调色剂A-G的性质如表2所示。

调色剂	D4 (μm)	D1 (μm)	$\leq 1/2 \cdot D_1\%$ (%数)	$\leq 2 \cdot D_4\%$ (%体积)	SF-1	残余单体 Mres (ppm)
深蓝A	6.0	4.7	6.9	0	103	400
深蓝B	4.9	3.8	6.3	0	104	620
深蓝C	6.4	5.0	8.1	0	105	2400
深蓝D	7.8	5.6	10.2	0.3	145	440
黄 E	5.9	4.7	6.2	0	102	440
品红F	6.2	4.9	6.5	0	103	390
黑 G	6.1	4.7	8.3	0	103	480

实施例 7

将载体 No.1 (磁涂层载体) 分别与深蓝色调色剂 A, 黄色调色剂 E, 品红色调色剂 F 和黑色调色剂 G 混合制备四种二组分的显影剂, 结果制成浓度分别为 8.0% 的调色剂。

将四色显影剂以一种改造了的形式加入全色激光复印机中 (“CLC-500”, 购自 Canon K.K.), 其中的每一显影装置如图 1 所示。参考图 1, 每一显影装置被设计成在显影剂运载元件 (显影套筒) 1 和显影剂调节元件 (磁刮板) 2 之间有一 $550\ \mu\text{m}$ 的空隙, 在显影套筒 1 和有一个分散着聚四氟化乙烯的表面防护层的静电潜像承载元件 (光敏鼓) 3 之间有一 $500\ \mu\text{m}$ 的空隙。那时显影间隙为 $5.5\ \text{mm}$ 。显影套筒 1 和光敏鼓 3 以 2.0:1 的圆周速率驱动。将显影套筒的顶端 S1 设计成可提供一个 1 千奥的磁场, 显影条件包括一个峰值电压为 $2000\ \text{V}$, 频率为 $2200\ \text{Hz}$ 的形波交变电场, 显影偏压 $-450\ \text{V}$, 调色剂显影对电压 (V_{cont}) $330\ \text{V}$ (绝对值), $80\ \text{V}$ (绝对值) 的除灰雾电压 ($V_{\text{后向}}$) 和在光敏筒上的 $-530\ \text{V}$ 原充电电压。显影剂筒包含一个直径 $25\ \text{mm}$ 的 SUS 圆柱滚筒 (由 Hitachi kinzoku 制造), 表面已喷砂 (用购自 Fuji Seisakusho K.K 的 “Pneumablaster” 喷砂), $R_a = 2.1\ \mu\text{m}$, $S_m = 29.7\ \mu\text{m}$ ($R_a/S_m = 0.07$)。在上述显影条件下, 利用包括喷砂的显影套筒在内的显影装置, 通过反向显影模式在光敏鼓 3 上形成数字潜像 (点直径 = $64\ \mu\text{m}$)。显影装置包括一个表面涂层含氟树脂的热定影辊, 其不需应用释放油即可使用。

结果, 所得的图像青蓝、黄、品红、黑的高纯部分 (high solid-part) 图像浓度分别为 1.51, 1.56, 1.53, 1.52, 并表现出对各种颜色的良好的中间色度再现性。此外, 在非图像部分观察不到由于载体附着或灰雾造成的图像混乱。

在 40,000 张纸上形成连续的图像。此后, 如初始步骤对图像进行测试。其结果是图像的深蓝、黄、品红和黑的纯部分图像浓度分别为 1.52, 1.55, 1.52 和 1.50, 与起始阶段一样, 纯部分图像浓度高, 单色度再现性好。也看不到载体附着现象。用 SEM (扫描式电子显微镜) 观察深蓝色二组分型显影剂可以看到载体微粒的表面状况与起始阶段的基本相同。此外也观察不到金属氧化物颗粒被释放出来分散在载体中。

接着,甚至在除灰雾电压($V_{反向}$)被升至180V时也看不到载体附着现象。

接着,在低温/低湿度(L/L=15℃/10%RH)、正常温度/正常湿度(N/N=23.5℃/60%RH)和高温/高湿度(H/H=30℃/80%RH)的环境下测量深蓝色显影剂的摩擦电荷电率分别为 $-30.1\mu\text{c/g}$ 、 $-29.0\mu\text{c/g}$ 和 $-27.8\mu\text{c/g}$,这表明深蓝显色剂具有良好的环境稳定性。

