



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104106007 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201380007813.7

广子就一

(22)申请日 2013.01.31

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所

(65)同一申请的已公布的文献号

11398

申请公布号 CN 104106007 A

代理人 魏启学

(43)申请公布日 2014.10.15

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

G03G 9/08(2006.01)

2012-019519 2012.02.01 JP

G03G 9/083(2006.01)

G03G 9/087(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.01

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/052785 2013.01.31

CN 1366213 A,2002.08.28,

CN 1595304 A,2005.03.16,

CN 101334596 A,2008.12.31,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/115411 EN 2013.08.08

CN 1527141 A,2004.09.08,

CN 1153322 A,1997.07.02,

CN 101727033 A,2010.06.09,

(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

US 5066558 A,1991.11.19,

US 2005058922 A1,2005.03.17,

(72)发明人 浦谷梢 马笼道久 长谷川雄介

审查员 罗联源

权利要求书1页 说明书41页 附图9页

(54)发明名称

磁性调色剂

(57)摘要

一种磁性调色剂,其包含:含有粘结剂树脂、磁性体和脱模剂的磁性调色剂颗粒;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金属氧化物细颗粒,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%,其中磁性调色剂具有位于特定数值范围内的无机细颗粒对磁性调色剂颗粒表面的覆盖率A和固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒对磁性调色剂颗粒表面的覆盖率B;粘结剂树脂包含苯乙烯类树脂;脱模剂包含单酯化合物或二酯化合物;并且磁性调色剂的软化温度和软化点位于特定温度范围内。

1. 一种磁性调色剂,其包含:

含有粘结剂树脂、磁性体和脱模剂的磁性调色剂颗粒;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无机细颗粒包含二氧化硅细颗粒,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%,并且所述无机细颗粒中的一次颗粒的数均粒径D1为至少5nm且不大于50nm,

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,且其中所述以%计的覆盖率B为通过使用借助于首先经由在水中  
进行超声波分散30分钟而除去磁性调色剂表面上的未固着的无机细颗粒、随后从水中移出并干燥而获得的磁性调色剂来测量的值,

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

其中

所述粘结剂树脂包含苯乙烯类树脂,

所述脱模剂包含单酯化合物或二酯化合物,

和其中

用恒定载荷挤出型毛细管流变仪测量所述磁性调色剂时,软化温度Ts为至少60.0℃且不大于75.0℃和软化点Tm为至少120.0℃且不大于150.0℃。

2. 根据权利要求1所述的磁性调色剂,其中当用差示扫描量热计测量所述磁性调色剂时,吸热峰存在于至少60℃且不大于90℃的范围内。

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的变化系数为不大于10.0。

4. 根据权利要求1或2所述的磁性调色剂,其中所述磁性调色剂的玻璃化转变温度为至少45℃且不大于55℃。

5. 根据权利要求1或2所述的磁性调色剂,其中在通过凝胶渗透色谱GPC测量的所述磁性调色剂的四氢呋喃THF可溶物的分子量分布中,

主峰M<sub>A</sub>存在于至少 $5 \times 10^3$ 且不大于 $1 \times 10^4$ 的分子量范围内,

副峰M<sub>B</sub>存在于至少 $1 \times 10^5$ 且不大于 $5 \times 10^5$ 的分子量范围内,和

主峰面积S<sub>A</sub>与主峰面积和副峰面积S<sub>B</sub>的总面积的比值即S<sub>A</sub> / (S<sub>A</sub>+S<sub>B</sub>) 为至少70%。

## 磁性调色剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于使用例如电子照相系统的记录方法的磁性调色剂。

### 背景技术

[0002] 近几年,打印机和复印机已从模拟向数字转变,并且,在强烈要求优异的潜像再现性和高分辨率的同时,特别是对于打印机,还强烈要求更加节能化和小型化。

[0003] 对于使更加节能化与小型化平衡共存,定影单元和显影组件(盒)的简易化是有效的。膜定影为便于热源和结构的简易化的定影单元的实例。在该定影方法中,在使记录介质通过定影膜的中介(intermediary)与发热元件紧密接触的同时进行定影,结果调色剂在记录介质上融化附着时获得优异的热效率。

[0004] 然而,为了实现进一步更显著的节能化,要求开发能够降低来自发热元件的热量并且在低温下定影的系统和材料。膜定影法中定影时通过接触加压构件使膜与记录介质紧密接触,但由于未施加强压,所以必须大幅改善特别是调色剂的定影特性。即,必须改善调色剂的低温定影性。

[0005] 一般而言,改善低温定影性的努力往往还导致高温环境下调色剂贮存稳定性的降低。例如,当使用在较低温度下软化的调色剂组成时,在高温环境下调色剂可能经历结块并且不能获得稳定的图像浓度。因此相当难以使低温定影性与贮存稳定性平衡共存。

[0006] 作为改善低温定影性的技术,已知控制调色剂颗粒基体的粘结剂树脂的性质。专利文献1中,控制调色剂中高分子量组分与低分子量组分之间的比例并且控制流动试验仪测量的调色剂的软化温度和粘结剂树脂的软化温度。然而,当将高分子量组分的量控制在至少15%且不大于50质量%的宽范围内并且调色剂的软化温度为不大于150℃时,由于控制的温度范围为高温区域,所以认为严重损害在低温·轻压下的定影。另外,专利文献2中控制粘结剂树脂的分子量、调色剂的软化温度、1/2法的调色剂的熔融温度(以下,称为“软化点”)和调色剂的玻璃化转变温度。然而,在使用具有高熔点的烃类蜡作为脱模剂迅速定影的情况下仍存在问题,并且此外,由于软化温度低,从与调色剂的贮存稳定性平衡共存的观点,仍有改良的余地。

[0007] 另一方面,作为改善贮存稳定性的技术,已知使用外部添加剂来抑制结块。通过用外部添加剂覆盖调色剂颗粒,可抑制调色剂颗粒基体的露出,于是可改善抗结块性。然而,因为外部添加剂干扰向调色剂颗粒的热传导,所以外部添加剂阻碍定影,结果相当难以仅通过仅用外部添加剂覆盖使低温定影性与贮存稳定性之间高度共存。

[0008] 专利文献3记载了,通过使用具有不同粒径的两种二氧化硅细颗粒(数均一次粒径为至少25nm和至少45nm)作为外部添加剂,即使在二氧化硅细颗粒对调色剂颗粒低覆盖率时也可维持贮存稳定性并且还可抑制对定影的阻碍。然而,没有提及定影性能的具体评价,因此对定影性能的效果是不清楚的;此外,由于低覆盖率,关于当使用容易软化的调色剂颗粒基体时,能否维持贮存稳定性,仍存在问题。

[0009] [引文列表]

- [0010] [专利文献]  
[0011] [专利文献1]日本专利申请公开号07-199529  
[0012] [专利文献2]日本专利申请公开号05-297630  
[0013] [专利文献3]日本专利申请公开号2011-133675

## 发明内容

### [0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明提供一种可解决上述问题的磁性调色剂。即,本发明提供一种同时实现高度的低温定影性和贮存稳定性的磁性调色剂。

### [0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人发现可通过限定无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率A与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B之间的关系,并且通过限定构成磁性调色剂颗粒的脱模剂和粘结剂树脂以及磁性调色剂的软化温度和软化点来解决问题。基于该发现完成本发明。

[0018] 因此,本发明如下:

[0019] 磁性调色剂包含:含有粘结剂树脂、磁性体和脱模剂的磁性调色剂颗粒;和存在于磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒,其中;

[0020] 存在于磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒包含金属氧化物细颗粒,

[0021] 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%,其中;

[0022] 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,

[0023] 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,其中

[0024] 粘结剂树脂包含苯乙烯类树脂,

[0025] 脱模剂包含单酯化合物或二酯化合物,和其中

[0026] 用恒定载荷挤出型毛细管流变仪测量磁性调色剂时,软化温度(Ts)为至少60.0℃且不大于75.0℃和软化点(Tm)为至少120.0℃且不大于150.0℃。

### [0027] 发明的效果

[0028] 本发明可提供在低温轻压定影单元结构中发挥优异的定影性能并且即使当已在高温环境下贮存时也给出稳定的图像浓度的磁性调色剂。

## 附图说明

[0029] 图1为示出定影单元的实例的示意图;

[0030] 图2为示出二氧化硅的添加份数与覆盖率之间的关系的实例的图;

[0031] 图3为示出二氧化硅的添加份数与覆盖率之间的关系的实例的图;

[0032] 图4为示出外部添加剂的覆盖率与静摩擦系数之间的关系的实例的图;

[0033] 图5为磁性调色剂的分子量分布曲线;

- [0034] 图6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；
- [0035] 图7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；
- [0036] 图8为示出图像形成设备的实例的图；
- [0037] 图9为示出超声波分散时间与覆盖率之间关系的实例的图；和
- [0038] 图10为使用恒定载荷挤出型毛细管流变仪测量的磁性调色剂的流动曲线的模式图。

### 具体实施方式

[0039] 本发明的磁性调色剂(以下,也简称为调色剂)为包含以下的磁性调色剂:含有粘结剂树脂、磁性体和脱模剂的磁性调色剂颗粒;和存在于磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒,其中;

[0040] 存在于磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒包含金属氧化物细颗粒,

[0041] 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%,其中;

[0042] 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,

[0043] 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,其中

[0044] 粘结剂树脂包含苯乙烯类树脂,

[0045] 脱模剂包含单酯化合物或二酯化合物,和其中

[0046] 用恒定载荷挤出型毛细管流变仪测量磁性调色剂时,软化温度( $T_s$ )为至少60.0℃且不大于75.0℃和软化点( $T_m$ )为至少120.0℃且不大于150.0℃。

[0047] 首先,关于本发明的定影单元的示意图显示在图1中。然而,本发明的磁性调色剂不限于用于图1的定影单元结构中。

[0048] 定影步骤中,通过发热元件(53)产生的热经由耐热膜(55)传导至调色剂并且促进调色剂熔融·变形。此外,通过支承辊(58)施加压力并且使熔融的调色剂定影至如纸等记录介质。为了当追求节能而降低来自发热元件的热量时使调色剂稳定地定影至记录介质,必须将热有效的传导至下层(记录介质侧)的调色剂并且调色剂自身必须迅速熔融并且必须提高其与记录介质的粘合性。

[0049] 本发明的磁性调色剂中的粘结剂树脂包含苯乙烯类树脂并且本发明的磁性调色剂中的脱模剂包含单酯化合物或二酯化合物。单酯化合物和二酯化合物与苯乙烯类树脂适度相容并且软化粘结剂树脂;此外,因为它们自身也具有高的迅速熔融特性,不经历相容存在的单酯化合物或二酯化合物在定影区域迅速熔融。此时,熔融的脱模剂使粘结剂树脂塑化并且提高颗粒与颗粒之间的粘合性并且可消除颗粒间的间隙(空气层)。结果为优异的导热性,其非常有利于低温定影。以下提供有利的脱模剂的具体实例,但例如由于差的迅速熔融特性使得烃类脱模剂不提供低温定影性的改善。

[0050] 此外,关键的是使用恒定载荷挤出型毛细管流变仪测量的磁性调色剂的软化温度

(Ts) 为至少60.0℃且不大于75.0℃和软化点 (Tm) 为至少120℃且不大于150℃。优选软化温度 (Ts) 为至少65.0℃且不大于75.0℃和软化点 (Tm) 为至少125.0℃且不大于140.0℃。软化温度 (Ts) 和软化点 (Tm) 两者为磁性调色剂熔融的容易性的指标, 并且关键的是当在不利于定影单元的升温的低温环境中也降低来自发热元件的热量时, 特别地将磁性调色剂的软化温度 (Ts) 控制在上述范围内。在低定影温度的情况下, 由耐热膜和支承辊形成的定影区域中记录介质的温度在纸的情况下可以为不大于100℃。进行控制由此即使在上述温度下磁性调色剂也软化并且颗粒通过压力迅速粘合对于定影是有利的, 因为消除调色剂颗粒之间的空隙并且可有效进行热传导。

[0051] 可通过软化温度 (Ts) 高度控制在所述低温下磁性调色剂的软化的容易性。当软化温度 (Ts) 为不大于75.0℃时, 即使在如上述那些苛刻的定影的条件下, 磁性调色剂也容易熔融并且进行优异的定影。然而, 虽然小于60.0℃的软化温度 (Ts) 对于低温定影是优选的, 但从贮存稳定性的观点, 其是不利的。

[0052] 可使用脱模剂的组成和粘结剂树脂中低分子量聚合物的含量将软化温度 (Ts) 调节至上述范围内。例如, 当单酯化合物或二酯化合物用于脱模剂时, 脱模剂的一部分与用于本发明的苯乙烯类树脂相容并且促进树脂的软化, 结果可降低软化温度 (Ts)。此外, 可通过使低分子量聚合物占据大比例的粘结剂树脂并且通过降低低分子量聚合物的峰值分子量向下调节软化温度 (Ts); 然而, 如上所述, 软化温度 (Ts) 低于60.0℃, 由于贮存稳定性的恶化, 所以是不利的。

[0053] 本发明的磁性调色剂可包含高分子量聚合物, 但因为高分子量聚合物将具有高熔融温度, 并且取决于定影条件, 在不熔融时可能不发生对记录介质的粘合并且可形成并残留颗粒聚集块, 于是可阻碍热传导。结果, 为了将磁性调色剂的软化点 (Tm) 控制在至少120.0℃且不大于150.0℃, 必须调节粘结剂树脂中高分子量聚合物的含量。当软化点 (Tm) 超过150.0℃时, 阻碍磁性调色剂的熔融并且不进行高质量定影。另一方面, 当软化点 (Tm) 为小于120.0℃时, 高温区域的弹性降低并且产生热污损。

[0054] 关于无机细颗粒的附着状态, 并且使覆盖率A为无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率, 关键的是本发明的磁性调色剂具有覆盖率A为至少45.0%且不大于70.0%。该覆盖率A优选为至少45.0%且不大于65.0%。

[0055] 本发明的磁性调色剂颗粒显示优异的低温定影性, 但为了使低温定影性与贮存稳定性之间即高温环境下的抗结块性高度共存, 重要的是控制无机细颗粒的附着状态。通过使覆盖率A为至少45.0%, 抑制磁性调色剂颗粒基体的露出, 于是可改善高温环境下的贮存稳定性。另一方面, 为了使覆盖率A大于70.0%, 必须大量外部添加无机细颗粒。即使可在所述情况下设计外部添加方法, 通过从磁性调色剂颗粒游离的无机细颗粒也将使定影时的热传导效率恶化, 于是将使低温定影性恶化。

[0056] 此外, 发现使覆盖率A为至少45.0%且不大于70.0%, 除了能够改善上述贮存稳定性以外, 对低温定影性也具有效果。这是由于无机细颗粒的轴承效果的产生和由于范德华力的降低, 使得磁性调色剂之间的聚集力和与设备构件的附着力降低。作为这些的结果, 已在显影组件内的静电潜像承载构件上显影的磁性调色剂没有聚集而处于松散状态并且由于此呈现接近最密填充结构的状态。此外, 磁性调色剂从静电潜像承载构件转印至如纸等记录介质时, 也降低与静电潜像承载构件的附着力, 结果显示优异的转印性。结果, 因为未

