

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03G 9/08 (2006.01)

G03G 9/087 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410006484.7

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100447674C

[22] 申请日 2004.3.8

[21] 申请号 200410006484.7

[30] 优先权

[32] 2003.3.7 [33] JP [31] 061823/2003

[73] 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 佐藤祐弘 藤田亮一

上泷隆晃 菅原庸好 寺内和男

板仓隆行

[56] 参考文献

CN1129817A 1996.8.28

JP2001109188A 2001.4.20

CN-1380585A 2002.1.7

EP0423743A 1991.4.24

US5614347A 1997.3.25

CN1375747A 2002.10.23

JP11143121A 1999.5.28

CN1400984A 2003.2.12

审查员 国红

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

代理人 刘新宇

权利要求书 3 页 说明书 63 页 附图 4 页

[54] 发明名称

非磁性调色剂和双组分显影剂

[57] 摘要

本发明提供一种调色剂，该调色剂是含有至少含粘合树脂、着色剂以及脱模剂的调色剂粒子和无机微粒的调色剂，所述粘合树脂中至少含有聚酯单元，所述调色剂的重均粒径为 3.0 至 6.5  $\mu\text{m}$ ，所述调色剂中含有的当量圆直径为 2  $\mu\text{m}$  以上的粒子的平均圆形度为 0.920 至 0.945，所述调色剂的 BET 比表面积为 2.1  $\text{m}^2/\text{g}$  至 3.5  $\text{m}^2/\text{g}$ ，所述调色剂在 45 体积%的甲醇水溶液中分散所得到的分散液的 600nm 波长光的透过率为 30% 至 80%。本发明还提供含有该调色剂和磁性载体的双组分显影剂，所述磁性载体具有磁性芯粒子和被覆该芯粒子的涂覆层，所述磁性载体的个数平均粒径为 15 - 80  $\mu\text{m}$ 。通过使用该调色剂和显影剂，即使是在无油定影方式中也能高速形成高画质的图像。

1. 一种非磁性调色剂, 该非磁性调色剂是含有至少含粘合树脂、着色剂以及脱模剂的调色剂粒子和无机微粒的非磁性调色剂, 其特征在于, 所述的无机微粒是从氧化钛、氧化铝以及二氧化硅中选择的一种或二种以上,

所述粘合树脂中至少含有聚酯单元,

所述非磁性调色剂的重均粒径为 3.0 至 6.5 $\mu\text{m}$ ,

所述非磁性调色剂中含有的当量圆直径为 2 $\mu\text{m}$  以上的粒子的平均圆形度为 0.920 至 0.945,

所述非磁性调色剂的 BET 比表面积为 2.1 $\text{m}^2/\text{g}$  至 3.5 $\text{m}^2/\text{g}$ ,

所述非磁性调色剂在 45 体积%的甲醇水溶液中分散所得到的分散液的 600nm 波长光的透过率为 30% 至 80%。

2. 权利要求 1 记载的非磁性调色剂, 其中所述无机微粒被外添加到调色剂粒子中, 基于所述无机微粒的粒度分布中的最大频率求出的无机微粒的主峰粒径为 80 至 200nm。

3. 权利要求 2 记载的非磁性调色剂, 其中还含有被外添加到调色剂粒子中的微粒, 所述微粒是选自氟树脂粉末、氧化钛微粉、氧化铝微粉、二氧化硅微粉、以及用硅烷化合物、有机硅化合物、钛偶合剂、硅油进行了表面处理的二氧化硅微粉的微粒, 所述微粒基于上述微粒的粒度分布中的最大频率求出的主峰粒径为 10nm 至 70nm。

4. 权利要求 1 至 3 中任一项记载的非磁性调色剂, 其中所述粘合树脂是选自以下 (a) 到 (f) 中的任一种树脂:

(a) 聚酯树脂,

(b) 含有聚酯单元和乙烯类聚合物单元的杂合树脂,

(c) 具有聚酯单元和乙烯类聚合物单元的杂合树脂和乙烯类聚合物的混合物,

(d) 聚酯树脂和乙烯类聚合物的混合物,

(e) 具有聚酯单元和乙烯类聚合物单元的杂合树脂和聚酯树脂的混合物,

(f) 聚酯树脂、具有聚酯单元和乙烯类聚合物单元的杂合树脂以及乙烯类聚合物的混合物。

5. 权利要求 1 记载的非磁性调色剂，其中所述的脱模剂是烃蜡，所述的调色剂在差示扫描热量测定得到的吸热曲线中，在温度 30 ~ 200℃ 范围内有一个或 2 个以上的吸热峰，所述吸热峰中最大吸热峰的温度为 65℃ 至 110℃。

6. 权利要求 1 记载的非磁性调色剂，其中所述的调色剂粒子含有芳香族羧酸的金属化合物。

7. 权利要求 1 记载的非磁性调色剂，其中所述调色剂粒子是通过表面改性装置进行球形化的调色剂粒子，

所述的表面改性装置包括下列装置：

分级为规定粒径的粒子和低于规定粒径的微粒的分级装置；

对导入的粒子赋予机械式冲击力对该粒子表面进行处理的表面处理装置；

将由该分级装置分离的规定粒径的粒子导入该表面处理装置内的导入装置；

将由该分级装置分离的低于规定粒径的微粒排出到装置外的排出装置；

将该表面处理装置进行过表面处理的粒子送入所述分级装置的粒子循环装置；

该装置可以将由分级装置进行的粒子分级和由表面处理装置进行的粒子表面处理重复进行规定的时间。

8. 双组分显影剂，是含有非磁性调色剂和磁性载体的双组分显影剂，所述非磁性调色剂是权利要求 1 所述的非磁性调色剂，

磁性载体具有含磁性体的磁性芯粒子和在该磁性芯粒子的表面上由树脂形成的涂覆层，该磁性载体的个数平均粒径为 15 - 80μm。

9. 权利要求 8 记载的双组分显影剂，其中所述磁性芯粒子是磁

性体由用于载体的粘合树脂保持为分散状态的磁性体分散型芯粒子,所述磁性载体在 79.6kA/m 下的磁化强度为  $50 - 220\text{emu/cm}^3$ 。

10. 权利要求 8 记载的双组分显影剂,其中涂覆层是由含有具有全氟烷基单元的丙烯酸酯全氟烷基聚合物或者具有全氟烷基单元的甲基丙烯酸酯全氟烷基聚合物的树脂形成的层。

11. 权利要求 8 记载的双组分显影剂,其中所述涂覆层含有导电性微粒,导电性微粒的个数平均粒径为  $1\mu\text{m}$  以下、电阻率为  $1 \times 10^8\Omega\text{cm}$  以下。

12. 权利要求 8 记载的双组分显影剂,其中涂覆层中含有具有带电控制性的粒子,该具有带电控制性的粒子的个数平均粒径为  $0.01-1.5\mu\text{m}$ 。

13. 权利要求 11 记载的双组分显影剂,其中导电性微粒是选自炭黑、磁铁矿、石墨、氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化锡中的一种或二种以上的粒子。

14. 权利要求 12 记载的双组分显影剂,其中具有带电控制性的粒子是选自聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚苯乙烯树脂、三聚氰胺树脂、酚醛树脂、尼龙树脂、二氧化硅、氧化钛和氧化铝中的一种或二种以上的粒子。

## 非磁性调色剂和双组分显影剂

### 技术领域

本发明涉及用于电摄影法、静电印刷法、调色剂喷墨方式记录法的调色剂和含有该调色剂的双组分显影剂。

### 背景技术

近年，在已经开发出的全色复印机和全色打印机中，一般采用以下方法来获得全色图像，即，使用4个感光体和带状转印体，将分别形成于各感光体上的静电荷像用青调色剂、品红调色剂、黄调色剂和黑调色剂显影，一边在感光体与带状转印体之间运送转印材料，一边依次转印感光体上的调色剂图像，形成全色图像的方法；在对向感光体的转印体表面上利用静电力或抓纸器等机械作用卷起转印材料，实施4次显影-转印步骤，由此获得全色图像的方法。

作为搭载在这类全色复印机和全色打印机上的调色剂，从提高颜色再现性、不损害投影机（OHP）图像的透明性方面考虑，必须在加热加压定影步骤中将调色剂进行充分的混色。

最近，开始要求调色剂具有可对应于高速化、请求服务型打印的功能，如更好的低温定影性、扩大非偏移区域、可控制光泽等。

作为目前的实现上述目的的方法，一般采用在定影部件表面涂布硅油的方法。但是，该方法存在因硅油气化引发机内污染、难以涂布均匀等问题，所以最近开始使调色剂具有脱模性的功能。

在特开平8-314300号公报和特开平8-50368号公报中，提出了利用悬浮聚合法将蜡内包在调色剂粒子中调色剂，以及通过采用该调色剂而不使用硅油的图像形成方法。

这些调色剂虽然抑制了定影图像上的油痕，但必须在调色剂粒子内部内包大量的蜡，且因为使用以苯乙烯-丙烯酸树脂为主成分的粘

合剂，所以存在定影图像表面的凹凸问题，对 OHP 透过性也要求进一步的改善。

利用这类调色剂形成的图像记录物，因为光泽度低，所以在图形和文字部分混合存在的图形图像中，可以得到没有不协调感的良好图像，这是其优点，但是在图示图像中，因为定影后的调色剂未被充分熔融，所以存在二次颜色的混色性低、颜色再现范围窄的缺点。

鉴于此，期待一种在不使用油或减少油用量进行加热加压定影时，低温定影性优良、可控制光泽、混色性优良、颜色再现范围广、且 OHP 透过性优良的调色剂。作为实现这类调色剂的方法，尝试了以快速熔融性高的聚酯为主粘合剂的方法。

另外，从打印请求服务型的观点考虑，要求必须能够适应厚纸、涂层纸等材料，使用中间转印体的转印方法在这方面是有效的。调色剂在感光体上显影后，被转印到中间转印体上，然后再次被转印至转印材料上，所以要求调色剂具有更高的转印效率。

作为这类调色剂，已知有显影性和转印性优良、在无油定影系统中耐偏移性良好、OHP 透过性优良的调色剂。

在特开平 11-44969 号公报中，提出了这样一种调色剂，即使用线型聚酯树脂或非线型聚酯树脂，在溶解了树脂的有机溶剂中分散聚酯树脂、着色剂、脱模剂，将该分散液分散在水性介质中，由此进行造粒，在该状态下减压除去上述有机溶剂后得到的球形化的调色剂。该调色剂具有极高的转印性，且耐高温偏移性优良。

但是，该调色剂难以调整为特别是  $5\mu\text{m}$  以下的调色剂粒子的粒度，另外因为更高速化的原因，要求其具有更好的低温定影性。

作为制造这类调色剂的方法，在特开平 7-181732 号公报中提出了以下方法：将含有着色剂、脱模剂的调色剂利用机械冲击力进行球形化处理，由此提高转印效率。作为利用机械冲击力进行球形化的装置，已知有奈良机械制作所制的混合型研磨系统（hybridization system）、Hosokawamicon 公司制的 Mechanofusion System、川崎重工业社制的 Cryptoron system 等。

这类系统虽然有一定的粉碎程度，是一边进行粉碎一边施加机械冲击力的系统，但因为在进行球形化的同时出现新的表面，容易发生脱模剂的渗出，有时会发生显影性降低。特别是在脱模剂分散差的情况下脱模剂的渗出变得更为显著。

另外，为了提高点的再现性或细线的再现性而试图减小调色剂的粒径，但为了具有低温定影性和高温偏移性、得到高光泽，在上述的含有聚酯树脂和脱模剂的调色剂中，在调色剂粒径小的情况下调色剂的比表面积急剧增大，从而难以防止加热加压定影时的脱模剂渗出和显影过程中摩擦带电赋予时对调色剂施加压力而导致的脱模剂渗出两种情况。

在特开 2000-3075 号公报中，提出了通过将由混练-粉碎法得到的显影剂（调色剂、或调色剂与磁性载体）的粒子形状形成均匀的球形，从而实现带电均匀化的方法。

但是，该调色剂虽然通过球形化改善了飞散和转印性，但经热风处理而被球形化的调色剂难以控制表面附近的脱模剂存在状态，难以同时满足低温定影性和显影性。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种可以解决上述问题的调色剂和含有该调色剂的双组分显影剂。

本发明的目的还在于提供一种转印性优良且点再现性和细线再现性优良的调色剂及含有该调色剂的双组分显影剂。

本发明的目的还在于提供一种无需涂布大量的油或完全不涂布油即可定影的调色剂及含有该调色剂的双组分显影剂。

本发明的目的还在于提供一种低温定影性优良且耐高温偏移性优良的调色剂及含有该调色剂的双组分显影剂。

本发明的目的还在于提供一种即使在高速打印中也能实现高光泽的调色剂及含有该调色剂的双组分显影剂。

本发明的目的还在于提供这样一种调色剂，所述调色剂含有至少

含粘合树脂、着色剂和脱模剂的调色剂粒子及无机微粒，

其中所述粘合树脂至少含有聚酯单元，

所述调色剂的重均粒径为  $3.0 - 6.5\mu\text{m}$ ，

所述调色剂中含有的当量圆直径为  $2\mu\text{m}$  或  $2\mu\text{m}$  以上的粒子的平均圆形度为  $0.920 - 0.945$ ，

所述调色剂的 BET 比表面积为  $2.1\text{m}^2/\text{g} - 3.5\text{m}^2/\text{g}$ ，

在 45 体积 % 的甲醇水溶液中分散该调色剂得到的分散液中，  
 $600\text{nm}$  的波长光的透过率为  $30\% - 80\%$ 。

本发明的目的还在于提供这样一种双组分显影剂，所述显影剂含有调色剂和磁性载体，

其中所述调色剂含有至少含粘合树脂、着色剂和脱模剂的调色剂粒子及无机微粒，

所述粘合树脂至少含有聚酯单元，

所述调色剂的重均粒径为  $3.0 - 6.5\mu\text{m}$ ，

所述调色剂中含有的当量圆直径为  $2\mu\text{m}$  或  $2\mu\text{m}$  以上的粒子的平均圆形度为  $0.920 - 0.945$ ，

所述调色剂的 BET 比表面积为  $2.1\text{m}^2/\text{g} - 3.5\text{m}^2/\text{g}$ ，

在 45 体积 % 的甲醇水溶液中分散该调色剂得到的分散液中，  
 $600\text{nm}$  的波长光的透过率为  $30\% - 80\%$ ，

所述磁性载体具有含有磁性体的磁性芯粒子和在该磁性芯粒子表面形成的树脂涂层，其个数平均粒径为  $15 - 80\mu\text{m}$ 。

#### 附图说明

图 1 是表示制造本发明调色剂时的表面改性步骤中使用的表面改性装置之一例构成的简要剖面图。

图 2 是表示图 1 所示分散转子的俯视图之一例的简图。

图 3 是测定本发明的磁性载体、磁性体、非磁性无机化合物的电阻率的装置的简要剖面图。

图 4 是可用于本发明的非磁性单组分显影装置的示意图。

## 具体实施方式

本发明人等发现，一边将混练-粉碎时产生的微粉排出到体系外，一边施加机械冲击力，由此将比表面积大的微粉排出到体系外，不会对调色剂粒子施以必要以上的热量，可以在重复进行球形化处理的同时进行分级，可以控制所希望的调色剂粒子的形状和所希望的调色剂形状与脱模剂在调色剂表面附近的存在状态，由此完成了本发明。

本发明的调色剂的重均粒径为  $3.0\text{-}6.5\text{ }\mu\text{m}$ 。另外，调色剂的重均粒径为  $4.0\text{-}6.0\text{ }\mu\text{m}$  时能充分满足点的再现性、转印效率，所以优选。调色剂的重均粒径如果小于  $3.0\text{ }\mu\text{m}$ ，则球形化处理时的调色剂粒子收率低，且因为调色剂粒子的比表面积和调色剂的比表面积变大，所以难以均匀地控制脱模剂的存在状态，有时无法兼顾低温定影性和显影性。调色剂的重均粒径如果超过  $6.5\text{ }\mu\text{m}$ ，则调色剂的飞散可以由视觉来感知，在静电潜像的点径为 600dpi 以上的微小点径时点的再现性降低。调色剂的重均粒径可以由制造的调色剂粒子的分级来进行调整。

本发明中，调色剂中含有的圆当量直径为  $2\text{ }\mu\text{m}$  或  $2\text{ }\mu\text{m}$  以上的粒子的平均圆形度为 0.920 或 0.920 以上、0.945 或 0.945 以下。调色剂的平均圆形度为 0.925-0.940，在兼顾转印性和显影性方面优选。调色剂的平均圆形度低于 0.920 时，球形化处理不充分，对脱模剂存在的控制不充分，低温定影性稍差，转印效率降低。

调色剂的平均圆形度如果超过 0.945，转印效率在初期变得相当好，但另一方面显影性降低，耐久后的转印性降低。据认为这是因为长时间进行球形化处理导致脱模剂的渗出而引起的。调色剂的平均圆形度可以通过调色剂粒子的制造方法、对调色剂粒子施加机械力或热的球形化处理方法来进行调整。

本发明的调色剂分散在 45 体积%的甲醇水溶液中得到的分散液的 600nm 波长光透过率为 30% - 80%。透过率为 40% - 65% 时，将调色剂的重均粒径为  $3.0\text{-}6.5\text{ }\mu\text{m}$  的调色剂用于处理速度高的高速处

理机时可以兼顾更优良的低温定影性和显影性，在形成高光泽度的图像方面是优选的。

因为粘合树脂与脱模剂的润湿性不同，所以将调色剂分散在水-甲醇溶液中时，因调色剂粒子的表面附近的脱模剂存在状态不同，分散了调色剂的水-溶液的浓度也不同。本发明中，利用该性质，通过测定透过率，将其作为调色剂粒子表面附近的脱模剂存在状态的指标。另外，本发明中，使用 45 体积 % 甲醇水溶液时，相对于粘合树脂与脱模剂的润湿性差异的灵敏度良好，因此使用 45 体积 % 的甲醇水溶液（甲醇 45 体积 % + 水 55 体积 %）。