本实施例的结果与下面的实施例和对比例的结果一同总结如表3和表4所示。

实施例8

用载体No.2替代载体No.1用与实施例7相似的方法制备各种颜色的二组分型显影剂,用与实施例1相同的方法进行测定。

结果,所得图像深蓝色的高纯部分图像浓度为1.47,黄色的为1.49,品红色的为1.47,黑色的为1.47;所得图像对于各种颜色表现出良好的半色调再现性。此外,在非图像部分观察不到由于载体附着或灰雾造成的图像混乱。

接着,连续图像在40,000张纸上形成之后,进行图像测试,其结果是图像的深蓝、黄、品红和黑的高纯部分图像色度分别为1.50,1.49,1.52和1.48,与在起始阶段相似所得图像对于各种颜色表现出良好的半色调再现性。也看不到载体附着现象。如用SEM观测深蓝二组分型显影剂的结果所示,其中的载体微粒的表面状况与在起始阶段的基本相同。此外观察不到金属氧化物被释放出来分散在载体中。

深蓝色显影剂在低温/低湿度(L/L),正常温度/正常湿度(N/N)和高温/高湿度(H/H)下的摩擦电荷电率分别为 $-30.3\mu\text{c/g}$ 、 $-28.8\mu\text{c/g}$ 和 $-27.4\mu\text{c/g}$,这表明深蓝色显影剂具有好的环境稳定性。

对比例3

用载体No.3(磁涂层载体,对比用)替代载体No.1,用与实施例7相似的方法制备各种颜色的二组分型显影剂。用实施例7的相同方法进行测定。

结果, 所得图像的深蓝、黄、品红和黑的高纯部分图像浓度分别为 1.45, 1.44, 1.45 和 1.46, 但对各种颜色的半色调再现性有些差。此外在非图像部分上可观察到载体附着现象以及微小灰雾。

连续图像在 40, 000 张纸上形成之后, 进行图像测试, 其结果是所得图像的深蓝、黄、品红和黑色的高纯部分图像浓度分别为 1.50, 1.48, 1.47 和 1.47, 与在起始阶段相似, 但半色调再现性差, 并且同在起始阶段类似出现了载体附着。在低温/低湿度 (L/L), 正常温度/正常湿度 (N/N) 和高温/高湿度 (H/H) 环境下深蓝色显影剂的摩擦电荷电率分别为 $-31.6 \mu\text{c/g}$, $-30.3 \mu\text{c/g}$ 和 $-27.7 \mu\text{c/g}$ 。

实施例 9

用载体 No.4 替代载体 No.1, 用与实施例 7 相似的方法制备各种颜色的二组分型显影剂 (其中的调色剂浓度为 7.5% w t %), 并用实施例 7 的方法进行测定。

结果, 所得图像的深蓝、黄、品红和黑色的高纯部分图像浓度分别为 1.48, 1.51, 1.48 和 1.52, 所得图像对各种颜色表现出良好的半色调再现性。此外, 在非图像部分观察不到由于载体附着或灰雾造成的图像混乱。

连续图像在 40, 000 张纸上形成后, 进行图像测试, 其结果与在起始阶段的极为相似, 所得图像的深蓝、黄、品红和黑色的固体组分图像色度分别为 1.50, 1.53, 1.47 和 1.49, 所得图像表现出良好的半色调再现性。也观察不到载体附着现象。用 SEM 观测深蓝色二组分型显影剂的结果是, 其中的载体微粒的表面状况与在起始阶段的基本相同。也观察不到金属氧化物微粒被释放出来分散在载体中。

在低温/低湿度 (L/L), 正常温度/正常湿度 (N/N) 和高温/高湿度 (H/H) 的环境下深蓝色显影剂的摩擦电荷电率分别为 $-31.6 \mu\text{c/g}$, $-29.6 \mu\text{c/g}$ 和 $-27.5 \mu\text{c/g}$, 表明深蓝色显影剂的环境依赖性较大, 但该结果实际上并无问题。

实施例 10

用载体 No.5 替代载体 No.1, 用与实施例 7 相似的方法制备各种颜

色的二组分型显影剂(其中的调色剂浓度为9.5 wt %),并用实施例7的相同方法进行测定。

结果所得图像的深蓝、黄、品红和黑色的高纯部分图像浓度分别为1.53, 1.55, 1.53和1.56,所得图像对各种颜色均表现出良好的半色调再现性。而且观察不到载体附着现象。