定影图像的表面是平滑的并且因为磁性调色剂以接近最密填充结构的状态存在,所以在定影区域显示优异的导热性。认为这非常有助于改善低温定影性。

[0057] 由覆盖率A表示的无机细颗粒包括固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒和存在于其上层并具有较高自由度的无机细颗粒。此处,认为可在磁性调色剂颗粒之间和磁性调色剂与各种设备构件之间存在的无机细颗粒的影响为磁性调色剂之间的聚集力降低和与设备构件的附着力降低的原因。

[0058] 首先,用下述方程式表示平板与颗粒之间产生的范德华力(F)。

$$[0059] \quad F=H \times D / (12Z^2)$$

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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,与磁性调色剂颗粒和定影膜之间直接接触的情况相比,范德华力更小。

[0063] 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。

[0064] 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的表面,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,定影膜)之间的距离变得更大而下降。

[0065] 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。

[0066] 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定影膜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定影膜之间产生的范德华力和镜像力。即,降低磁性调色剂与定影膜之间的附着力。

[0067] 磁性调色剂颗粒是直接与定影膜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。

[0068] 认为,磁性调色剂颗粒与定影膜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定影膜。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定影膜,并且易于显示较低的从定影膜的脱模性。

[0069] 假设无机细颗粒和磁性调色剂具有球形形状,可使用上述方程式来计算无机细颗粒的覆盖率。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覆盖率不适合于本发明。

[0070] 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。

[0071] 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)添加至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2和3)。使用体积平均粒径(Dv)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;和分别假定二氧化硅细颗粒和磁性调色剂颗粒为具有15nm和 $8.0\mu\text{m}$ 粒径的单分散颗粒。

[0072] 如图2所示,随着二氧化硅细颗粒的添加分数增大,理论覆盖率超过100%。另一方面,经观察获得的实际覆盖率随二氧化硅细颗粒的添加份数而变化,但没有超过100%。这是由于二氧化硅细颗粒在一定程度上作为聚集体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。

[0073] 此外,根据本发明人的研究,已发现,即使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3)。此处,外部添加条件A是指使用图6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。

[0074] 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。

[0075] 此外,如由此解释的,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。

[0076] 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,来间接推断磁性调色剂的覆盖率与对构件的附着力之间的关系。

[0077] 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)= $7.5\mu\text{m}$ ),求得覆盖率与静摩擦系数之间的关系。

[0078] 更具体地,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4中。

[0079] 通过前述技术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。如图4所示,二氧化硅细颗粒的覆盖率越高呈现导致静摩擦系数越低的趋势。更具体地,推测存在高的无机细颗粒的覆盖率的磁性调色剂也具有对构件的低附着力。

[0080] 另一方面,使覆盖率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,该覆盖率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。

[0081] 覆盖率B给出固着至磁性调色剂颗粒表面并且在下述游离处理时不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的表面,因为当调色剂通过例如显影组件内的摩擦带电等受到剪切时,也不经历位移。

[0082] 本发明的关键是B/A为至少0.50且不大于0.85,而B/A优选为至少0.55且不大于0.80。

[0083] 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的表面的无机细颗粒在一定程度上存在,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。

[0084] 本发明人发现,与相同无机细颗粒的总量下小于0.50的B/A相比,通过使B/A为至少0.50并且使无机细颗粒以一定程度嵌入在磁性调色剂颗粒中改善磁性调色剂的定影性能。认为其原因如下。

[0085] 游离的无机细颗粒容易相互聚集以变为聚集块,并且这阻碍热传导以及防止磁性调色剂颗粒熔融。通过提高B/A,可减少这些无机细颗粒并且可有效传导热。

[0086] 此外,本发明人发现,通过使磁性调色剂的软化温度( $T_s$ )和B/A在以上给出的范围内,对于改善定影性能起到协同效应。认为其原因如下:初期存在很少可游离的无机细颗粒,此外,定影区域中这些无机细颗粒瞬间嵌入至磁性调色剂颗粒中,结果磁性调色剂颗粒相互聚集并且提高导热性。认为由于此在无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的高覆盖率的情况下还发挥优异的低温定影性。

[0087] 另一方面,可游离的无机细颗粒,通过在磁性调色剂表面上滑动,发挥类似轴承的效果并且抑制磁性调色剂聚集并且还便于与设备构件和磁性调色剂之间的附着力降低。由于此,在显影装置内在静电潜像承载构件上显影的磁性调色剂呈现不聚集的松散状态并且呈现接近最密填充的状态。此外,认为当磁性调色剂从静电潜像承载构件转印至记录介质时,由于便于与设备构件的附着力降低,所以改善转印性并且还使未定影的图像表面平滑。因此,磁性调色剂可以接近最密填充的状态负载于记录介质上,然后可将来自发热元件的热均匀有效地施加至磁性调色剂。由于此,将B/A有利地控制为不大于0.85。认为,通过使B/A为至少0.50且不大于0.85,适度存在可游离的无机细颗粒,结果由于以上提供的原因获得优异的定影性能。

[0088] 此外,从低温定影的观点考虑,当使用差示扫描量热计(DSC)测量本发明的磁性调色剂时,吸热峰优选存在于至少60°C且不大于90°C。更优选至少60°C且不大于80°C。在至少60°C且不大于90°C的吸热峰的存在表示磁性调色剂内的脱模剂在该温度范围内熔融并且使粘结剂树脂塑化。优选吸热峰出现在不大于90°C。因为这对于低温定影是有利的。另一方面,当吸热峰为小于60°C时,磁性调色剂的贮存稳定性倾向于降低。可使用脱模剂的组成将该吸热峰调节至上述范围内。具体地,可通过降低脱模剂的分子量而减小吸热峰。

[0089] 本发明中覆盖率A的变化系数优选为不大于10.0%。更优选不大于8.0%。不大于10.0%的覆盖率A的变化系数的限定表示无机细颗粒均匀覆盖磁性调色剂颗粒的表面。此外,其表示磁性调色剂颗粒之间的覆盖率A几乎没有变化。由于此,仅露出磁性调色剂颗粒基体的一小部分并且露出部分之间的接触频率低,结果更进一步改善贮存稳定性。此外,因为还降低调色剂与调色剂之间的聚集力并且最密填充结构容易呈现在记录介质上,这对于低温定影也是有利的。对使变化系数为10.0%以下的技术没有特别的限定,但优选使用能够使如二氧化硅细颗粒等金属氧化物细颗粒高度扩散在磁性调色剂颗粒的表面上下述外部添加设备和技术。

[0090] 本发明中磁性调色剂的玻璃化转变温度( $T_g$ )优选为至少45°C且不大于55°C。更优选至少50°C且不大于55°C。磁性调色剂的玻璃化转变温度对贮存稳定性发挥影响。如对这一点已经描述的,本发明中通过控制无机细颗粒对磁性调色剂颗粒表面的附着状态来大幅改善贮存稳定性;然而,当玻璃化转变温度为小于45°C时,在高温环境下磁性调色剂之间的结块倾向于容易发生。另一方面,当玻璃化转变温度超过55°C时,于是软化温度( $T_s$ )高并且

低温定影性倾向于下降。可通过使用例如粘结剂树脂的组成、脱模剂的种类和粘结剂树脂的分子量控制该磁性调色剂的玻璃化转变温度。

[0091] 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测量的本发明的磁性调色剂中的四氢呋喃 (THF) 可溶物的分子量分布, 优选具有分子量为至少  $5 \times 10^3$  且不大于  $1 \times 10^4$  的区域中的主峰 ( $M_A$ ), 分子量为至少  $1 \times 10^5$  且不大于  $5 \times 10^5$  区域中的副峰 ( $M_B$ ), 和主峰面积 ( $S_A$ ) 与主峰面积和副峰面积 ( $S_B$ ) 的总面积的比值 [ $S_A / (S_A + S_B)$ ] 为至少 70%。

[0092] 此处, 如图5所示, 在主峰 ( $M_A$ ) 与副峰 ( $M_B$ ) 之间存在最小值 ( $M_{Min}$ ), 并且将从分子量为 400 至最小值 ( $M_{Min}$ ) 的分子量分布曲线的面积指定为  $S_A$  而将从最小值 ( $M_{Min}$ ) 至分子量为  $5 \times 10^6$  的分子量分布曲线的面积指定为  $S_B$ 。

[0093] 可通过将主峰值分子量 ( $M_A$ ) 控制在至少  $5 \times 10^3$  且不大于  $1 \times 10^4$  的低区域中高度实现低温定影。当主峰值分子量 ( $M_A$ ) 超过  $1 \times 10^4$  时低温定影性倾向于恶化, 而小于  $5 \times 10^3$ , 从贮存稳定性的观点可能是不利的。此外, 可通过使副峰值分子量 ( $M_B$ ) 为至少  $1 \times 10^5$  且不大于  $5 \times 10^5$  来维持优异的耐污损性。小于  $1 \times 10^5$  可能容易产生热污损, 而大于  $5 \times 10^5$ , 由于关于定影问题的发生使得可能是不利的。此处, 当主峰面积 ( $S_A$ ) 与主峰面积和副峰面积 ( $S_B$ ) 的总面积的比值 [ $S_A / (S_A + S_B)$ ] 为至少 70% 时, 低温定影可与耐污损性平衡共存, 因此这是优选的。小于 70%, 因为几乎不存在有助于低温定影的分子量为至少  $5 \times 10^3$  且不大于  $1 \times 10^4$  的成分, 所以可能是不利的。

[0094] 可通过使用低分子量树脂和高分子量树脂的组合调节上述分子量分布。此处, “低分子量树脂” 表示主要成分为下述苯乙烯类树脂、其中峰值分子量为接近 4000-20000 的树脂。另一方面, “高分子量树脂” 表示主要成分为下述苯乙烯类树脂、其中峰值分子量为接近 100000-600000 的树脂。

[0095] 本发明的磁性调色剂中的粘结剂树脂包含苯乙烯类树脂, 而脱模剂包含单酯化合物或二酯化合物。如上所述, 这是因为单酯化合物或二酯化合物与苯乙烯类树脂适度相容, 由此对树脂提供优异的低温定影性和贮存稳定性。

[0096] 对于粘结剂树脂, 具体的优选苯乙烯共聚物, 例如苯乙烯-丙烯共聚物、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-丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、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-甲基丙烯酸二甲氨基乙酯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲基醚共聚物、苯乙烯-乙烯基乙基醚共聚物、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、苯乙烯-马来酸共聚物和苯乙烯-马来酸酯共聚物, 因为它们都是极性的并且显示与单酯化合物或二酯化合物提高的相容性。可使用这些中的单独一种, 或可组合使用多种。

[0097] 另一方面, 脱模剂包含如上所述的单酯化合物或二酯化合物。二者中, 因为酯化合物容易为直链状并且具有与粘结剂树脂的高相容性, 所以单酯化合物提供更好的低温定影性。单酯化合物的优选具体实例为如巴西棕榈蜡和褐煤酸酯蜡等其中主要成分为脂肪酸酯的蜡类; 如脱酸的巴西棕榈蜡等通过从脂肪酸酯类中酸成分的一部分或全部脱酸提供的单酯化合物; 通过例如植物性油脂的氢化获得的单酯化合物; 含有羟基的甲基酯化合物; 以及如硬脂酸硬脂酯和山萘酸山萘酯等饱和脂肪酸单酯类。此外, 二酯化合物的优选具体实例

为癸二酸二山萘酯、二山萘酸壬二醇酯、对苯二甲酸二山萘酯、和对苯二甲酸二硬脂酯。除了上述单酯化合物或二酯化合物以外,在不损害本发明效果的范围内,用于本发明的脱模剂还可包含其它的已知蜡。

[0098] 脱模剂含量相对于粘结剂树脂的总量,优选为至少1.0质量%且不大于30.0质量%并且更优选为至少3.0质量%且不大于25.0质量%。

[0099] 当脱模剂含量为小于1.0质量%时,对低温污损的抑制效果倾向于降低,而当超过30.0质量%时,长期贮存稳定性倾向于降低并且可通过由于例如渗出至磁性调色剂表面等导致的磁性调色剂带电的均匀性降低引起转印效率的降低。

[0100] 存在于本发明磁性调色剂中的磁性体可示例以下: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、铜、镁、锡、锌、铍、钙、锰、硒、钛、钨和钒等金属的合金和混合物。

[0101] 磁性体的一次颗粒的数均粒径(D1)优选不大于0.50 $\mu\text{m}$ ,更优选为0.05 $\mu\text{m}$ 至0.30 $\mu\text{m}$ 。

[0102] 关于在施加795.8kA/m磁场下的磁特性,矫顽力(Hc)优选为1.6-12.0kA/m;磁化强度( $\sigma_s$ )优选为50-200Am<sup>2</sup>/kg并且更优选为50至100Am<sup>2</sup>/kg;和残余磁化强度( $\sigma_r$ )优选为2-20Am<sup>2</sup>/kg。

[0103] 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%。

[0104] 当磁性调色剂中磁性体的含量为小于35质量%时,对显影套筒内的磁辊的磁引力降低并且起雾倾向于恶化。

[0105] 另一方面,当磁性体含量超过50质量%时,显影性能倾向于降低并且可能降低图像浓度。

[0106] 磁性调色剂中的磁性体的含量可使用来自PerkinElmer Inc的Q5000IRTGA热分析仪来测定。关于测量方法,将磁性调色剂在氮气气氛中以25 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的升温速度从常温加热至900 $^{\circ}\text{C}$ :将100至750 $^{\circ}\text{C}$ 的质量损失取为从磁性调色剂减去磁性体所获得的组分的量,并将剩余质量取为磁性体的量。

[0107] 优选将电荷控制剂添加到本发明的磁性调色剂中。此外,对于本发明的磁性调色剂,优选负带电性调色剂。

[0108] 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.)。

[0109] 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至10.0质量份、更优选0.1至5.0质量份的这些电荷控制剂。

[0110] 本发明的磁性调色剂含有在磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒。

[0111] 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。

[0112] 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。其理由是二氧化硅细颗粒不仅提供关于赋予带电性能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。

[0113] 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。

[0114] 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,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原因相同: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。

[0115] 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。

[0116] 无机细颗粒的存在量可使用后面描述的用于定量无机细颗粒的方法来确认。

[0117] 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,更优选为至少10nm且不大于35nm。

[0118] 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,无机细颗粒趋于相互聚集,并且趋于获得大的B/A值,并且覆盖率A的变化系数也容易取得大值。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,因为无机细颗粒难以固着至磁性调色剂颗粒,所以B/A也倾向于具有低值。即,当一次颗粒的数均粒径(D1)大于50nm时,易于难以获得上述附着力降低效果和轴承效果。

[0119] 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化度。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 硅油可示例为二甲基硅油、甲基苯基硅油、 $\alpha$ -甲基苯乙烯改性的硅油、氯苯基硅油和氟改性的硅油。

[0123] C<sub>10-22</sub>脂肪酸适合用作长链脂肪酸,并且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。

[0124] 前述之中,非常优选C<sub>10-22</sub>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。

[0125] 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。

[0126] 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化度。

[0127] 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。

[0128] 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。

[0129] 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20m<sup>2</sup>/g且不大于350m<sup>2</sup>/g、更优选至少25m<sup>2</sup>/g且不大于300m<sup>2</sup>/g的通过基于氮吸附的BET法测量的比表面积(BET比表面积)。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 从便于适当控制覆盖率A和B/A的观点和还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。

[0133] 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方法,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。

[0134] 除了上述无机细颗粒以外,可将一次颗粒的数均粒径(D<sub>1</sub>)为至少80nm且不大于3μm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的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、碳化硅粉末或钛酸锶粉末,或间隔物颗粒如二氧化硅。

[0135] <无机细颗粒的定量方法>

[0136] (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)