调色剂的甲醇 45 体积 % 水溶液的透过率，随着调色剂的粒径减小、调色剂的表面积增大，而成为较大的值。特别是，如本发明所述，对于 3.0-6.5  $\mu\text{m}$  的小粒径调色剂而言，调色剂的表面性状很容易受到脱模剂的分散状态、分散粒径的影响，即使稍有分散不良，透过率也大幅度发生变化。在调色剂粒子表面附近存在较多脱模剂的情况下，或脱模剂的分散状态差、较大的脱模剂硬块露出在调色剂粒子表面的情况下，透过率变大。这是因为在上述的情况下调色剂相对于水-甲醇的润湿性恶化，调色剂难以分散的原因。

如果透过率低于 30 %，则脱模剂在调色剂粒子表面附近的存在量少，耐久后的显影性虽然非常良好，但低温定影性和光泽低下。如果透过率超过 80 %，则低温定影性良好，但脱模剂从调色剂游离，转移到显影套筒或磁性载体的表面，发生污染，随着时间的经过而显影性逐渐降低。

如特开 2000-3075 号公报所记载，将二种聚酯树脂、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、炭黑和带电控制剂用亨舍尔混合机混合后，用双螺杆挤出混练机混练，冷却混练物后，用锤磨机粗粉碎，将粗粉碎物用喷射式粉碎机微粉碎，混合所得到的调色剂粒子和疏水性二氧化硅微粉，在调色剂粒子表面添加了疏水性二氧化硅微粉的状态下，利用表面改性装置在 270°C 下进行球形化处理，然后进行分级，再外加疏水性二氧化硅微粉、钛酸锶粒子，由此得到的调色剂的平均圆形度为 0.953，

非常高，测定在甲醇 45 体积 % 水溶液中的透过率，为 83 %。

该调色剂的蜡渗出增多，初期因为含有大量的外添加剂而显影性较好，但在用于高速机时调色剂被施以压力后，显影性慢慢降低。

另外，将聚酯树脂、颜料、和低分子量聚丙烯蜡用亨舍尔混合机混合后，用双螺杆混练机混练，冷却混练物后，用锤磨机粗粉碎，将粗粉碎物用喷射式粉碎机微粉碎，利用多分离分级机进行分级，再外添加疏水性二氧化硅微粉，由此得到的调色剂的平均圆形度为 0.913，是较低的平均圆形度，测定在甲醇 45 体积 % 水溶液中的透过率，为 3%。

该调色剂中由于低分子量聚丙烯蜡坚硬，所以在调色剂粒子表面蜡的存在量减少。因而，耐久时显影性稳定但定影时脱模剂（蜡）的渗出减少，低温定影性降低。

通过控制制造调色剂粒子时的粉碎及形状调整的温度或时间、所使用的脱模剂的种类或脱模剂的分散剂的种类等各项条件，可以控制调色剂表面脱模剂的存在状态，由此可以调整透过率。透过率可以用分光光度计进行测定。

出于提高流动性、转印性，特别是转印效率的目的，本发明的调色剂中可以外添无机微粒。作为在调色剂粒子表面外添的外添加剂，可以是氧化钛微粒、氧化铝微粒、二氧化硅微粒中的至少任一种无机微粒。无机微粒的平均粒径为 80nm 至 200nm 时，可以使小粒径的调色剂良好显影，并起到用于转印调色剂的分隔粒子的作用，所以优选。另外，在外添加剂中可以合并使用平均粒径在 70nm 以下的微粒，由于可以提高调色剂的流动性，所以优选。

本发明调色剂的 BET 比表面积为  $2.1\text{m}^2/\text{g}$ - $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 。另外，当调色剂的 BET 比表面积为  $2.5\text{m}^2/\text{g}$ - $3.2\text{m}^2/\text{g}$  时，由于可以维持耐久后的显影性、维持转印效率、以及实现优良的低温定影性，所以优选。

当调色剂的 BET 比表面积低于  $2.1\text{m}^2/\text{g}$  时，虽然低温定影性良好但耐久后显影性降低。另外转印效率也略有降低。当调色剂的 BET 比表面积高于  $3.5\text{m}^2/\text{g}$  时，转印效率非常高，但由于飞散会引起图像

质量或低温定影性降低。调色剂的 BET 比表面积，可以通过适量外添适当粒径的无机微粒或适当 BET 比表面积的无机微粒进行调整。

本发明中，含有含粘合树脂、着色剂以及脱模剂的调色剂粒子和无机微粒的调色剂中，该调色剂用于无油定影时，通过使粘合树脂中含有聚酯单元、形成  $3.0 - 6.5 \mu\text{m}$  的小粒径、且进行湿度球形化、在调色剂粒子中外添加含有无机微粒的外添加剂，得到的调色剂具有适度的 BET 比表面积，脱膜剂在调色剂粒子表面上的存在状态被控制，由此可以提高转印性，提高点的再现性和细线的再现性，同时低温定影性、耐高温偏移性优良，并且高速机在耐久后也能保持良好的显影性。

本发明的调色剂中使用的粘合树脂，可以从下列物质中选择的任一种树脂：(a)聚酯树脂、(b)含有聚酯单元和乙烯类聚合物单元的杂合树脂、(c)杂合树脂和乙烯类聚合物的混合物、(d)聚酯树脂和乙烯类聚合物的混合物、(e)杂合树脂和聚酯树脂的混合物、(f)聚酯树脂、杂合树脂以及乙烯类聚合物的混合物。

本发明中的[聚酯单元]表示从聚酯由来的部分，[乙烯类聚合物单元]表示从乙烯类聚合物由来的部分。构成聚酯单元的聚酯类单体是多元羧酸成分和多元醇成分，乙烯类单体是含有乙烯基的单体成分。[聚酯单体]成分的定义，是指单体中含有多个羧基和乙烯基的单体，或含有多个羟基和乙烯基的单体。聚酯单元的含量在粘合剂中达到 50 质量%以上时低温定影性良好，所以优选。

用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定本发明调色剂的树脂成分的分子量分布，优选主峰 (MP) 具有 3500~30000 的分子量范围，更优选具有 5000~20000 的分子量范围。另外，重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ) 之比 ( $M_w/M_n$ ) 优选为 5.0 以上。

当主峰的分子量低于 3500 时，调色剂的耐偏移性降低。另外当主峰的分子量超过 30000 时低温定影性降低，难以用于高速机。另外当  $M_w/M_n$  低于 5.0 时，具有快速熔融性 (sharp-melt)，易于得到高光泽，但耐高温偏移性降低。

在本发明的调色剂中使用的粘合树脂中含有的聚酯树脂或聚酯单元中可以使用多元醇与多元羧酸、多元羧酸酐、或含有两个以上羧基的多元羧酸酯等的羧酸成分作为原料单体使用。

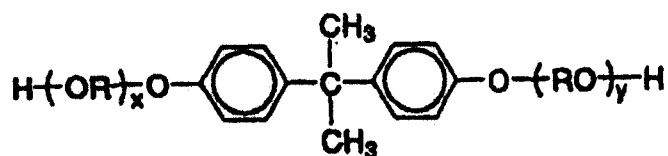
具体而言,作为二元醇成分例如有聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧丙烯(3.3)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧丙烯(2.0)-聚氧乙烯(2.0)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷、聚氧丙烯(6)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷等双酚A的烯化氧加成物;乙二醇、二甘醇、三甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,4-丁烯二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、双丙甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、双酚A、氢化双酚A等。

作为3元以上的醇成分,例如山梨糖醇、1,2,3,6-己烷四醇、1,4-脱水山梨糖醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、丙三醇、2-甲基丙烷三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,3,5-三羟基甲基苯等。

作为羧酸成分,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸以及对苯二甲酸等芳香族二羧酸类或其酸酐;琥珀酸、己二酸、癸二酸以及壬二酸等烷基二羧酸类或其酸酐;被碳原子数6~12的烷基所取代的琥珀酸或其酸酐;富马酸、马来酸以及柠康酸等不饱和二羧酸类或其酸酐。

上述聚酯树脂或聚酯单元,特别是将由下面通式(I)表示的双酚衍生物作为二醇成分,将由2元以上的羧酸或其酸酐、或它们的低级烷基酯组成的羧酸成分(例如富马酸、马来酸、马来酸酐、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸等)作为酸成分,经缩聚后得到的聚酯树脂,由于具有良好的带电特性,所以优选。

式 1



(式中, R是选自亚乙基或亚丙基中的一种以上, x, y 分别表示1以上的整数, 且  $x+y$  的平均值为 2~10。)

作为用于形成含有交联部位的聚酯树脂或聚酯单元的三元以上的多元羧酸成分。例如 1, 2, 4-苯三羧酸、1, 2, 5-苯三羧酸、1, 2, 4-萘三羧酸、2, 5, 7-萘三羧酸、1, 2, 4, 5-苯四羧酸, 以及它们的酸酐或酯化合物。三元以上的多元羧酸成分的使用量, 优选占全部单体的 0.1-1.9mol%。

另外, 在本发明中, 当使用含有聚酯单元和乙烯类聚合物单元的杂合树脂作为粘合树脂时, 期待可以得到更良好的脱模剂分散性, 并提高低温定影性和耐偏移性。本发明中使用的[杂合树脂成分], 是指乙烯类聚合物单元和聚酯单元通过化学键结合的树脂。具体如聚酯单元和与含有(甲基)丙烯酸酯等羧酸酯基的单体聚合得到的乙烯类聚合物单元经酯交换反应形成的物质, 优选将乙烯类聚合物作为主链聚合物, 聚酯单元作为支链聚合物形成的接枝共聚物(或嵌段共聚物)。

作为用于生成乙烯类聚合物或乙烯类单元的乙烯类单体例如苯乙烯; 邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对乙基苯乙烯、2, 4-二甲基苯乙烯、对正丁基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对正己基苯乙烯、对正辛基苯乙烯、对正壬基苯乙烯、对正癸基苯乙烯、对正十二烷基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对氯苯乙烯、3, 4-二氯苯乙烯、间硝基苯乙烯、邻硝基苯乙烯、对硝基苯乙烯等苯乙烯衍生物; 乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等不饱和单烯烃类; 丁二烯、异戊二烯等不饱和多烯类; 氯乙烯、偏二氯乙烯、溴乙烯、氟乙烯等卤代乙烯类; 乙酸乙烯、丙酸乙烯、苯甲酸乙烯等乙烯基酯类; 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯等 $\alpha$ -亚甲基脂肪族单羧酸酯类; 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸

十二烷基酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸 2-氯乙酯、丙烯酸苯酯等丙烯酸酯类；乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基异丁基醚等乙烯基醚类；乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮、甲基异丙烯基酮等乙烯基酮类；N-乙烯基吡咯、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮等 N-乙烯基化合物；乙烯基萘；丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺等丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物等。

另外，作为乙烯类单体，例如含有马来酸、柠康酸、依康酸、链烯基琥珀酸、富马酸、中康酸等不饱和二元酸；马来酸酐、柠康酸酐、依康酸酐、链烯基琥珀酸酐等不饱和二元酸酐；马来酸甲基半酯、马来酸乙基半酯、马来酸丁基半酯、柠康酸甲基半酯、柠康酸乙基半酯、柠康酸丁基半酯、依康酸甲基半酯、链烯基琥珀酸甲基半酯、富马酸甲基半酯、中康酸甲基半酯等不饱和二元酸的半酯；二甲基马来酸、二甲基富马酸等不饱和二元酸酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、肉桂酸等 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酸；丁烯酸酐、肉桂酸酐等 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酸酐、该 $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酸和低级脂肪酸的酸酐；链烯基丙二酸、链烯基戊二酸、链烯基己二酸等含有羧基的单体。

另外，作为乙烯类单体，如 2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟基乙基甲基丙烯酸酯、2-羟基丙基甲基丙烯酸酯等丙烯酸或甲基丙烯酸酯；4-(1-羟基-1-甲基丁基)苯乙烯、4-(1-羟基-1-甲基己基)苯乙烯等含有羟基的单体。

在本发明的调色剂中，粘合树脂的乙烯类聚合物单元可以具有被含有 2 个以上乙烯基的交联剂交联的交联结构。

作为交联剂，例如有二乙烯基苯、二乙烯基萘等芳香族二乙烯基化合物；乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯等用烷基链连接的二丙烯酸酯化合物；乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯等用烷基链连接的二甲基丙烯酸酯化

合物；二甘醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、聚乙二醇#4000二丙烯酸酯、聚乙二醇#600二丙烯酸酯、双丙甘醇二丙烯酸酯等被含有醚键的烷基链结合的二丙烯酸酯化合物；二甘醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇#400二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇#600二甲基丙烯酸酯、双丙甘醇二甲基丙烯酸酯等被含有醚键的烷基链结合的二甲基丙烯酸酯化合物；聚氧乙烯(2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯、聚氧乙烯(4)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯等被含有芳香族基以及醚键的链连接的二丙烯酸酯化合物类；聚氧乙烯(2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯、聚氧乙烯(4)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯等被含有芳香族基以及醚键的链连接的二甲基丙烯酸酯化合物。

作为多官能的交联剂，例如有季戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四丙烯酸酯、低聚丙烯酸酯；季戊四醇三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四甲基丙烯酸酯、低聚甲基丙烯酸酯；氰尿酸三烯丙酯、三烯丙基偏苯三酸酯。

在本发明中，优选含有与乙烯类聚合物成分和聚酯树脂成分中任一方或两方中两种树脂成分都能反应的单体成分。在构成聚酯树脂成分的单体中，作为能与乙烯类聚合物发生反应的物质例如有邻苯二甲酸、马来酸、柠康酸、依康酸等不饱和二羧酸或其酸酐等。

在构成乙烯类聚合物成分的单体中，作为能与聚酯树脂成分反应的物质，例如含有羧基或羟基的化合物、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

作为得到乙烯类聚合物与聚酯树脂的反应产物的方法，因为存在含有分别能与上述列举的乙烯类聚合物以及聚酯树脂发生反应的单体成分的聚合物，优选使其中任一方或两方的树脂发生聚合反应而得到的方法。

作为制备本发明的乙烯类聚合物时使用的聚合引发剂，例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、

2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、二甲基-2, 2'-偶氮二异丁酸酯、1, 1'-偶氮二(1-环己烷甲腈)、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈、2, 2'-偶氮二(2, 4, 4-三甲基戊烷)、2-苯基偶氮-2, 4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2, 2'-偶氮二(2-甲基丙烷); 甲基乙基酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、环己酮过氧化物等酮过氧化物类; 2, 2-双(叔丁基过氧)丁烷、叔丁基氢过氧化物、氢过氧化枯烯、1, 1, 3, 3-四甲基丁基氢过氧化物、二-叔丁基过氧化物、叔丁基枯烯基过氧化物、二-枯烯基过氧化物、 $\alpha, \alpha'$ -双(叔丁基过氧异丙基)苯、异丁基过氧化物、辛酰基过氧化物、癸酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物、3, 5, 5-三甲基己酰基过氧化物、过氧化苯甲酰、m-triaryl peroxide、二异丙基过氧二碳酸酯、二-2-乙基己基过氧二碳酸酯、二正丙基过氧二碳酸酯、二-2-乙氧基乙基过氧碳酸酯、二甲氧基异丙基过氧二碳酸酯、二(3-甲基-3-甲氧基丁基)过氧碳酸酯、乙酰基环己基磺酰基过氧化物、叔丁基过氧乙酸酯、叔丁基过氧异丁酸酯、叔丁基过氧新癸酸酯、叔丁基过氧2-乙基己酸酯、叔丁基过氧月桂酸酯、叔丁基过氧苯甲酸酯、叔丁基过氧异丙基碳酸酯、二叔丁基过氧间苯二甲酸酯、叔丁基过氧烯丙基碳酸酯、叔戊基过氧2-乙基己酸酯、二叔丁基过氧六氢对苯二甲酸酯、二叔丁基过氧壬二酸酯。

本发明的调色剂中使用的杂合树脂的制造方法例如有下面(1)~(6)所示的方法。

(1) 将乙烯类聚合物、聚酯树脂以及杂合树脂成分分别制备后混合的方法。在将聚酯树脂和杂合树脂成分用有机溶剂(例如二甲苯)溶解、膨润后, 通过馏去有机溶剂进行混合。在杂合树脂成分中, 可以使用将乙烯类聚合物和聚酯树脂分别制备后在少量的有机溶剂中溶解、膨润, 通过添加酯化催化剂以及醇, 加热进行酯交换反应合成得到的酯化合物。

(2) 制备乙烯类聚合物单元后, 在其存在下制备聚酯单元以及杂合树脂成分的方法。杂合树脂成分可以通过乙烯类聚合物单元(根

据需要也可以添加乙烯类单体)与聚酯单体(醇、羧酸)以及聚酯树脂中的任一种或二种发生反应来制备。这种情况下可以使用适当的有机溶剂。

(3) 制备聚酯树脂单元后,在聚酯树脂的存在下制备乙烯类聚合物单元以及杂合树脂成分的方法。杂合树脂成分通过聚酯单元(可以根据需要添加聚酯单体)与乙烯类单体以及乙烯类聚合物单元中的任一种或两种发生反应制备。

(4) 制备乙烯类聚合物单元以及聚酯单元后,在这些聚合物单元的存在下添加乙烯类单体以及聚酯单体(醇、羧酸)中的任一种或两种,通过进行聚合反应制备杂合树脂成分。在这种情况下可以使用适当的有机溶剂。

(5) 制备杂合树脂成分后,添加乙烯类单体以及聚酯单体(醇、羧酸)中任一种或两种进行加成聚合或缩聚反应中的至少一种反应,制备乙烯类聚合物单元以及聚酯单元的方法。在这种情况下,杂合树脂成分可以使用通过上述(2)~(4)的制造方法制造的杂合树脂,也可以根据需要使用利用公知方法制造的杂合树脂。另外,可以使用适当的有机溶剂。

