



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91101948.0

[45]授权公告日 1997年12月31日

[11] 授权公告号 CN 1036875C

[22]申请日 91.3.29 [24]颁证日 97.10.25

[21]申请号 91101948.0

[30]优先权

[32]90.3.29 [33]JP[31]078999 / 1990

[32]91.3.11 [33]JP[31]070480 / 1991

[73]专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 田谷真明 古川博英 明石恭尚 海野真
内山正喜 坂下喜一郎

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 陈季壮

[56]参考文献

EP0247884 1987.12. 2 G03G9 / 14

JA58189646 1983.11. 5 G03G9 / 08

审查员 阎晓斌

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 磁性调色剂

[57]摘要

用于在各种环境下具有稳定摩擦带电能力的静电复印的磁性调色剂，该调色剂是通过采用具有适当高表面积 FeO 含量的磁性铁氧化物颗粒得到的，该磁性铁氧化物颗粒符合下面条件：

(a) 若所溶的总铁百分比为 $5 \pm 1\text{wt}\%$ ，则在所溶的总铁中所溶的 Fe (II) 含量为 14—33.3wt%，

(b) 若所溶的总铁百分比为 $10 \pm 1\text{wt}\%$ ，则在所溶总铁中所溶的 Fe (II) 含量为 17—33.3wt%，
和

(c) 若所溶的总铁百分比为 $15 \pm 1\text{wt}\%$ ，则在所溶的总铁中 Fe (II) 含量为 18—33.3wt%，

所述的磁性氧化铁颗粒的 FeO 含量占总铁重的 30—40wt%。

权利要求书

1.磁性调色剂,它包括含至少一种粘合树脂的磁性调色剂颗粒和磁性铁氧化物颗粒,其中所述磁性铁氧化物颗粒应满足下面(a)-(c)条件:

(a)若所溶总铁百分比为 $5 \pm 1\text{wt}\%$,则所溶Fe(II)在所溶总铁中含量为 $14-33.3\text{wt}\%$,

(b)若所溶总铁百分比为 $10 \pm 1\text{wt}\%$,则所溶Fe(II)在所溶总铁中含量为 $17-33.3\text{wt}\%$;和

(c)若所溶总铁百分比为 $15 \pm 1\text{wt}\%$,则所溶Fe(II)在所溶总铁中含量为 $18-33.3\text{wt}\%$

所述磁性氧化铁颗粒的FeO含量占总铁重的 $30-40\text{wt}\%$ 。

2.根据权利要求1的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒应满足下面条件(d)-(f):

(d)若所溶总铁百分比为 $5 \pm 1\text{wt}\%$,则所溶Fe(II)在所溶总铁中含量为 $14-30\text{wt}\%$,

(e)若所溶总铁百分比为 $10 \pm 1\text{wt}\%$,则所溶Fe(II)在所溶总铁中含量为 $17-32\text{wt}\%$;和

(f)若所溶总铁百分比为 $15 \pm 1\text{wt}\%$,则所溶Fe(II)在所溶总铁中含量为 $19-33\text{wt}\%$ 。

3.根据权利要求1的磁性调色剂,其中在所溶总铁百分比 $x(\text{wt}\%)$ 满足 $0 < x < 33.3$ 情况下,所述磁性铁氧化物颗粒具有的在总铁($\text{wt}\%$)中的所溶Fe(II)含量 g 应满足下面的条件下(g)和(h):

(g) $y < 33.3$ 和

(h) $y > 0.26x + 16.0$

4.根据权利要求1的磁性调色剂,其中在所溶总铁百分比 $x(\text{wt}\%)$ 满足 $4 < x < 16.3$ 情况下,所述磁性铁氧化物颗粒具有在总铁($\text{wt}\%$)中的所溶Fe(II)含量 g 应满足下面的条件下(g)和(h):

(g) $y < 33.3$ 和

(h) $y > 0.26x + 16.0$

5.根据权利要求2的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒含的FeO量占总铁重的 $30-40\text{wt}\%$ 。

6.根据权利要求3的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒含的FeO量占总铁重的 $30-40\text{wt}\%$ 。

7.根据权利要求4的磁性调色剂,其中所述磁

性铁氧化物颗粒含的FeO量占总铁重的 $30-40\text{wt}\%$ 。

8.根据权利要求1的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的表现堆积密度为 $0.1-1.2\text{g/cc}$ 。

9.根据权利要求2的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的表现堆积密度为 $0.1-1.2\text{g/cc}$ 。

10.根据权利要求3的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的表现堆积密度为 $0.1-1.2\text{g/cc}$ 。

11.根据权利要求4的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的表现堆积密度为 $0.1-1.2\text{g/cc}$ 。

12.根据权利要求1的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的平均粒度为大于 $0.05\mu\text{m}$,小于 $0.35\mu\text{m}$ 。

13.根据权利要求1的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的平均粒度为大于 $0.10\mu\text{m}$,小于 $0.28\mu\text{m}$ 。

14.根据权利要求2的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的平均粒度为大于 $0.05\mu\text{m}$,小于 $0.35\mu\text{m}$ 。

15.根据权利要求2的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的平均粒度为大于 $0.10\mu\text{m}$,小于 $0.28\mu\text{m}$ 。

16.根据权利要求3的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的平均粒度为大于 $0.05\mu\text{m}$,小于 $0.35\mu\text{m}$ 。

17.根据权利要求3的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的平均粒度为大于 $0.10\mu\text{m}$,小于 $0.28\mu\text{m}$ 。

18.根据权利要求4的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的平均粒度为大于 $0.05\mu\text{m}$,小于 $0.35\mu\text{m}$ 。

19.根据权利要求2的磁性调色剂,其中所述磁性铁氧化物颗粒具有的平均粒度为大于 $0.10\mu\text{m}$,小于 $0.28\mu\text{m}$ 。

20.根据权利要求1的磁性调色剂,其中所述粘合树脂包括苯乙烯类共聚物。

21.根据权利要求2的磁性调色剂,其中所述粘合树脂包括苯乙烯类共聚物。

3

22. 根据权利要求 3 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂包括苯乙烯类共聚物。

23. 根据权利要求 4 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂包括苯乙烯类共聚物。

24. 根据权利要求 20 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂包括苯乙烯-丙烯酸正丁酯-二乙烯苯共聚物。

25. 根据权利要求 21 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂包括苯乙烯-丙烯酸正丁酯-二乙烯苯共聚物。

26. 根据权利要求 22 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂包括苯乙烯-丙烯酸正丁酯-二乙烯苯共聚物。

27. 根据权利要求 23 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂包括苯乙烯-丙烯酸正丁酯-二乙烯苯共聚物。

28. 根据权利要求 1 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含 40—105 重量份磁性铁氧化物颗粒/每 100 重量份粘合树脂。

29. 根据权利要求 2 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含 40—105 重量份磁性铁氧化物颗粒/每 100 重量份粘合树脂。

30. 根据权利要求 3 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含 40—105 重量份磁性铁氧化物颗粒/每 100 重量份粘合树脂。

31. 根据权利要求 4 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含 40—105 重量份磁性铁氧化物颗粒/每 100 重量份粘合树脂。

32. 根据权利要求 1 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含 50—120 重量份磁性铁氧化物颗粒/每 100 重量份粘合树脂。

33. 根据权利要求 2 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含 50—120 重量份磁性铁氧化物颗粒/每 100 重量份粘合树脂。

34. 根据权利要求 3 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含 50—120 重量份磁性铁氧化物颗粒/每 100 重量份粘合树脂。

35. 根据权利要求 4 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含 50—120 重量份磁性铁氧化物颗粒/每 100 重量份粘合树脂。

36. 根据权利要求 1 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂含交联剂。

4

37. 根据权利要求 2 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂含交联剂。

38. 根据权利要求 3 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂含交联剂。

39. 根据权利要求 4 的磁性调色剂, 其中所述粘合树脂含交联剂。

40. 根据权利要求 1 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含电荷控制剂。

41. 根据权利要求 2 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含电荷控制剂。

42. 根据权利要求 3 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含电荷控制剂。

43. 根据权利要求 4 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含电荷控制剂。

44. 根据权利要求 1 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含有占粘合树脂重 0.5—6wt% 的蜡物质。

45. 根据权利要求 2 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含有占粘合树脂重 0.5—6wt% 的蜡物质。