连续图像在40,000张纸上形成后,进行图像测试,其结果与在起始阶段的极为相似,所得图像的深蓝、黄、品红和黑色的固体组分图像色度分别为1.52, 1.54, 1.53和1.52,所得图像对各种颜色表现出良好的半色调再现性。深蓝色二组分型显影剂的SEM观测结果是,其中的载体微粒的表面状况与在起始阶段的基本相同。而且观察不到金属氧化物微粒释放出来分散在载体中。

此外,深蓝色显影剂在低温/低湿度(L/L),正常温度/正常湿度(N/N)和高温/高湿度(H/H)的环境下的摩擦电荷电率为 $-28.8 \mu\text{c/g}$, $-27.8 \mu\text{c/g}$ 和 $-26.0 \mu\text{c/g}$,这表明深蓝色显影剂与实施例7中的相似,具有良好的环境稳定性。

实施例11

用载体No.6替代载体No.1,用与实施例7相似的方法制备各种颜色的二组分型显影剂(其中的调色剂浓度为5 wt %),并用实施例7中的相同方法进行测定。

结果,所得图像的深蓝、黄、品红、黑色的高纯部分图像浓度分别为1.54, 1.47, 1.44和1.46,所得图像对于各种颜色均有好的半色调再现性,但不如实施例7的好。此外,观察不到载体附着或灰雾。

连续图像在40,000张纸上形成后进行图像测试,其结果与在起始阶段的极为相似,所得图像的深蓝、黄、品红和黑色的固体组分图像色度分别为1.45, 1.48, 1.46和1.49,所得图像对各种颜色表现出良好的半色调再现性。也观察不到载体附着或灰雾。用SEM观测深蓝色二组分型显影剂的结果是,其中的载体微粒的表面状况与在起始阶段的基本相同。也观察不到金属氧化物微粒被释放出来分散在载体中。

此外,深蓝色显影剂在低温/低湿度(L/L),正常温度/正常湿度(N/N)和高温/高湿度(H/H)环境下的摩擦电荷电率分别在 $-32.5 \mu\text{c}$

/g, $-31.3 \mu\text{C/g}$ 和 $-29.9 \mu\text{C/g}$, 与实施例7相同, 这表明深蓝显影剂对环境的稳定性良好。

实施例12

用载体No.7替代载体No.1, 用与实施例7相似的方法制备各种颜色的二组分型显影剂, 并用实施例7的相同方法进行测定。测定结果与实施例7相似, 所得图像的深蓝、品红、黄和黑的高纯部分图像浓度分别为1.49, 1.52, 1.47和1.47, 所得图像对各种颜色具有良好的半色调再现性。并且观察不到载体附着或灰雾。

在40,000张纸上形成连续图像后进行图像测试, 其结果与在起始阶段的相似, 所得图像的深蓝、黄、品红和黑色的固体组分图像浓度分别为1.50, 1.51, 1.49和1.50, 所得图像具有良好的半色调再现性。也观察不到载体附着或灰雾。用SEM观测深蓝二组分型显影剂的结果是, 其中的载体微粒的表面状况与在起始阶段的基本相同, 也观察不到金属氧化物微粒被释放出来分散在载体中。

此外, 深蓝色显影剂在低温/低湿度(L/L), 正常温度/正常湿度(N/N)和高温/高湿度(H/H)环境下的摩擦电荷电率分别为 $-30.5 \mu\text{C/g}$, $-28.9 \mu\text{C/g}$ 和 $-27.0 \mu\text{C/g}$, 这表明深蓝色显影剂对环境的稳定性好。

对比实施例4

用载体No.8(比较物)替代载体No.1, 用与实施例7相似的方法制备各种颜色的二组分型显影剂, 并同实施例1的相同方法进行测定。

所得图像的测定结果是, 深蓝、黄、品红和黑色的高纯部分图像浓度分别为1.44, 1.46, 1.45和1.46, 图像对各种颜色的半色调再现性较差(有点状混乱)。此外可观察到载体附着和灰雾。

此外, 在40,000张纸上形成连续图像之后进行图像测试, 其结果为深蓝、黄、品红和黑色的固体组分图像浓度分别为1.50, 1.51, 1.49和1.51, 比起始阶段的值高。与起始阶段一样, 半色调再现性和载体附着现象均较差。

深蓝色显影剂在低温/低湿度(L/L), 正常温度/正常湿度(N/N)