(6) 通过将乙烯类单体以及聚酯单体(醇、羧酸等)混合连续进行加成聚合以及缩聚反应,可以制备乙烯类聚合物单元、聚酯单元以及杂合树脂成分。另外,可以使用适当的有机溶剂。

在上述(1)~(6)的制备方法中,乙烯类聚合物单元以及聚酯单元中可以使用具有多种不同分子量、交联度的聚合物单元。

本发明的调色剂中含有的粘合树脂,可以使用上述聚酯树脂和杂合树脂的混合物。

本发明的调色剂中含有的粘合树脂,可以使用上述聚酯树脂和乙烯类聚合物的混合物。

本发明的调色剂中含有的粘合树脂,可以使用上述杂合树脂和乙烯类聚合物的混合物。

本发明调色剂中含有的粘合树脂的玻璃化温度优选 40~90℃,更

优选 45~85℃。另外粘合树脂的酸值优选 1~40mgKOH/g。

在本发明的调色剂中，可以与公知的带电控制剂组合使用。作为该带电控制剂，例如有机金属配位化合物、金属盐、螯合物如单偶氮金属配位化合物、乙酰丙酮金属配位化合物、羟基羧酸金属配位化合物、聚羧酸金属配位化合物、多元醇金属配位化合物等。除此之外，例如羧酸的金属盐、羧酸酐、酯类等的羧酸衍生物或芳香族类化合物的缩合体。也可以使用双酚类、杯芳烃等苯酚衍生物。从带电良好方面考虑，本发明中优选使用芳香族羧酸的金属化合物。

本发明中使用的带电控制剂，相对于粘合树脂 100 质量份，含量优选为 0.1~10 质量份，更优选为 0.2~5 质量份。当低于 0.1 质量份时从高温高湿到低温低湿的环境下调色剂的带电量变化有时增大。当大于 10 质量份时调色剂的低温定影性有时降低。

作为本发明中使用的脱模剂，例如有低分子量聚乙烯蜡、低分子量聚丙烯蜡、微晶蜡、石蜡、费-托蜡等脂肪族烃蜡；氧化聚乙烯蜡等脂肪族烃蜡的氧化物；脂肪族烃类酯蜡等以脂肪酸酯为主成分的蜡；以及部分或全部除去酸性成分的脱氧巴西棕榈蜡等脂肪酸酯蜡。另外，例如二十二烷酸单甘油酯等脂肪酸与多元醇的部分酯化物；植物性油脂加氢得到的含有羟基的甲基酯化合物。

作为特别优选使用的蜡，是分子链短、且立体障碍小、流动性优良的石蜡、聚乙烯蜡、费-托蜡等脂肪族烃蜡。

在上述脱模剂的分子量分布中，优选主峰的分子量在 350~2400 的范围内，更优选在 400~2000 的范围内。使用具有该分子量分布的脱模剂，可以赋予调色剂理想的热特性。

本发明的调色剂在通过差示扫描热量测定（DSC）得到的吸热曲线中，在 30 至 200℃ 的温度范围内有一个或两个以上的吸热峰，最大吸热峰的温度  $T_{sc}$  优选在 65℃  $T_{sc}$  110℃，更优选在 70℃  $T_{sc}$  90℃ 以下。

当最大吸热峰的温度低于 65℃ 时，由于调色剂的比表面积大容易发生结块，当超过 110℃ 时低温定影性降低，不适用于高速机。

最大吸热峰是指从粘合树脂的玻璃化温度由来的吸热峰以上的区域中，从吸热峰中的基线开始的最高的吸热峰。上述最大吸热峰的温度，可以根据所使用的脱模剂的种类不同进行调整。

本发明中所使用的脱模剂在通过差示扫描热量测定（DSC）得到的吸热曲线中，在 30 至 200℃ 的温度范围内有一个或两个以上的吸热峰，为了得到上述调色剂的热特性，脱模剂的最大吸热峰温度  $T_{sc}$  优选在 60 至 110℃ 之间（更优选在 70 至 90℃ 之间）。

作为本发明中使用的脱模剂，优选相对于 100 质量份的粘合树脂含有 1~10 质量份的脱模剂，更优选含有 2~8 质量份。如果脱模剂的含量少于 1 质量份，无油定影性降低。当超过 10 质量份时，难以控制调色剂粒子表面附近脱模剂的存在状态，由于脱模剂结块而使得颜色有时变得不鲜明。

作为本发明中使用的着色剂，可以单独使用公知的颜料或染料或将其组合使用。染料例如有 C.I.直接红 1、C.I.直接红 4、C.I.酸性红 1、C.I.碱性红 1、C.I.媒染红 30、C.I.直接兰 1、C.I.直接兰 2、C.I.酸性兰 9、C.I.酸性兰 15、C.I.碱性兰 3、C.I.碱性兰 5、C.I.mordant 兰 7、C.I.直接绿 6、C.I.酸性绿 4、C.I.碱性绿 6 等。

作为颜料，例如矿物坚牢黄、Navel 黄、萘酚黄 S、汉撒黄 G、不褪色黄 NCG、酒石黄色淀、钼橙、不褪色橙 GTR、吡唑啉酮橙、联苯胺橙 G、不褪色红 4R、Watching 红钙盐、曙红色淀、亮胭脂红 3B、锰紫、坚牢紫 B、甲基紫色淀、钴兰、碱式兰色淀、维多利亚兰色淀、酞菁兰、坚牢天兰、阴丹士林兰 BC、铬绿、颜料绿 B、孔雀石绿色淀、Final 黄绿 G 等。

另外作为形成全色图像用的调色剂使用时，作为品红用着色颜料，例如 C.I.颜料红 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 22, 23, 30, 31, 32, 37, 38, 39, 40, 41, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 64, 68, 81, 83, 87, 88, 89, 90, 112, 114, 122, 123, 163, 202, 206, 207, 209, 238、C.I.颜料紫 19、C.I.瓮红 1, 2, 10, 13, 15, 23, 29, 35 等。

这些颜料可以单独使用，但与染料或颜料合并使用时其鲜艳度提高，从提高全色图像的质量方面考虑所以优选。

作为品红用染料，例如 C.I.溶剂红 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27, 30, 49, 81, 82, 83, 84, 100, 109, 121, C.I.分散红 9、C.I.溶剂紫 8, 13, 14, 21, 27, C.I.分散紫 1 等油溶染料；C.I.碱性红 1, 2, 9, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 22, 23, 24, 27, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40；C.I.碱性紫 1, 3, 7, 10, 14, 15, 21, 25, 26, 27, 28 等碱性染料。

作为青色用着色颜料例如 C.I.颜料兰 2, 3, 15:3, 16, 17；C.I.酸性兰 6；C.I.酸性兰 45 或酞菁骨架上取代 1~5 个邻苯二甲酰亚胺甲基形成的铜酞菁颜料。

作为黄色用着色颜料，例如 C.I.颜料黄 - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 23, 65, 73, 74, 83, 93, 97, 155, 180；C.I.瓮黄 1, 3, 20。

着色剂的使用量，相对于粘合树脂 100 质量份，优选 1 至 15 质量份，更优选 3 至 12 质量份，最优选 4 至 10 质量份。当着色剂的含量超过 15 质量份时，透明性降低，相反以人肤色为代表的中间色的再现性容易降低，并且调色剂的带电稳定性降低，也难以得到低温定影性。当着色剂的含量少于 1 质量份时，着色力降低，为了保证浓度就不得不使用更多量的调色剂，点的再现性容易受损，难以得到高图像浓度和高品位的图像。

在本发明中，为了提高转印性，也可以在调色剂粒子中外添无机微粒。在调色剂表面外添的无机微粒，是从氧化钛微粒、氧化铝微粒、二氧化硅微粒中选择的任一种以上，优选平均粒径在 80nm 至 200nm 之间。另外无机微粒的个数平均粒径为 90nm 至 150nm，在调色剂粒子表面起到适度的分隔物的作用，因为可以得到调色剂不发生飞散的良好转印性，所以优选。

如果无机微粒的主峰粒径小于 80nm，小粒径的调色剂显影时难以从磁性载体上脱离，另外，由于镜像力强，从感光体上转印时变得难以脱离，有时造成转印性降低。当无机微粒的个数平均粒径大于

200nm 时,对调色剂的附着力减弱,引起飞散,由于机内污染或蓄积等导致调色剂的带电量降低。用于本发明的无机微粒,优选其表面经过疏水化处理。另外,无机微粒也可以用油进行处理。

本发明中使用的无机微粒的含量,相对于调色剂粒子 100 质量份优选为 0.8 至 8.0 质量份,更优选为 1.0 至 4.0 质量份。

另外,本发明中可以在调色剂粒子中外添其他粒子,和无机微粒一同用于提高流动性。作为可以使用的微粒,例如有偏氟乙烯微粉、四氟乙烯微粉等氟树脂粉末;氧化钛微粉、氧化铝微粉、湿法二氧化硅、干法二氧化硅等二氧化硅微粉;以及用硅烷化合物或有机硅化合物、钛偶合剂、硅油等进行表面处理的处理二氧化硅微粉等。

这些微粉的一次粒径,优选 10 至 70nm,特别是使用 10 至 50nm 的物质时,由于可以赋予调色剂更良好的流动性,耐久时可以得到良好的显影性,所以特别优选。

以流动性为目的的微粒的添加量,相对于调色剂粒子 100 质量份,可以添加 0.3 至 4.0 质量份,更优选 0.5 至 3.0 质量份。

本发明的调色剂可以通过以下的制备方法制得,即:将粘合树脂、着色剂、脱模剂以及有机金属化合物等其它任意成分的添加剂通过亨舍尔混合机、球磨机等混合机进行充分混合的步骤;用捏合机、挤压机等热捏合机进行熔融、捏合以及研磨的步骤;将熔融混合物冷却后进行微粉碎得到微粉碎物的步骤;以及将所得到的微粉碎物进行表面改性处理得到表面改性处理粒子的表面改性步骤。

本发明的调色剂制备中,对上述的混合、混炼以及粉碎的各步骤没有特别的限定,可以用公知的装置在通常的条件下进行。

本发明的调色剂制造中,上述的表面改性步骤只要是可以适当调整调色剂粒子表面的脱模剂存在状态的步骤即可,无特别限定,但优选使用图 1 所示的间歇式表面改性装置制造本发明的调色剂。具体而言,对在表面改性步骤中使用的表面改性装置和利用表面改性装置的调色剂制造方法,边参照附图边进行具体说明。

图 1 表示本发明中使用的表面改性装置之一例。

图1所示的表面改性装置,具有:外壳15、内通冷却水或防冻液的套管(图中未示出)、将规定粒径以下的微粒分开的分级装置-分级转子1、对粒子赋予机械冲击进行粒子表面处理的表面处理装置-分散转子6、在分散转子6的外周以规定间隔设置的衬里4、将含有被分级转子1分开的粒子中的规定粒径的粒子引导至分散转子6的引导装置-导向环9、将被分级转子1分开的粒子中的规定粒径以下的微粒排出到装置外的排出装置-微粉回收用排出口2、将被分散转子6表面处理过的粒子送至分级转子1的粒子循环装置-冷风导入口5、将被处理粒子导入外壳15内的原料供给口3、用于将表面处理过的粒子从外壳15排出的可自由开关的粉体排出口7和排出阀8。

分级转子1是圆筒状的转子,被设置在外壳15内的上侧一端。微粉回收用排出口2设置在外壳15的一端以便可以排出分级转子1的内侧的粒子。原料供给口3被设置在外壳15的圆周面的中央部分。冷风导入口5设置在外壳15的圆周面的另一端表面侧。粉体排出口7设置在外壳15的圆周面的对向原料供给口3的位置处。排出阀8是可自由关闭粉体排出口7的阀。

冷风导入口5与原料供给口3及粉体排出口7之间设置有分散转子6和衬里4。衬里4沿着15的内周面设置。分散转子6如图2所示,具有圆盘、和在该圆盘的周缘沿圆盘的法线配置的多个角型盘10。分散转子6设置在外壳15的下侧上面,且设置在衬里4与角型盘10之间形成了规定间隔的位置上。

外壳15的中央部设置有导向环9。导向环9是圆筒体,被设置为从覆盖分级转子1的外周面的一部分的位置延伸至分级转子6的附近。导向环9在外壳15内形成第一空间11和第二空间12,第一空间是导向环9的外周面与外壳15的内周面间围合成的空间,第二空间是导向环9的内侧空间。

分散转子6可以具有圆柱状的柱状体以代替角型盘10。衬里4在本实施方案中在对向角型盘10的表面上设有多个沟,但也可以是表面上无沟的。另外,分级转子1的设置方向可以是图1表示的纵型,

也可以是横型。另外，分级转子1的个数可以是图1所示的单个个体，也可以是多个。

制造本发明的调色剂时，使用图1所示表面改性装置的表面改性步骤如下说明。

在具有上述构成的表面改性装置中，在关闭排出阀8的状态下，从原料供给口3投入一定量的微粉碎品，投入的微粉碎品被鼓风机(图中未示出)所吸引，被分级转子1分级。此时，被分级为规定粒径以下的微粉通过分级转子1的周面被导入分级转子1的内侧，被连续地排出到装置外而除去。规定粒径以上的粉体利用离心力的作用一边沿着导向环9的内周(第二空间12)载入由分散转子6发生的循环流，一边被导入角型盘10与衬里4之间的空隙(以下也称为“表面改性区”)。

被导入表面改性区的粉体受到分散转子6与衬里4之间的机械式冲击力的作用，被表面改性处理。被表面改性的表面改性粒子载入通过机器内的冷风，一边沿着导向环9的外周(第一空间11)一边被送入分级转子1，利用分级转子1的作用微粉被排出到机器外部，规定粒径以上的粉体载入循环流中再次返回至第二空间12，在表面改性区反复进行表面改性处理。

这样，在图1的表面改性装置中，重复进行由分级转子1进行的粒子分级、由分散转子6进行的表面处理。经过一定时间后，关闭排出阀8，由排出口7回收表面改性粒子。

本发明人等研究的结果是，在表面改性装置中的表面改性时间(=循环时间)优选为5秒至180秒，更优选为15秒至120秒。如果表面改性时间低于5秒，则改性时间过短，无法得到表面改性粒子，在调色剂品质方面不理想。如果改性时间超过180秒，则改性时间过长，会发生以下问题：改性时产生的热量导致表面变质，即导致脱模剂的渗出或发生机内熔结以及处理能力降低，在调色剂生产性方面不理想。另外，进行表面改性之前的调色剂粒子的重均粒径为2.5至6.0  $\mu\text{m}$ ，这对于实现上述的调色剂最终重均粒径是优选的。

另外,在本发明的调色剂制造方法中,导入上述表面改性装置内的冷风温度 T1 优选为 5°C 以下。通过将导入表面改性装置内的冷风温度 T1 设定为 5°C 以下(优选为 0°C 以下,更优选为 -5°C 以下),可以进一步防止因表面改性时发生的热量导致的调色剂表面改性或机内熔结。导入上述表面改性装置内的冷风温度 T1 如果高于 5°C,则容易引起因表面改性时发生的热量导致的调色剂表面改性或机内熔结,从调色剂生产性方面考虑不理想。

而且,对于本发明的调色剂粒子制造方法而言,此表面改性装置内具有机器内冷却用套管,优选一边在套管内通过冷媒(优选为冷却水,更优选为乙二醇等防冻液),一边进行微粉碎物的表面改性处理。利用此套管进行机器内冷却,由此能够防止因调色剂表面改性时产生的热量导致调色剂表面变质或机器内发生熔结。

通入此表面改性装置的上述套管内的冷媒温度优选为 5°C 以下。通过将通入此表面改性装置套管内的冷媒温度设定为 5°C 以下(优选为 0°C 以下,更优选为 -5°C 以下),能够进一步防止因表面改性时产生的热量导致的调色剂的表面变质或机器内熔结。导入此套管内的冷媒温度如果超过 5°C,则有可能因表面改性时产生的热量导致调色剂的表面变质、或容易引起机器内发生熔结,所以从调色剂的生产性方面考虑不优选。

而且,对于本发明的调色剂粒子制造方法而言,优选将此表面改性装置内分级转子后方的温度 T2 设定为 60°C 以下。将此表面改性装置内分级转子后方的温度 T2 设定为 60°C 以下(优选为 40°C 以下,更优选为 30°C 以下),由此能够防止因表面改性时产生的热量导致的调色剂表面变质或机器内发生熔结。

此表面改性装置内分级转子后方的温度 T2 如果超过 60°C,则在表面改性区,受超过此温度的温度影响,有可能发生因表面改性时产生的热量导致的调色剂表面变质或机器内熔结,从调色剂的生产性方面考虑不优选。

而且,对于本发明的调色剂粒子制造方法而言,此表面改性装置

内分级转子后方的温度  $T_2$ ，与导入此表面改性装置的冷风温度  $T_1$  的温度差  $\Delta T$  ( $T_2 - T_1$ ) 优选在  $80^\circ\text{C}$  以下。将此表面改性装置内分级转子后方的温度  $T_2$ ，与导入此表面改性装置的冷风温度  $T_1$  的温度差  $\Delta T$  ( $T_2 - T_1$ ) 设定在  $80^\circ\text{C}$  以下（更优选在  $70^\circ\text{C}$  以下），由此能够防止因表面改性时产生的热量导致的调色剂表面变质或机器内发生熔结。

此表面改性装置内分级转子后方的温度  $T_2$ ，与导入此表面改性装置的冷风温度  $T_1$  的温度差  $\Delta T$  ( $T_2 - T_1$ ) 如果超过  $80^\circ\text{C}$ ，则在表面改性区，受超过此温度的温度的影响，有可能发生因表面改性时产生的热量导致的调色剂表面变质或机器内熔结，从调色剂的生产性方面考虑不优选。