[0137] 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。将以相对于磁性调色剂为1.0质量%的一次颗粒的数均粒径为12nm的二氧化硅细颗粒添加至磁性调色剂中,并用咖啡磨碎机进行混合。

[0138] 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。

[0139] 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)。使用相同的步骤,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%)。

[0140] 使用标准添加法和与上述用于二氧化硅含量测定相同的步骤,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。

[0141] (2) 从磁性调色剂中分离无机细颗粒

[0142] 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pH 7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。

[0143] (3) 颗粒A中Si强度的测量

[0144] 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%)。

[0145] (4) 从磁性调色剂中分离磁性体

[0146] 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。用磁铁保持磁性体,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。

[0147] 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( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ )。

[0148] (5) 分离的磁性体中的Ti强度和Al强度的测定

[0149] 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,来检测可归因于磁性体的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。

[0150] 通过将通过前述步骤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。

[0151] 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%)

[0152] 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}

[0153] 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}

[0154] (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

[0155] 在进行以下描述的计算覆盖率B的方法中的“除去未固着的无机细颗粒”的步骤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)中相同的步骤计算二氧化硅细颗粒在金属氧化物细颗粒中的比例。

[0156] 以下提供本发明的磁性调色剂的生产方法的实例, 但并不意图将生产方法限于这些。

[0157] 本发明的磁性调色剂可通过具有调节覆盖率A和B/A的步骤而没有特别限定的任何已知的方法来生产。

[0158] 下述方法为此类生产方法的有利实例。首先, 使用混合机如亨舍尔混合机或球磨机, 将粘结剂树脂和磁性体以及根据需要的其它材料如脱模剂和电荷控制剂充分混合, 然后使用加热捏合设备如辊、捏合机或挤出机熔融、加工和捏合, 以使树脂彼此相容。

[0159] 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。

[0160] 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)。

[0161] 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.)。

[0162] 上述的粉碎机可示例为反喷磨机(Counter Jet Mill)、Micron Jet和Inomizer(Hosokawa Micron Corporation); IDS型磨机和PJM喷磨机(Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.); 交叉喷磨机(Kurimoto, Ltd.); Ulmax(Nisso Engineering Co., Ltd.); SK Jet-0-Mill(Seishin Enterprise Co., Ltd.); Krypton(Kawasaki Heavy Industries, Ltd.); 涡轮研磨机(Turbo Kogyo Co., Ltd.); 和Super Rotor(Nisshin Engineering Inc.)。

[0163] 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.)。

[0164] 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。

[0165] 对于用于无机细颗粒的外部添加和混合的混合处理设备,可使用例如上述混合机等已知的混合处理设备;然而,从能够容易控制覆盖率A、B/A和覆盖率A的变化系数的观点,优选如图6所示的设备。

[0166] 图6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。

[0167] 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,因为其具有在狭窄间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。

[0168] 此外,如下所述,因为便于磁性调色剂颗粒和无机细颗粒沿旋转构件的轴向循环和因为在固着进行之前便于充分且均匀的混合,因而容易将覆盖率A、B/A和覆盖率A的变化系数控制在本发明优选的范围内。

[0169] 另一方面,图7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。

[0170] 下面利用图6和7描述无机细颗粒的外部添加和混合处理。

[0171] 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。

[0172] 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上。

[0173] 在该装置中,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6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定。

[0174] 此外,重要的是根据主体外壳的尺寸调节上述间隙。从向磁性调色剂颗粒施加足够剪切的观点来看,重要的是使得间隙为主体外壳1内周部的直径的约至少1%且不大于5%。具体地,当主体外壳1的内周部的直径为约130mm时,优选使得间隙为约至少2mm且不大于5mm;当主体外壳1的内周部的直径为约800mm时,优选使得间隙约为至少10mm且不大于30mm。

[0175] 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。

[0176] 如图7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,沿旋转构件的轴向的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旋转,使磁性调色剂颗粒和无机细颗粒沿旋转构件的轴向的

另一个方向返回。

[0177] 此处,如图6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6中向右的方向)为“向前方向”。

[0178] 即,如图7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。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。

[0179] 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。

[0180] 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7所示的实例中,彼此间隔180°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,如间隔120°的三个或间隔90°的四个。

[0181] 在图7所示实例中,以等间隔形成总共十二个搅拌构件3a、3b。

[0182] 此外,图7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距离。在图7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7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优选为D的至少10%且不大于30%。

[0183] 除图7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间隙的范围内,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。

[0184] 下面将参考图6和7中所示设备的示意图,更详细地描述本发明。

[0185] 图6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。

[0186] 此外,图6所示设备具有:原料入口5,其形成于主体外壳1的上部以导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。

[0187] 图6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。

[0188] 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导入处理空间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),并使由此导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进行搅拌和混合。

[0189] 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,可使用混合机如亨舍尔混合机预先混合磁性调色剂颗粒和无机细颗粒,然后可通过图6所示设备的原料入口5引入混合物。

[0190] 更具体地,关于外部添加和混合处理的条件,就获得本发明所规定的覆盖率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。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] 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6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7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,容易获得本发明所限定的覆盖率A、B/A和覆盖率A的变化系数。

[0194] 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。

[0195] 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。

[0196] 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。

[0197] 参考图8,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8中,100为静电潜像承载构件(以下也称为感光构件),其中在其周围设置下述:充电构件(以下也称为充电辊)117、具有调色剂承载构件102的显影装置140、转印构件(转印辊)114、清洁器容器116、定影单元126和定位辊124。静电潜像承载构件100通过充电辊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辊114之间的情况下接触静电潜像承载构件的转印辊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,并贮存在清洁器容器116中。

[0198] 以下描述关于本发明的各种性质的测量方法。

[0199] <覆盖率A的计算>

[0200] 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。

[0201] (1) 样品制备

[0202] 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支架中,并用样品高度计将样品台的高度调节至36mm。

[0203] (2) 设定用S-4800观察的条件

[0204] 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。

[0205] 将液氮导入至位于S-4800壳体内部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(flash) (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(flash)]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 $\mu$ A。将样品支架插入S-4800壳体的样品室中。按下控制面板上的[原点(home)],以将样品支架输送到观察位置。

[0206] 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 $\mu$ 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。

[0207] (3) 磁性调色剂的数均粒径(D1)的计算

[0208] 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。

[0209] 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。

[0210] (4) 焦点调节

[0211] 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。

[0212] (5) 图像捕获

[0213] 使用ABC模式进行亮度调节,拍摄大小为 $640 \times 480$ 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。

[0214] (6) 图像分析

[0215] 在本发明中,使用以下所示的分析软件,通过使经上述步骤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。

[0216] 用Image-Pro Plus ver.5.0图像分析软件的分析条件如下。

[0217] 软件:Image-ProPlus5.1J

[0218] 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 $10^7$ 。

[0219] 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)。

[0220] 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。

[0221] 覆盖率a (%) =  $100 - (D/C \times 100)$

[0222] 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。

[0223] <覆盖率A的变化系数>

[0224] 在本发明中,如下求得覆盖率A的变化系数。使用下式,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,获得覆盖率A的变化系数。

[0225] 变化系数 (%) =  $\{\sigma(A)/A\} \times 100$

[0226] <覆盖率B的计算>

[0227] 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计算相同的步骤,计算覆盖率B。

[0228] (1) 未固着的无机细颗粒的除去

[0229] 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,以彻底除去除了嵌入在调色剂表面中的那些以外的无机细颗粒。

[0230] 作为实例,对于使用图6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9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9通过使用与如上所述覆盖率A的计算相同的步骤,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。

[0231] 图9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

分钟被视为提供对除嵌入在调色剂表面中的无机细颗粒以外的无机细颗粒的彻底除去,由此获得的覆盖率定义为覆盖率B。

[0232] 更详细地认为,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。

[0233] 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 $\Phi$ 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°C下进行真空干燥。

[0234] (2) 覆盖率B的计算

[0235] 在如上所述干燥之后,如同上述覆盖率A来计算磁性调色剂的覆盖率,获得覆盖率B。

[0236] <无机细颗粒的一次颗粒的数均粒径的测量方法>

[0237] 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。

[0238] 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。

[0239] 然后,对磁性调色剂表面上至少300个无机细颗粒测量粒径,并求得数均粒径(D1)。此处,因为无机细颗粒也作为聚集块存在,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)。

[0240] <磁性调色剂的重均粒径(D4)的测量方法>

[0241] 如下计算磁性调色剂的重均粒径(D4)。使用的测量仪器为根据孔电阻法原理操作并装备有100 $\mu$ 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。

[0242] 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.)。

[0243] 在测量和分析之前,如下设置专用软件。

[0244] 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 $\mu$ 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 $\mu$ 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”。

[0245] 在专用软件的“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 $\mu$ m至60 $\mu$ m。

[0246] 具体测量步骤如下。

[0247] (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。

[0248] (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。

[0249] (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。

[0250] (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。

[0251] (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℃。

[0252] (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。

[0253] (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)。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)。

[0254] <磁性调色剂的软化温度(Ts)和磁性调色剂的软化点(Tm)的测量方法>

[0255] 用来自Shimadzu Corporation的恒定载荷挤出型毛细管流变仪“流动性评价仪器流动试验仪CFT-500D”根据仪器提供的手册进行磁性调色剂的软化温度(Ts)和软化点(Tm)的测量。用该仪器,通过来自测量样品的上部的活塞施加恒定载荷,将填充在缸体内的测量样品加热并熔融并且从缸体底部的模头挤出熔融的测量样品;可由此获得示出活塞下降量与温度之间的关系的流动曲线(流动曲线的模式图显示在图10中)。

[0256] 本发明中,软化温度(Ts)为活塞下降量S沿减少方向移动时的温度。活塞下降量减少是由于由作为测量样品的磁性调色剂的熔融导致的体积膨胀。

[0257] 另一方面,对于软化点(Tm),将“流动性评价仪器流动试验仪CFT-500D”提供的手册中所述的“1/2法的熔融温度”用作软化点(Tm)。如下测定1/2法的熔融温度。首先,求得流出结束时的活塞下降量S<sub>max</sub>与流出开始时的活塞下降量S<sub>min</sub>之间的差的1/2(其被指定为X。X=(S<sub>max</sub>-S<sub>min</sub>)/2)。当流动曲线中活塞下降量达到X与S<sub>min</sub>的和时,流动曲线的温度为1/2法的熔融温度。

[0258] 通过将约1.5g调色剂在25℃环境下使用压片压缩成型机(来自NPASystem Co., Ltd.的NT-100H)在约10MPa下进行压缩成型约60秒制备测量样品以提供具有约8mm直径的

圆柱状。

[0259] 流动试验仪CFT-500D的测量条件如下。

[0260] 试验模式:升温法

[0261] 开始温度:35℃

[0262] 到达温度:200℃

[0263] 测量间隔:1.0℃

[0264] 升温速度:4.0℃/min

[0265] 活塞横截面面积:1.000cm<sup>2</sup>

[0266] 试验载荷(活塞载荷):10.0kgf (0.9807MPa)

[0267] 预热时间:300秒

[0268] 模头的口的直径:1.0mm

[0269] 模头长度:1.0mm

[0270] <磁性调色剂的玻璃化转变温度(Tg)和磁性调色剂的吸热峰的峰值温度的测量方法>

[0271] 磁性调色剂的玻璃化转变温度(Tg)和磁性调色剂的吸热峰的峰值温度使用差示扫描量热计“Q1000”(TA Instruments, Inc.)根据ASTM D3418-82来测量。

[0272] 使用铟和锌的熔点,进行仪器检测部分的温度校正,同时使用铟的熔解热来校正热量。

[0273] 精确称出10mg磁性调色剂作为测量样品。

[0274] 将其引入铝盘中。使用空的铝盘作为参比,在30-200℃的测量温度范围内,以10℃/min的升温速度、在常温常湿下进行测量。

[0275] 在该升温过程中,获得40℃-100℃的温度范围内的比热变化。此处,将磁性调色剂的玻璃化转变温度(Tg)取为差热曲线与比热变化出现之前的基线和比热变化出现之后的基线之间的中间点的线之间的交点。

[0276] 另一方面,该测量中,将温度以10℃/min的升温速度升高至200℃,然后以10℃/min降低至30℃,此后以10℃/min的升温速度再次升高。从该第二次温度升高步骤的40-120℃温度范围内获得最大吸热峰。

[0277] 将该最大吸热峰取为磁性调色剂的吸热峰。此外,将最大吸热峰的峰值温度取为磁性调色剂的吸热峰的峰值温度。

[0278] <脱模剂的熔点的测量方法>

[0279] 脱模剂的“熔点”使用差示扫描量热计(DSC测量仪器)DSC-7(PerkinElmer Inc.)根据ASTM D3418-82来测量。

[0280] 具体地,精确称出10mg测量样品并放在铝盘中,并且使用空的铝盘作为参比,在30至-200℃的测量温度范围内,以10℃/min的升温速度、在常温常湿下进行测量。通过将温度以10℃/min的升温速度升高至200℃,然后以10℃/min降低至30℃,此后以10℃/min的升温速度再次升高温度进行测量。将在该第二次温度升高步骤中获得的最大吸热峰的峰值温度取为脱模剂的熔点。

[0281] <磁性调色剂的四氢呋喃(THF)可溶物的分子量分布的测量方法>

[0282] 磁性调色剂的四氢呋喃(THF)可溶物的分子量分布在以下条件下使用凝胶渗透色

谱 (GPC) 来测量。

[0283] 在40℃下使加热室中柱稳定化,并且在该温度下将作为溶剂的四氢呋喃(THF)以每分钟1mL的流量引入柱中。对于柱,多个可商购的聚苯乙烯凝胶柱的组合有利地用于准确地测量 $1 \times 10^3$ 至 $2 \times 10^6$ 的分子量范围。此处实例为来自Showa Denko Kabushiki Kaisha的Shodex GPC KF-801、802、803、804、805、806、807和800P的组合以及来自Tosoh Corporation的TSKgel G1000H(HXL)、G2000H(HXL)、G3000H(HXL)、G4000H(HXL)、G5000H(HXL)、G6000H(HXL)、G7000H(HXL)和TSKguard柱的组合。将来自Showa Denko Kabushiki Kaisha的Shodex KF-801、802、803、804、805、806和807的7连柱用于本发明。

[0284] 另一方面,将磁性调色剂分散并溶解于THF中,使其静置过夜,然后在样品处理过滤器(孔径大小为0.2-0.5 $\mu\text{m}$ 的MyShoriDisk H-25-2(Tosoh Corporation))上过滤,使用滤液作为样品。将已调节为使树脂组分达到0.5-5mg/mL的样品浓度的50-200 $\mu\text{L}$ 磁性调色剂的THF溶液注入,以进行测量。使用RI(折射率)检测器作为检测器。

[0285] 为了测量样品的分子量,由计数数量与使用几种不同单分散聚苯乙烯标准样品绘制的标准曲线上的对数值之间的关系计算样品所具有的分子量分布。用于绘制标准曲线的标准聚苯乙烯样品为来自Pressure Chemical Company或Tosoh Corporation的分子量为 $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 和 $4.48 \times 10^6$ 的样品,并且使用在约10个点以上的标准聚苯乙烯样品。