46. 根据权利要求 3 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含有占粘合树脂重 0.5—6wt% 的蜡物质。

47. 根据权利要求 4 的磁性调色剂, 其中所述磁性调色剂颗粒含有占粘合树脂重 0.5—6wt% 的蜡物质。

48. 根据权利要求 1 的磁性调色剂, 其中还包括疏水二氧化硅细粉。

49. 根据权利要求 2 的磁性调色剂, 其中还包括疏水二氧化硅细粉。

50. 根据权利要求 3 的磁性调色剂, 其中还包括疏水二氧化硅细粉。

51. 根据权利要求 4 的磁性调色剂, 其中还包括疏水二氧化硅细粉。

52. 根据权利要求 48 的磁性调色剂, 其中含 0.1—5 重量份疏水二氧化硅细粉/每 100 重量份磁性调色剂。

53. 根据权利要求 49 的磁性调色剂, 其中含 0.1—5 重量份疏水二氧化硅细粉/每 100 重量份磁性调色剂。

54. 根据权利要求 50 的磁性调色剂, 其中含 0.1—8 重量份疏水二氧化硅细粉/每 100 重量份

磁性调色剂。

55. 根据权利要求 51 的磁性调色剂, 其中含 0.1—5 重量份疏水二氧化硅细粉 / 每 100 重量份磁性调色剂。

本发明涉及用于成像方法, 如静电复印, 静电记录和磁性记录的磁性调色剂。

已知可用调色剂显示静电潜像的各种显像方法。例如, 已知磁刷法, 已见于美国专利 No. 2, 874, 063; 级联显像法, 已见于美国专利 No. 2, 618, 552; 粉云法, 已见于美国专利 No. 2, 221, 776; 另外, 还有皮刷显像法; 以及液体显像法。在这些显像法中, 工业上已广泛采用主要由调色剂和载体构成的显影剂的显影法, 如磁刷法, 级联法和液体显像法, 尽管这些方法可相对稳定地提供良好的图像, 但也涉及应用双组分显像剂而带来的常见问题, 如载体劣质化和调色剂与载体的混合比变化。

为了解决这些问题, 已提出各种应用仅由调色剂构成的单组分显像剂的显像法, 其中有许多是应用含磁性调色剂颗粒的显影剂的优秀显像法。

美国专利 No. 3, 909, 258 已提出应用导电磁性调色剂的显像法, 其中导电磁性调色剂载于内设磁芯的圆柱形套筒上并使其与静电影像接触而显影。在该法中, 作为显像区, 是在记录件表面和套筒表面之间用调色剂颗粒形成的导电轨, 调色剂颗粒因影像部分施加的 Coulomb 力而附于影像部分。从而实现显像。该法应用导电磁性调色剂, 是一种优异的方法, 可克服双组分显像方法带来的问题。但是, 因调色剂是导电的, 所以也会产生问题, 即难于将显影图像以静电方式从记录件转移到最终载体元件上, 如普通纸上。

作为可静电转移的高电阻率磁性调色剂显像法, 已知有利用调色剂颗粒的介电极化而进行的显像法。但是, 这种方法中也会出现基本的问题, 即显像速度慢, 并且不能得到足够密度的影像。

作为应用高电阻率调色剂的另一种方法, 也有已知方法, 其中通过调色剂颗粒之间的摩擦和摩擦件, 如套筒与调色剂颗粒之间的摩擦而使调色剂颗粒以摩擦方式带电并使其与静电显像件接触而实现显像。但是, 这些方法仍然有问题, 摩擦电荷不能

保证是足够的, 因为调色剂颗粒与摩擦元件之间的摩擦数不够, 带电调色剂颗粒易于因高 Coulomb 力而在套筒上结块。

已解决上述问题的显像方法已见于美国专利 No. 4, 395, 476 (相当于日本特开昭 55/18656)。该法 (所谓的“跳跃式显像法”) 中, 磁性调色剂在套筒上涂薄薄的一层, 摩擦带电并使其与静电影像极其接近而实现显像。更具体地讲, 该法中通过这样一样因素可获得优秀的图像, 即达到足够的摩擦带电, 因为磁性调色剂在套筒上的厚度很薄, 由此增加了套筒与调色剂的接触机会; 磁力载带调色剂, 而且磁芯和调色剂可相对移动以打散调色剂结块并在调色剂和套筒之间引起足够的摩擦; 以及使调色剂层在磁场中面对静电影像并不经接触而实现显影。

在到目前为止已知的上述跳跃式显像法中, 在连续进行重复复制时有些情况下也会遇到一些困难, 例如载体元件上显影剂层均匀性降低, 在显影剂载体元件的圆周方向上会出现条带涂层不均匀性, 局部被涂显影剂层明显厚于初始阶段的厚度, 从而出现点式不均匀性或波浪状不均匀性。就被显影的图像而言, 前者引起白色条带, 而后者引起点状或波浪状密度不均匀性。在常见的重复复印过程中, 上述问题很少出现, 但在极低温度 / 低湿度环境中连续长时间使用有些情况下就会出现。在这些情况之下, 有可能降低影像密度。而在高温 / 高湿度环境之中, 显像剂层厚度有可能减少, 某些情况下也会降低图像致密度。

根据本申请人所作的研究, 已发现改变显影剂粉在套筒上的载带形式和从套筒上的转移的方式即可引起上述困难。

更具体地讲, 改变环境条件, 使载体元件上的显像剂层产生不均摩擦带电部分, 就会出现上述难题。因此, 在极低温度-低湿度条件下, 部分显像剂可能带有极大的摩擦电荷, 因为显像剂承载元件表面和显像剂之间产生了摩擦并且带电会产生影响力, 具有极大摩擦电荷的这部分可能聚集于显像剂载体元件附近。带有极大摩擦电荷的聚集部分会影响涂层的均匀性或形成上层的显像剂显影操作, 因而出现上述问题, 如白色条带, 点状不均匀性和波浪状涂层不均匀性。

高温-高湿度条件下显像剂层厚度减小的原因是

显像剂和其载体元件间的摩擦生电不均匀性并因而使显像剂承载元件表面附近的显像剂之摩擦带电不稳定。

显像剂摩擦带电不均匀导致底灰，这是严重的图像缺陷。最近几年，要求复印机具有各种功能，包括层叠多色复印，其中部分图像经曝光等办法而去除然后代以另一图像，并将图像定位，使成像纸边缘成为白色。在这些情况之下，部分图像上出现底灰会造成严重问题。

更具体地讲，用 LED 或保险灯强照射，提供与潜像电势极性相反电位而去除图像时，在这部分可观察到底灰度增加的趋势。而且在多色叠加复印时，会出现混色，这有损于图像清晰度。

本发明的一个目的是提供不同环境条件下很少或几乎不引起图像密度变化的磁性调色剂。

本发明另一目的是提供所谓的充电现象出现的趋势得以抑制的磁性调色剂，也就是说不会因调色剂颗粒上聚集过量电荷而不能维持适当的电荷水平，致使图像密度降低。

本发明再一目的是提供可形成高图像密度的清晰图像并且无光雾或灰点得以降低的磁性调色剂。

根据本发明，提供一种磁性调色剂，它包括含有至少一种粘合剂树脂的磁性调色剂颗粒和磁性铁氧化物颗粒，其中所说磁性铁氧化物颗粒满足下列条件 (a) - (c)：

(a) 当溶解铁总量百分比为 $5 \pm 1 \text{wt.}\%$ 时，溶解铁总量中溶解 Fe (II) 含量为 $14-33.3 \text{wt.}\%$ ，

(b) 当溶解铁总量百分比为 $10 \pm 1 \text{wt.}\%$ 时，溶解铁总量中溶解 Fe (II) 含量为 $17-33.3 \text{wt.}\%$ ，

(c) 当溶解铁总量百分比为 $15 \pm 1 \text{wt.}\%$ ，溶解铁总量中溶解 Fe (II) 含量为 $18-33.3 \text{wt.}\%$ ，

从下述本发明优选实施方案以及附图中可清楚地看出本发明上述和其它目的，特征和优越性。

图 1 为根据制备例 1, 2, 3 和 4 所述磁性铁氧化物的 (溶解 Fe (II) / 溶解铁总量) 之比随溶解铁总量百分比 (wt.%) 变化的示意图。

图 2 为根据比较制备例 1, 2, 3 和 4 所述磁性铁氧化物的 (溶解 Fe (II) / 溶解铁总量) 之比随溶解铁总量百分比 (wt.%) 变化的示意图。