而且，对于本发明的调色剂粒子制造方法而言，表面改性装置内此分散转子与衬垫间的最小间隔优选为  $0.5\text{mm}$  至  $15.0\text{mm}$ ，更优选为  $2.0\text{mm}$  至  $10.0\text{mm}$ 。另外，此分散转子的旋转圆周速度优选为  $75\text{m/sec}$  至  $200\text{m/sec}$ ，更优选为  $85\text{m/sec}$  至  $140\text{m/sec}$ 。而且，设置在表面改性装置内此分散转子上面的角型盘或圆筒形柱的上部与此圆筒形导向环下部间的最小间隔优选为  $2.0\text{mm}$  至  $50.0\text{mm}$ ，更优选为  $5.0\text{mm}$  至  $45.0\text{mm}$ 。

本发明的调色剂在实施了上述的表面处理之后，通过亨舍尔混合机将无机微粒以及含有流动性提高剂的微粒中的任一种或两种与调色剂粒子充分混合，可以得到调色剂粒子表面含有无机微粒以及流动性提高剂中任一种或两种的调色剂。此时，优选将粒径小的无机微粒先附着在调色剂表面，然后外添加粒径大的粒子，调整调色剂的 BET 比表面积至所希望的范围，从耐久后兼顾良好的显影性和低温定影性方面考虑，所以优选。

本发明的调色剂也可以作为非磁性单组分显影剂使用。非磁性单组分显影方法是使用图 4 所示的装置，利用弹性刮片或弹性辊等将调色剂载带在显影套筒上形成薄层，以接触或不接触感光鼓的方式进行显影。

在本发明中，为了进一步提高点再现性，可以与磁性载体混合作

为双组分显影剂使用，从长期使用可以得到稳定图像方面考虑优选。

作为磁性载体，可以使用一般公知的例如表面氧化的铁粉、未氧化的铁粉、铁、锂、钙、镁、镍、铜、锌、钴、锰、铬、稀土类等金属粒子，它们的合金粒子，氧化物粒子和铁氧体等磁性体，以及含有磁性体和以分散状态保持该磁性体的粘合剂树脂的磁性体分散树脂载体（所谓的树脂载体）。

在调色剂表面附近存在脱模剂的低温定影性优良的小粒径调色剂中，由于可以适合使用比重小的树脂载体，所以在本发明中适于使用含有含磁性体的磁性芯粒子、在该磁性芯粒子表面形成的树脂涂层的树脂载体。

本发明中使用的磁性载体的个数平均粒径为 15 至 80  $\mu\text{m}$ ，更优选 25 至 50  $\mu\text{m}$ 。当磁性载体的个数平均粒径小于 15  $\mu\text{m}$  时，与调色剂的混合性良好，但在施加去灰雾偏压时载体附着在感光体上，产生载体附着。当磁性载体的个数平均粒径大于 80  $\mu\text{m}$  时，对调色剂的压力增大，即使控制调色剂表面的脱模剂的存在状态，也不能防止耐久时脱模剂从调色剂中渗出的现象，显影性恶化。

对本发明中适用的磁性载体进行说明。

作为上述的粘合树脂，例如聚合物链中含有亚甲基单元的乙烯类树脂、聚酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、脲醛树脂、聚氨酯树脂、聚酰亚胺树脂、纤维素树脂以及聚醚树脂。这些树脂可以混合使用。

作为用于生成乙烯类树脂的乙烯类单体例如有苯乙烯；邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对乙基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、对正丁基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对正己基苯乙烯、对正辛基苯乙烯、对正壬基苯乙烯、对正癸基苯乙烯、对正十二烷基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对氯苯乙烯、3,4-二氯苯乙烯、间硝基苯乙烯、邻硝基苯乙烯、对硝基苯乙烯等苯乙烯衍生物；乙烯、丙烯、丁烯、异丁烯等乙烯以及不饱和单烯烃类；丁二烯、异戊二烯等不饱和二烯类；氯乙烯、偏二氯乙烯、溴乙烯、氟乙烯等卤化乙烯类；乙酸乙烯、丙酸乙烯、苯甲酸乙烯等乙烯酯类；甲基丙烯酸、甲

基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己基酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯酯等 $\alpha$ -亚甲基脂肪族单羧酸酯类；丙烯酸；丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸 2-氯乙酯、丙烯酸苯酯等丙烯酸酯类；马来酸；马来酸半酯；乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基异丁基醚等乙烯基醚类；乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮、甲基异丙烯基酮等乙烯基酮类；N-乙烯基吡咯、N-乙烯基吡唑、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮等 N-乙烯基化合物；乙烯基萘类；丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺等丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物；丙烯醛等。可以使用其中的一种或两种以上的聚合物作为乙烯树脂使用。

本发明中的磁性芯粒子优选磁性体在分散状态下通过粘合树脂被保持的磁性体分散型芯粒子。制备磁性体分散型树脂芯粒子的方法是将粘合树脂的单体与磁性体混合，再与上述单体聚合，由此获得磁性体分散型芯粒子。

此时作为用于聚合的单体，除上述的乙烯类单体以外，可以使用用于形成环氧树脂的双酚类和表氯醇；用于形成酚醛树脂的苯酚类和醛类；用于形成脲醛树脂的尿素和醛类、用于形成三聚氰胺树脂的三聚氰胺和醛类。例如使用固化酚醛树脂制造磁性体分散型芯粒子的方法，是将磁性体置于水性介质中，在该水性介质中使苯酚类和醛类在碱性催化剂存在下发生聚合反应，由此获得磁性体分散型芯粒子。

作为制造磁性体分散树脂芯粒子的其它方法，例如用混合机将乙烯类或非乙烯类的热塑性树脂、磁性体和其他的添加剂充分混合，然后用加热辊、捏合机、挤出机等混练机进行熔融、捏合，冷却后进行粉碎、分级，由此获得磁性体分散型芯粒子的方法。优选将此时所得到的磁性体分散型芯粒子通过加热或机械进行球形化处理，作为上述树脂载体用的磁性体分散型芯粒子使用。

作为粘合树脂，从耐久性、耐冲击性、耐热性方面考虑，优选上述的酚醛树脂、三聚氰胺树脂、环氧树脂等热固性树脂。为更好地表现出本发明的特性，粘合树脂更优选使用酚醛树脂。

树脂载体中含有磁性体使用。树脂载体中使用的磁性体的量是上述磁性载体的 70 至 95 质量%（更优选 80 至 92 质量%）。磁性载体的真比重越小，越能够充分保证机械强度，所以优选。另外为了改变磁性载体的电磁特性，优选用非磁性无机化合物置换磁性体分散型芯粒子中部分磁性体后配合使用。

另外，当非磁性无机化合物的电阻率高于磁性体，非磁性无机化合物的个数平均粒径大于磁性体的个数平均粒径时，可以提高磁性载体的电阻率，所以优选。

非磁性无机化合物以及磁性体的电阻率可以用图 3 所示的测定装置进行测定。求出电阻率的方法是：在池 E 中填充载体粒子，池内安装下部电极 21 和上部电极 22，用来与这些填充载体粒子接触。在这些电极之间施加电压，通过测定此时流过的电流求出电阻率。本发明中的电阻率的测定条件优选填充载体粒子与电极之间的接触面积  $S \approx 2.3\text{cm}^2$ ，厚度  $d \approx 0.5\text{mm}$ ，上部电极 22 的荷重为 180g。

相对于磁性体与非磁性无机化合物的总量，含有磁性体 30 至 100 质量%。为了防止载体附着，可以调整树脂载体的磁化强度，更优选调整树脂载体的电阻率。

本发明使用的磁性载体，优选磁性体是磁铁矿微粒，或至少含有铁元素的磁性铁氧体微粒，另外，从在载体中均匀分散性、调节载体的磁特性、真比重方面考虑，非磁性无机化合物优选是赤铁矿（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）微粒。

本发明中使用的磁性载体在  $79.6\text{kA/m}$ （1 千奥斯特）下的磁化强度优选为 50 至  $220\text{ emu/cm}^3$ （ $\text{emu/g} \times \text{g/cm}^3$ ）。当磁化强度低于  $50\text{ emu/cm}^3$  时，载体容易附着在感光体上。当磁化强度高于  $220\text{ emu/cm}^3$  时，调色剂的 stress 增强，脱模剂容易转移到磁性载体上，耐久时引起调色剂显影性降低。磁化强度可以根据磁性体的种类、配

合量，以及与非磁性无机化合物并用的条件等进行调整。

本发明使用的磁性载体的个数平均粒径为 15 至 80  $\mu\text{m}$ ，磁性体的个数平均粒径为 0.02 至 2  $\mu\text{m}$ ，可以使磁性载体粒子表面呈均匀的状态，所以优选。非磁性无机化合物的个数平均粒径优选为 0.05 至 5  $\mu\text{m}$ ，更优选非磁性无机化合物的粒径为磁性体粒径的 1.1 倍以上，由此可以进一步提高磁性芯粒子的表面电阻值。

作为本发明中使用的树脂载体的粘合树脂，用于生成酚醛树脂的酚类，除苯酚外，例如有间甲酚、对叔丁基苯酚、邻丙基苯酚、间苯二酚、双酚 A 等烷基酚类，以及苯核或烷基的部分或全部被氯原子或溴原子取代的卤代苯酚类等含有苯酚性羟基的化合物。其中更优选苯酚（羟基苯）。

作为醛类，例如甲醛或三聚乙醛等任一形态的甲醛以及糠醛等。其中特别优选甲醛。

醛类相对于酚类的摩尔比优选为 1 至 4，特别优选 1.2 至 3。当醛类相对于酚类的摩尔比小于 1 时，难以生成粒子，即使生成时树脂的固化也难以进行，所生成的粒子的强度减弱。另外当醛类相对于酚类的摩尔比大于 4 时，反应后水性介质中残留的未反应的醛类有增加的倾向。

作为醛类与酚类缩聚时使用的碱性催化剂，可以使用通常制备甲阶酚醛型树脂时使用的催化剂，例如氨水、六亚甲基四胺以及二甲胺、二乙基三胺、聚乙烯亚胺等烷基胺。这些碱性催化剂相对于酚类的摩尔比为 0.02 至 0.30。

作为形成涂覆层的树脂，优选使用绝缘性树脂。此时可以使用的绝缘性树脂可以是热塑性树脂，也可以是热固性树脂。

作为形成涂覆层的树脂，具体而言，作为热塑性树脂例如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯或苯乙烯-丙烯酸共聚物等丙烯酸树脂；苯乙烯-丁二烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯共聚物、聚氯乙烯、聚醋酸乙烯酯、聚偏氟乙烯树脂、氟代烃树脂、全氟代烃树脂、溶剂可溶性全氟代烃树脂、聚乙烯醇、聚乙烯乙缩醛、聚乙烯吡咯烷酮、石油树脂、纤维

素、醋酸纤维素、硝酸纤维素、甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等纤维素衍生物、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、多芳基化物等芳香族聚酯树脂、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、聚苯硫醚树脂、聚醚酮树脂。

作为热固性树脂，例如有酚醛树脂、改性酚醛树脂、马来酸改性树脂、醇酸树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂，或马来酸酐与对苯二甲酸及多元醇经缩聚得到的不饱和聚酯、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、脲醛-三聚氰胺树脂、二甲苯树脂、甲苯树脂、胍胺树脂、三聚氰胺-胍胺树脂、甲基胍胺树脂、甘酞树脂、呋喃树脂、硅树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂。

上述树脂可以单独使用，也可混合使用。另外，也可将固化剂等混入热塑性树脂中使其固化后使用。特别优选的方式是，相对于小粒径且含有脱模剂的调色剂，使用脱模性高的树脂。

特别是，本发明中形成上述涂覆层的树脂优选含有含氟原子的聚合物的树脂。本发明的调色剂为小粒径且含有脱模剂，可以满足低温定影的要求，因调色剂表面附近的脱模剂导致调色剂的凝集性增大，在形成显影剂时（例如调色剂与磁性载体混合的状态下）显影剂的流动性恶化，结果导致调色剂的带电恶化。另外，有时在显影容器中会对显影剂施加压力，随着耐久的进行，有时会导致显影性降低。

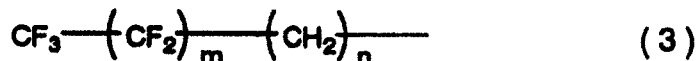
鉴于此，为提高磁性载体的流动性，在形成上述涂覆层的树脂中使用含有含氟原子的聚合物的树脂是非常重要的。

作为用于本发明的含有含氟原子的聚合物的树脂，具体而言，例如有聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚三氟乙烯、聚氟氯乙烯等全氟聚合物，聚四氟乙烯、聚全氟丙烯、偏二氟乙烯与丙烯酸单体的共聚物、偏二氟乙烯与三氟氯乙烯的共聚物、四氟乙烯与六氟丙烯的共聚物、二氟乙烯与偏二氟乙烯的共聚物、偏二氟乙烯与四氟乙烯的共聚物。作为特别适用于本发明的用于形成涂覆层的树脂，例如含有至少含全氟烷基单元的（甲基）丙烯酸全氟烷基酯聚合物的树脂。

优选的情况是,含有如下式(2)或(3)所示全氟烷基单元的(甲基)丙烯酸酯的聚合物或所述(甲基)丙烯酸酯与其他种类的单体的共聚物,在调色剂的脱模性方面较为理想。



式中 m 表示 0~10 的整数,



式中 m 表示 0~10 的整数, n 表示 1~15 的整数。

更优选的情况是,含有下式(4)表示的全氟烷基单元的(甲基)丙烯酸酯的聚合物或所述(甲基)丙烯酸酯与其他种类的单体的共聚物,在防止外添加剂附着在载体粒子表面方面更为理想。



式中 m 表示 4~8 的整数。

使用热塑性树脂作为形成涂覆层的树脂时,该热塑性树脂在四氢呋喃(THF)可溶成分的凝胶渗透色谱法(GPC)中的重均分子量为 20000~300000 时,在提高涂覆层强度及涂覆层与磁性芯粒子的密合性、及上述热塑性树脂对磁性芯粒子的附着性方面较为理想。

形成涂覆层的树脂,在 THF 可溶成分的 GPC 色谱图中,优选在分子量 2000~100000 的区域内具有主峰,另外,优选在分子量 2000~100000 区域内具有次峰或肩峰。最优选的形成涂覆层的树脂是,在 THF 可溶成分 GPC 色谱图中,在分子量 20000~100000 区域内具有主峰,在分子量 2000~19000 区域内具有次峰或肩峰。满足上述分子量分布,可以进一步提高即使是小粒径调色剂的多张显影的可显影耐久性、调色剂的带电稳定性、外添加剂在载体粒子表面的附着防止性。

另外,形成涂覆层的树脂为接枝聚合物的情况下,优选接枝聚合物的主链重均分子量为 30000~200000,支链的重均分子量为 3000~10000。重均分子量可以根据接枝聚合物主链部分的聚合条件、接枝聚合物支链部分的聚合条件来进行调整。

上述涂覆层优选含有具有导电性的粒子或具有带电控制性的粒子。该涂覆层在形成所述涂覆层的树脂中或形成该树脂的单体中含有

具有导电性的粒子或具有带电控制性的粒子,优选将上述树脂或单体利用适当的方法涂覆在磁性芯粒子上。重要的是,这种粒子为小粒径,且对于具有低温定影性的调色剂可以柔和且快速地带电。

作为具有导电性的粒子,优选电阻率为  $1 \times 10^8 \Omega \text{cm}$  的物质,更优选电阻率为  $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$  的物质。具有导电性的粒子,具体而言优选含有选自炭黑、四氧化三铁、石墨、氧化锌、氧化锡中至少一种以上的粒子。作为具有导电性的粒子,具有良好导电性的炭黑在提高对调色剂的带电赋予性(带电量的提高)方面较为理想。

具有导电性的粒子的个数平均粒径为  $1 \mu \text{m}$  以下时,可以防止粒子从载体脱落,起到均匀的导电点的作用,所以优选。

作为具有带电控制性的粒子,例如有有机金属配位化合物粒子、有机金属盐粒子、螯合物粒子、单偶氮金属配位化合物粒子、乙酰丙酮金属配位化合物粒子、羟基羧酸金属配位化合物粒子、多元羧酸金属配位化合物粒子、多元醇金属配位化合物粒子。也可以是分散在调色剂粒子中的带电控制剂,但从提高对调色剂的带电赋予性方面考虑,优选使用含有官能团的树脂粒子或用含有官能团的处理剂处理的无机粒子。

具体而言,具有带电控制性的粒子,优选含有选自下列粒子中的至少一种以上粒子的粒子:聚甲基丙烯酸甲酯树脂粒子、聚苯乙烯树脂粒子、三聚氰胺树脂粒子、酚醛树脂粒子、尼龙树脂粒子、二氧化硅粒子、氧化钛粒子、氧化铝粒子。氧化钛粒子、氧化铝粒子中,如果是经导电性处理剂表面处理过的,则也可以作为具有导电性的粒子使用。另外,在无机粒子的情况下,可以用各种偶合剂处理后使用,这对表现出带电控制性或导电性是理想的。

具有带电控制性的粒子,从作为均匀带电点起作用方面考虑,优选个数平均粒径为  $0.01\text{--}1.5 \mu \text{m}$ 。

形成涂覆层的树脂涂覆量,相对于磁性芯粒子 100 质量份,为 0.1-5.0 质量份,这对提高调色剂的带电赋予性、及磁性载体的耐久性是优选的。具有上述导电性的粒子或具有带电控制性的粒子的配合

量,相对于形成上述涂覆层的树脂 100 质量份,按总量计优选为 0.1-30 质量份。

如果添加上述粒子超过 30 质量份,则这些粒子难以在形成涂覆层的树脂中分散,有时上述粒子从磁性载体脱离。特别是添加炭黑的情况下,随着耐久的进行,出现由炭黑导致的污染,调色剂由发黑的危险。