[0286] 此处,主峰为在获得的分子量分布中分子量为至少 $5 \times 10^3$ 且不大于 $1 \times 10^4$ 的范围内获得的最大峰,并且将这一点处分子量的值定义为主峰值分子量( $M_A$ )。此外,副峰为分子量为至少 $1 \times 10^5$ 且不大于 $5 \times 10^5$ 的范围内获得的最大峰,并且将这一点处分子量的值取为副峰值分子量( $M_B$ )。使用主峰( $M_A$ )与副峰( $M_B$ )之间存在的最小值( $M_{\text{Min}}$ ),将 $S_A$ 取为从分子量为400至最小值( $M_{\text{Min}}$ )的分子量分布曲线的面积和将 $S_B$ 取为从最小值( $M_{\text{Min}}$ )至分子量为 $5 \times 10^6$ 的分子量分布曲线的面积。为测定 $S_A$ 和 $S_B$ ,切出GPC色谱图,计算重量比,减去THF不溶物的质量%,并且计算面积比。还求得相对于获得的 $S_A$ 与 $S_B$ 的总面积 $S_A$ 的比率(%)。

[0287] [实施例]

[0288] 通过以下提供的实施例和比较例更详细地描述本发明,但本发明绝不限于这些。实施例和比较例中的%和份数,除非特别说明,否则在所有情况下均以质量计。

[0289] <低分子量聚合物A-1的制造例>

[0290] 通过将300质量份二甲苯引入四颈烧瓶中;在回流下升温;并且进行85质量份苯乙烯、15质量份丙烯酸正丁酯和5.0质量份作为聚合引发剂的二(仲丁基)过氧化二碳酸酯的混合液的滴加5小时来获得低分子量聚合物A-1的溶液。

[0291] <低分子量聚合物A-2至-A-10的制造例>

[0292] 除了将可聚合单体比率和聚合引发剂的量变更为表1给出的以外,如在低分子量聚合物A-1的制造中进行,获得低分子量聚合物A-2至A-10的溶液。

[0293] <高分子量聚合物B-1的制造例>

[0294] 将180质量份脱气水和20质量份2质量%聚乙烯醇水溶液引入四颈烧瓶中,接着添加75质量份苯乙烯、25质量份丙烯酸正丁酯、0.1质量份作为交联剂的二乙烯基苯和3.0质量份作为聚合引发剂的过氧化苯甲酰的混合液并搅拌,从而制备悬浮液。烧瓶的内部用氮气充分置换,接着升温至85℃并聚合;通过保持24小时完成高分子量聚合物(B-1)的聚合。

[0295] <高分子量聚合物B-2和B-3的制造例>

[0296] 除了将聚合引发剂的种类和量变更为表2所示的,并且在85℃下保持24后,补充添加1.0质量份过氧化苯甲酰并且保持另外12小时以外,如在高分子量聚合物B-1中进行,获得高分子量聚合物B-2和B-3。

[0297] <粘结剂树脂1的制造例>

[0298] 将20质量份高分子量聚合物B-1引入323质量份低分子量聚合物A-1的溶液(含有80质量份低分子量聚合物A-1)中并且在回流下进行充分混合。然后蒸馏出有机溶剂,从而获得粘结剂树脂1。粘结剂树脂1的性质显示在表3中。

[0299] <粘结剂树脂2-19的制造例>

[0300] 除了使用表3所示的低分子量聚合物和高分子量聚合物的种类和量以外,如在粘结剂树脂1的制造例中进行,获得粘结剂树脂2-19。粘结剂树脂2-19的性质显示在表3中。

[0301] <磁性调色剂颗粒1的制造例>

[0302] • 表3所示的粘结剂树脂1 100质量份

[0303] (粘结剂树脂1的组成参见表1和表2)

[0304] • 磁性体 95质量份

[0305] (组成:Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,形状:球状,一次颗粒的数均粒径:0.21μm,795.8kA/m下的磁特性:H<sub>c</sub>=5.5kA/m、σ<sub>s</sub>=84.0Am<sup>2</sup>/kg和σ<sub>r</sub>=6.4Am<sup>2</sup>/kg)

[0306] • 表4所示的脱模剂1 5质量份

[0307] • 单偶氮染料的铁配合物 2质量份

[0308] (T-77:Hodogaya Chemical Co.,Ltd.)

[0309] 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。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),并在调节设定温度以提供经捏合的材料出口附近的直接温度为145℃的情况下捏合。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℃的排气温度,将所获得的粗粉碎的材料细粉碎;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7.8μm的磁性调色剂颗粒1。

[0310] [表1]

[0311]

低分子 量聚合物	可聚合单体		引发剂
	苯乙烯 (质量份)	丙烯酸正丁 酯(质量份)	二(仲丁基) 过氧化二碳酸酯 (质量份)
A-1	85	15	5.0
A-2	80	20	4.0
A-3	78	22	3.5
A-4	82	18	3.5
A-5	84	16	3.5
A-6	87	13	3.5
A-7	65	35	3.5
A-8	63	37	3.5
A-9	70	30	6.0
A-10	87	13	3.0

[0312] [表2]

高分子 量聚合物	可聚合单体		引发剂		交联剂
	苯乙烯 (质量份)	丙烯酸正 丁酯(质量份)	种类	(质量 份)	二乙 烯基苯
B-1	75	25	过氧化苯甲酰	3.0	0.1
B-2	75	25	2,2-双(4,4-二叔丁 基过氧化环己基)丙烷	3.0	0.1
B-3	75	25	2,2-双(4,4-二叔丁 基过氧化环己基)丙烷	2.5	0.1

[0314] [表3]

[0315]

粘结剂树脂	低分子量聚合物		高分子量聚合物		峰值分子量	玻璃化转变温度
	种类	(质量份)	种类	(质量份)		(°C)
粘结剂树脂 1	A-1	80	B-1	20	$6.2 \times 10^3$	52.5
粘结剂树脂 2	A-1	72	B-1	28	$6.0 \times 10^3$	52.0
粘结剂树脂 3	A-1	70	B-1	30	$6.0 \times 10^3$	52.0
粘结剂树脂 4	A-1	68	B-1	32	$5.8 \times 10^3$	51.9
粘结剂树脂 5	A-1	68	B-2	32	$5.8 \times 10^3$	52.0
粘结剂树脂 6	A-1	68	B-3	32	$5.8 \times 10^3$	52.1
粘结剂树脂 7	A-2	68	B-3	32	$1.0 \times 10^4$	53.0
粘结剂树脂 8	A-3	68	B-3	32	$1.2 \times 10^4$	53.3
粘结剂树脂 9	A-4	68	B-3	32	$1.2 \times 10^4$	54.9
粘结剂树脂 10	A-5	68	B-3	32	$1.2 \times 10^4$	56.0
粘结剂树脂 11	A-7	68	B-3	32	$1.2 \times 10^4$	45.2
粘结剂树脂 12	A-8	68	B-3	32	$1.2 \times 10^4$	44.3
粘结剂树脂 13	A-8	60	B-3	40	$1.2 \times 10^4$	44.4
粘结剂树脂 14	A-3	100	-	-	$1.2 \times 10^4$	53.0
粘结剂树脂 15	A-6	68	B-3	32	$1.2 \times 10^4$	58.7
粘结剂树脂 16	A-10	80	B-1	20	$1.4 \times 10^4$	59.5
粘结剂树脂 17	A-9	80	B-1	20	$5.1 \times 10^3$	44.0
粘结剂树脂 18	A-1	55	B-3	45	$6.3 \times 10^3$	52.5
粘结剂树脂 19	A-2	100	-	-	$9.8 \times 10^3$	52.8

[0316] [表4]

脱模剂	种类	物质	熔点 (°C)
脱模剂 1	单酯蜡	山萘酸山萘酯	68.0
脱模剂 2	单酯蜡	硬脂酸硬脂酯	61.0
脱模剂 3	单酯蜡	棕榈酸棕榈酯	55.3
脱模剂 4	单酯蜡	肉豆蔻酸 肉豆蔻酯	43.2
[0317] 脱模剂 5	二酯蜡	二山萘酸 壬二醇酯	76.2
脱模剂 6	二酯蜡	癸二酸 二山萘酯	73.4
脱模剂 7	二酯蜡	对苯二甲 酸二硬脂酯	85.1
脱模剂 8	二酯蜡	对苯二甲 酸二山萘酯	92.0
脱模剂 9	三酯蜡	三山萘 酸甘油酯	70.6
脱模剂 10	石蜡	聚丙烯	64.0

[0318] <磁性调色剂颗粒2-28的制造>

[0319] 除了将粘结剂树脂和脱模剂变更为如表5以外,如在磁性调色剂颗粒1的制造例中进行,获得磁性调色剂颗粒2-28。

[0320] [表5]

磁性调色剂颗粒编号	粘结剂树脂	脱模剂	重均粒径 D4 ( $\mu\text{m}$ )
1	粘结剂树脂 1	脱模剂 1	7.8
2	粘结剂树脂 2	脱模剂 1	7.8
3	粘结剂树脂 3	脱模剂 1	7.7
4	粘结剂树脂 4	脱模剂 1	7.8
5	粘结剂树脂 5	脱模剂 1	7.6
6	粘结剂树脂 6	脱模剂 1	7.9
7	粘结剂树脂 7	脱模剂 1	7.8
8	粘结剂树脂 8	脱模剂 1	7.8
9	粘结剂树脂 9	脱模剂 1	7.7
10	粘结剂树脂 10	脱模剂 1	7.8
11	粘结剂树脂 11	脱模剂 1	7.6
12	粘结剂树脂 12	脱模剂 1	7.8
13	粘结剂树脂 10	脱模剂 5	8.0
14	粘结剂树脂 10	脱模剂 6	7.7
15	粘结剂树脂 10	脱模剂 7	7.8
16	粘结剂树脂 10	脱模剂 2	7.8
17	粘结剂树脂 10	脱模剂 8	7.8
18	粘结剂树脂 10	脱模剂 3	7.9
19	粘结剂树脂 13	脱模剂 1	7.8
20	粘结剂树脂 14	脱模剂 1	7.8
21	粘结剂树脂 17	脱模剂 3	7.7
22	粘结剂树脂 15	脱模剂 8	7.9
23	粘结剂树脂 1	脱模剂 9	7.7
24	粘结剂树脂 1	脱模剂 10	7.7
25	粘结剂树脂 16	脱模剂 8	7.9
26	粘结剂树脂 17	脱模剂 4	7.8
27	粘结剂树脂 18	脱模剂 1	7.9
28	粘结剂树脂 19	脱模剂 1	7.8

[0321]

[0322] &lt;磁性调色剂颗粒29的制造例&gt;

[0323] 将100质量份磁性调色剂颗粒1和0.5质量份二氧化硅细颗粒1引入FM10C亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)中并且在3000rpm下混合搅拌2分钟。该二氧化硅细颗粒1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BET比表面积为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 且一次颗粒的数均粒径(D1)为16nm的二氧化硅而获得。

[0324] 使用为使用热风吹风进行磁性调色剂颗粒的表面改性的装置的Meteorainbow (Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.),对该混合并搅拌的材料进行表面改性。表面改性的条件为:原料供给速度为 $2\text{kg}/\text{hr}$ ,热风流量为 $700\text{L}/\text{min}$ ,热风喷出温度为 $300^\circ\text{C}$ 。通过进行该热风处理,获得磁性调色剂颗粒29。磁性调色剂颗粒29具有 $7.9\mu\text{m}$ 的重均粒径(D4)。

[0325] <磁性调色剂颗粒30的制造例>

[0326] 除了使用1.5质量份在磁性调色剂颗粒29的制造例中添加的二氧化硅细颗粒1以外,如在磁性调色剂颗粒29的制造例中进行,获得磁性调色剂颗粒30。磁性调色剂颗粒30具有 $7.9\mu\text{m}$ 的重均粒径(D4)。

[0327] <磁性调色剂1的制造例>

[0328] 使用图6所示设备,对由磁性调色剂颗粒1的制造例提供的磁性调色剂颗粒1进行外部添加和混合处理。

[0329] 该实施例中,接着使用图6所示设备进行主要外部添加,在所述设备中主体外壳1的内周部直径为 $130\text{mm}$ ;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 $5.5\text{kW}$ ;搅拌构件3具有图7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7中的重叠宽度d为 $0.25D$ ,搅拌构件3与主体外壳1的内周部之间的间隙为 $3.0\text{mm}$ 。

[0330] 将100质量份(500g)磁性调色剂颗粒1和2.00质量份二氧化硅细颗粒1引入图6所示设备中。

[0331] 二氧化硅细颗粒1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BET比表面积为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 且一次颗粒的数均粒径(D1)为16nm的二氧化硅而获得。

[0332] 为了均匀地混合磁性调色剂颗粒和二氧化硅细颗粒,在引入磁性调色剂颗粒和二氧化硅细颗粒1之后,进行预混合。预混合条件如下:驱动构件8的功率为 $0.1\text{W}/\text{g}$ (驱动构件8的旋转速度为 $150\text{rpm}$ )和处理时间为1分钟。

[0333] 一旦预混合结束,就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 $0.9\text{W}/\text{g}$ 的恒定的驱动构件8的功率(驱动构件8的旋转速度为 $1650\text{rpm}$ )。外部添加和混合处理的条件显示在表6中。

[0334] 在外部添加和混合处理之后,使用装备有直径为 $500\text{mm}$ 、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 $18\text{nm}$ 的值。磁性调色剂1的外部添加条件和性质分别显示在表6和7中。

[0335] <磁性调色剂2-25、磁性调色剂28和29以及磁性调色剂32-46的制造例>

[0336] 在磁性调色剂1的制造例中使用表6所示的磁性调色剂颗粒代替磁性调色剂颗粒1并且通过使用表6所示的外部添加配方、外部添加设备和外部添加条件进行相应的外部添加处理,获得磁性调色剂2-25和磁性调色剂28与29以及32-46。表6中提及的混杂器为混杂器5型(Nara Machinery Co.,Ltd.)。对于磁性调色剂16-25和磁性调色剂28与29以及32-46,不进行预混合并且引入后即刻进行外部添加和混合处理(由表6中“未预混合”表示)。此

外,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): $15\text{nm}$ ,用12质量%异丁基三甲氧基硅烷处理)用作表6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): $17\text{nm}$ ,用10质量%异丁基三甲氧基硅烷处理)用作表6中提及的氧化铝细颗粒。表6还给出了除二氧化硅细颗粒之外还添加二氧化钛细颗粒和/或氧化铝细颗粒时的二氧化硅细颗粒的比例(质量%)。表7给出了各磁性调色剂的性质。

[0337] <磁性调色剂26的制造例>

[0338] 除了在磁性调色剂1的制造例中使用二氧化硅细颗粒2代替二氧化硅细颗粒1,使用磁性调色剂颗粒22代替磁性调色剂颗粒1,并且使用表6所示的外部添加配方、外部添加设备和外部添加条件进行外部添加处理以外,通过与磁性调色剂1的制造例相同的步骤,获得磁性调色剂26。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 $12\text{nm}$ 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26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 $14\text{nm}$ 的值。磁性调色剂26的外部添加条件显示在表6中,和其性质显示在表7中。

[0339] <磁性调色剂27的制造例>

[0340] 除了在磁性调色剂1的制造例中使用二氧化硅细颗粒3代替二氧化硅细颗粒1,使用磁性调色剂颗粒22代替磁性调色剂颗粒1,并且使用表6所示的外部添加配方、外部添加设备和外部添加条件进行外部添加处理以外,通过与磁性调色剂1的制造例相同的步骤,获得磁性调色剂27。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 $25\text{nm}$ 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27放大和观察并测量所述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 $28\text{nm}$ 的值。磁性调色剂27的外部添加条件显示在表6中,和其性质显示在表7中。