图 3 为根据制备例 5 所述磁性铁氧化物的 (溶解 Fe (II) / 溶解铁总量) 之比随溶解铁总量百

分比 (wt.%) 变化的示意图。

图 4 为根据比较制备例 4 所述磁性铁氧化物的 (溶液 Fe (II) / 溶解铁总量) 之比随溶解铁总量百分比 (wt.%) 变化的示意图。

本申请为解决上述问题而进行研究的结论表明，这些问题的主要原因在于磁性调色剂中的磁性材料，进一步的研究集中在能解决这些问题的磁性材料。

因此，本申请人开发了可在调色剂中均匀分散的磁性材料，因此可提供在调色剂充电时具有稳定和适当控制电荷的调色剂，而且这种调色剂各种环境条件下很稳定。用这种磁性材料的调色剂就达到了本发明目的。

至于通过水溶液反应生产磁性铁氧化物，已提出各种建议，涉及用于中和的碱性材料种类或中和后含亚铁氧化物溶液的 OH 值。但是，这样得到的磁性铁氧化物颗粒仍然具有对各种环境条件下的稳定性进行改进的余地。

为了改进磁性铁氧化物，已提出除二价金属所代表的逆尖晶铁氧体之外，还添加各种添加剂，例如硅酸，铝酸或磷酸（例如 JP-A58-2226）。加硅酸可有效地改善耐热性，其中颗粒表面进行涂层（例如 JP-A53-35697）。若将其用于磁性调色剂，则硅酸成分如硅酸盐或硅酸水合物势必明显降低耐湿性。

JA-A58-189646 公开了一种含磁性铁氧化物的磁性调色剂，其中磁性铁氧化物的 FeO 含量是确定的。本申请人进一步研究表明，使用 FeO 含量为 $16-25\%$ (TGJG) 的磁性铁氧化物的调色剂，在各种环境条件下都有引起摩擦电荷较小变化的趋势，但仍有改进的余地。该 JA-A 参考文献公开了一个使用 FeO 含量为 26% (重量) (或更高) 的磁性铁氧化物的对比实施例。磁性铁氧化物在表层 FeO 含量较低而在里层 FeO 含量却相当高，因而整体上磁性铁氧化物的 FeO 含量很高。正如该 JA-A 参考文献所述的含磁性铁氧化物的调色剂实际上可引起摩擦电荷显著的变化。

本申请人发现，在各种环境条件下调色剂摩擦电荷稳定化作用的关键因素是 Fe (II) 即 (Fe^{2+} , 亚铁离子) 在磁性铁氧化物表层的分布状态而不是 FeO 在磁性铁氧化物中的含量。这虽然不能从理论上完全阐明，但可假定：

Fe(II) 在磁性铁氧化物的表层中的适当分布影响摩擦电荷的充电特性, 后者是通过在调色剂粒子复摩擦期间, 于微观界面上存在的摩擦电荷的累积和 FeO 或 Fe(II) 电荷削弱之间的精确平衡控制的。

现在将对按照本发明用于磁性调色剂中的磁性铁氧化物作更详尽的描述。当溶解在硫酸水溶液中时, 用于本发明的磁性铁氧化物就 Fe(II) 含量 / 溶解的总铁对溶解的总铁百分数而言, 要满足下列条件 (a)、(b) 和 (c):

(a) 当溶解铁总量百分比为 $5 \pm 1\%$ (重量) 时, 溶解铁总量中溶解 Fe(II) 含量 14—33.3% (重量);

(b) 当溶解铁总量百分比为 $10 \pm 1\%$ (重量) 时, 溶解铁总量中溶解 Fe(II) 含量 17—33.3% (重量);

(c) 当溶解铁总量百分比为 $15 \pm 1\%$ (重量) 时, 溶解铁总量中溶解 Fe(II) 含量为 18—33.3% (重量)。

当磁性铁氧化物溶解在硫酸水溶液中时, 就 Fe(II) 的含量 / 溶解的铁总量与溶解的总铁量百分数而言, 最好满足下列条件 (d)、(e) 和 (f)。

(d) 当溶解铁总量百分比为 $5 \pm 1\%$ (重量) 时, 溶解铁总量中溶解 Fe(II) 含量 17—32% (重量);

(e) 当溶解铁总量百分比为 $10 \pm 1\%$ (重量) 时, 溶解铁总量中溶解 Fe(II) 含量为 17—32% (重量);

(f) 当溶解铁总量百分比为 $15 \pm 1\%$ (重量) 时, 溶解铁总量中溶解 Fe(II) 含量 19—32% (重量)。

对于磁性铁氧化物颗粒, 可以分析这些粒子周围或表层状态, 以低于 30% (重量) 溶解的总铁 (或铁元素) 量百分数表示。人们发现, 在可以溶解的外表层, 适度均匀存在的 Fe^{2+} (即 Fe(II)) 的量低于 (用溶解的总铁量百分数表示) 16% (重量) 时, 使得在含有这样磁性铁氧化物粒子的磁性调色剂粒子上过量电荷被削弱。除非上述条件 (a) - (c) 都能满足, 否则这种电荷弛豫作用和电荷稳定性就不能达到。因而也不能提供在各种环境条件下良好的摩擦充电特性。更具体地说, 如果

溶解的 Fe(II) 含量高于 (a)、(b) 和 (c) 给出的范围的任一个上限所得调色剂的电荷稳定性在高温条件下将被削弱。而另一方面, 如果溶解的 Fe(II) 含量低于 (a) - (c) 给出范围的任一个下限, 那么电荷弛豫作用将不起作用, 特别是在低温—低温度条件下。

用于本发明的磁性铁氧化物最好是 FeO (氧化亚铁) 含量与总铁量 (重量%) 之比为 30—40% (重量)。更好的是, 当溶解的总铁量百分数 X (重量%) 满足 $4 < X < 16$, 特别是 $1 < X < 30$ 时, 磁性铁氧化物颗粒含的溶解的 Fe(II) 在铁总量中的含量 (wt%) 应满足下面的条件 (g) 和 (h):

(g) $y < 33.3$ 和

(h) $y < 0.26X + 16.0$

限制条件 $y = 33.3$ 和 $y = 0.26X + 16.0$ 表示上限线和下限线, 它与实验数据一起给出在下面讨论的图 1 中。

如果同时满足上述条件 (g) 和 (h), 则可获得较好的电荷稳定性和电荷弛豫作用, 这样在各种环境条件下都可完成稳定的摩擦起电。

如果假定磁性铁氧化物粒子为球形且粒径为 0.2 微米, 当溶解的总铁量百分比为 30% (重量) 时, 相当于表层溶解距表面约 100Å; 而当溶解铁的百分数为 16% (重量) 时, 则相当于表层溶解距表面 50Å。

用于本发明的磁性铁氧化物粒子最好有 0.1—1.2g/cc 的表现体积密度。如果磁性铁氧化物的表现体积密度在这个范围内, 则表明磁性铁氧化物粒子几乎没有结块性且主要含有富于扩散的八百体粒子, 因而增加了本发明的效果。用于本发明的磁性铁氧化物粒子也与树脂或有机溶剂有很好的亲和性。

磁性铁氧化物的平均粒径较好的是大于 0.05 微米, 小于 0.35 微米; 最好是小于 0.10 微米, 小于 0.28 微米。如果平均粒径小于或等于 0.05 微米, 它们就可能结块或对环境的稳定性差; 如果平均粒径等于或大于 0.35 微米, 当被用于分散在薄膜或微小粒子中时, 磁性铁氧化物粒子可能形成过表面体或在局部集中。另外, 大粒子能导致色调上黑度的降低。

用于检测上述参数的方法和其它理化数据将在下面详细论述。

FeO 或 Fe (II) 的含量 (以总的铁元素为基) 和溶解的总铁百分数 (铁元素的溶解比) 可如下测定。例如: 约 3 升的去离子水加入到 5 升的烧杯中并在水浴上加热到 45—50℃。于约 400ml 去离子水中的约 25g 磁性氧化铁淤浆分别用约 805ml 去离子水进一步洗涤, 所得淤浆与去离子水一起加到 5 升烧杯中。