本发明提供一种转印性优良、点再现性或细线再现性优良、无需涂布大量的油、或完全不涂布油、低温定影性优良且耐高温偏移性优良的调色剂和双组分显影剂。

使用本发明的调色剂和双组分显影剂可以高速打印高光泽的图像,防止在耐久过程中发生的画质降低。

下面对适于测定本发明相关物性的方法进行说明。

调色剂粒子或调色剂粒度分布的测定

作为测定装置,可以使用 Coutler TA-II 或 Coulter Multisizer II (Coulter 公司生产)。用约 1% 的 NaCl 水溶液作为电解液。电解液使用由 1 级氯化钠调制的电解液,或 ISOTON (注册商标) - II 电解液 (Coulter Scientific Japan 公司生产)。

测定方法是:在上述电解水溶液 100~150ml 中加入表面活性剂(优选烷基苯磺酸盐) 0.1~5ml 作为分散剂,再加入测定试样 2~20mg。将混悬了试样的电解液用超声波分散器分散处理 1~3 分钟,用 100  $\mu\text{m}$  孔径的孔道,利用上述测定装置测定各孔道中试样的体积以及个数,算出试样的体积分布和个数分布。从所得到的分布可以求出试样的重均粒径以及个数平均粒径。作为孔道,使用 2.00~2.52  $\mu\text{m}$ ; 2.52~3.17  $\mu\text{m}$ ; 3.17~4.00  $\mu\text{m}$ ; 4.00~5.04  $\mu\text{m}$ ; 5.04~6.35  $\mu\text{m}$ ; 6.35~8.00  $\mu\text{m}$ ; 8.00~10.08  $\mu\text{m}$ ; 10.08~12.70  $\mu\text{m}$ ; 12.70~16.00  $\mu\text{m}$ ; 16.00~20.20  $\mu\text{m}$ ; 20.20~25.40  $\mu\text{m}$ ; 25.40~32.00  $\mu\text{m}$ ; 32.00~40.30  $\mu\text{m}$ , 共计 13 个孔道。

平均圆形度的测定

调色剂的当量圆直径、圆形度以及它们的频率分布,使用可以定

量表现调色剂粒子形状的简便方法进行测定,本发明中使用流式粒子像测定装置[FPIA-2100型](Sysmex公司制)测定,并用下式计算得出。

当量圆直径=(粒子投影面积/ $\pi$ )<sup>1/2</sup>×2

圆形度=具有与粒子投影面积相同面积的圆的周长/粒子投影像的周长

在此,[粒子投影面积]是指被二值化的调色剂粒子像的面积;[粒子投影图像的周长]是指将该调色剂粒子像的边缘点连接得到的轮廓线的长度。

本发明的圆形度是表示调色剂粒子的凹凸程度的指标,当调色剂粒子完全呈球形时圆形度为1.000,表面形状越复杂,圆形度的值越小。

另外,平均圆形度C是指圆形度频率分布的平均值。粒度分布的分割点i处的圆形度(中心值)设为ci,频率设为fci,则由下式可以算出平均圆形度C。

$$\text{平均圆形度 } C = \frac{\sum_{i=1}^m (C_i \times f_{ci})}{\sum_{i=1}^m (f_{ci})}$$

具体的测定方法是,在容器中加入已预先除去固形杂质等的去离子水10ml,在其中加入表面活性剂作为分散剂,优选烷基苯磺酸盐,然后再加入测定试样0.02g,使之均匀分散。分散的方法是使用超声波分散机[Tetora 150型](日科机Bios公司制)分散处理2分钟作为测定用分散液。此时将该分散液的温度适当冷却至不会为40℃以上。

测定调色剂粒子的形状是使用上述流式粒子像测定装置,重新调整该分散液的浓度使测定时彩色调色剂的粒子浓度为3000~1万个/ $\mu$ l,计测1000个以上的调色剂粒子。计测后,从该数据中不足2 $\mu$ m的数值,求出调色剂粒子的平均圆形度。

在甲醇45体积%水溶液中的透过率

(i) 调色剂分散液的调制

配制甲醇：水的体积混合比为 45: 55 的水溶液。将该水溶液 10ml 置于 30ml 的样品瓶（日电理化硝子：SV-30）中，将调色剂 20mg 在液面上浸润，瓶口加盖。然后用 Yayoi 式震荡器（型号：YS-LD）以 150 次往复/分钟震荡 5 分钟。此时的震荡角度是指将震荡器正上方（垂直角度）作为 0 度，震荡支柱向前运动 15 度，向后运动 20 度。将向前方和后方各振动一次然后再复位至正上方时记为一次往复。

将样品瓶固定在支柱前方安装的固定用夹具（该夹具用于将样品瓶的盖固定在支柱中心的延长上）上。取出样品瓶，将静置 30 秒钟后的分散液作为测定用分散液。

#### （ii）透过率（%）测定

将（i）得到的分散液置于 1cm 见方的石英池中，用分光光度计 MPS2000（岛津制作所公司生产），测定将池装入装置中 10 分钟后的分散液在波长 600nm 下的透过率（%）。透过率（%）用下式求得。

$$\text{透过率 } B(\%) = I/I_0 \times 100$$

（ $I_0$  表示入射光束， $I$  表示透过光束。）

#### 调色剂的摩擦带电量的测定

本发明的调色剂的摩擦带电量按下面所示的方法求出。首先将调色剂和磁性载体混合使得调色剂的质量为 5 质量%，调制成显影剂，用 Turbler 混合机混合 120 秒。将该显影剂装入底部装有 635 目导电性筛的金属制容器中，用吸引机吸引，测定吸引前后显影剂的质量差和容器上连接的冷凝器上蓄积的电位。此时吸引压为 250mmH<sub>2</sub>O。由上述的质量差、蓄积电位以及冷凝器的容量用下式计算出调色剂的摩擦带电量。

$$Q(\text{mC/kg}) = \frac{(C \times V)}{(W1 - W2)}$$

（式中， $W1$  表示吸引前的显影剂的质量（kg）， $W2$  表示吸引后显影剂的质量（kg）， $C$  表示冷凝器的容量， $V$  表示冷凝器蓄积的电位。）

#### 调色剂 BET 比表面积的测定

按照 BET 法, 用比表面积测定装置 Autosorb (汤浅 Ionics 公司生产), 在试样表面吸附氮气, 用 BET 多点法算出比表面积。另外, 比表面积测定之前将试样装入试样管中, 抽真空 5 小时。

#### 酸值 (JIS 酸值) 的测定

酸值按 JIS K 0070 - 1966 进行测定。称量粘合树脂等的样品 2 ~ 10g, 装入 200 ~ 300ml 的锥形瓶中, 加入甲醇: 甲苯 = 30: 70 的混合溶剂约 50ml 使树脂溶解。溶解性不好时可以加入少量的丙酮。用 0.1% 的溴麝香草酚兰和苯酚红的混合指示剂, 用预先标定的 0.1 摩尔/升氢氧化钾 - 醇溶液进行滴定, 由氢氧化钾 - 醇溶液的消耗量用下式求出酸值。

$$\text{酸值} = \text{KOH (ml)} \times N \times 56.1 / \text{试样质量(g)}$$

(N 表示 0.1 摩尔/升 KOH 的因数)

用 GPC 进行分子量的测定 (粘合树脂、形成涂覆层的树脂等)

用凝胶渗透色谱法 (GPC) 在下述条件下测定分子量。

将柱在 40℃ 的加热容器中稳定化, 在该温度下将作为溶剂的四氢呋喃 (THF) 以每分钟 1ml 的流速在柱中流过, 注入约 50~200 $\mu$ l 的 THF 试样溶液 (试样浓度调整为 0.05 ~ 0.6 质量%), 进行测定。用 RI (折射率) 检测装置进行检测。为了准确地测定  $10^3 \sim 2 \times 10^6$  的分子量区域, 可以将多根市售的聚苯乙烯凝胶柱组合使用, 例如优选将 Waters 公司生产的  $\mu$ -styragel 500、103、104、105 组合使用; 或将昭和电工公司生产的 shodex KA-801、802、803、804、805、806、807 组合使用。

在进行试样的分子量测定时, 试样的分子量分布是利用由多种单分散聚苯乙烯标准试样制成的标准曲线的对数值与计数值之间的关系算出的。作为制成标准曲线用的标准聚苯乙烯试样, 例如使用 Pressure Chemical Co. 公司或东洋 Soda 公司生产的分子量为  $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ , 可以使用至少 10 点左右的标准聚苯乙烯试样。

用 GPC 进行蜡类分子量测定的测定条件的具体例如下所述。

用 GPC 进行分子量的测定（蜡类）

GPC 测定条件

- 装置：GPC - 150C（Waters 公司制）
- 柱：GMH - HT30cm，2 个串连（Tosho 公司制）
- 温度：135°C
- 溶剂：邻二氯苯（添加 0.1 % 的紫罗兰醇（Shell Chemical Japan 公司生产））
- 流速：1.0ml/min
- 试样：注入 0.15 % 的试样 0.4ml

在以上条件下进行测定。在算出试样的分子量时，使用由单分散聚苯乙烯标准试样制成的分子量校正曲线。再由 Mark - Houwink 粘度式导出的换算式，利用该聚苯乙烯换算式求出试样的 GPC 分子量。

蜡以及调色剂的最大吸热峰的测定

蜡以及调色剂的最大吸热峰可以用差示扫描热量测定装置（DSC 测定装置）、DSC2920（TA Instruments Japan 公司生产），按照 ASTM D3418 - 82 进行测定。

测定方法是，精密量取测定试样 5~20mg，优选 10mg。将其置于铝盘中，用空的铝盘作为参照物，在 30~200°C 的测定温度范围内以 10°C/min 的升温速度在常温常湿下进行测定。在该升温过程中，在 30~200°C 的温度范围内得到吸热峰。但存在多个峰的情况下，从起因于树脂的吸热峰以上的区域内的基线开始，高度最高者即为最大吸热峰。

磁性载体粒径的测定

磁性载体粒子的粒径测定方法：用电子扫描显微镜（铂蒸镀、外加电压 2.0kV、5000 倍），随机提取 300 个以上的粒径在 0.1 $\mu$ m 以上的磁性载体粒子，利用数字转换器，以水平方向的个数平均 Feret 直径作为载体的个数平均粒径。

磁性载体中磁性体、无机微粒的粒径测定

磁性体、无机微粒的粒径测定：将载体用切片机切断，断面用电子扫描显微镜（铂蒸镀、外加电压 2.0kV、50000 倍）测定，随机提取 300 个以上的粒径在 5nm 以上的粒子，用数字转换器测定长轴和短轴，将平均值作为粒径，以 500 个以上的粒子粒径分布（由按每 10nm 分隔的柱的柱状图得出）的峰值粒径算出个数平均粒径。因此，在粒径测定中有时也存在多个个数平均粒径。

#### 调色剂表面的微粒、无机微粒的粒径测定

对于调色剂表面的微粒、无机微粒的粒径，用电子扫描显微镜（铂蒸镀、外加电压 2.0kV，50000 倍），随机提取 500 个粒径 1nm 以上的粒子，用 digitizer 测定长轴和短轴，将平均值作为粒径，基于得到的各粒子的粒径求出上述无机微粒或上述微粒的粒度分布（由按每 10nm 分隔的柱的柱状图得出）。本发明中以粒度分布中给出最大频率的柱的上限值作为“主峰粒径”。

#### 磁性载体的磁化强度的测定

磁性载体的磁化强度由磁性载体的磁特性和磁性载体的真比重求出。磁性载体的磁特性用理研电子（株）制的振动磁场型磁特性自动记录装置 BHV-30 进行测定。测定方法是，在圆筒状的塑料制容器中充分紧密地填充磁性载体，另一方面，形成 1kOe（79.6kA/m）的外部磁场，在该状态下测定充填在上述容器中的磁性载体的磁力矩。再测定在容器中的磁性载体的实际质量，求出磁性载体的磁化强度（ $\text{Am}^2/\text{kg}$ ）。

磁性载体粒子的真比重可以由干式自动密度计 Autopycnometer 求出。磁化强度（ $\text{Am}^2/\text{kg}$ ）乘以真比重（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）得出磁性载体的磁化强度（ $\text{emu}/\text{cm}^3$ ）。

#### 实施例

本发明通过下面具体的实施例进行说明，但本发明并不局限于这些实施例。

#### 杂合树脂的制造例

以苯乙烯 2.0mol、丙烯酸 2-乙基己酯 0.21mol、富马酸 0.14mol、

$\alpha$ -甲基苯乙烯的 2 聚体 0.03mol 以及二枯烯基过氧化物 0.05mol 作为乙烯类聚合物单元的材料加至滴液漏斗中。然后将聚氧丙烯(2.2)-2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷 7.0mol、聚氧乙烯(2.2)-2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷 3.0mol、对苯二甲酸 3.0mol、偏苯三酸酐 1.9mol、富马酸 5.0mol 以及二丁基氧化锡 0.2g 作为聚酯单元的材料, 装入玻璃制 4 升的 4 孔烧瓶中。在该四孔烧瓶上安装温度计、搅拌棒、冷凝器以及氮气导入管, 置于覆套式电阻加热器内。然后用氮气将烧瓶内气体置换后, 边搅拌边缓慢升温, 在 145℃ 的温度下持续搅拌, 用上述的滴液漏斗在 4 小时内滴加乙烯类聚合物单元的单体以及聚合引发剂。然后升温至 200℃, 反应 4 小时得到杂合树脂。用 GPC 进行的分子量测定的结果如表 1 所示。

#### 聚酯树脂的制造例

将聚氧丙烯(2.2)-2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷 3.6mol、聚氧乙烯(2.2)-2, 2-双(4-羟基苯基)丙烷 1.6mol、对苯二甲酸 1.7mol、偏苯三酸酐 1.4mol、富马酸 2.4mol 以及二丁基氧化锡 0.12g 装入玻璃制 4 升的 4 孔烧瓶中, 在该 4 孔烧瓶上安装温度计、搅拌棒、冷凝器以及氮气导入管, 置于覆套式电阻加热器内。在氮气氛围下 215℃ 下反应 5 小时, 得到聚酯树脂。用 GPC 测定该聚酯树脂的分子量, 结果如表 1 所示。

#### 苯乙烯-丙烯酸树脂的制造例

|          |        |
|----------|--------|
| 苯乙烯      | 70 质量份 |
| 丙烯酸正丁酯   | 24 质量份 |
| 马来酸单丁基酯  | 6 质量份  |
| 二叔丁基过氧化物 | 1 质量份  |

将 200 质量份的二甲苯放入 4 口烧瓶内, 边搅拌边用氮气将容器内充分置换, 升温至 120℃ 后用 3.5 小时滴加上述各成分。然后在二甲苯回流条件下将聚合反应结束, 在减压下馏去溶剂, 得到苯乙烯-丙烯酸树脂。利用 GPC 测定该苯乙烯-丙烯酸树脂的分子量, 结果如表 1 所示。

(表 1)

|           | 分子量测定结果 (GPC)           |                         |                         |       |
|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------|
|           | Mw<br>( $\times 10^3$ ) | Mn<br>( $\times 10^3$ ) | Mp<br>( $\times 10^3$ ) | Mw/Mn |
| 杂合树脂      | 81.5                    | 3.1                     | 15.5                    | 26.29 |
| 聚乙烯树脂     | 26.6                    | 3.6                     | 7.6                     | 7.39  |
| 苯乙烯-丙烯酸树脂 | 72.0                    | 6.9                     | 15.0                    | 10.43 |

## 载体的制造例 1

按摩尔比称量金属氧化物粒子  $\text{Fe}_2\text{O}_3=50$  摩尔 %、 $\text{CuO}=25$  摩尔 %、 $\text{ZnO}=25$  摩尔 %，用球磨机混合。将得到的混合粉末煅烧后，用球磨机混合，再用喷雾式干燥机造粒，将其烧结，再分级得到磁性粒子。

然后，在上述得到的磁性粒子的表面，按以下方法涂覆热固性的硅树脂。将甲苯作为溶剂调制含有 10 质量 % 的硅涂层树脂的载体涂覆溶液，使树脂粒子表面硅涂层树脂量在涂覆时相对于磁性粒子为 1.0 质量份。

在该载体涂覆溶液中加入上述磁性粒子，边连续施加剪切应力，边在  $70^\circ\text{C}$  下将溶剂挥发，将上述硅树脂在磁性树脂粒子表面涂覆。

将用该硅树脂进行树脂涂覆的磁性粒子在  $200^\circ\text{C}$  下搅拌 3 小时进行热处理，冷却，破碎，用 200 目筛进行分级，得到个数平均粒径为  $52\mu\text{m}$ 、真比重为  $5.02\text{g/cm}^3$ 、磁化强度为  $301\text{ emu/cm}^3$  的载体 1。

## 载体的制造例 2

相对于个数平均粒径为  $0.25\mu\text{m}$  的磁铁矿粉和个数平均粒径为  $0.60\mu\text{m}$  赤铁矿粉，分别加入 4.0 质量 % 的硅烷类偶合剂（3-（2-氨基乙基氨基丙基）三甲氧基硅烷）， $100^\circ\text{C}$  下在容器内进行高速混合搅拌，处理各微粒。

苯酚 10 质量份

甲醛溶液（甲醛 40 %、甲醇 10 %、水 50 %）

6 质量份

处理过的磁铁矿

75 质量份

处理过的赤铁矿

9 质量份

将上述材料和 28% 氨水 5 质量份、水 20 质量份装入烧瓶中，边搅拌混合，边用 30 分钟升温至 85℃，保持，使聚合反应进行 3 小时，使生成的酚醛树脂固化。然后冷却至 30℃，再添加水后，除去上清液，将沉淀物水洗后风干。然后，将其在减压下（5mmHg 以下）60℃ 下干燥，得到磁性体呈分散状态的球状磁性树脂粒子。