和高温/高湿度 (H/H) 环境下的摩擦电荷电率分别为 $-35.2 \mu\text{c/g}$, $-31.7 \mu\text{c/g}$ 和 $-27.7 \mu\text{c/g}$, 这表明深蓝色显影剂对环境依赖性较大。

对比实施例 5

用载体 No.9 (比较物) 替代载体 No.1, 用与实施例 7 相同方法制备各种颜色的二组分型显影剂, 并用实施例 7 中的相同方法进行测定。

测试结果是所得图像的深黑、黄、品红和黑色的高纯部分的图像浓度分别为 1.45, 1.46, 1.44 和 1.45, 所得图像对各种颜色的半色调再现性较差 (有点状混乱)。此外还有载体附着和灰雾。

在 40, 000 张纸上形成连续图像之后进行图像测试, 其结果为深蓝、黄、品红和黑色的固体组分图像浓度分别为 1.49, 1.49, 1.47 和 1.48, 比起始阶段的值高。没有载体附着现象, 但半色调再现性与灰雾比起起始阶段来变得更差。深蓝色显影剂在低温/低湿度 (L/L), 正常温度/正常湿度 (N/N) 和高温/高湿度 (H/H) 环境下的摩擦电荷电率分别为 $-33.6 \mu\text{c/g}$, $-31.5 \mu\text{c/g}$ 和 $-27.2 \mu\text{c/g}$, 这表明深蓝色显影剂对环境的依赖性较大。

实施例 13

用深蓝色调色剂 B 替代深蓝色调色剂 A, 用实施例 7 的方法制备二组分型深蓝色显影剂。

将制得的深蓝色显影剂加入与实施例 7 相同的改进型全色激光复印机中, 用实施例 7 中的相同方法进行单色型图像形成测定。

所得图像的高纯部分图像浓度为 1.49, 并具有特别好的半色调再现性。也观察不到载体附着或灰雾。

实施例 14

用深蓝色调色剂 C 替代深蓝色调色剂 B, 用实施例 13 中的相同方法制备并测试二组分型深蓝色显影剂。

实施例 15

用深蓝色显影剂 D 替代深蓝色显影剂 B, 用实施例 13 中的相同方法

制备并测试二组分型深蓝色显影剂。

对照实施例

用载体No.10替代载体No.1，用实施例7中的相同方法制备并测定各种颜色的二组分型显影剂。

上述实施例的结果如表3和表4所示。表3和表4的说明见表4后。

表 3

	初始阶段图像形成性能													
	固体组分图像浓度				半色调再现性				灰雾				载体附着	
	调色剂				调色剂				调色剂				V反向	
	Cy	Y	M	BK	Cy	Y	M	BK	Cy	Y	M	BK	=80V	V180V
7	1.51	1.56	1.53	1.52	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
实 8	1.47	1.49	1.47	1.47	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
9	1.48	1.51	1.48	1.52	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
施10	1.53	1.55	1.53	1.56	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B
11	1.45	1.47	1.44	1.46	B	B	B	B	A	A	A	A	A	A
例12	1.49	1.52	1.47	1.47	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B
13	1.49	-	-	-	A	-	-	-	B	-	-	-	A	A
14	1.46	-	-	-	B	-	-	-	B	-	-	-	A	A
15	1.45	-	-	-	B	-	-	-	B	-	-	-	A	A
对 3	1.45	1.44	1.45	1.46	C	C	C	C	C	D	D	D	E	E
比 4	1.44	1.46	1.45	1.46	C	C	C	C	D	E	E	E	E	E
例 5	1.45	1.46	1.44	1.45	D	D	D	D	E	C	C	C	C	C
对照 例	1.50	-	-	-	A	-	-	-	A	-	-	-	A	C

(评价) A: 很好, B: 好, C: 较好, D: 较差, E: 差.