然后, 维持 5 升烧杯中的液体在约 50℃, 以 200 转数/分搅拌之。将约 695ml 的试剂硫酸加入到 5 升烧杯中开始溶解。

这时, 磁性氧化物的浓度约为 5g/l 而硫酸的浓度约为 5 当量浓度。从磁性铁氧化物开始溶解开始直到该液体由于完成溶解变透明为止。每隔 10 分钟取一份体积为 20ml 的试样。每一份液体试样都经过 0.1 微米的膜滤器过滤, 回收滤液。

用感应偶合等离子体 (ICP) 发射光谱测定法, 对这样回收的 10ml 试样滤液进行铁元素 (总的铁) 定量分析。溶解的总的铁百分数按下式计算:

溶解的总的铁百分数 (%) = 试样中铁元素的浓度 (mg/l) / 在完全溶解时铁元素的浓度 × 100

为了测定每一个试样中 Fe (II) 的含量, 将约 100ml 的去离子水加入到仍为 10ml 的试样滤液中形成试样溶液, 用 0.1NKMnO₄ 滴定该溶液, 用颜色变为浅紫色定为终点, 与此平行进行一个空白滴定。Fe (II) 浓度 (mg/l) 按下式计算。

Fe (II) 浓度 (mg/l) = (Fe (II) 的原子量: 55.85) × (当量: 5) × 1/10 × [滴定的体积 (ml) - 空白滴定的体积 (ml)] × 100

溶解的 Fe (II) 含量, 具体地说在这里是溶解的 Fe (II) 与溶解的铁元素 (总的铁) 的比率, 其在给定溶解的铁元素 (总的铁) 的百分数下, 本质上是一个微分值, 但可近似于依次取样间的增值。例如, 在总的溶解铁百分数为 10% (重量) 时, Fe (II) 含量 (10) (重量%) 可以近似地通过下式, 即利用测量的溶解的总的铁浓度值和测量的依次取样的溶解的 Fe (II) 浓度值获得 (假定溶解的总的铁元素百分数分别为 5% (重量) 和 10% (重量))。

溶解的 Fe (II) 含量 (10) = (Fe (II) - Fe (II)₅) / (TI₁₀ - TI₅) × 100; 式中 Fe (II)₅

和 Fe (II) 表示在溶解的总的铁的百分数分别为 5% (重量) 和 10% (重量) 时, 溶解的 Fe (II) 浓度 (mg/l) 的测定值; TI₅ 和 TI₁₀ 表示在溶解和总的铁的百分数分别为 5% (重量) 和 10% (重量) 时, 由 ICP 发射光谱测定法测定的溶解的总的铁的浓度 (mg/l)。

在本发明中, 上述溶解的 Fe (II) 含量是在溶解的总的铁的百分数作为标准值, 分别为 5% (重量)、10% (重量) 和 15% (重量) 下确定的, 每一个容差皆为 ± 1% (重量), 但在较高的溶解的铁百分数下, 也可类似地获得。

为了测量在总的铁 (FeO/Fe) (重量%) 中的 FeO 含量, 将 1g 磁性铁氧化物加到 500ml 烧杯中并向其中加入 50ml 去离子水和 20ml 试剂级硫酸以完全溶解磁性铁氧化物。

然后, 将 100ml 去离子水和另外的 10ml 含 MnSO₄、H₂SO₄ 和 H₃PO₄ (摩尔比为 0.3 : 2.0 : 2.0) 的 MnSO₄ 水溶液加到上述溶液中, 形成试样溶液, 然后用 0.1NKMnO₄ 溶液滴定该溶液。

FeO/Fe (重量%) 计算如下:

FeO/Fe (重量%) = (FeO 的分子量 / 71.85) × (当量, 5) × 1/10 × (滴定体积 ml) - 空白滴定体积 (ml) / (根据 ICP 发射光谱测定法测定的每 1g 试样磁性铁氧化物中溶解总的铁量)。

磁性氧化物的表现密度可按如下式方式测定: 装有 710 微米筛子的粉末试验机 (可从 Hoskawa Micron K.K 买到) 用于测定表现密度。在冲程量约为 1mm 的振荡下, 将粉碎的磁性铁氧化物一点一点地放在筛子上。磁性铁氧化物在筛子上的加放和筛子的振荡连续进行直到磁性铁氧化物堆满所附的收集皿。收集皿上过量堆积的磁性铁氧化物用刮刀均匀地除去, 将盛磁性铁氧化物的收集皿称重。收集皿的内容积为 100cc, 减去收集皿本身的重量即得磁性铁氧化物的重量。表现密度可按下式计算:

表现密度 (g/cc) = 磁性铁氧化物重量 (g) / 100 (cc)

平均粒径的测量和磁性铁氧化物形状的观测可按如下进行。将磁性铁氧化物试样固定在铜—网格硝绵胶膜上, 在 100KV 的加速度电压下, 在放大倍数为 10⁴ 下, 用高透射显微镜 (“H-700H”, 可从 Hitachi Seisakusho K.K. 购买) 拍照, 随后在

放大 3 倍下洗印得到总放大倍数为 3×10^4 的照片。照片用于观测磁性铁氧化物粒子的形状, 平均粒子大小通过测量并计算有代表性的拍摄粒子最大长度的平均值而得。

按照本发明用于磁性调色剂的磁性铁氧化物可按如下方法制备。

例如, 硫酸亚铁 (FeSO_4) 用 NaOH 水溶液中和生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, 然后通过加入 NaOH 水溶液调节 pH 为 12—13, 随后用水蒸汽和空气氧化形成磁铁淤浆。

然后, 可从淤浆中回收磁铁并用热气体干燥器干燥, 如在 50—140℃ 的空气或惰性气体如氮气中干燥得磁铁粒子。干燥也可在所要求的减压下进行。所得磁性铁氧化物可进一步在氢气氛下还原以调节 FeO 在所得磁性铁氧化物中的含量和 / 或用粉碎机处理如磨或成粉末, 以提供适当的表观密度。上述的干燥步骤最好在惰性气氛下进行, 因为在空气中干燥可能导致磁性铁氧化物表面氧化, 降低在表层中 Fe (II) 的含量。

另外, 所述的磁铁淤浆可在所要求的分散剂存在下用粉碎机处理使固体含量约为 40% (重量), 然后用喷雾干燥器如圆盘雾化器干燥。

按照本发明为了生产磁性调色剂, 磁性铁氧化物可以这样的量使用即每 100 份 (重量) 的粘合剂树脂含 40—150 份 (重量), 最好为 50—120 份 (重量) 的磁性铁氧化物。

按照本发明, 用于组成调色剂的粘合剂, 当应用到使用油涂敷器将油涂到轧辊表面的热压轧辊固色设备时, 可以是任一已知的粘合剂树脂。其例子可包括: 苯乙烯的均聚物和它们的衍生物如聚苯乙烯、聚对氯苯乙烯和聚乙烯甲苯; 苯乙烯共聚物如苯乙烯-对氯苯乙烯共聚物, 苯乙烯-乙烯甲苯共聚物, 苯乙烯-乙烯苯共聚物, 苯乙烯-丙烯酸酯共聚物, 苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物, 苯乙烯- α -氯代甲基丙烯酸甲酯共聚物, 苯乙烯-丙烯腈共聚物, 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-异丙烯共聚物和苯乙烯丙烯腈-茛共聚物; 取氯乙烯, 酚醛树脂, 天然树脂-改性酚醛树脂, 天然树脂-改性马来酸树脂, 丙烯酸树脂, 甲基丙烯酸树脂, 聚乙酸乙烯酯, 硅氧烷树脂, 聚酯树脂, 聚氨酯, 聚酰胺