然后，与载体制造例 1 相同，在上述得到的磁性树脂粒子的表面，用以下方法将热固性的硅树脂进行涂覆。即用甲苯作为溶剂调制含有硅涂层树脂的载体涂覆溶液，使树脂粒子表面的硅涂覆树脂量相对于磁性树脂粒子为 1.0 质量份。

在该载体涂覆溶液中加入上述磁性树脂粒子，边连续施加剪切应力，边在 70℃ 下使溶剂挥发，将上述硅树脂在磁性树脂粒子表面涂覆。

将用该硅树脂进行树脂涂覆的磁性树脂粒子在 200℃ 下搅拌 3 小时进行热处理，冷却，破碎，用 200 目筛进行分级，得到个数平均粒径为 32μm、真比重为 3.55g/cm<sup>3</sup>、磁化强度为 189 emu/cm<sup>3</sup> 的载体 2。

载体制造例 3

在载体制造例 2 得到的磁性树脂粒子的表面，用以下方法进行涂覆，得到载体 3。

用甲基丙烯酸甲酯和通式（3）所示的将全氟烷基（m=7、n=2）用酯键结合的甲基丙烯酸甲酯形成的共聚物（共聚比 8:1，重均分子量 45000）作为涂覆材料，用甲基乙基酮和甲苯的混合溶剂作为溶剂，调制 10 质量% 的含有上述甲基丙烯酸甲酯共聚物的载体涂覆溶液，使得涂覆材料在涂覆时相对于上述磁性树脂粒子 100 质量份为 2 质量份。

将上述磁性树脂粒子投入该载体涂覆溶液中，边连续施加剪切应力，边在 70℃ 下将溶剂挥发，将上述甲基丙烯酸甲酯共聚物涂覆在磁性树脂粒子表面上。

将用甲基丙烯酸甲酯共聚物进行树脂涂覆的磁性树脂粒子在 100℃ 下搅拌 2 小时进行热处理，冷却，破碎，用 200 目筛进行分级，得

到个数平均粒径为  $32\mu\text{m}$ 、真比重为  $3.53\text{g/cm}^3$ 、磁化强度为  $186\text{emu/cm}^3$  的载体 3。

#### 载体制造例 4

在载体制造例 1 的磁性树脂粒子表面，用下述方法进行涂覆，得到载体 4。

在载体制造例 3 的涂覆材料中，相对于涂覆材料 100 质量份，再加入  $200\text{nm}$  的三聚氰胺粒子 10 质量份、电阻率为  $1 \times 10^{-2}\Omega\text{cm}$  粒径为  $30\text{nm}$  的碳粒子 6 质量份，使用由超声波分散机分散 30 分钟得到的分散液，用甲基乙基酮和甲苯的混合溶剂作为溶剂，调制含有 10 质量 % 的上述涂覆材料的载体涂覆溶液，使得上述涂覆材料在涂覆时相对于上述磁性粒子为 2.5 质量份。

将上述磁性树脂粒子投入该载体涂覆溶液中，边连续施加剪切应力，边在  $70^\circ\text{C}$  下将溶剂挥发，将上述涂覆材料涂覆在磁性树脂粒子表面。

将用上述涂覆材料进行树脂涂覆的磁性树脂粒子在  $100^\circ\text{C}$  下搅拌 2 小时进行热处理，冷却，破碎，用 200 目筛进行分级，得到个数平均粒径为  $33\mu\text{m}$ 、真比重为  $3.53\text{g/cm}^3$ 、磁化强度为  $185\text{emu/cm}^3$  的载体 4。

#### 载体制造例 5

|                                       |        |
|---------------------------------------|--------|
| 苯酚                                    | 10 质量份 |
| 甲醛溶液（甲醛 40 质量 %、甲醇 10 质量 %、水 50 质量 %） | 6 质量份  |
| 处理过的磁铁矿                               | 50 质量份 |
| 处理过的赤铁矿                               | 34 质量份 |

将上述材料和 28 % 氨水 5 质量份、水 18 质量份装入烧瓶中，边搅拌混合，边用 30 分钟升温至  $85^\circ\text{C}$ ，保持，使聚合反应进行 3 小时。使生成的酚醛树脂固化。然后冷却至  $30^\circ\text{C}$ ，再添加水后，除去上清液，将沉淀物水洗后风干。然后，将其在减压下（ $5\text{mmHg}$  以下） $60^\circ\text{C}$  下干燥，得到磁性体呈分散状态的球状磁性树脂粒子。

然后，用载体 1 中使用的热固性硅树脂作为涂覆材料，相对于涂覆材料 100 质量份，添加电阻率为  $2 \times 10^4 \Omega \text{cm}$  粒径为 380nm 的氧缺陷型氧化锡粒子 6 质量份，用超声波分散机分散 30 分钟。用甲苯作为溶剂调制含有 10 质量%的上述涂覆材料的载体涂覆溶液，使得涂覆材料在涂覆时相对于上述磁性树脂粒子为 2.5 质量份。

将上述磁性树脂粒子投入该载体涂覆溶液中，边连续施加剪切应力，边在 70℃ 下使溶剂挥发，将上述硅树脂涂覆在磁性树脂粒子表面。

将用上述硅树脂进行树脂涂覆的磁性树脂粒子在 200℃ 下搅拌 3 小时进行热处理，冷却，破碎，用 200 目筛进行分级，得到个数平均粒径为 28μm、真比重为 3.51g/cm<sup>3</sup>、磁化强度为 131emu/cm<sup>3</sup> 的载体 5。

|                    |         |
|--------------------|---------|
| 杂合树脂               | 100 质量份 |
| 下表 2 所示的蜡 A        | 5 质量份   |
| 1, 4 - 二叔丁基水杨酸铝化合物 | 0.5 质量份 |
| C.I.颜料兰 15: 3      | 5 质量份   |

将上述处方的材料用亨舍尔混合机 (FM-75 型、三井三池化工机械公司生产) 充分混合后，用温度设定在 130℃ 的双螺杆捏合机 (PCM-30 型、池贝铁工公司生产) 熔融混炼。将该混炼物冷却后，用锤磨机粗粉碎至约 1mm 以下，得到粗粉碎物。将得到的粗粉碎物用使用高压气体的碰撞式气流粉碎机进行粉碎。所得到的粉碎物的重均粒径为 4.9 μm，个数平均粒径为 3.8μm,平均圆形度为 0.915。

本实施例及后述实施例以及比较例中使用的脱模剂如表 2 所示。

表 2

|     | 最大吸热峰温度 | 蜡的种类     |
|-----|---------|----------|
| 蜡 A | 83.0℃   | 精制费 - 托蜡 |

|     |         |         |
|-----|---------|---------|
| 蜡 B | 65.0°C  | 精制正链烷烃蜡 |
| 蜡 C | 75.0°C  | 精制正链烷烃蜡 |
| 蜡 D | 105.0°C | 费-托蜡    |
| 蜡 E | 110.0°C | 聚乙烯     |
| 蜡 F | 60.0°C  | 精制正链烷烃蜡 |

然后,将所得到的微粉碎物用图 1 以及图 2 所示的表面改性装置进行表面处理。即每次向该表面改性装置中投入微粉碎物 1.3kg,一边调整分级转子 1 的转数为 7300rpm 除去微粒子,一边调整分散转子 6 的转数为 5800rpm(旋转圆周速度 130m/sec)进行表面处理 70 秒(从原料供给口 3 投入微粉碎物结束后,处理 70 秒种后,打开排出阀 8 取出处理品)。

在本实施例中,此时在分散转子 6 的上方安装 10 个角型盘 10,将导向环 9 和分散转子 6 上的角型盘 10 之间的间隔设定为 30mm,将分散转子 6 和衬里 4 的间隔设定为 5mm。另外鼓风机的风量为 14m<sup>3</sup>/min,连通套管的冷媒的温度以及冷风温度 T1 为 -20°C。

在该状态下反复运转 20 分钟,结果分级转子 6 的后方的温度 T2 稳定在 27°C。表面处理得到的青调色剂粒子的重均粒径为 5.3μm,个数平均粒径为 4.8μm,平均圆形度为 0.954,分级收率为 82%。

另外,用网面固定式风力筛 Highbolter (NR-300 型、新东京机械公司制:金属网的内侧安装了空气刷),在其上安装直径为 30cm、网眼为 29μm、金属丝的平均直径为 30μm 的金属网,将青调色剂粉末载入风量为 5Nm<sup>3</sup>/min 的气流供给至上述金属网,得到粗颗粒被分离的青调色剂粒子。所得到的青调色剂粒子中重均粒径在 12.7μm 以上的粒子低于 0.1 体积%。另外分离的粗颗粒约占通过筛的青调色剂粒子的 0.2 质量%。

在所得到的青调色剂粒子 100 质量份中,外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份、主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份,得到青调色剂。得到的青调色剂的重均粒径为 5.4μm,个数平均粒径为 4.9μm,平均圆形度为 0.935。另外所

得到的青调色剂的 BET 比表面积的测定结果为  $2.80\text{m}^2/\text{g}$ 。再有,测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积 % 水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率,为 62%。另外无机微粒(上述氧化钛以及无定形二氧化硅)的主峰粒径为 40nm 以及 110nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份与 93 质量份的载体 1, 得到显影剂。所得到的显影剂的摩擦带电量的测定结果为  $-38.1\text{mC/kg}$ 。

用该显影剂,用佳能制全色复印机 CLC5000 的改造机(缩小激光点径,以 600dpi 输出,定影单元的定影辊的表层改为硅制管,从 CLC5000 中去除油涂布机构得到的改造设备)在常温常湿(23℃, 60% RH)下对打印进行评价。打印评价的项目与评价标准如下所示。

#### (1) 点的再现性

用上述调色剂以及上述改造机形成半色调图像,目测观察该图像,按以下标准对上述图像的点再现性进行评价。形成的半色调图像,是以 0 为实心白色图像、255 为实心黑色图像的 256 级灰度中的第 48 级浓度的半色调图像。

- A: 完全没有粗糙感,平滑。
- B: 基本上没有粗糙感。
- C: 稍有粗糙感,但实际使用中没有问题。
- D: 有粗糙感,已成为问题。
- E: 非常粗糙。

#### (2) 飞散

每隔 176 点距离打印 4 点的横线,目测观察横线的图案。对上述图像中调色剂飞散按以下标准进行评价。

- A: 完全没有飞散的现象。
- B: 有少量程度的飞散。
- C: 可以看见飞散,但不成为问题。
- D: 由于飞散,线的粗细出现不均匀。
- E: 由于飞散,线的间隔部分被着色。

### (3) 显影性

在用上述调色剂以及上述改造机形成上述实心图像时,为了使实心图像在转印纸上的调色剂载带量为  $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ ,测定必要的对比度电位。该电位值越低,显影性越好。

### (4) 图像浓度

测定上述实心图像在  $180^\circ\text{C}$  下定影时定影图像的图像浓度。测定使用彩色反射浓度计 (Color reflection densitometer X-RITE 404A, 由 X-Rite Co.制造)。

### (5) 光泽

用 VG-10 型光泽度计 (日本电色生产) 作为测定装置测定定影图像的光泽。将图像浓度测定时使用的各实心图像作为试样进行测定。

在测定时,首先用定电压装置将光源的外加电压设定为  $6\text{V}$ 。然后将照射角度、受射角度分别调整为  $60^\circ$ 。用 0 点调整以及标准板进行标准设定后,在试样台上放置上述试样图像,再将 3 张白纸重叠在上面进行测定,将显示部上显示的数值以 % 单位读取。

此时, S、S/10 切换 SW 与 S 相应,角度、灵敏度切换 SW 调整为 45 - 60。使用定影前的纸上调色剂载带量为  $0.6\pm 0.1\text{mg}/\text{cm}^2$  的定影图像试样。

### (6) 转印效率

转印效率的测定是通过在感光体鼓上形成实心黑图像,用透明的胶带采集该实心黑图像。该图像浓度 (D1) 用彩色反射浓度计 (color reflection densitometer X-RITE404 A, 由 X-Rite Co.制造) 进行测定。然后,再次在感光体鼓上形成实心黑图像,将实心黑图像转印到纸上,用透明的胶带采集被转印到纸上的实心黑图像,测定该图像浓度 (D2)。转印效率可以按下式从所得到的图像浓度 (D1) 以及 (D2) 算出。

$$\text{转印效率}(\%) = (D2/D1) \times 100$$

### (7) 定影区域

将定影器从上述改造机中取出,将定影器的加热温度从  $100^\circ\text{C}$  开

始以每 10℃ 为单位改变温度对上述实心图像进行定影,测定上述实心图像被定影的温度区域。实心图像通过定影器后立即将白纸走纸,将调色剂不再转移到白纸上的温度(冷偏移)作为下限温度;在测定上述光泽时每次改变温度时,将光泽开始下降的温度(热偏移)的 10℃ 下的温度作为上限温度,下限温度与上限温度之间的范围作为定影区域。

本实施例中,半色调图像中的点再现性良好。另外飞散也很少,良好。在用于测定定影区域进行的定影性试验中,结果在 130℃ 下定影,210℃ 下发生热偏移。所以定影区域为 130℃ ~ 200℃。

再有,通过 7%印字率的图表进行 10000 张的耐久试验时,用与上述同样的方法,对该耐久试验的初期以及耐久后的点再现性、飞散、上述调色剂的摩擦带电量、显影性、以及转印效率进行评价。

结果表明,载体消耗并没有引起带电量的变化,显影性也几乎没有变化。另外,可以得到没有灰雾的高画质的图像。

所使用的调色剂粒子的处方如表 3 所示。调色剂粒子以及载体粒子的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

## 实施例 2

将与实施例 1 中使用的相同处方的材料混合后,捏合。将得到的捏合物按实施例 1 同样进行粗粉碎。将所得到的粗粉碎物用使用高压气体的碰撞式气流粉碎机粉碎,除将高压气体的压力稍微降低以外,其他按实施例 1 同样进行,得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为 5.8 μm,个数平均粒径为 4.8 μm,平均圆形度为 0.913。

然后,除将分级转子的转数调节为 6800rpm 以外,其他按实施例 1 同样对上述微粉碎物进行表面处理。表面处理得到的青调色剂粒子的重均粒径为 6.1 μm,个数平均粒径为 5.5 μm,平均圆形度为 0.932,分级收率为 89%。

与实施例 1 同样从上述青调色剂粒子分离粗粉,相对于青调色剂粒子 100 质量份,外添加并混合主峰粒径为 60nm 的经疏水化处理的氧化铝 0.8 质量份和主峰粒径为 90nm 的无定形二氧化硅 1.2 质量份,

混合得到青调色剂。得到的青调色剂的重均粒径为  $6.2\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $5.5\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.932，BET 比表面积为  $2.10\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积 % 水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率（%），为 54%。无机微粒（上述的氧化铝和无定形二氧化硅）的主峰粒径分别为 60nm 和 90nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 6 质量份和 94 质量份的载体 1，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

### 实施例 3

将与实施例 1 中使用的相同处方的材料混合后，捏合。将得到的捏合物按实施例 1 同样进行粗粉碎。将所得到的粗粉碎物用使用高压气体的碰撞式气流粉碎机粉碎，除将高压气体的压力稍微提高以外，其他按实施例 1 同样进行，得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $3.0\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $2.4\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.917。

然后，除将分级转子 1 的转数调整为 7800rpm 以外，其他按实施例 1 同样对上述微粉碎物进行表面处理。表面处理得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $3.3\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $2.6\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.930，分级收率为 76%。

与实施例 1 同样从上述青调色剂粒子分离粗粉，相对于青调色剂粒子 100 质量份，外添加并混合主峰粒径为 30nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.3 质量份、主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 2.5 质量份，混合得到青调色剂。该青调色剂的重均粒径为  $3.3\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $2.6\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.931，BET 比表面积为  $3.49\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积 % 水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率（%），为 76%。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 4.5 质量份与 95.5 质量份的载体 1，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂粒子的处方如表 3 所示。调色剂粒子以及载体粒子的物性如

表4所示。显影剂的试验结果如表5所示。该显影剂在半色调试验中的点再现性非常好。

#### 实施例4

将与实施例1中使用的相同处方的材料混合后，捏合。将得到的捏合物按实施例1同样进行粗粉碎及微粉碎，得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $4.9\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $3.7\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.916。

然后，除将分散转子6的转数调整为 4500rpm，到排出为止的时间调整为 45 秒以外，其他按实施例1同样对上述微粉碎物进行表面处理。表面处理后得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.8\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.921，分级收率为 85%。

与实施例1同样从上述青调色剂粒子分离粗粉，相对于青调色剂粒子 100 质量份，外添加并混合主峰粒径为 20nm 的经疏水化处理的无定形二氧化硅 0.9 质量份和主峰粒径为 90nm 的氧化铝 1.5 质量份，得到青调色剂。该青调色剂的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.8\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.921，BET 比表面积为  $2.98\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积%水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率(%)，为 36%。无机微粒(上述的无定形二氧化硅和氧化铝)的主峰粒径分别为 20nm 和 90nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份与 93 质量份的载体 1，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例1同样的试验。所使用的调色剂粒子的处方如表3所示。调色剂粒子以及载体粒子的物性如表4所示。显影剂的试验结果如表5所示。

#### 实施例5

将与实施例1中使用的相同处方的材料混合后，捏合。将得到的捏合物按实施例1同样进行粗粉碎及微粉碎，得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $4.8\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $3.9\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.915。

然后，除将分散转子6的转数调整为 6500rpm 以外，其他按实施

例1同样对上述微粉碎物进行表面处理。表面处理得到的青调色剂粒子的重均粒径为 $5.4\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为 $4.4\mu\text{m}$ ,平均圆形度为0.944,分级收率为83%。