[0341] <磁性调色剂30的制造例>

[0342] 使用与磁性调色剂1的制造例中相同的设备构造(图6中的设备),根据下述步骤,进行外部添加和混合处理。

[0343] 如表6所示,将磁性调色剂1的制造例中添加的二氧化硅细颗粒1(2.00质量份)变更为二氧化硅细颗粒1(1.70质量份)和二氧化钛细颗粒(0.30质量份)并且使用磁性调色剂颗粒22代替磁性调色剂颗粒1。

[0344] 首先,引入100质量份磁性调色剂颗粒22和1.70质量份二氧化硅细颗粒1。然后,不进行预混合,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( $1650\text{rpm}$ 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 $0.9\text{W}/\text{g}$ 的恒定的驱动构件8的功率( $1650\text{rpm}$ 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。在外部添加和混合处理之后,如在磁性调色剂1的制造例中,使用圆形振动筛除去粗颗粒等,获得磁性调色剂30。表6给出磁性调色剂30的外部添加条件,和表7给出其性质。

[0345] <磁性调色剂31的制造例>

[0346] 使用与磁性调色剂1的制造例中相同的设备构造(图6中的设备),根据下述步骤,进行外部添加和混合处理。

[0347] 如表6所示,将在磁性调色剂1的制造例中添加的二氧化硅细颗粒1(2.00质量份)变更为二氧化硅细颗粒1(1.70质量份)和二氧化钛细颗粒(0.30质量份)并且使用磁性调色剂颗粒22代替磁性调色剂颗粒1。

[0348] 首先,引入100质量份磁性调色剂颗粒22、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,不进行预混合,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(1650rpm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0.9W/g的恒定的驱动构件8的功率(1650rpm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。在外部添加和混合处理之后,如在磁性调色剂1的制造例中,使用圆形振动筛除去粗颗粒等,获得磁性调色剂31。表6给出磁性调色剂31的外部添加条件,和表7给出其性质。

[0349] <比较磁性调色剂1-17和比较磁性调色剂19-24的制造>

[0350] 除了使用表6所示的磁性调色剂颗粒代替磁性调色剂颗粒1并且使用表6所示的外部添加配方、外部添加设备和外部添加条件进行相应的外部添加处理以外,如在磁性调色剂1的制造例中进行,获得比较磁性调色剂1-17和比较磁性调色剂19-24。表6中提及的亨舍尔混合机为FM10C(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)。各比较磁性调色剂的性质显示在表7中。

[0351] <比较磁性调色剂18的制造>

[0352] 除了使用二氧化硅细颗粒4代替二氧化硅细颗粒1并且按照表6变更添加条件以外,通过与磁性调色剂1的制造例相同的步骤,获得比较磁性调色剂18。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18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53nm的值。磁性调色剂18的外部添加条件显示在表6中,和其性质显示在表7中。

[0353]

[表 6-1]

磁性调色剂编号	磁性调色剂颗粒编号	二氧化硅颗粒 (质量份)		二氧化钛颗粒 (质量份)	氧化铝颗粒 (质量份)	二氧化硅颗粒的含量 (质量%)	固着的无机细颗粒中二氧化硅细颗粒的含量 (质量%)	外部添加设备	外部添加设备的运转条件	外部添加设备的运转时间
		二氧化硅颗粒 1	二氧化硅颗粒 2							
1	1	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
2	2	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
3	3	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
4	4	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
5	5	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
6	6	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
7	7	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
8	8	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
9	9	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
10	10	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
11	11	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
12	12	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
13	10	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	4min
14	10	2.00	2.00	-	-	100	100	混杂器	600rpm	5min
15	10	2.00	2.00	-	-	100	100	混杂器	700rpm	5min
16	13	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g (1650rpm)	5min
17	14	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g (1650rpm)	5min
18	15	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g (1650rpm)	5min
19	16	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g (1650rpm)	5min
20	17	2.00	2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g (1650rpm)	5min

[0354]

[表 6-2]

磁性调色剂编号	磁性调色剂颗粒编号	二氧化硅细颗粒 (质量份)	二氧化钛颗粒 (质量份)	氧化铝细颗粒 (质量份)	二氧化硅颗粒的含量 (质量%)	无机的二氧化硅颗粒的含量 (质量%)	外部添加设备	外部添加设备的运转条件	外部添加设备的运转时间
21	18	二氧化硅细颗粒 1 2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
22	19	二氧化硅细颗粒 1 2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
23	20	二氧化硅细颗粒 1 2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
24	21	二氧化硅细颗粒 1 2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
25	22	二氧化硅细颗粒 1 2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
26	22	二氧化硅细颗粒 2 2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
27	22	二氧化硅细颗粒 3 2.00	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
28	22	二氧化硅细颗粒 1 1.80	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
29	22	二氧化硅细颗粒 1 1.70	0.30	-	85	85	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
30	22	二氧化硅细颗粒 1 1.70	0.30	-	85	90	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
31	22	二氧化硅细颗粒 1 1.70	0.30	-	95	90	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
32	22	二氧化硅细颗粒 1 1.70	0.15	0.15	85	85	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
33	22	二氧化硅细颗粒 1 1.50	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min

[0355]

[表 6-3]

磁性调色剂编号	磁性调色剂颗粒编号	二氧化硅颗粒 (质量份)	二氧化钛颗粒 (质量份)	氧化铝颗粒 (质量份)	二氧化硅颗粒的含量 (质量%)	固着的无机细颗粒中二氧化硅颗粒的含量 (质量%)	外部添加设备	外部添加设备的运转条件	外部添加设备的运转时间
34	22	二氧化硅细颗粒 1 1.28	0.22	-	85	85	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
35	22	二氧化硅细颗粒 1 1.28	0.12	0.10	85	85	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
36	22	二氧化硅细颗粒 1 2.60	-	-	100	100	图 8 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
37	22	二氧化硅细颗粒 1 2.25	0.35	-	87	87	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
38	22	二氧化硅细颗粒 1 2.25	0.20	0.15	87	87	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g(1650rpm)	5min
39	22	二氧化硅细颗粒 1 2.00	-	-	100	100	图 8 的设备	未预混合 1.5W/g(2450rpm)	5min
40	22	二氧化硅细颗粒 1 2.00	-	-	100	100	图 8 的设备	未预混合 0.6W/g(1250rpm)	5min
41	22	二氧化硅细颗粒 1 1.50	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 1.5W/g(2450rpm)	5min
42	21	二氧化硅细颗粒 1 1.50	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 1.5W/g(2450rpm)	5min
43	22	二氧化硅细颗粒 1 1.50	-	-	100	100	图 8 的设备	未预混合 0.6W/g(1250rpm)	5min
44	21	二氧化硅细颗粒 1 1.50	-	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.6W/g(1250rpm)	5min
45	22	二氧化硅细颗粒 1 2.60	-	-	100	100	图 8 的设备	未预混合 1.5W/g(2450rpm)	5min
46	22	二氧化硅细颗粒 1 2.60	-	-	100	100	图 8 的设备	未预混合 0.6W/g(1250rpm)	5min

[0356]

[表 6-4]

比较 磁性调 色剂编 号	磁性调 色剂颗 粒编 号	二氧化硅颗 粒 (质量份)	二氧化钛 颗粒 (质 量份)	氧化铝 颗粒 (质 量份)	二氧化硅 颗粒的含 量 (质量 %)	二氧化硅 颗粒中含 钛的含量 (质量%)	外部添 加设备	外部添加设 备的运转 条件	外部添加 设备的运 转时间
1	1	二氧化硅颗粒 1	1.50	-	100	100	亨舍尔混合机	3000rpm	2min
2	1	二氧化硅颗粒 1	1.50	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	5min
3	1	二氧化硅颗粒 1	2.60	-	100	100	亨舍尔混合机	3000rpm	2min
4	1	二氧化硅颗粒 1	2.60	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	5min
5	1	二氧化硅颗粒 1	1.50	-	100	100	混杂器	5000rpm	8min
6	1	二氧化硅颗粒 1	1.50	-	100	100	混杂器	7000rpm	8min
7	29	二氧化硅颗粒 1	1.00	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	2min
8	29	二氧化硅颗粒 1	2.00	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	2min
9	30	二氧化硅颗粒 1	1.00	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	2min
10	30	二氧化硅颗粒 1	2.00	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	2min
11	1	二氧化硅颗粒 1	1.60	0.40	80	80	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
12	1	二氧化硅颗粒 1	1.60	0.20	80	80	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
13	1	二氧化硅颗粒 1	1.50	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.6W/g (1250rpm)	3min
14	1	二氧化硅颗粒 1	1.20	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.6W/g (1250rpm)	3min
15	1	二氧化硅颗粒 1	3.10	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.9W/g (1650rpm)	5min
16	1	二氧化硅颗粒 1	2.60	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 0.6W/g (1250rpm)	3min
17	1	二氧化硅颗粒 1	1.50	-	100	100	图 6 的设备	未预混合 1.5W/g (2450rpm)	5min
18	1	二氧化硅颗粒 4	2.00	-	100	100	图 6 的设备	1.5W/g (2450rpm)	5min
19	23	二氧化硅颗粒 1	2.00	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
20	24	二氧化硅颗粒 1	2.00	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
21	25	二氧化硅颗粒 1	2.00	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
22	26	二氧化硅颗粒 1	2.00	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
23	27	二氧化硅颗粒 1	2.00	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min
24	28	二氧化硅颗粒 1	2.00	-	100	100	图 6 的设备	0.9W/g (1650rpm)	5min

[0357]

[表 7-1]

磁性调色剂编号	流动试验仪		DSC		GPC			覆盖率 A (%)	覆盖率 B (%)	E/A	覆盖率 A 转化率系数 (%)
	软化温度 Ts(°C)	软化点 Tm(°C)	玻璃化转变温度 Tg(°C)	玻璃化转变温度 Tg(°C)	主峰值分子量 (Mn)	副峰值分子量 (Mn)	副峰面积 (S <sub>1</sub> ) 比率 (%) / 主峰面积 (S <sub>2</sub> ) 比率 (%)				
1	71.3	129.5	68.0	52.0	$5.8 \times 10^3$	$2.9 \times 10^5$	20/80	56.2	38.8	0.69	6.5
2	71.8	130.5	68.2	51.4	$5.8 \times 10^3$	$2.9 \times 10^5$	28/72	55.4	37.7	0.68	6.1
3	71.4	131.1	67.9	52.2	$5.6 \times 10^3$	$2.9 \times 10^5$	30/70	54.6	37.1	0.68	6.8
4	71.5	133.5	68.3	52.1	$5.9 \times 10^3$	$2.9 \times 10^5$	32/68	55.5	36.6	0.66	6.3
5	71.9	134.8	68.3	53.4	$6.0 \times 10^3$	$4.8 \times 10^5$	32/68	57.6	38.0	0.66	5.7
6	72.1	136.3	68.2	53.2	$5.8 \times 10^3$	$5.2 \times 10^5$	32/68	56.1	37.6	0.67	6.1
7	72.4	136.5	68.1	52.6	$9.9 \times 10^3$	$5.3 \times 10^5$	32/68	55.4	37.1	0.67	6.2
8	73.2	136.7	68.0	53.0	$1.2 \times 10^4$	$5.2 \times 10^5$	32/68	53.8	36.0	0.67	5.9
9	73.3	137.0	68.0	54.8	$1.1 \times 10^4$	$5.3 \times 10^5$	32/68	53.9	35.6	0.66	6.6
10	73.8	136.5	68.2	55.6	$1.2 \times 10^4$	$5.2 \times 10^5$	32/68	54.4	37.0	0.66	5.7
11	65.1	126.2	68.0	46.6	$1.2 \times 10^4$	$5.2 \times 10^5$	32/68	57.2	37.8	0.66	6.2
12	64.2	125.0	68.1	44.8	$1.3 \times 10^4$	$5.2 \times 10^5$	32/68	55.1	37.5	0.68	6.4
13	73.8	136.5	68.2	55.6	$1.2 \times 10^4$	$5.2 \times 10^5$	32/68	56.3	37.7	0.67	9.7
14	73.7	136.1	68.0	55.5	$1.2 \times 10^4$	$5.2 \times 10^5$	32/68	53.5	35.9	0.67	10.6
15	73.9	137.2	68.1	55.6	$1.2 \times 10^4$	$5.2 \times 10^5$	32/68	51.5	35.0	0.68	15.5
16	73.6	138.5	75.0	56.1	$1.2 \times 10^4$	$5.1 \times 10^5$	32/68	56.6	37.9	0.67	12.1
17	73.2	135.6	73.4	55.7	$1.1 \times 10^4$	$5.2 \times 10^5$	32/68	56.2	37.7	0.67	11.5
18	73.5	140.0	86.0	55.2	$1.2 \times 10^4$	$5.3 \times 10^5$	32/68	56.4	38.4	0.68	10.4
19	67.6	128.4	62.8	50.5	$1.2 \times 10^4$	$5.2 \times 10^5$	32/68	56.0	38.6	0.69	10.2
20	73.8	142.8	92.4	55.4	$1.2 \times 10^4$	$5.3 \times 10^5$	32/68	55.1	36.8	0.65	12.2
21	63.1	128.1	55.0	49.6	$1.3 \times 10^4$	$5.3 \times 10^5$	32/68	55.6	38.4	0.69	11.4
22	73.5	149.7	68.0	56.7	$1.1 \times 10^4$	$5.1 \times 10^5$	40/60	55.2	37.5	0.68	11.8
23	72.6	120.1	68.3	55.4	$9.7 \times 10^3$	-	60/100	52.3	36.1	0.69	10.7

[0358]

[表 7-2]

磁性调 色剂编号	磁性调 色剂编 号	流动试验仪		DSC		GPC			覆盖率 A (%)	覆盖率 B (%)	B/A	覆盖率 A 的变化系数 (%)
		软化温度 Ts(°C)	软化点 Tm(°C)	吸热峰 (°C)	玻璃化 转变温度 Tg(°C)	主峰值 分子量 (Mn)	副峰值 分子量 (Mw)	副峰面积 (S <sub>p</sub> ) 比率 (%) / 主峰 面积 (S <sub>m</sub> ) 比率 (%)				
24	21	60.4	125.5	55.0	44.6	4.6×10 <sup>5</sup>	2.8×10 <sup>5</sup>	20/80	54.3	38.0	0.70	11.2
25	22	74.8	143.1	92.4	57.3	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	56.2	37.1	0.66	10.8
26	22	74.9	143.9	92.8	57.5	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	59.3	43.3	0.73	8.7
27	22	74.6	142.8	92.4	57.0	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	47.2	29.7	0.63	12.3
28	22	74.8	143.0	92.6	57.3	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	50.8	35.1	0.69	10.8
29	22	74.7	143.2	92.6	57.4	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	55.0	36.3	0.66	11.0
30	22	74.8	143.6	92.3	57.2	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	54.5	34.9	0.64	11.2
31	22	74.9	143.1	92.5	57.6	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	54.3	34.2	0.63	11.1
32	22	74.6	142.5	92.6	57.3	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	55.0	34.7	0.63	11.0
33	22	74.8	143.3	92.4	57.4	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	45.7	32.0	0.70	12.2
34	22	74.7	142.9	92.5	57.3	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	47.0	31.5	0.67	11.4
35	22	74.6	143.4	92.3	57.0	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	45.1	30.7	0.68	11.0
36	22	74.8	143.5	92.6	57.6	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	68.9	46.9	0.68	7.7
37	22	74.8	143.7	92.4	57.3	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	69.5	43.1	0.62	8.3
38	22	74.7	143.0	92.5	57.4	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	69.4	43.7	0.63	8.2
39	22	74.9	144.0	92.6	57.6	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	62.3	52.3	0.84	11.8
40	22	74.6	143.1	92.4	57.0	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	64.5	35.5	0.55	12.4
41	22	74.8	143.6	92.3	57.1	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	45.6	38.6	0.85	11.9
42	21	60.4	125.5	55.0	44.6	4.6×10 <sup>5</sup>	2.8×10 <sup>5</sup>	20/80	45.2	36.2	0.80	12.3
43	22	74.8	143.2	92.4	57.3	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	45.4	24.1	0.53	11.7
44	21	60.1	124.9	54.7	44.5	4.6×10 <sup>5</sup>	2.8×10 <sup>5</sup>	20/80	45.5	22.8	0.50	12.5
45	22	74.9	143.5	92.4	57.5	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	69.0	56.6	0.82	7.8
46	22	74.7	143.0	92.2	57.3	1.3×10 <sup>5</sup>	5.2×10 <sup>5</sup>	32/68	68.7	35.7	0.52	7.6