树脂, 呋喃树脂, 环氧树脂, 二甲苯树脂, 聚乙烯丙醇缩丁醛树脂, 萘烯树脂, 苯并呋喃-茛树脂和石油树脂。

在采用几乎不用油的热压辊固色系统中, 由于传印现象, 即一部分于调色剂图像承载件上的调色剂图像转移到了辊子上, 和调色剂紧密附着到调色剂图像承载件上, 由此带来了一系列严重问题。由于可固着很少热能的调色剂在贮藏或在显影设备中易造成结块或结团, 所以这种现象也应考虑。由于这类现象的存在, 所以调色剂中粘合剂树脂的物理特征是最为关心的, 按照本申请人的研究, 当磁性材料在调色剂中的含量降低时, 调色剂附着到上述调色剂图像承载件上的问题可得到改善, 但更容易造成传印, 而且也更容易结团或结块。所以, 当采用几乎无油应用的热辊固色系统用于本发明时, 粘合剂树脂的选择变得更为重要。举例来说, 优选的粘合剂树脂可以是交联的苯乙烯共聚物, 或交联的聚酯。形成这种苯乙烯共聚物的共聚单体的例子可包括选自以下物质的一种或多种乙烯基单体: 具有双键的单羧酸及其取代的衍生物, 例如丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十二烷酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯腈、甲基丙烯腈和丙烯酰胺; 具有双键的二羧酸及其取代的衍生物, 例如马来酸、马来酸丁酯、马来酸甲酯和马来酸二甲酯; 乙烯基酯, 例如氯乙烯乙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯; 乙烯属烃类, 如乙类、丙烯和丁烯; 乙烯基酮, 例如乙烯基甲基酮和乙烯基己基酮; 乙烯基醚, 例如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚和乙烯基异丁基醚。

构成本发明调色剂用的粘合剂可包含交联剂。对于交联剂来说, 原则上可使用具有两个或多个可聚合双键的化合物。其例子有芳族二乙烯基化合物, 例如二乙烯基苯和二乙烯基萘; 具有两个双键的羧酸酯, 例如乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯和 1, 3-丁二醇二丙烯酸酯; 二乙烯基化合物, 例如二乙烯基醚、二乙烯基硫醚和二乙烯基砜; 以及具有三个或多个乙烯基的化合物。这些化合物即可以单独使用, 也可以混合使用。从调色剂的固色性和抗传印性考虑, 以粘合剂树脂的重量计, 交联剂的用量宜为 0.01—10wt%, 最好是

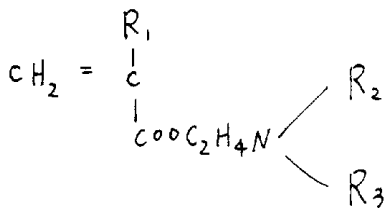
0.05—5wt%。

对于加压固色系统，可以使用可压固调色剂用的公知的粘合剂树脂。其例子有聚乙烯，聚丙烯，聚亚甲基，聚氨酯弹性体、乙烯-丙烯酸乙酯共聚物，乙烯-丙烯酸乙酯共聚物，高聚物树脂，苯乙烯丁二烯共聚物，苯乙烯-异戊二烯共聚物，线型饱和的聚酯和烷属烃。

为了提供具有负电荷充电性的磁性调色剂，可以加入一种负电荷控制剂，例如有机金属配合物或螯合化合物，更确切地说，可使用单偶氮金属配合物，乙酰基丙酮金属配合物，以及芳族羧基酸和芳族二羧酸的金属配合物。另外，也可提到芳族羧基酸，芳族单一和多一羧酸，以及它们的金属盐，酸酐和酯；酚衍生物，例如双酚类。

为了提供具有正电荷充电性的磁性调色剂，可以加入一种（正）电荷控制剂，例如尼格及其改性的产物，季铵盐，例如三丁基苄铵-1-羟基-4-萘磺酸盐，和四氟硼酸四丁基铵；二有机锡氧化物，例如二丁基氧化锡、二辛基氧化锡和二环己基氧化锡；以及二有机锡硼酸盐，例如硼酸二丁锡、硼酸二辛锡和硼酸二环己锡。

可以使用具有下式的氨基的单体的均聚物作为另一类正电荷控制剂：



其中 R_1 代表 H 或 CH_3 ； R_2 和 R_3 分别代表取代或未取代的烷基（最好 C_1 - C_6 ）。对于这类正电荷控制剂，也可以使用带有氨基的单体与另一种可聚单体（如上述苯乙烯，丙烯酸，和甲基丙烯酸）的共聚物。在此情况下，正电荷控制剂还具有粘合剂的功用。

优选外加二氧化硅细粉到本发明的磁性调色剂中。由含二氧化硅元素的磁性铁氧化物、正电荷充电剂和二氧化硅细粉构成的调色剂能控制摩擦起电的充电性，提供了比传统的调色剂更好的稳定的电荷。

本发明的磁性调色剂可按以下方法制备。首先，可将粘合剂树脂、磁性铁氧化物粉、电荷控制

剂等等预先用球磨机混合器共混。所得共混物利用熔体捏合装置（如辊磨机）进行捏合。冷却之后，捏合的产物用粉碎机（如锤磨机）粗粉碎成几毫米或更小的尺寸，然后用例如超声喷射研磨机细磨成 0.1—50 微米左右的细颗粒。可将由此得到的细颗粒分级，得到调色剂。在此情况下，通过控制粉碎和研磨度固定分级前的粒径分布并根据调色剂比重和加料率控制分级，可得到规定粒径分布的调色剂。适用于除去较细颗粒的分级器的例子可包括风力分级器，例如 Micrplex132Mp（商标，Alpine 公司产）、Acucut A-12（商标，Danaldson 公司产）和 Micron Separator MS-1（Hosokawa Tekko K.K. 产）。适用于除去较粗颗粒的分级器的例子可包括风力分级器，例如 Microplex 400MP（商标，Alpine 公司产）和 Micron Separator MS-1（Hosokawa Micron K.K. 产），以及倒相分级器，例如 Blower Shifter（Taikoh K.K. 产）。

以上介绍了通过粉磨法制备调色剂的例子。除此之外，也可以通过包括悬浮聚合法或微囊法在内的各种方法制备本发明的磁磁调色剂。

本发明的磁性调色剂中，也可以掺入一种蜡状物质，例如低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、微晶石蜡等等，其掺入量占粘合剂树脂的 0.5—6wt%，以便改善热辊固色时的释放性。

在本发明的磁性调色剂中，优选加入二氧化硅细粉，以改善电荷稳定性、显像性、流动性或耐久性。

用于本发明的二氧化硅细粉，当其比表面积为 $30\text{m}^2/\text{g}$ （采用氮吸附的 BET 法测定），可提供良好的结果。每 100 重量份的调色剂颗粒，二氧化硅细粉最好为 0.01—8 重量份，特别是 0.1—5 重量份。

用于本发明的二氧化硅细粉最好用一种或多种有机硅化合物进行处理，例如硅氧烷清漆、各种改性的硅氧烷清漆、硅氧烷油、各种改性的硅氧烷油，硅烷偶联剂和根据需要具有官能团的硅烷偶联剂，其目的是为了提供疏水性、控制充电性等等。

本发明磁性调色剂中其它添加剂的例子有润滑剂，例如聚四氟乙烯、硬脂酸锌和聚偏氟乙烯，其中优选聚偏氟乙烯；磨料，例如氧化钨、碳化硅和钛酸锶，其中优选钛酸锶；流动改进剂，例如氧化钛和氧化铝，优选其疏水物质；抗结块剂；赋予导

电性试剂,例如炭黑、氧化锌、氧化锑和氧化锡,显像性改进剂,例如与磁性调色剂极性要反的白细颗粒和与磁性调色剂极性相反的黑细粉末、这些添加剂可根据需要以较小用量加入。

含本发明特殊磁化的铁氧化物的磁性调色剂提供了在不同环境条件下几乎不变的高密度图像。此外,即使在低温低温条件下,磁性调色剂仍保持了合适的电荷水平和高的图像密度,不会因充电而降低图像密度。

以下参考实施例更详细地说明本发明,但这些实施例不应理解为是以任何方式限制本发明的范围。以下说明组成比用的,“份数”均以重量计。

首先,提供以下磁性铁氧化物的制备例。

制备例 1

将 53kgFeSO₄ 溶于 50l 水中,同时用水蒸汽将溶液保持在 40℃ 或更高,从而形成了铁浓度为 2.4mol/l 的溶液。往溶液中吹入空气(作为含氧气体),使其于约 70℃ 进行氧化。

所得料浆经过过滤、水洗和干燥,得到磁性铁氧化物,为了控制 FeO 于磁性铁氧化物中的含量和分布,如表 1 所示,于 80℃ 进行氧化反应 24 小时,并于 60℃ 空气气氛中进行常压 72 小时干燥(表 1 还提供了其它制备例所用的条件)。由此得到的磁性氧化铁的物理特性连同其它实施例的物理特性一起示于表 2。