与实施例1同样从上述青调色剂粒子分离粗粉,相对于青调色剂粒子100质量份,外添加并混合主峰粒径为40nm的经疏水化处理的氧化钛0.8质量份和主峰粒径为110nm的无定形二氧化硅1.5质量份,得到青调色剂。该青调色剂的重均粒径为 $5.4\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为 $4.5\mu\text{m}$ ,平均圆形度为0.944,BET比表面积为 $2.30\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定20mg上述青调色剂在甲醇45体积%水溶液中分散得到的分散液在600nm波长光的透过率(%),为79%。无机微粒(上述氧化钛和无定形二氧化硅)的主峰粒径分别为40nm和110nm。

用Turbler混合机混合该青调色剂7质量份与93质量份的载体1,得到显影剂。用该显影剂进行与实施例1同样的试验。所使用的调色剂粒子的处方如表3所示。调色剂粒子以及载体粒子的物性如表4所示。显影剂的试验结果如表5所示。

#### 实施例6

相对于实施例1得到的青调色剂粒子100质量份,外添加并混合主峰粒径为30nm的经疏水化处理的无定形二氧化硅1.0质量份和主峰粒径为90nm的经油处理的无定形二氧化硅2.0质量份,得到青调色剂。该青调色剂的重均粒径为 $5.4\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为 $4.5\mu\text{m}$ ,平均圆形度为0.934,BET比表面积为 $3.40\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定20mg上述青调色剂在甲醇45体积%水溶液中分散得到的分散液在600nm波长光的透过率(%),为59%。无机微粒(上述的无定形二氧化硅)的主峰粒径分别为30nm和90nm。

用Turbler混合机混合该青调色剂7质量份与93质量份的磁性载体1,得到显影剂。用该显影剂进行与实施例1同样的试验。所使用的调色剂粒子的处方如表3所示。调色剂以及磁性载体的物性如表4所示。显影剂的试验结果如表5所示。

#### 实施例7

|                  |         |
|------------------|---------|
| 杂合树脂             | 100 质量份 |
| 蜡 B              | 5 质量份   |
| 1, 4-二叔丁基水杨酸铝化合物 | 0.5 质量份 |
| C.I.颜料兰 15: 3    | 5 质量份   |

将上述处方的材料与实施例 1 同样混合后, 捏合。将得到的捏合物按实施例 1 同样进行粗粉碎及微粉碎, 得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $4.8\ \mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $3.7\ \mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.915。

然后, 在与实施例 1 同样的条件下对上述微粉碎物进行表面处理。表面处理得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $5.4\ \mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $4.7\ \mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.931, 分级收率为 84%。

相对于所得到的调色剂粒子 100 质量份, 外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份, 混合得到青调色剂。所得到的该青调色剂的重均粒径为  $5.4\ \mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $4.8\ \mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.930, BET 比表面积为  $2.76\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积%水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率(%), 为 70%。无机微粒(上述的氧化钛和无定形二氧化硅)的主峰粒径分别为 40nm 和 110nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份于 93 质量份的载体 1, 得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂粒子的处方如表 3 所示。调色剂粒子以及载体粒子的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 8

除将实施例 1 中的蜡 A 变更为蜡 C 以外, 其他与实施例 1 同样进行捏合粉碎, 得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $4.9\ \mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $3.7\ \mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.915。将所得到的微粉碎物按实施例 1 同样进行表面处理。表面处理得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $5.4\ \mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $4.6\ \mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.933, 分

级收率为 82 %。

相对于调色剂粒子 100 质量份, 外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份和个数平均粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份, 得到青调色剂。所得到的青调色剂的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $4.7\mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.933, BET 比表面积为  $2.73\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积 % 水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率 (%), 为 54 %。无机微粒 (上述氧化钛和无定形二氧化硅) 的主峰粒径分别为 40nm 和 110nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份与 93 质量份的载体 1, 得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 9

除将实施例 1 中的蜡 A 变更为蜡 D 以外, 其他与实施例 1 同样进行捏合粉碎, 得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $5.2\mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $4.1\mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.912。将所得到的微粉碎物按实施例 1 同样进行表面处理。表面处理得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $5.7\mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $5.0\mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.927, 分级收率为 80 %。

相对于得到的调色剂粒子 100 质量份, 外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份, 得到青调色剂。所得到的青调色剂的重均粒径为  $5.7\mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $5.1\mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.926, BET 比表面积为  $2.60\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积 % 水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率 (%), 为 42 %。无机微粒 (上述和无定形二氧化硅) 的主峰粒径分别为 40nm 和 110nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 9 质量份与 91 质量份的载体 1,

得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 10

除将实施例 1 中的杂合树脂变更为聚酯树脂以外，其他与实施例 1 同样进行捏合粉碎，得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $5.1\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.2\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.915。将所得到的微粉碎物按实施例 1 同样进行表面处理。表面处理得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $5.7\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.9\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.930，分级收率为 83%。

相对于得到的调色剂粒子 100 质量份，外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份，得到青调色剂。所得到的青调色剂的重均粒径为  $5.7\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.9\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.930，BET 比表面积为  $2.77\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积%水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率(%)，为 40%。无机微粒(上述氧化钛和无定形二氧化硅)的主峰粒径分别为 40nm 和 110nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份和 93 质量份的磁性载体 1，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 11

用 Turbler 混合机混合实施例 1 的青调色剂 9 质量份与 91 质量份的磁性载体 2，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 12

用 Turbler 混合机混合实施例 1 的青调色剂 9 质量份与 91 质量份

的磁性载体 3, 得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂粒子以及载体粒子的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 13

用 Turbler 混合机混合实施例 1 的青调色剂 9 质量份与 91 质量份的载体 4, 得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

该显影性初期的显影性非常优良, 而且耐久后对载体也不产生污染, 可以得到非常良好的显影性。另外转印效率在初期和耐久后都非常高, 低温定影性优良。即使在使用低温定影性优良的调色剂的情况下, 也可以防止调色剂的劣化。

#### 实施例 14

用 Turbler 混合机混合实施例 1 的调色剂 10 质量份与 90 质量份的载体 5, 得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 15

除将实施例 1 中的颜料变更为 3 质量份的 C.I. 颜料红 122、以及 2 质量份的 C.I. 颜料红 57 以外, 其他与实施例 1 同样进行捏合粉碎, 得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $4.8\mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $3.6\mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.916。将所得到的微粉碎物按实施例 1 同样进行表面处理。表面处理得到的品红调色剂粒子的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $4.7\mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.932, 分级收率为 84%。

相对于得到的调色剂粒子 100 质量份, 外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份, 得到品红调色剂。所得到的品红调色剂的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ , 个数平均粒径为  $4.7\mu\text{m}$ , 平均圆形度为 0.932, BET 比表面积为  $2.80\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述品红调色剂在甲醇 45 体积

%水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率(%)，为 57%。无机微粒(上述的氧化钛和无定形二氧化硅)的主峰粒径分别为 40nm 和 110nm。

用 Turbler 混合机混合该调色剂 9 质量份与 91 质量份的载体 4 混合，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 16

除将实施例 1 中的颜料变更为 6 质量份的 C.I.颜料黄 74 以外，其他与实施例 1 同样进行捏合粉碎，得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $4.8\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $3.7\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.915。将所得到的微粉碎物按实施例 1 同样进行表面处理。表面处理后的黄调色剂粒子的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.5\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.932，分级收率为 85%。

相对于调色剂粒子 100 质量份，外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份、主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份，得到黄调色剂。所得到的黄调色剂的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.6\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.931，BET 比表面积为  $2.82\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述黄调色剂在甲醇 45 体积%水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率(%)，为 56%。无机微粒(上述和二氧化硅)的主峰粒径分别为 40nm 和 110nm。

用 Turbler 混合机混合该调色剂 9 质量份与 91 质量份的载体 4，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 17

除将实施例 1 中的颜料变更为 4 质量份的炭黑(Printex, Degussa 制)以外，其他与实施例 1 同样进行捏合粉碎，得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $4.5\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $3.5\mu\text{m}$ ，平均圆形

度为 0.916。将所得到的微粉碎物按实施例 1 同样进行表面处理。表面处理得到的黑调色剂粒子的重均粒径为  $5.2\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.4\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.930，分级收率为 85%。

相对于得到的调色剂粒子 100 质量份，外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份，得到黑调色剂。所得到的黑调色剂的重均粒径为  $5.3\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.4\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.931，BET 比表面积为  $2.86\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述黑调色剂在甲醇 45 体积 % 水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率（%），为 52%。无机微粒（上述氧化钛和无定形二氧化硅）的主峰粒径分别为 40nm 和 110nm。

用 Turbler 混合机混合该调色剂 9 质量份与 91 质量份的载体 4，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

#### 实施例 18

相对于实施例 1 中使用的调色剂粒子 100 质量份，外添加并混合主峰粒径为 20nm 的经疏水化处理的无定形二氧化硅 0.5 质量份和主峰粒径为 150nm 的经疏水化处理以及油处理的无定形二氧化硅 1.5 质量份，得到青调色剂。所得到的青调色剂的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.5\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.935，BET 比表面积为  $3.47\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积 % 水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率（%），为 59%。调色剂表面存在的无机微粒的主峰粒径为 20nm 以及 150nm。

用该调色剂，使用佳能激光打印机 LBP-2030 改造机（定影辊按实施例 1 同样改造为硅筒，卸下油涂布机构）在常温常湿（ $23^\circ\text{C}$ ，60% RH）下对打印进行评价。按实施例 1 同样进行试验。所使用的调色剂粒子的处方如表 3 所示。调色剂粒子的物性如表 4 所示。试验结果如表 5 所示。

飞散性在实用方面没有问题,耐久后充电时点的再现性、显影性等稍微变差,但在实用方面没有问题。

#### 比较例 1

除将实施例 1 中的蜡 A 变更为蜡 E 以外,其他与实施例 1 同样进行捏合粉碎,得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $5.8\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为  $4.3\mu\text{m}$ ,平均圆形度为 0.912。然后用多分割分级机将所得到的微粉碎物进行分级处理。分级处理后得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $6.5\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为  $5.5\mu\text{m}$ ,平均圆形度为 0.912,分级收率为 77%。

相对于得到的调色剂粒子 100 质量份,外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 0.8 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.1 质量份,得到青调色剂。所得到的青调色剂的重均粒径为  $6.5\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为  $5.5\mu\text{m}$ ,平均圆形度为 0.912, BET 比表面积为  $3.07\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积%水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率(%),为 15%。无机微粒(上述氧化钛和无定形二氧化硅)的主峰粒径分别为 40nm 和 110nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份与 93 质量份的载体 1,得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

该显影剂的显影性优良但定影性差,只能得到光泽低的图像。另外点的再现性、飞散也稍差。

#### 比较例 2

除将实施例 1 中的蜡 A 变更为蜡 F 以外,其他与实施例 1 同样捏合粉碎,得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $4.3\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为  $3.2\mu\text{m}$ ,平均圆形度为 0.916。然后按实施例 1 同样对所得到的微粉碎物进行表面处理。表面处理得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $5.3\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为  $4.4\mu\text{m}$ ,平均圆形度为 0.935,分级收

率为 69%。

相对于得到的调色剂粒子 100 质量份,外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份,得到青调色剂。所得到的青调色剂的重均粒径为  $5.3\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为  $4.4\mu\text{m}$ ,平均圆形度为 0.935, BET 比表面积为  $2.85\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积%水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率(%),为 83%。无机微粒(上述氧化钛和无定形二氧化硅)的主峰粒径分别为 40nm 和 110nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份与 93 质量份的载体 1,得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

该显影剂的低温定影性优良但耐久后对载体产生污染,出现带电量降低的现象。显影性与初期相比发生变化。

### 比较例 3

除将实施例 1 中的杂合树脂变更为苯乙烯-丙烯酸树脂以外,其他与实施例 1 同样捏合粉碎,得到微粉碎物。所得到的微粉碎物的重均粒径为  $5.6\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为  $4.3\mu\text{m}$ ,平均圆形度为 0.912。然后按实施例 1 同样对所得到的微粉碎物进行表面处理。表面处理后的青调色剂粒子的重均粒径为  $6.6\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ ,平均圆形度为 0.921,分级收率为 76%。

相对于得到的调色剂粒子 100 质量份,外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 0.8 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份,得到青调色剂。所得到的青调色剂的重均粒径为  $6.6\mu\text{m}$ ,个数平均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ ,平均圆形度为 0.922, BET 比表面积为  $2.07\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积%水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率,为 28%。无机微粒(上述氧化钛和无定形二氧化硅)的主峰粒径分别为 40nm 和

110nm。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份与 93 质量份的载体 1，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂粒子的处方如表 3 所示。调色剂粒子以及载体粒子的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

该显影剂的初期显影性优良，但转印时出现飞散，低温定影性变差，耐高温偏移性也变差，所得图像的光泽低。

#### 比较例 4

不使用碰撞式气流粉碎机和图 1 所示的表面改性装置，将实施例 1 中得到的粗粉碎物用 Superrotor（日清 Engineering 公司生产）进行微粉碎，用多分割分级装置将微粉碎物进行分级，除此之外按实施例 1 同样进行，得到青调色剂粒子。所得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $6.6\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $5.3\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.922。

相对于得到的调色剂粒子 100 质量份，外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 0.8 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份，得到青调色剂。所得到的青调色剂的重均粒径为  $6.6\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $5.3\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.922，BET 比表面积为  $2.00\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积 % 水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率（%），为 81%。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份与 93 质量份的磁性载体 1，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

该显影剂的微小点再现性差，另外从初期开始转印性恶劣，耐久时渐渐发生对载体的污染，显影性发生变化。

#### 比较例 5

不使用图 1 所示的表面改性装置，用多分割分级机将实施例 1 中得到的微粉碎物分级，使用 Therfusing System（日本 Pneumatic 公司生产）通过热气流进行球形化处理，除此之外，按实施例 1 同样得到

青调色剂粒子。所得到的青调色剂粒子的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.7\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.963。

相对于得到的调色剂粒子 100 质量份，外添加并混合主峰粒径为 40nm 的经疏水化处理的氧化钛 1.0 质量份和主峰粒径为 110nm 的无定形二氧化硅 1.5 质量份，得到青调色剂。所得到的青调色剂的重均粒径为  $5.4\mu\text{m}$ ，个数平均粒径为  $4.7\mu\text{m}$ ，平均圆形度为 0.963，BET 比表面积为  $2.33\text{m}^2/\text{g}$ 。另外测定 20mg 上述青调色剂在甲醇 45 体积 % 水溶液中分散得到的分散液在 600nm 波长光的透过率（%），为 89%。

用 Turbler 混合机混合该青调色剂 7 质量份与 93 质量份的载体 1，得到显影剂。用该显影剂进行与实施例 1 同样的试验。所使用的调色剂的处方如表 3 所示。调色剂以及磁性载体的物性如表 4 所示。显影剂的试验结果如表 5 所示。

该显影剂在初期的转印性非常高，低温定影性也很优良，但对磁性载体的调色剂消耗很严重，耐久的初期阶段就出现显影性的变化，并由于显影套筒的污染以及耐久后使得转印性下降。

表 3

|        | 粘合树脂 | 脱模剂 | 着色剂              | 粉碎条件               |               |               |                       | 无机微粒                                             |              |              |
|--------|------|-----|------------------|--------------------|---------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------------------|--------------|--------------|
|        |      |     |                  | 制法                 | 分级转子<br>(rpm) | 分散转子<br>(rpm) | 表面处理<br>时间<br>(sec/次) | 种类                                               | 平均粒<br>径(nm) | 添加量<br>(质量份) |
| 实施例 1  | 杂合树脂 | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300          | 5800          | 70                    | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 40/110       | 1.0/1.5      |
| 实施例 2  | 杂合树脂 | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 6800          | 5800          | 70                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> | 60/90        | 0.8/1.2      |
| 实施例 3  | 杂合树脂 | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7800          | 5800          | 70                    | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 30/110       | 1.3/2.5      |
| 实施例 4  | 杂合树脂 | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300          | 4500          | 45                    | SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20/90        | 0.9/1.5      |
| 实施例 5  | 杂合树脂 | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300          | 6500          | 70                    | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 40/110       | 0.8/1.5      |
| 实施例 6  | 杂合树脂 | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300          | 5800          | 70                    | SiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 30/90        | 1.0/2.0      |
| 实施例 7  | 杂合树脂 | 蜡 B | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300          | 5800          | 70                    | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 40/110       | 1.0/1.5      |
| 实施例 8  | 杂合树脂 | 蜡 C | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300          | 5800          | 70                    | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 40/110       | 1.0/1.5      |
| 实施例 9  | 杂合树脂 | 蜡 D | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300          | 5800          | 70                    | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 40/110       | 1.0/1.5      |
| 实施例 10 | 聚酯树脂 | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300          | 5800          | 70                    | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 40/110       | 1.0/1.5      |
| 实施例 11 | 杂合树脂 | 蜡 A | C.I.颜料兰          | 喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300          | 5800          | 70                    | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>               | 40/110       | 1.0/1.5      |

|        |                 |     |                           |                             |      |      |    |                                    |        |         |
|--------|-----------------|-----|---------------------------|-----------------------------|------|------|----|------------------------------------|--------|---------|
| 实施例 12 | 杂合树脂            | 蜡 A | 15: 3<br>C.I.颜料兰<br>15: 3 | (图 1)<br>喷射 + 表面改性<br>(图 1) | 7300 | 5800 | 70 | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 1.0/1.5 |
| 实施例 13 | 杂合树脂            | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3          | 喷射 + 表面改性<br>(图 1)          | 7300 | 5800 | 70 | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 1.0/1.5 |
| 实施例 14 | 杂合树脂            | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3          | 喷射 + 表面改性<br>(图 1)          | 7300 | 5800 | 70 | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 1.0/1.5 |
| 实施例 15 | 杂合树脂            | 蜡 A | C.I.颜料红 122<br>C.I.颜料红 57 | 喷射 + 表面改性<br>(图 1)          | 7300 | 5800 | 70 | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 1.0/1.5 |
| 实施例 16 | 杂合树脂            | 蜡 A | C.I.颜料黄 74                | 喷射 + 表面改性<br>(图 1)          | 7300 | 5800 | 70 | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 1.0/1.5 |
| 实施例 17 | 杂合树脂            | 蜡 A | 炭黑                        | 喷射 + 表面改性<br>(图 1)          | 7300 | 5800 | 70 | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 1.0/1.5 |
| 实施例 18 | 杂合树脂            | 蜡 A | C.I.颜料兰<br>15: 3          | 喷射 + 表面改性<br>(图 1)          | 7300 | 5800 | 70 | SiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 20/150 | 0.5/1.5 |
| 比较例 1  | 杂合树脂            | 蜡 E | C.I.颜料兰<br>15: 3          | 喷射 + 多分割分<br>级              | -    | -    | -  | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 0.8/1.5 |
| 比较例 2  | 杂合树脂            | 蜡 F | C.I.颜料兰<br>15: 3          | 喷射 + 表面改性<br>(图 1)          | 7300 | 5800 | 70 | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 1.0/1.5 |
| 比较例 3  | 苯乙烯 - 丙<br>烯酸树脂 | A   | C.I.颜料兰<br>15: 3          | 喷射 + 表面改性<br>(图 1)          | 7300 | 5800 | 70 | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 0.8/1.5 |
| 比较例 4  | 杂合树脂            | A   | C.I.颜料兰<br>15: 3          | Superrotor +<br>多分割分级       | -    | -    | -  | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 0.8/1.5 |
| 比较例 5  | 杂合树脂            | A   | C.I.颜料兰<br>15: 3          | 喷射 + 多分割分级<br>+ Therfusion  | -    | -    | -  | TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> | 40/110 | 1.0/1.5 |