[0359]

[表 7-3]

比较磁性调色剂编号	磁性调色剂颗粒号	流动试验仪		DSC		GPC			覆盖率 A (%)	覆盖率 B (%)	B/A	覆盖率 A 的变化系数 (%)
		软化温度 T <sub>50</sub> (°C)	软化点 T <sub>m</sub> (°C)	吸热峰 (°C)	玻璃化转变温度 T <sub>g</sub> (°C)	主峰值 (M <sub>n</sub> )	副峰值 (M <sub>n</sub> )	副峰面积 (S <sub>p</sub> ) 比率 (%) / 主峰面积 (S <sub>m</sub> ) 比率 (%)				
1	1	71.2	129.3	67.9	52.1	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	38.7	16.3	0.42	16.3
2	1	71.0	129.1	67.8	52.0	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	39.5	17.0	0.43	18.2
3	1	71.2	129.0	68.0	52.2	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	49.7	17.4	0.35	13.5
4	1	71.1	129.5	68.1	52.1	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	50.3	18.1	0.36	11.9
5	1	71.3	129.2	68.2	52.2	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	42.0	34.4	0.82	14.6
6	1	71.5	129.6	68.1	52.4	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	44.3	37.7	0.85	13.9
7	29	70.3	130.1	68.0	51.2	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	41.6	18.3	0.44	15.6
8	29	70.5	131.0	68.1	51.8	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	56.8	27.3	0.48	14.3
9	30	70.8	130.5	68.0	51.6	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	64.1	57.0	0.89	13.1
10	30	70.7	129.3	68.2	51.4	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	72.7	61.1	0.84	13.2
11	1	71.4	129.4	68.0	52.2	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	56.8	34.1	0.60	7.1
12	1	71.3	129.0	67.7	52.0	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	53.4	33.6	0.63	8.2
13	1	71.2	128.8	67.9	52.1	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	46.2	22.2	0.48	13.4
14	1	71.0	129.2	68.2	51.9	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	42.2	21.9	0.52	14.0
15	1	71.6	129.8	68.1	52.4	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	73.4	41.1	0.56	6.5
16	1	71.4	129.7	68.0	52.2	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	65.9	31.0	0.47	12.4
17	1	71.5	129.5	68.1	52.3	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	48.0	42.2	0.88	13.3
18	1	71.2	129.3	68.0	52.0	5.8×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	35.0	17.9	0.51	15.2
19	23	72.4	132.1	80.3	52.4	5.9×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	60.1	37.9	0.63	6.8
20	24	75.1	126.6	69.1	61.1	1.3×10 <sup>6</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	57.1	32.0	0.56	6.7
21	25	75.3	131.8	92.6	60.0	1.4×10 <sup>6</sup>	2.8×10 <sup>5</sup>	20/80	60.3	38.6	0.64	7.6
22	26	59.1	126.5	43.5	43.3	4.6×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	20/80	55.6	29.5	0.53	6.4
23	27	72.1	157.5	68.1	54.1	5.7×10 <sup>5</sup>	5.3×10 <sup>5</sup>	45/55	57.9	35.3	0.61	7.2
24	28	69.8	118.6	68.2	52.1	6.0×10 <sup>5</sup>	-	0/100	62.1	42.2	0.68	8.0

[0360] <实施例1>

[0361] 使用磁性调色剂1进行下述评价。

[0362] 图像形成设备为装备有其中定影构件由膜构成的膜定影单元的LBP-3100 (Canon, Inc.);可改变膜定影单元的温度并且打印速度已从16张/分钟改造为20张/分钟。

[0363] 在低温定影性的试验中,在低温低湿环境下(7.5°C,10%RH)进行评价并且将FOX RIVER BOND纸(75g/m<sup>2</sup>)用作定影介质。

[0364] 通过借助于如上所述降低定影时周边环境的温度以降低介质的纸温度而设定不利于定影时热传导的条件并且通过借助于使用其中介质自身具有较大表面凹凸的介质来

设定摩擦状况,可严格评价定影性能。

[0365] 以下描述用于本发明的实施例和比较例中进行评价的评价方法和相关基准。表8给出评价结果。

[0366] <低温定影性>

[0367] 对于低温定影性,在200℃的设定温度下在FOX RIVER BOND纸上,在调节半色调图像浓度以提供用MacBeth反射浓度计(MacBeth Corporation)测量的图像浓度为至少0.75且不大于0.80的同时输出图像。

[0368] 然后,在定影单元的设定温度从210℃以5℃减量降低的情况下进行打印。然后用在55g/cm<sup>2</sup>的负荷下放置的镜头清洁纸摩擦定影图像10次,并且将定影下限温度取为摩擦后定影图像的浓度下降率超过10%的温度。该温度的值越低表示调色剂具有越优良的低温定影性。以下给出该评价的评分基准。

[0369] A: 小于160℃

[0370] B: 至少160℃且小于170℃

[0371] C: 至少170℃且小于185℃

[0372] D: 至少185℃且小于200℃

[0373] E: 至少200℃

[0374] <热污损>

[0375] 在热污损评价中,在常温常湿下(25℃,50%RH)在90g/m<sup>2</sup>的A4纸上,沿通纸方向在距上端部2.0cm的部分和距下端部2.0cm的部分形成高2.0cm和宽15.0cm的半色调图像。在进行调节以使用MacBeth反射浓度计(MacBeth Corporation)测量的图像浓度为至少0.75且不大于0.80的同时,进行图像输出。通过使定影单元的设定温度从180℃以5℃增量升高进行图像输出。通过目视检查进行评价并且基于以下基准进行评价。

[0376] A: 直到210℃未产生热污损

[0377] B: 在小于210℃且大于或等于200℃下产生热污损

[0378] C: 在小于200℃且大于或等于190℃下产生热污损

[0379] D: 在小于190℃下产生热污损

[0380] <贮存稳定性>

[0381] 对于贮存稳定性试验,在高温高湿环境下(32.5℃,80%RH)输出实心图像,接着将显影组件在苛刻环境下(45℃,90%RH)贮存30天。该贮存后,在高温高湿环境下(32.5℃,80%RH)输出实心图像,并且进行贮存前后图像浓度的比较评价。用MacBeth反射浓度计(MacBeth Corporation)测量实心图像的浓度。

[0382] A: 贮存前后的浓度差为小于0.05

[0383] B: 贮存前后的浓度差为小于0.10且大于或等于0.05

[0384] C: 贮存前后的浓度差为小于0.20且大于或等于0.10

[0385] D: 贮存前后的浓度差为小于0.30且大于或等于0.20

[0386] E: 贮存前后的浓度差为大于或等于0.30

[0387] <实施例2-46>

[0388] 除了使用磁性调色剂2-46以外,进行与实施例1中相同的图像输出试验。根据结果,对于所有磁性调色剂,获得在耐久试验前后均为至少实用上没有问题的水平的图像。评

价结果显示在表8中。

[0389] <比较例1-24>

[0390] 除了使用比较磁性调色剂1-24以外,进行与实施例1中相同的图像输出试验。根据结果,对于所有这些调色剂,低温定影性或贮存稳定性或低温定影性和贮存稳定性二者差。评价结果显示在表8中。

[0391] [表8-1]

磁性调色剂编号	低温定影性	热污损	贮存前浓度	贮存后浓度	浓度差
1	A(150°C)	A(210°C)	1.51	1.50	A(0.01)
2	A(150°C)	A(210°C)	1.51	1.48	A(0.03)
3	A(150°C)	A(210°C)	1.50	1.47	A(0.03)
4	A(155°C)	A(210°C)	1.52	1.48	A(0.04)
5	A(155°C)	A(210°C)	1.50	1.48	A(0.02)
6	B(160°C)	A(210°C)	1.49	1.47	A(0.02)
7	B(160°C)	A(210°C)	1.51	1.48	A(0.03)
8	B(160°C)	A(210°C)	1.51	1.47	A(0.04)
9	B(165°C)	A(210°C)	1.50	1.48	A(0.02)
10	B(165°C)	A(210°C)	1.50	1.48	A(0.02)
11	A(155°C)	B(205°C)	1.49	1.44	B(0.05)
12	A(150°C)	B(200°C)	1.48	1.34	C(0.14)
13	B(165°C)	A(210°C)	1.50	1.46	A(0.04)
14	C(170°C)	A(210°C)	1.50	1.44	B(0.06)
15	C(175°C)	A(210°C)	1.47	1.35	C(0.12)
16	C(170°C)	A(210°C)	1.48	1.41	B(0.07)
17	C(170°C)	A(210°C)	1.48	1.41	B(0.07)
18	C(170°C)	A(210°C)	1.49	1.43	B(0.05)
19	B(165°C)	A(215°C)	1.47	1.38	B(0.09)
20	C(175°C)	A(215°C)	1.51	1.46	B(0.05)
21	B(160°C)	B(205°C)	1.47	1.33	C(0.14)
22	C(175°C)	A(215°C)	1.49	1.44	B(0.05)
23	B(165°C)	C(195°C)	1.49	1.40	B(0.09)
24	B(160°C)	B(200°C)	1.48	1.36	C(0.15)
25	C(175°C)	A(215°C)	1.49	1.42	B(0.07)
26	C(175°C)	A(215°C)	1.49	1.43	B(0.06)
27	C(175°C)	A(215°C)	1.48	1.36	C(0.12)
28	C(175°C)	A(215°C)	1.49	1.43	B(0.06)
29	C(175°C)	A(215°C)	1.49	1.42	B(0.07)
30	C(175°C)	A(215°C)	1.49	1.43	B(0.06)
31	C(175°C)	A(215°C)	1.49	1.43	B(0.06)
32	C(175°C)	A(215°C)	1.48	1.42	B(0.06)
33	C(175°C)	B(205°C)	1.48	1.38	C(0.10)
34	C(175°C)	B(205°C)	1.48	1.36	C(0.12)
35	C(175°C)	B(205°C)	1.47	1.35	C(0.12)
36	C(175°C)	A(215°C)	1.49	1.44	B(0.05)
37	C(180°C)	A(215°C)	1.48	1.43	B(0.05)
38	C(180°C)	A(215°C)	1.47	1.41	B(0.06)
39	C(175°C)	A(215°C)	1.50	1.44	B(0.06)
40	C(175°C)	A(215°C)	1.50	1.43	B(0.07)
41	C(180°C)	A(210°C)	1.48	1.36	C(0.12)
42	B(165°C)	C(190°C)	1.47	1.30	C(0.17)
43	C(180°C)	A(210°C)	1.49	1.36	C(0.13)
44	B(165°C)	C(190°C)	1.48	1.30	C(0.18)
45	C(180°C)	A(210°C)	1.48	1.42	B(0.06)
46	C(180°C)	A(210°C)	1.48	1.43	B(0.05)

[0392]

[0393] [表8-2]

比较磁性 调色剂编号	低温 定影性	热污损	贮存 前浓度	贮存 后浓度	浓度差
1	D(185°C)	C(195°C)	1.46	1.22	D(0.24)
2	D(185°C)	C(195°C)	1.46	1.21	D(0.25)
3	D(185°C)	B(200°C)	1.47	1.25	D(0.22)
4	D(185°C)	B(200°C)	1.47	1.28	C(0.19)
5	C(180°C)	B(200°C)	1.48	1.27	D(0.21)
6	C(180°C)	B(200°C)	1.46	1.22	D(0.24)
7	D(195°C)	C(195°C)	1.46	1.26	D(0.20)
8	D(190°C)	B(200°C)	1.45	1.26	C(0.19)
9	D(195°C)	B(200°C)	1.46	1.39	B(0.07)
10	E(200°C)	B(200°C)	1.43	1.37	B(0.06)
11	D(185°C)	B(200°C)	1.47	1.35	C(0.12)
12	D(185°C)	B(200°C)	1.47	1.38	B(0.09)
13	D(185°C)	C(195°C)	1.46	1.26	C(0.16)
14	D(185°C)	C(195°C)	1.47	1.26	D(0.21)
15	E(200°C)	B(200°C)	1.46	1.42	A(0.04)
16	D(185°C)	B(200°C)	1.48	1.38	C(0.12)
17	D(185°C)	B(200°C)	1.48	1.31	C(0.17)
18	E(200°C)	B(205°C)	1.48	1.26	D(0.22)
19	D(185°C)	B(200°C)	1.49	1.46	A(0.03)
20	D(185°C)	C(195°C)	1.47	1.43	A(0.04)
21	E(200°C)	B(205°C)	1.50	1.47	A(0.03)
22	C(170°C)	C(190°C)	1.48	1.16	E(0.32)
23	E(205°C)	A(210°C)	1.48	1.46	A(0.02)
24	C(170°C)	D(185°C)	1.47	1.42	B(0.05)

[0394]

[0395] 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。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。

[0396] 本申请要求2012年2月1日提交的日本专利申请2012-019519的权益,通过参考将其整体并入本文中。

[0397] [附图标记说明]

[0398] 1:主体外壳

[0399] 2:旋转构件

[0400] 3、3a、3b:搅拌构件

[0401] 4:夹套

[0402] 5:原料入口

[0403] 6:产物排出口

[0404] 7:中心轴

[0405] 8:驱动构件

[0406] 9:处理空间

[0407] 10:旋转构件的端部侧面

- [0408] 11: 旋转方向
- [0409] 12: 向后方向
- [0410] 13: 向前方向
- [0411] 16: 原料入口用内部件
- [0412] 17: 产物排出口用内部件
- [0413] d: 显示搅拌构件的重叠部分的间隔
- [0414] D: 搅拌构件的宽度
- [0415] 51, 54: 加热体
- [0416] 52: 加热器基板
- [0417] 53: 发热元件
- [0418] 55: 耐热膜
- [0419] 56, 57: 带支承辊
- [0420] 58: 支承辊
- [0421] 100: 静电潜像承载构件 (感光构件)
- [0422] 102: 调色剂承载构件 (显影套筒)
- [0423] 103: 显影刮板
- [0424] 114: 转印构件 (转印辊)
- [0425] 116: 清洁器
- [0426] 117: 充电构件 (充电辊)
- [0427] 121: 激光发生器 (潜像形成装置, 曝光装置)
- [0428] 123: 激光
- [0429] 124: 定位辊
- [0430] 125: 输送带
- [0431] 126: 定影单元
- [0432] 140: 显影装置
- [0433] 141: 搅拌构件