图 2 示出了溶解的 Fe(II)(亚铁)/溶解的铁元素(总铁)之比对溶解的总铁百分数的变化情况。

制备例 2—8 和比较制备例 1—6

重复实施例 1 的工序,只是如表 1 所示,分别改变氧化时间和温度,以及干燥时间,温度,气氛和压力,从而分别制备出具有表 2 中示物理特性的磁性铁氧化物。

这些制备例和比较制备例中的溶解 Fe(II) 含量(即溶解 Fe(II) 与溶解的总铁之比)对溶解的总铁百分数的变化情况示于图 1—4 中任何一张图。

为便于参考,表 3 列出了以 10 分钟间隔取出的原始实验数据(制备例 5 的磁性铁氧化物的情况,绘制成图 3)。例如,可根据下表 3 给出的数值计算出在溶解的总铁百分数为 2.0wt% 和 5.1wt% 时的溶解的 Fe(II) 含量。

于 2.0wt% ; $(15.40 / 70.0) \times 100 = 22$ (wt%)

于 5.1wt% ; $((34.93 - 15.40) / (178.5 - 70.0)) \times 100 = 18$ (wt%)

以下介绍在上述制备例中使用以上磁性铁氧化物的调色剂制备的例子。

实施例 1

苯乙烯/丙烯酸正丁酯/二乙烯基苯共聚物(共聚重量比: 80/19.5/0.5, 重均分子量(W), 30×10^4) 100 份

负电荷控制剂
(单偶氮铬配合物) 2 份

低分子量聚丙烯 3 份

制备例 1 的磁性铁氧化物 80 份

上述成分用共混器充分混合并用辊磨机于 150℃ 熔融捏合。将捏合的产物冷却,用锤磨机粗粉碎。采用喷射空气流的粉磨机细磨并用风力分级器分级,得到体均粒径为 8.2 微米的磁性黑粉(磁性调色剂)。

将 4 份钛酸锶粉和 0.6 份疏水二氧化硅细粉(“R812”, Nihon Aerosil K.K. 产) 加到 100 份上面得到的黑粉中,并用 Henschel 混合机混合,得到磁性调色剂。

采用市售的复印机(“NP-8282”, Conon K.K. 产),对由此得到的磁性调色剂进行成像试验。结果,在常温/常温条件下(23.5℃ / 60%RH),所得图像显示出 1.38 的高密度,无底灰,并显示出高清晰度。因此,在不同环境条件下几乎见不到图像密度的变化。此外,在连续 50000 张复印试验过程中,所得图像显示出稳定的图像密度,基本上无底灰或反面模糊。

评估结果连同其它实施例和比较例所得的结果一起归纳在表 3 中。

实施例 2—4

按实施例 1 同样方式制备磁性调色剂,只是分别用制备例 2—4 的磁性铁氧化物代替制备例 1 的磁性铁氧化物。由此得到的磁性调色剂分别进行与实施例 1 相同的成像试验。结果,这些调色剂在不同环境条件下均显示出高密度且变化不大,在连续复印下性能稳定。

实施例 5

按实施例 1 的同样方式制备磁性调色剂,只是

用4份尼格代替2份负电荷充电剂,并用市售的复印机("NP4835", Canon K.K.)进行成像,从而得到高的图像密度的清晰的图像,在各种环境条件下变化不大,而且即使在连续复印的过程中性能也稳定。

比较实施例1

按实施例1的同样方式制备磁性调色剂,只是用比较制备例1的磁性铁氧化物代替制备例1的磁性铁氧化物。由此得到的磁性调色剂进行与实施例1相同的成像试验。

在常温/常温条件下(23.5℃/60%RH),所得图像的密度为1.27(低于实施例的图像密度),而且有轻微底灰。在低温/低温条件下(10℃/15%RH),所得图像有可见模糊处,而且使图像密度由初期的1.30下降到连续复印30000张之后的1.15。在高温/高温条件下(32.5℃/85%RH),即使在初期图像密度也只有1.02,在经过30000张连续复印后,其密度下降到0.95。

比较实施例2

按照实施例1的同样方式制备磁性调色剂,只是用比较制备例2的磁性铁氧化物代替制备例1的磁性铁氧化物。由此得到的磁性调色剂进行与实施例1相同的成像试验。

在常温/常温条件下,所得图像具有比实施例1低的图像密度。在低温/低温条件下,所得图像的密度由初期的1.15下降到连续复印30,000张之后的1.09,印完50,000之后下降到1.02。在高温/高温条件下,初期图像的密度为1.22,但伴有可见调色剂散射,而且连续复印50,000之后,图像密度下降到1.08。

比较实施例3

按实施例1的同样方式制备磁性调色剂,只是用比较制备例3的磁性铁氧化物代替制备例1的磁性铁氧化物。由此得到的磁性调色剂进行与实施例1相同的成像试验。

在常温/常温条件下,所得图像大体上能与实施例1的进行比较。但在低温/低温条件下,初期的图像密度稍低于实施例1的,而连续印30,000张之后图像密度下降到1.28,连续印50,000张之后图像密度下降到1.20。在高温/高温条件下,图像密度由初期的1.28下降到印30,000张

后的1.24,印50,000之后下降到1.21。

以上实施例和比较实施例中图像密度的评估结果归纳在下表4中。

实施例6

苯乙烯/丙烯酸正丁酯/二乙烯苯

共聚物(共聚重量比:79/20.5/0.5,重均分子量(MW): 29×10^4) 100份

负电荷控制剂

(单偶氮铬配合物) 2份

低分子量聚丙烯 3份

实施例5制备的磁性铁氧化物 80份

将上述成分用混料机充分混合并于150℃用辊磨机熔融捏和,冷却捏和的产物,用锤式粉碎机将其粗略地粉碎,用喷气流式研磨器精细研磨,用风力分级机分选,从而得到体均粒度为9.0μm的磁性黑色粉末(磁性调色剂)。

将4份钛酸锶粉末和0.6份疏水二氧化硅粉末("R812", Nihon Aerosil K.K.产)加到100份上面得到的黑色粉末中,然后用Henschel混合器混合,得到磁性调色剂。

用商用复印机("NP-5060", Canon K.K.产),对所得磁性调色剂进行成像试验。结果在常温/常温(23.5℃/60%RH)下,所得图像显示出1.40高密度和高清晰度,并且无底灰。另外在低温/低温(15℃/10%RH)条件下,得到1.35高图像密度,在高温/高温(32.5℃/85%RH)条件下,得到1.32高图像密度。因此,在各种环境条件下,所观察到的图像密度都几乎无变化。再者,在连续复印50000张试验中,所得图像显示出稳定的图像密度并且无底灰或反面模糊。

评估的结果与其它实施例和比较例的结果一起概述在后面给出的表5中。

实施例7—9

除用实施例6—8制备的磁性铁氧化物分别代替实施例5制备的磁性铁氧化物外,按实施例6的同样方式制备磁性调色剂。由此得到的磁性调色剂分别按实施例所述方法进行相同的图像形成试验。结果表明,这些调色剂都显示出高密度且在各种环境条件下无变化,另外还在连续复印中具有稳定性。

实施例10

除用4份尼格代替2份负电荷控制剂外,按实

施例 6 中同样方法制备磁性调色剂，用商用复印机 (“NP3825”，Canon K.K.产) 对该调色剂进行成像试验，由此得到具有高密度的清晰图像，其在各种环境条件下无变化且在连续复印中保持稳定。

比较例 14

除用比较制备例 4 的磁性铁氧化物代替制备实例 5 的磁性铁氧化物外，按实施例 6 中的同样方法制备磁性调色剂。由此得到的磁性调色剂按实施例 6 所述进行同样的成像试验。

在常温 / 常温 (23.5℃ / 60%RH) 条件下，所得图像的密度为 1.28，低于实施例 6，并且伴随有轻微程度的底灰。在低温 / 低温 (10℃ / 15%RH) 条件下，所得图像伴有显著的模糊，在连续复印 30,000 张后，图像密度由开始的 1.27 降低到 1.18。在高温 / 高温 (32.5℃ / 85%RH) 条件下，在连续复印 30,000 张后，图像密度由开始的 1.29 降低到 1.25。

比较实施例 5

除用比较制备例 5 的磁性铁氧化物代替制备实例 5 的磁性铁氧化物外，按实施例 6 中的同样方法制备磁性调色剂。按实施例 6 的同样方法对所得磁性调色剂进行同样的连续实验。