表4

	图像形成性能												摩擦电荷 电率($\mu\text{C/g}$)				
	固体组分图像浓度				半色调再现性				灰雾				载体附着	L/L	N/N	H/H	
	调色剂				调色剂				调色剂								
	Cy	Y	M	BK	Cy	Y	M	BK	Cy	Y	M	BK					
实例	7	1.52	1.55	1.52	1.50	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-30.1	-29.0	-27.8
	8	1.50	1.49	1.52	1.48	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-30.3	-28.8	-27.4
	9	1.50	1.53	1.47	1.49	B	B	B	B	B	B	B	B	B	-31.6	-29.6	-27.5
	10	1.52	1.54	1.53	1.52	A	A	A	A	A	A	A	A	B	-28.8	-27.8	-26.0
	11	1.45	1.48	1.46	1.49	B	B	B	B	A	A	A	A	A	-32.5	-31.3	-29.9
	12	1.59	1.51	1.49	1.50	A	A	A	A	B	B	B	A	B	-30.5	-28.9	-27.0
	13	1.51	-	-	-	A	-	-	-	B	-	-	-	A	-35.6	-34.6	-32.7
	14	1.50	-	-	-	B	-	-	-	C	-	-	-	A	-31.5	-30.0	-28.2
15	1.50	-	-	-	B	-	-	-	C	-	-	-	A	-30.9	-29.8	-27.6	
对比例	3	1.50	1.48	1.47	1.47	C	C	C	C	D	D	D	D	E	-31.6	-30.3	-27.7
	4	1.50	1.51	1.49	1.51	D	D	D	D	E	E	E	E	E	-35.2	-31.7	-27.7
	5	1.49	1.49	1.47	1.48	E	E	E	E	E	E	E	E	C	-33.6	-31.5	-27.2
对照例	5	1.51	-	-	-	A	-	-	-	A	-	-	-	A	-30.0	-28.8	-27.6

(评价) A: 很好, B: 好, C: 较好, D: 较差, E: 差.

对表 3 和表 4 的说明

表 3 和表 4 的表头包括用于说明调色剂的下述符号:

C y: 深蓝调色剂 Y: 黄色调色剂

M: 品红色调色剂 B K: 黑色调色剂

表 3 和表 4 中用符号 A - E 的测试结果表示用下面方面测试的情况:

A: 很好、B: 好、C: 较好、D: 较差、E: 差

测定方法和标准

(1) 图像浓度

用装有 S P I 过滤器的反射测光密度仪 (“Machbeth Color Checker, 购自 Macbeth Co.) 测定在白纸上形成的图像的实像部分的图像浓度作为相对浓度。

(2) 半色调再现性

通过肉眼将在再现图像的半色调图像部分的粗糙度与固有的半色调图像进行比较, 由此评价再现图像的半色调图像部分的粗糙度。

(3) 载体附着

中止固体白色图像的再现, 将透明胶带贴在显影部分与清除部分之间的光敏鼓上, 使磁性载体附着在光敏鼓上。然后统计在 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 中磁性载体微粒的附着量, 计算每平方厘米附着磁性载体的数目。根据以下基准进行结果评定:

A: 小于 10 颗粒/ cm^2

B: 10 - 小于 20 颗粒/ cm^2

C: 20 - 小于 50 颗粒/ cm^2

D: 50 - 小于 100 颗粒/ cm^2

E: 100 颗粒/ cm^2 或更多。

(4) 灰雾

在形成图像之前用测光密度仪 (“TC-6 MC”, 购自 Tokyo Denshoku K.K) 测量白纸的平均反射率 O_r (%)。然后在相同的白纸上形成固体白色图案, 用相同的方法测量固体白色图像的平均反射率 D_s (%)。然后用下式计算灰雾率 (%): 灰雾率 (%) = D_r (%) - D_s (%)。根据以下基准来进行结果评定:

A: 低于 1.0 % D: 2.0 - 低于 3.0 %

B: 1.0 - 低于 1.5 % E: 3.0 % 或更高

C: 1.5 - 低于 2.0 %

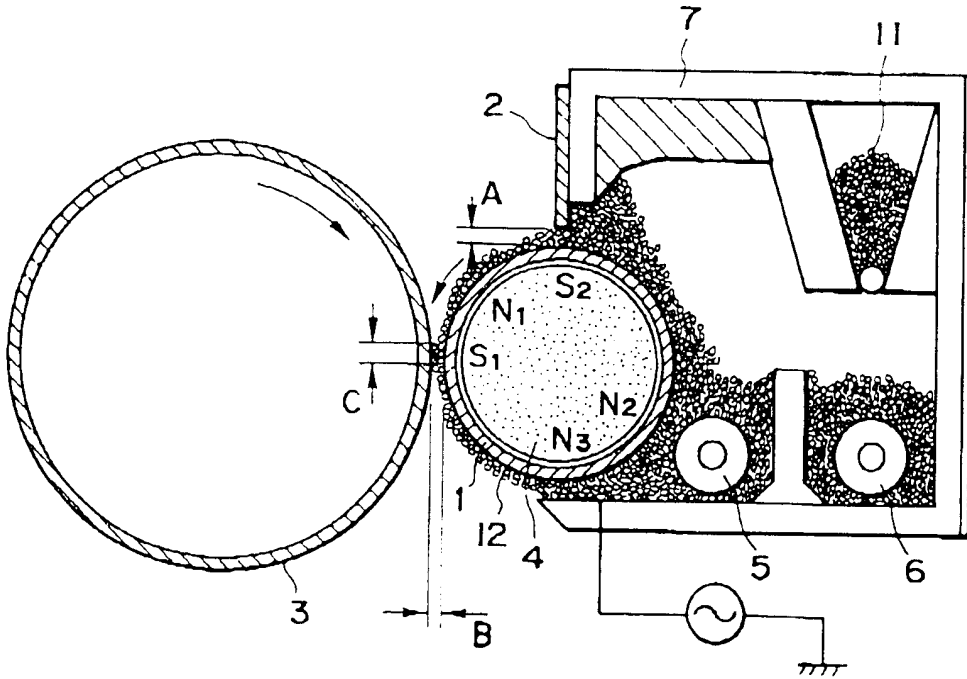


图 1

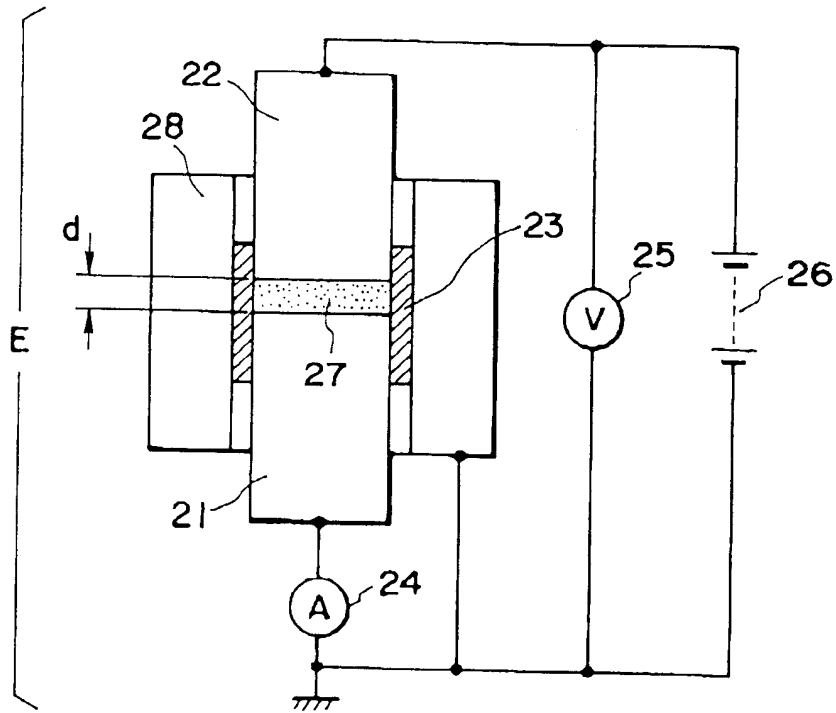
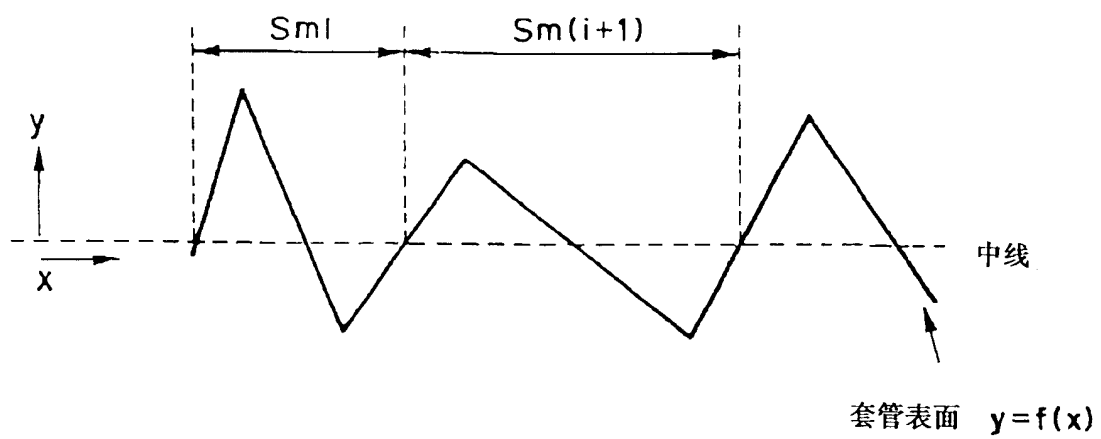