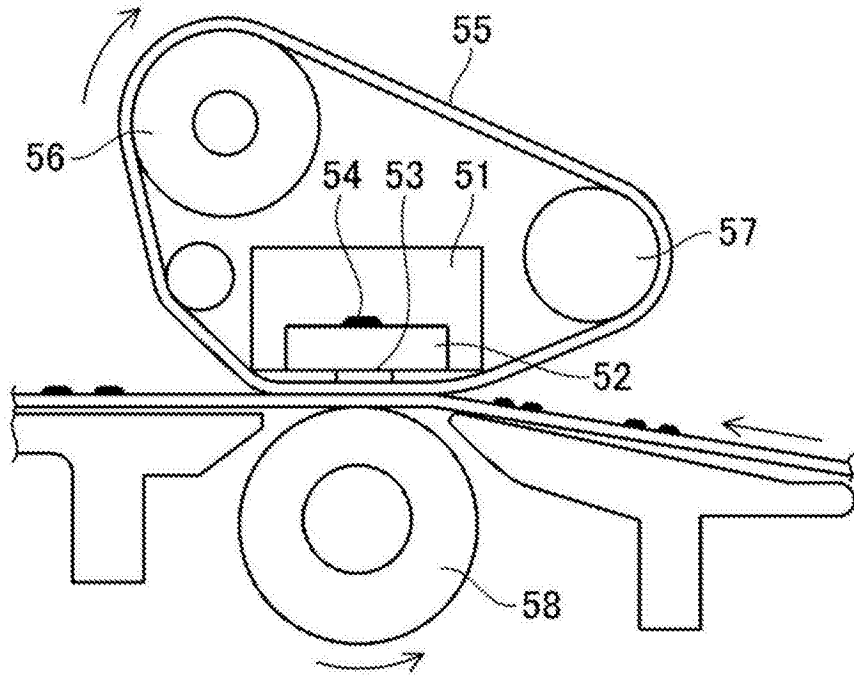


图1

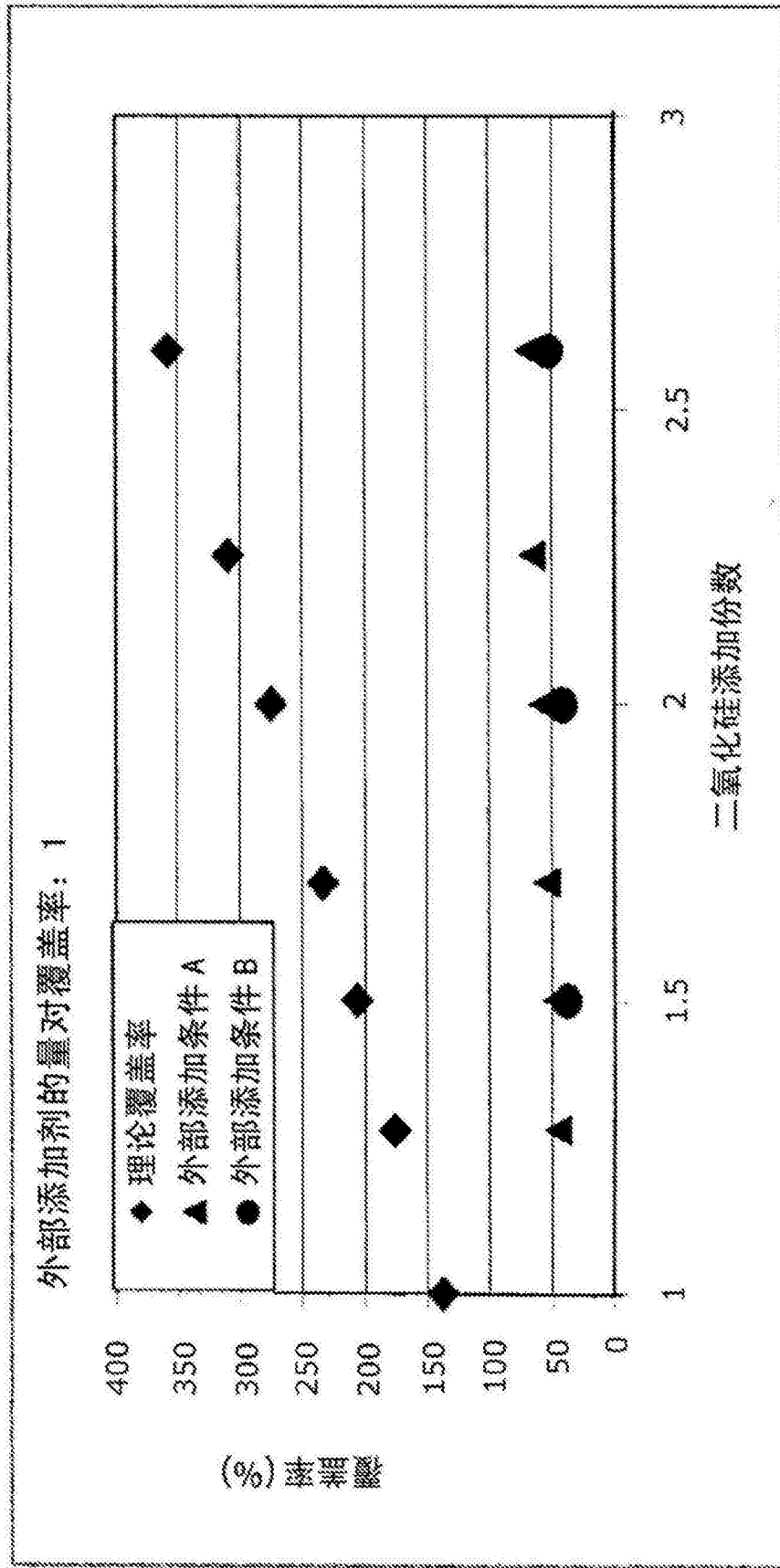


图2

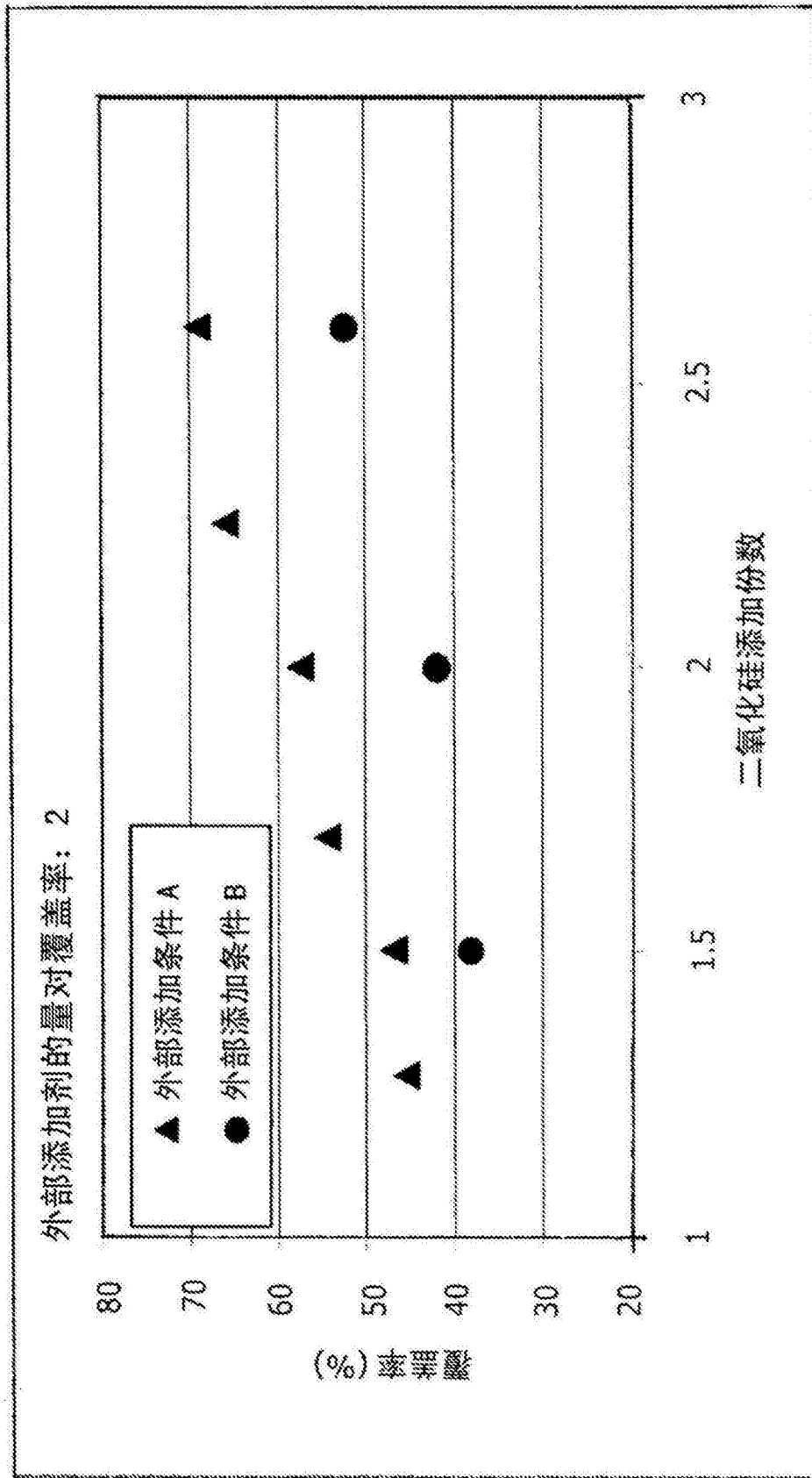


图3

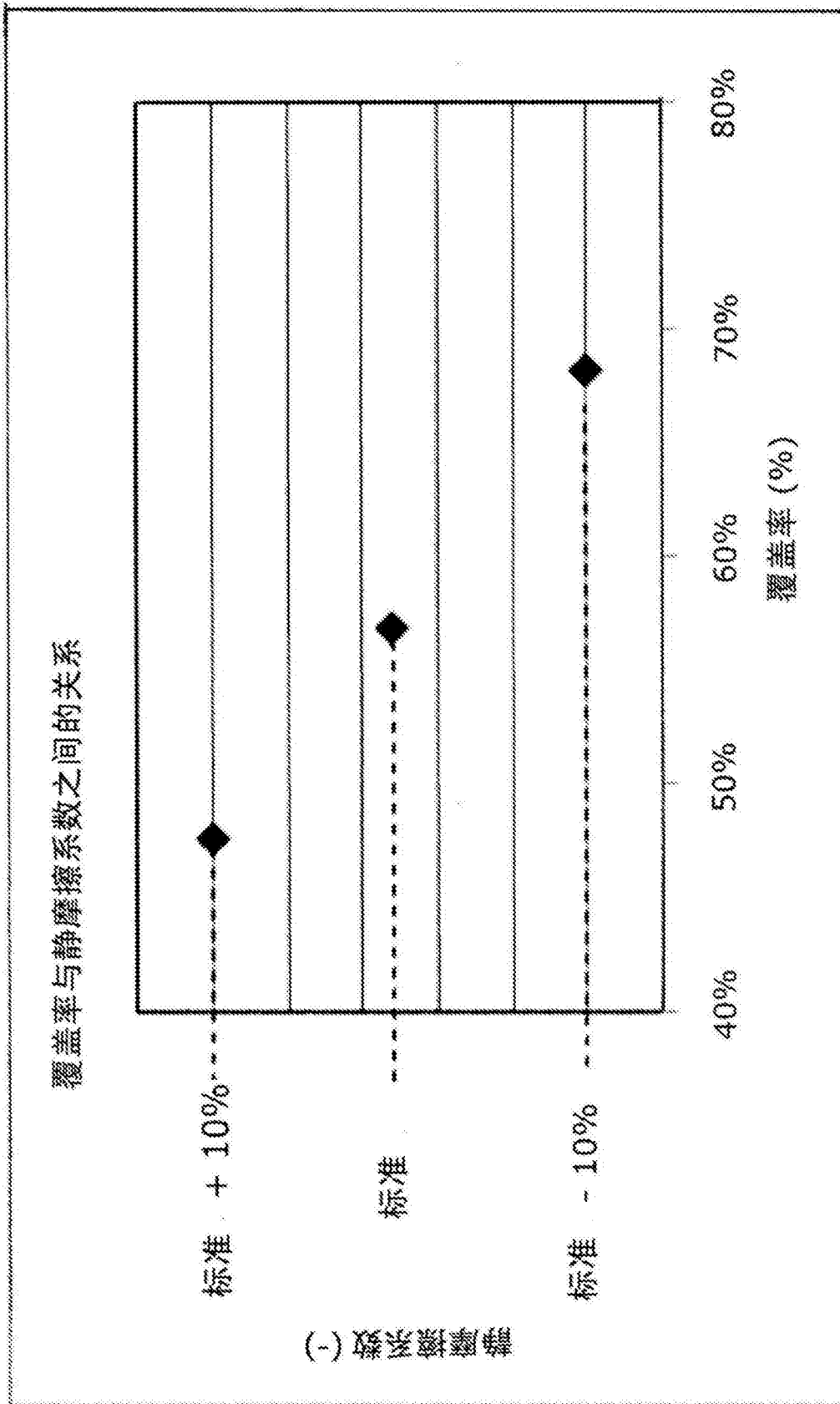


图4

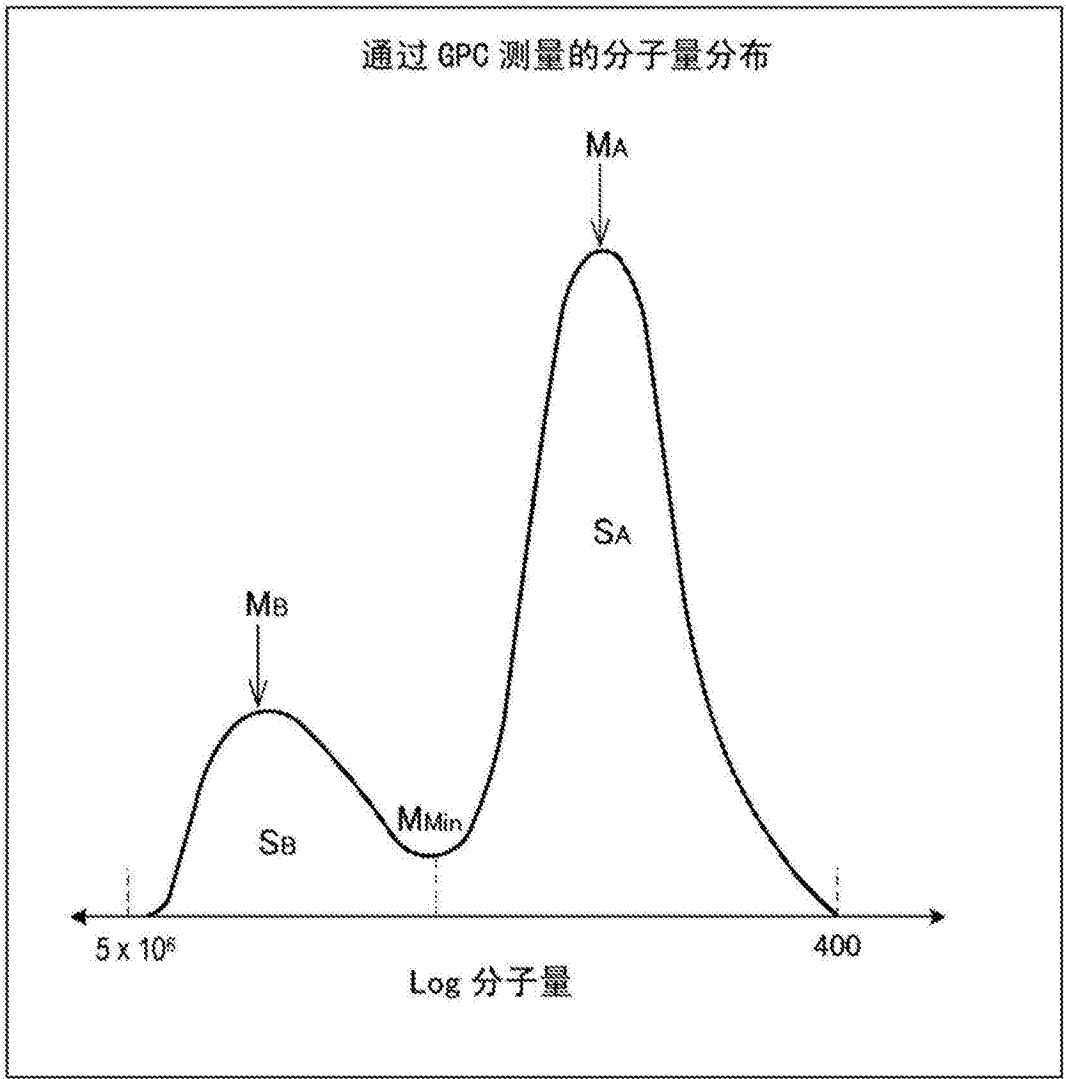


图5