在常温 / 常温条件下，所得图像的图像密度低于实施例 6 的。在低温 / 低温度条件下，连续复印 30,000 张后，所得图像，密度由开始的 1.24 降低到 1.10。在高温 / 高温条件下，图像密度开始为 1.26 但伴有严重的调色剂泄漏，在连续复印 30,000 张后，所得图像的图像密度由 1.32 降低到 1.23。

在低温 / 低温度条件下，在连续复印 30,000 张后，所得图像密度由开始的 1.30 降低到 1.17。在高温 / 高温度条件下，在连续复印 30,000 张后，所得图像密度由开始的 1.28 降低到 1.21。

评估上述实施例 6—8 和比较实施例 4—6 的图像密度结果概括在下面表 5 中。

表 1

制备 例号	干燥条件									
	时间		第一次			第二次				
	温度 (°C)	时间 (hr)	气氛	温度(C)	时间(hr)	压力	气氛	温度(°C)	时间(hr)	压力
例 1	80	24	空气	60	72	常压	-	-	-	-
2	80	24	"	50	24	-5mmHg	-	-	-	-
3	75	24	"	70	10	-40mmHg	-	-	-	-
4	80	24	"	130	15min.	常压	空气	70	5	常压
5	85	20	N ₂	130	6	"	-	-	-	-
6	80	20	N ₂	70	20	"	-	-	-	-
7	75	26	N ₂	150	5	"	-	-	-	-
8	80	25	空气	75	18	"	H ₂	60	10	常压
比较例										
1	50	48	空气	50	48	"	H ₂	常压	12	常压
2	70	18	"	130	5	"	H ₂	350	12	常压
3	95	24	"	50	24	"	空气	70	48	常压
4	80	20	"	130	5	"	-	-	-	-
5	80*	20	"	70	10	"	空气	100	10	常压
6	80	25	N ₂	70	10	"	空气	130	3	常压

*: 氧化过程甲吹入空气, 乙: 即混合气(1/1)。

表 2

制备例号	物理特性					FeO/Fe (wt.%)	\bar{D}^* (μm)
	溶解的 Fe (II) / 溶解的总铁 (wt. %)						
	溶解的总铁百分数		15±1 %				
5±1 %	10±1 %	15±1 %	15±1 %	15±1 %			
例 1	21.6	23.0	23.4			36.9	0.19
2	29.2	29.7	29.5			39.5	0.28
3	25.6	27.0	27.8			38.7	0.22
4	19.0	20.0	20.7			32.9	0.21
5	18.0	21.0	22.0			37.2	0.19
6	17.0	18.0	25.0			36.9	0.27
7	14.0	17.0	19.0			36.5	0.15
8	18.0	25.0	28.0			38.4	0.23
比较例 1	14.8	15.9	16.5			43.2	0.42
2	35.5	34.1	34.0			28.1	0.30
3	17.8	17.9	18.1			24.5	0.09
4	11.0	16.0	18.0			29.1	0.21
5	14.0	15.0	36.0			37.2	0.10
6	17.0	11.0	17.0			38.9	0.40

* : 平均粒径

表 3

溶解时间 (min.)	溶解的总铁浓度 (mg/l)	溶解的总铁百分数 (wt.%)	溶解Fe (II)浓度 (mg/l)	溶解Fe (II)含量 (wt.%)*
10	70.0	2.0	15.40	22
20	178.5	5.1	34.93	18
30	371.0	10.6	75.35	21
40	525.0	15.0	109.23	22
50	735.0	21.0	161.73	25
60	1207.5	34.5	284.58	26
70	1627.5	46.5	402.18	28
80	2110.5	60.3	55.19	31
90	2467.5	70.5	173.00	33
100	2803.5	80.1	300.68	38
110	3171	90.6	455.03	42
120	3290	94.0	497.87	36
130	3500	100	-	-
140	3500	100	-	-

* : 每 1 0 分钟百分数的增值。

表 4

		图象密度*														
		初期			复印10000张后			复印30000张后			复印50000张后					
		NT/NH	LT/LH	HT/HH	NT/NH	LT/LH	HT/HH	NT/NH	LT/LH	HT/HH	NT/NH	LT/LH	HT/HH	HT/NH	LT/LH	HT/HH
买施例 1		1.38	1.35	1.31	1.37	1.35	1.32	1.37	1.35	1.32	1.37	1.34	1.33	1.36	1.35	1.30
2		1.38	1.36	1.29	1.35	1.34	1.30	1.35	1.34	1.30	1.35	1.33	1.31	1.36	1.32	1.28
3		1.36	1.30	1.30	1.35	1.31	1.28	1.34	1.33	1.28	1.34	1.33	1.29	1.33	1.34	1.28
4		1.35	1.31	1.27	1.33	1.32	1.30	1.33	1.34	1.31	1.33	1.34	1.31	1.32	1.31	1.31
5		1.35	1.33	1.31	1.33	1.31	1.29	1.34	1.30	1.29	1.34	1.30	1.30	1.35	1.33	1.29
比较买施例																
1		1.27	1.30	1.02	1.20	1.18	0.98	1.20	1.15	0.95	1.20	1.15	0.95	1.21	1.13	0.97
2		1.26	1.15	1.22	1.21	1.10	1.09	1.22	1.09	1.10	1.22	1.09	1.10	1.23	1.02	1.08
3		1.36	1.30	1.28	1.33	1.29	1.25	1.33	1.28	1.24	1.30	1.28	1.24	1.26	1.20	1.21

* : NT / NH : 常湿 / 常湿 (= 23 . 5 °C / 60 % RH)

LT / LH : 低湿 / 低湿 (= 10 °C / 15 % RH)

HT / HH : 高湿 / 高湿 (= 32 . 5 °C / 85 % RH)

表 5

		图象密度*					
		初 期			复印30000张后		
		NT/NH	LT/LH	HT/HH	HT/HN	LT/LH	HT/HH
实施例 6		1.40	1.37	1.32	1.38	1.36	1.31
7		1.38	1.36	1.30	1.35	1.32	1.28
8		1.36	1.33	1.31	1.36	1.33	1.30
9		1.37	1.35	1.30	1.37	1.34	1.32
10		1.39	1.38	1.35	1.37	1.35	1.33
比较实施例							
4		1.28	1.27	1.29	1.24	1.18	1.25
5		1.24	1.20	1.26	1.10	1.02	1.13
6		1.32	1.30	1.28	1.23	1.17	1.21

* : NT / NH : 正常温度 / 正常湿度 (= 23 . 5 ° C / 60 % RH)

LT / LH : 低温 / 低湿度 (= 10 ° C / 15 % RH)

HT / HH : 高温 / 高湿度 (= 23 . 5 ° C / 85 % RH)