图 2



$$Ra = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |f(x)| dx$$

$$S_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S_{mi}$$

图 3

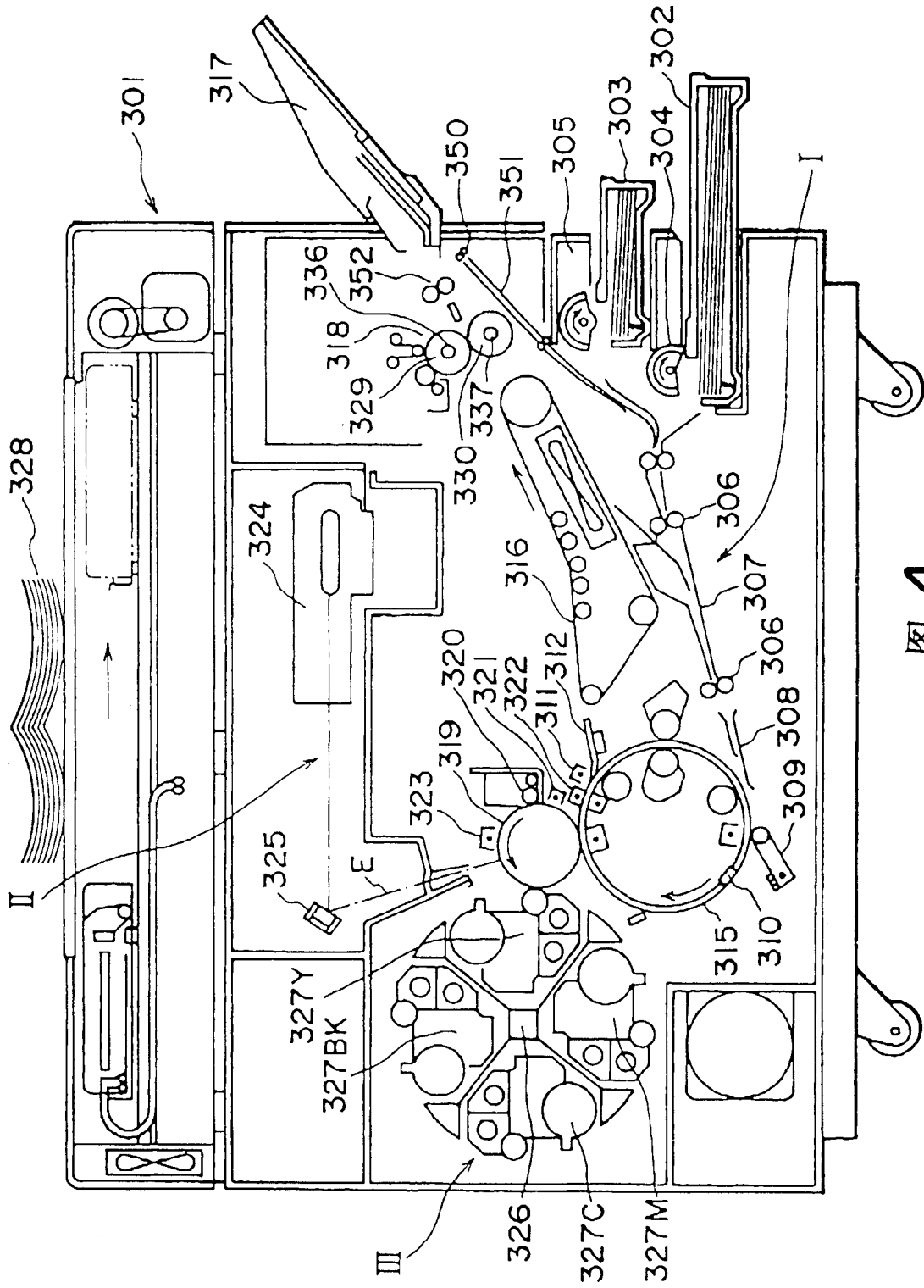


图 4