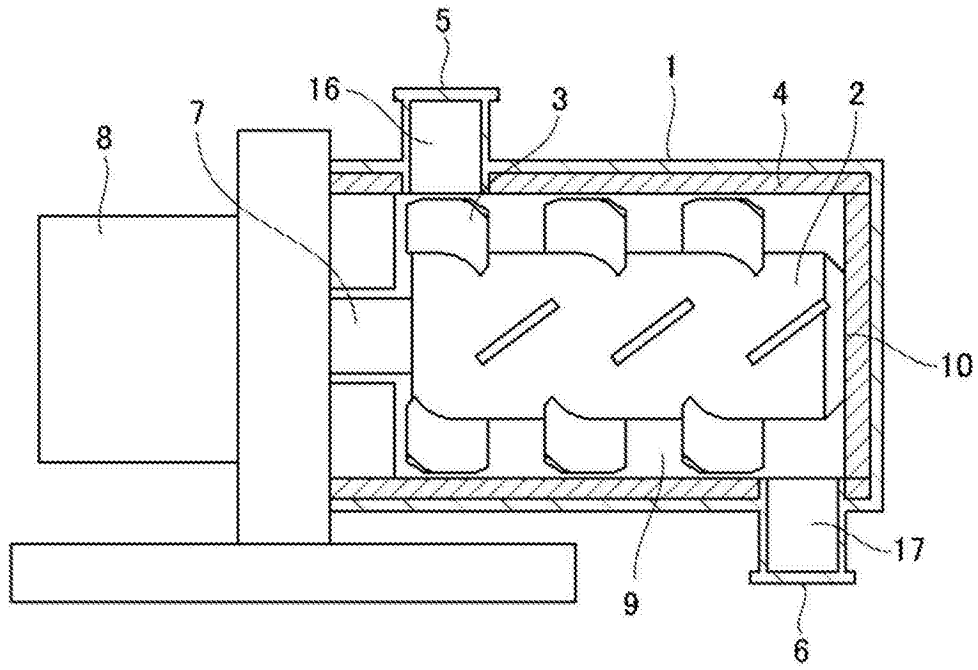


图6

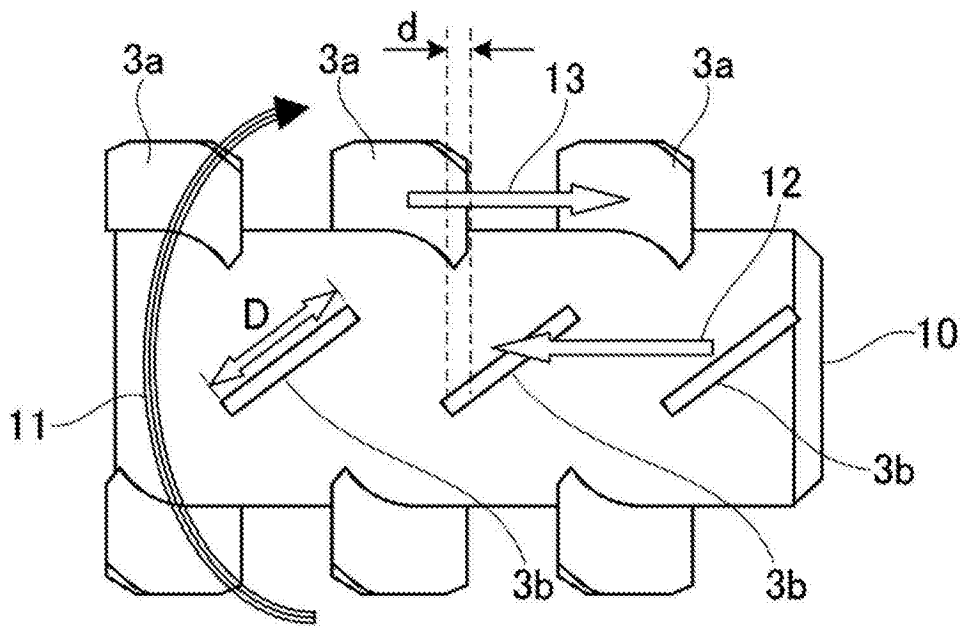


图7

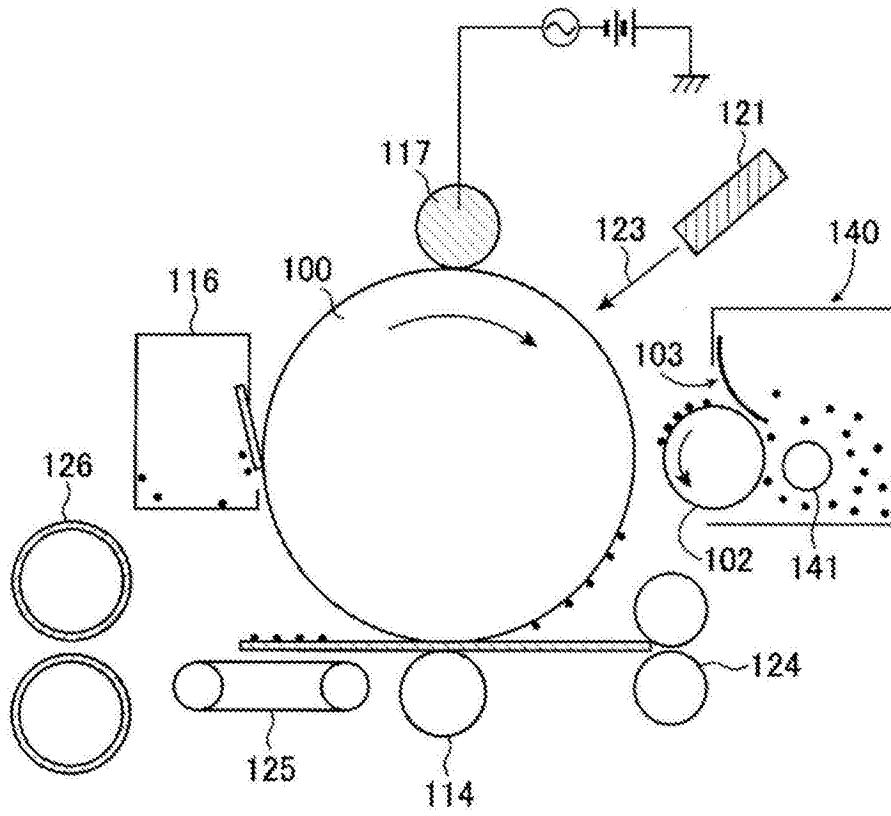


图8

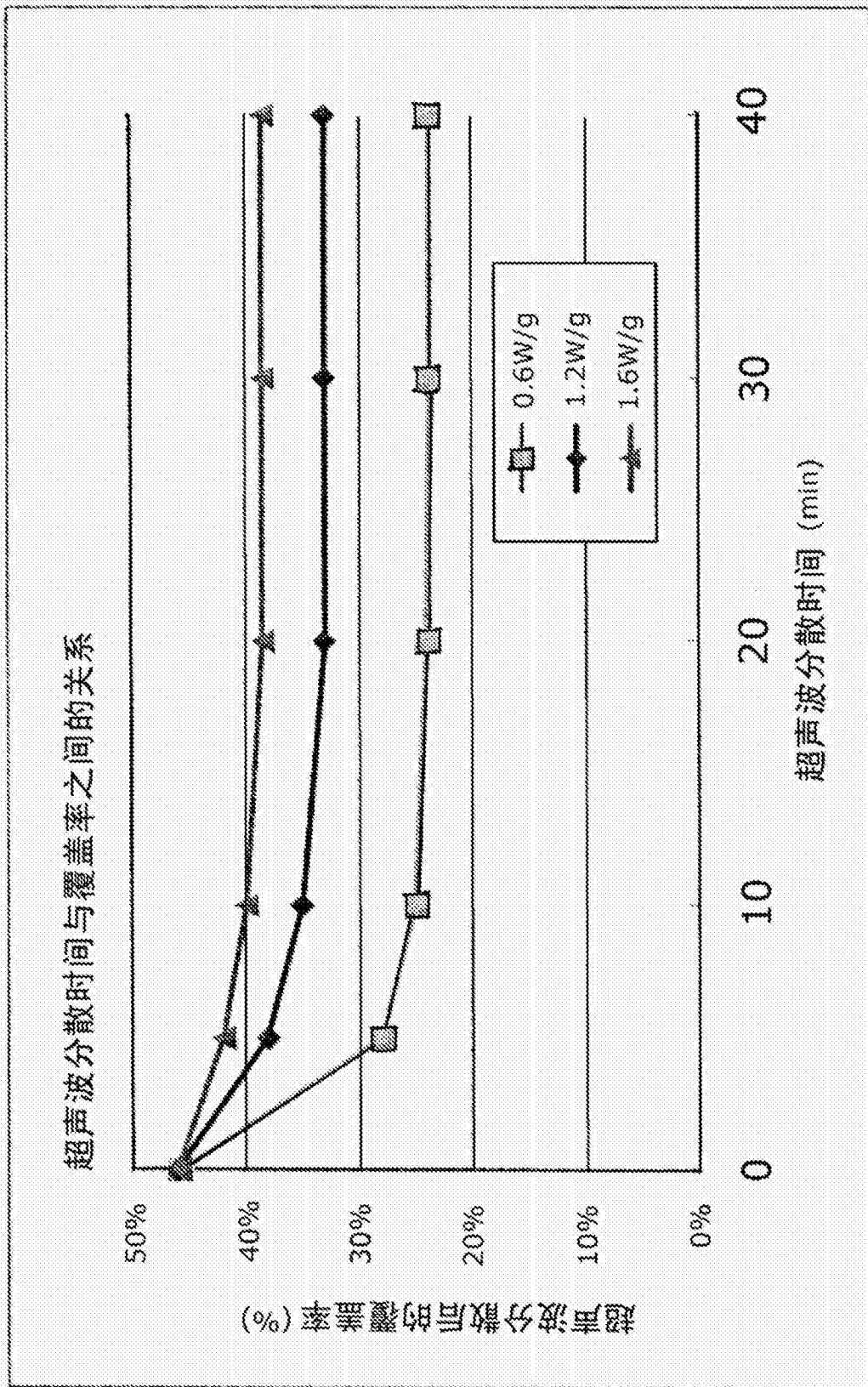


图9

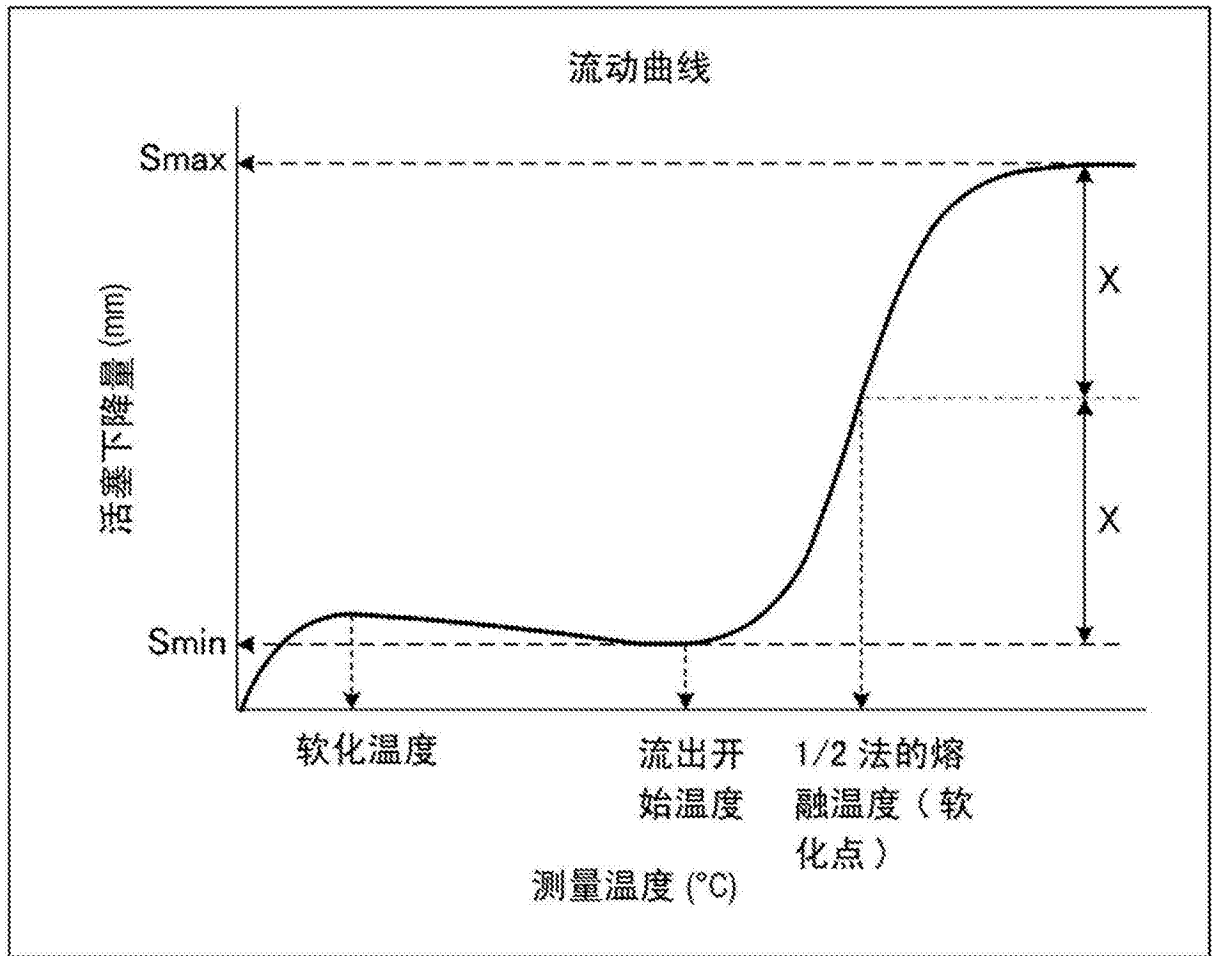


图10