说明书附图

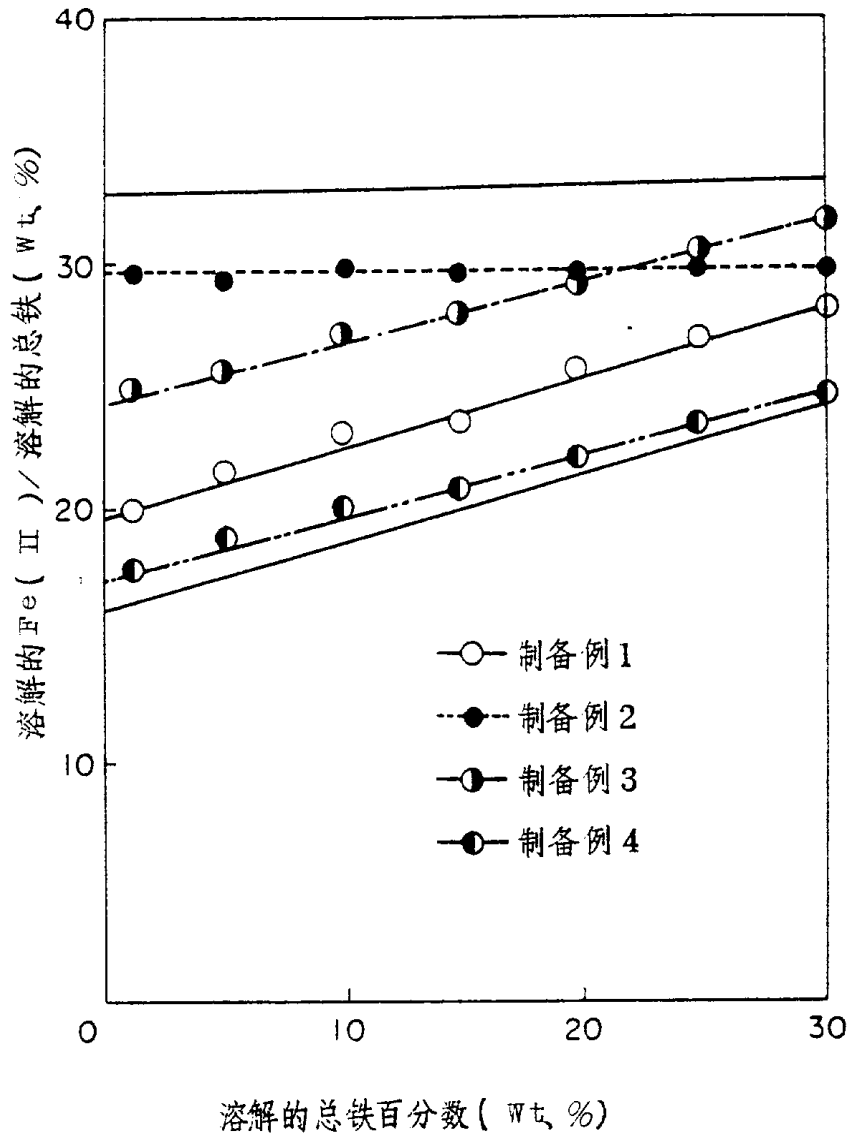


图1

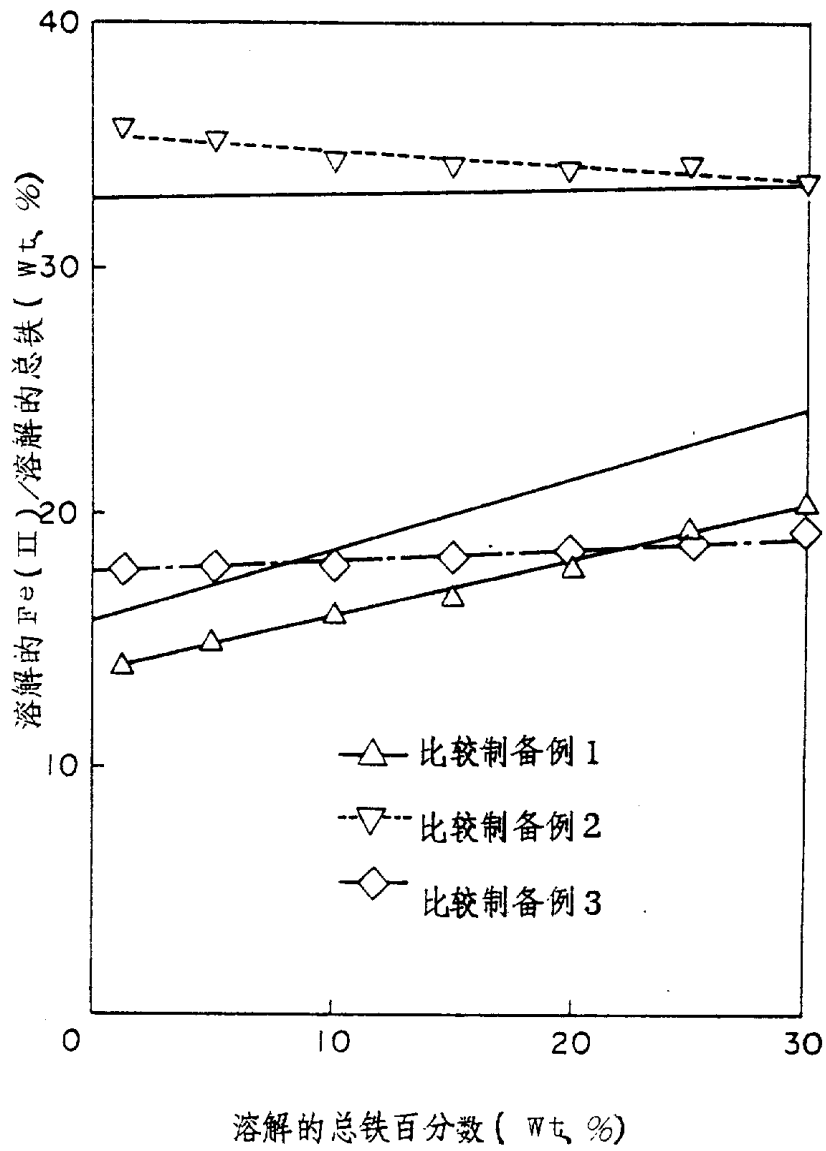


图2

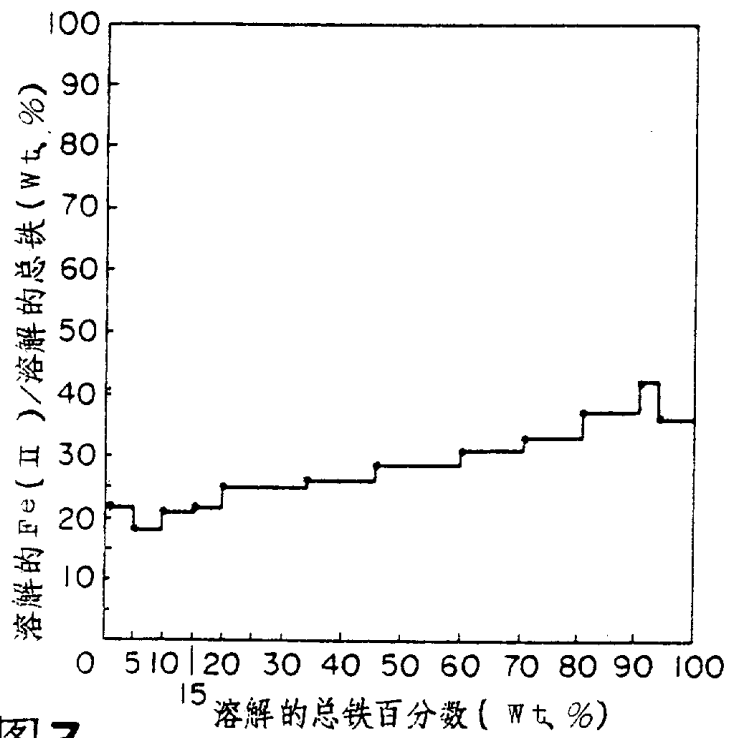


图3

(比较制备例4)

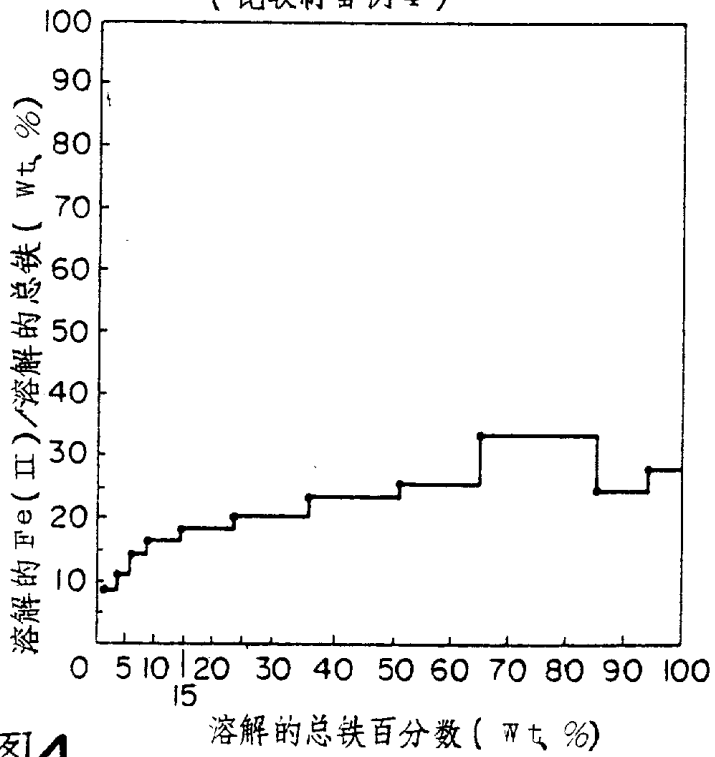


图4