表 4

|        | 调 色 剂                     |                                 |           |            |                                           |                                     | 载 体  |                                 |                                   |                                      |                                          |
|--------|---------------------------|---------------------------------|-----------|------------|-------------------------------------------|-------------------------------------|------|---------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|
|        | 重均粒<br>径( $\mu\text{m}$ ) | 个数平均<br>粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平均圆<br>形度 | 透过率<br>(%) | BET 比<br>表面积<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 最大吸<br>热峰<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 种类   | 个数平<br>均粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 真比重<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 磁化强度<br>( $\text{emu}/\text{cm}^3$ ) | 涂覆材料<br>的种类                              |
| 实施例 1  | 5.4                       | 4.9                             | 0.935     | 62         | 2.80                                      | 85                                  | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 2  | 6.2                       | 5.5                             | 0.932     | 54         | 2.10                                      | 85                                  | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 3  | 3.3                       | 2.6                             | 0.931     | 76         | 3.49                                      | 85                                  | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 4  | 5.4                       | 4.8                             | 0.921     | 36         | 2.98                                      | 85                                  | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 5  | 5.4                       | 4.5                             | 0.944     | 79         | 2.30                                      | 85                                  | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 6  | 5.4                       | 4.5                             | 0.934     | 59         | 3.40                                      | 85                                  | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 7  | 5.4                       | 4.8                             | 0.930     | 70         | 2.76                                      | 66                                  | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 8  | 5.4                       | 4.7                             | 0.933     | 54         | 2.73                                      | 77                                  | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 9  | 5.7                       | 5.1                             | 0.926     | 42         | 2.60                                      | 107                                 | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 10 | 5.4                       | 4.9                             | 0.930     | 40         | 2.77                                      | 84                                  | 载体 1 | 52                              | 5.02                              | 301                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 11 | 5.4                       | 4.9                             | 0.935     | 62         | 2.80                                      | 85                                  | 载体 2 | 32                              | 3.55                              | 189                                  | 硅树脂                                      |
| 实施例 12 | 5.4                       | 4.9                             | 0.935     | 62         | 2.80                                      | 85                                  | 载体 3 | 32                              | 3.53                              | 186                                  | 氟树脂<br>( $m=7, n=2$ )                    |
| 实施例 13 | 5.4                       | 4.9                             | 0.935     | 62         | 2.80                                      | 85                                  | 载体 4 | 33                              | 3.53                              | 185                                  | 氟树脂<br>( $m=7, n=2$ )、<br>三聚氰胺树脂、<br>碳粒子 |
| 实施例 14 | 5.4                       | 4.9                             | 0.935     | 62         | 2.80                                      | 85                                  | 载体 5 | 28                              | 3.51                              | 131                                  | 硅树脂、<br>氧化锡粒子                            |

|        |     |     |       |    |      |     |      |    |       |     |                                          |
|--------|-----|-----|-------|----|------|-----|------|----|-------|-----|------------------------------------------|
| 实施例 15 | 5.4 | 4.7 | 0.932 | 57 | 2.80 | 86  | 载体 4 | 33 | 3.53. | 185 | 氟树脂<br>( $m=7, n=2$ )、<br>三聚氰胺树脂、<br>碳粒子 |
| 实施例 16 | 5.4 | 4.6 | 0.931 | 56 | 2.82 | 85  | 载体 4 | 33 | 3.53  | 185 | 氟树脂<br>( $m=7, n=2$ )、<br>三聚氰胺树脂、<br>碳粒子 |
| 实施例 17 | 5.3 | 4.4 | 0.931 | 52 | 2.86 | 86  | 载体 4 | 33 | 3.53  | 185 | 氟树脂<br>( $m=7, n=2$ )、<br>三聚氰胺树脂、<br>碳粒子 |
| 实施例 18 | 5.4 | 4.5 | 0.935 | 59 | 3.47 | 85  | -    | -  | -     | -   | -                                        |
| 比较例 1  | 6.5 | 5.5 | 0.912 | 15 | 3.07 | 113 | 载体 1 | 52 | 5.02  | 301 | 硅树脂                                      |
| 比较例 2  | 5.3 | 4.4 | 0.935 | 83 | 2.85 | 61  | 载体 1 | 52 | 5.02  | 301 | 硅树脂                                      |
| 比较例 3  | 6.6 | 5.4 | 0.922 | 28 | 2.07 | 84  | 载体 1 | 52 | 5.02  | 301 | 硅树脂                                      |
| 比较例 4  | 6.6 | 5.3 | 0.922 | 81 | 2.00 | 85  | 载体 1 | 52 | 5.02  | 301 | 硅树脂                                      |
| 比较例 5  | 5.4 | 4.7 | 0.963 | 89 | 2.33 | 85  | 载体 1 | 52 | 5.02  | 301 | 硅树脂                                      |

表 5

|        | 初期   |    |      |    |                |                |      |             | 10000 张后 |    |                |                |      |
|--------|------|----|------|----|----------------|----------------|------|-------------|----------|----|----------------|----------------|------|
|        | 点再现性 | 飞散 | 图像浓度 | 光泽 | 带电量<br>(mC/kg) | 显影性<br>(Vcont) | 转印效率 | 定影区域<br>(℃) | 点再现性     | 飞散 | 带电量<br>(mC/kg) | 显影性<br>(Vcont) | 转印效率 |
| 实施例 1  | B    | B  | 1.65 | 24 | -38.1          | 290            | 96   | 130~200     | C        | B  | -37.0          | 285            | 95   |
| 实施例 2  | B    | C  | 1.66 | 26 | -30.4          | 260            | 97   | 130~200     | C        | C  | -28.4          | 240            | 94   |
| 实施例 3  | A    | B  | 1.69 | 28 | -51.6          | 430            | 94   | 140~200     | C        | C  | -47.8          | 410            | 90   |
| 实施例 4  | B    | B  | 1.65 | 23 | -39.0          | 300            | 93   | 140~200     | C        | C  | -36.5          | 285            | 91   |
| 实施例 5  | B    | B  | 1.71 | 32 | -38.0          | 295            | 98   | 120~190     | C        | C  | -35.8          | 275            | 93   |
| 实施例 6  | B    | B  | 1.67 | 25 | -38.8          | 300            | 97   | 140~200     | B        | C  | -35.1          | 285            | 94   |
| 实施例 7  | B    | B  | 1.73 | 34 | -37.6          | 300            | 96   | 120~190     | C        | C  | -34.2          | 280            | 93   |
| 实施例 8  | B    | B  | 1.70 | 29 | -38.2          | 300            | 97   | 120~200     | C        | B  | -35.1          | 290            | 95   |
| 实施例 9  | B    | B  | 1.59 | 18 | -39.4          | 300            | 95   | 150~200     | C        | B  | -38.5          | 290            | 93   |
| 实施例 10 | B    | B  | 1.60 | 20 | -39.8          | 305            | 96   | 140~200     | C        | B  | -37.2          | 280            | 93   |
| 实施例 11 | A    | A  | 1.67 | 25 | -46.2          | 280            | 97   | 130~200     | B        | B  | -45.0          | 270            | 95   |
| 实施例 12 | A    | A  | 1.68 | 26 | -50.8          | 280            | 98   | 130~200     | A        | B  | -50.0          | 280            | 98   |
| 实施例 13 | A    | A  | 1.68 | 25 | -36.4          | 290            | 97   | 130~200     | A        | A  | -35.0          | 275            | 96   |
| 实施例 14 | A    | B  | 1.65 | 24 | -38.7          | 290            | 96   | 130~200     | B        | B  | -37.0          | 285            | 95   |

|        |   |   |      |    |       |     |    |         |   |   |       |     |    |
|--------|---|---|------|----|-------|-----|----|---------|---|---|-------|-----|----|
| 实施例 15 | A | A | 1.60 | 23 | -39.5 | 300 | 97 | 130~200 | A | A | -38.9 | 300 | 97 |
| 实施例 16 | A | A | 1.63 | 24 | -40.3 | 310 | 97 | 130~200 | A | A | -39.8 | 305 | 97 |
| 实施例 17 | A | B | 1.64 | 24 | -37.0 | 295 | 97 | 130~200 | A | B | -36.2 | 295 | 97 |
| 实施例 18 | B | C | 1.50 | 25 | -42.6 | 320 | 96 | 130~200 | C | C | -49.0 | 360 | 91 |
| 比较例 1  | C | C | 1.52 | 12 | -39.6 | 310 | 90 | 160~200 | D | D | -34.1 | 280 | 88 |
| 比较例 2  | C | B | 1.72 | 33 | -38.0 | 300 | 96 | 120~190 | E | D | -24.2 | 205 | 85 |
| 比较例 3  | B | B | 1.55 | 15 | -38.7 | 300 | 94 | 150~190 | C | D | -30.3 | 240 | 90 |
| 比较例 4  | C | B | 1.68 | 29 | -39.9 | 310 | 94 | 130~190 | C | D | -29.7 | 240 | 88 |
| 比较例 5  | B | C | 1.70 | 30 | -37.2 | 295 | 98 | 120~190 | D | E | -25.1 | 210 | 87 |

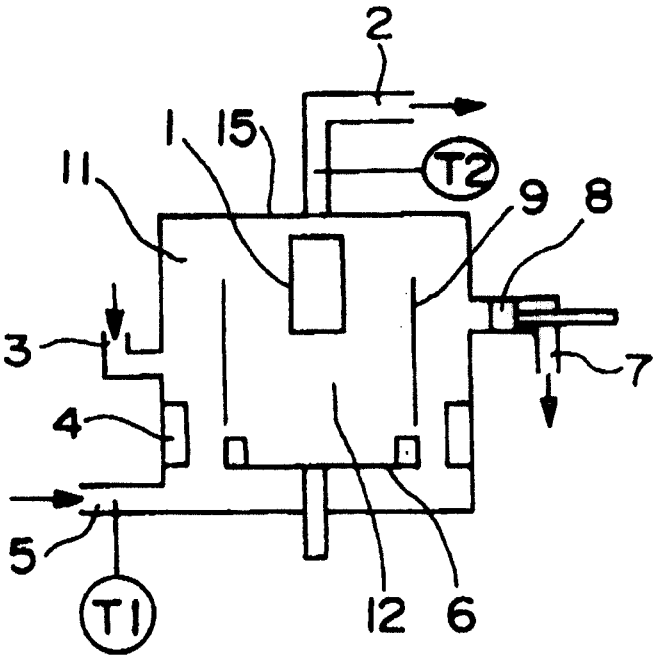


图 1

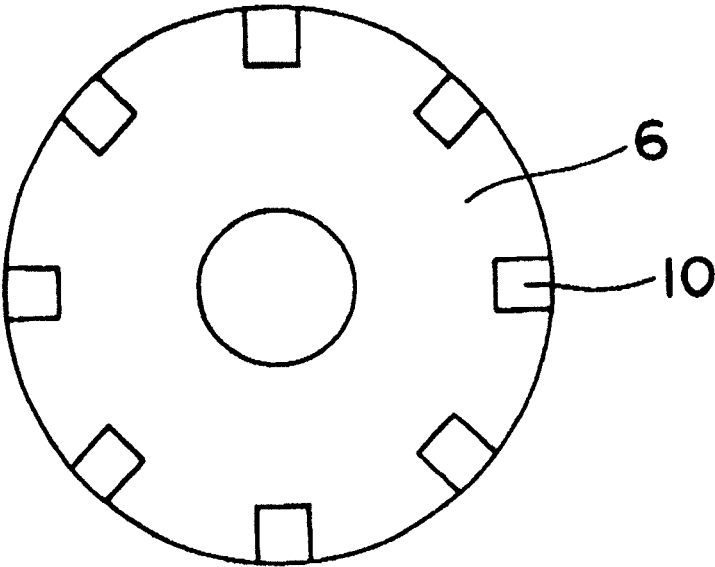


图 2

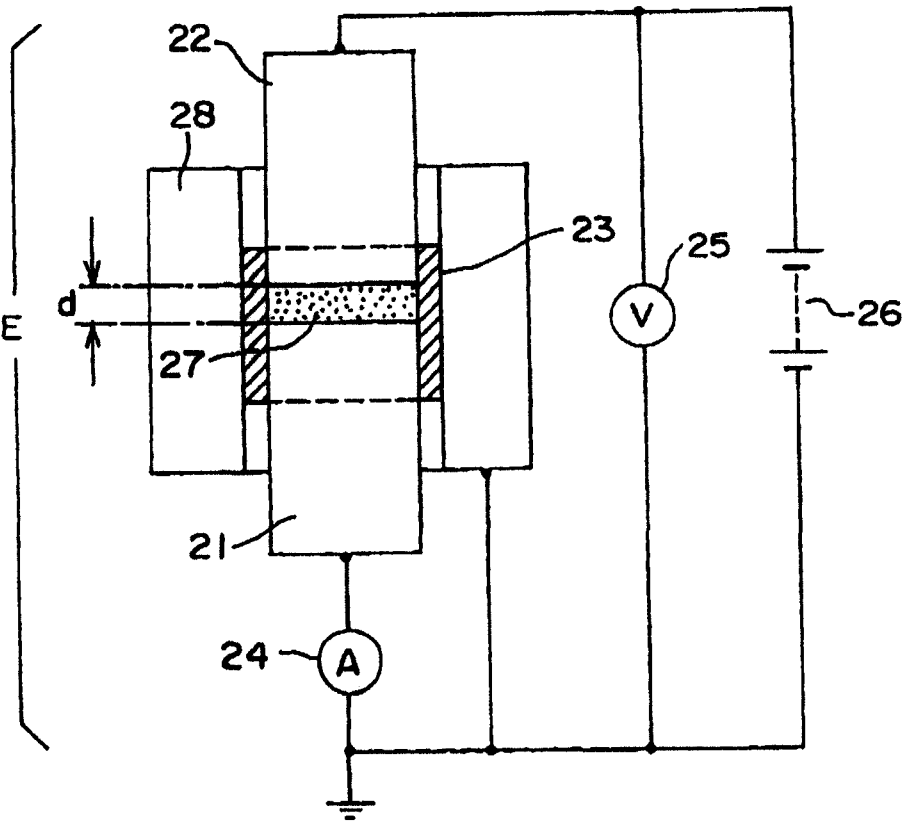


图 3

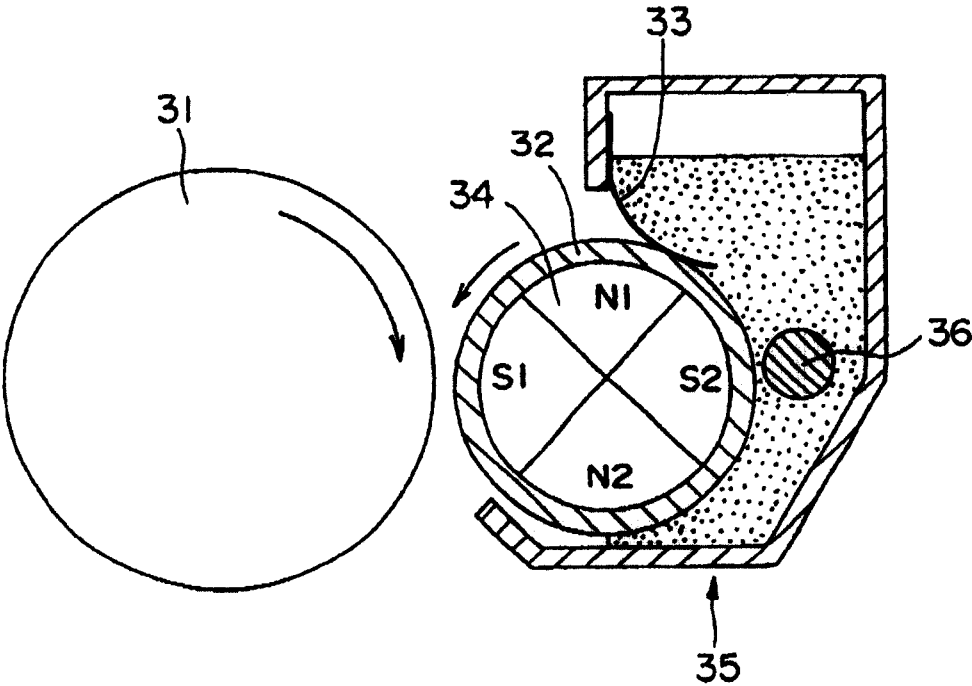


图 4