



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410086445.2

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100335976C

[22] 申请日 2004.10.20

[21] 申请号 200410086445.2

[30] 优先权

[32] 2003.10.20 [33] JP [31] 359876/2003

[32] 2004.10.18 [33] JP [31] 303034/2004

[73] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 田村修 中 毅 石田裕

[56] 参考文献

JP2003-103187A 2003.4.8

EP-1437629A 2004.7.14

CN-1469202A 2004.1.21

CN-1246659A 2000.3.8

JP2001-259451A 2001.9.25

审查员 国 红

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 杨宏军

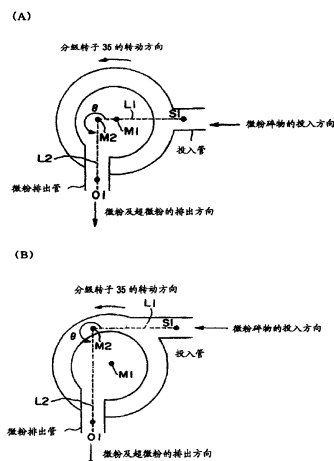
权利要求书 3 页 说明书 32 页 附图 12 页

[54] 发明名称

调色剂的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种调色剂制造方法，其中的调色剂粒子可以高度球形化并且不易在图像中产生灰雾，收率较高。本发明的调色剂制造方法包括利用分批式(batch-wise)表面改性装置同时进行对粒子进行表面改性的表面改性工序和为了除去得到的微粉碎物中所含微粉及超微粉而进行分级的分级工序以得到调色剂粒子的工序，该制造方法中，设从投入管的中心位置 S1 向原料投入方向延伸的直线为 L1，设从微粉排出管的中心位置 O1 向微粉及超微粉排出方向延伸的直线为 L2 时，以该分级转子的转动方向为基准，直线 L1 和直线 L2 所成的角 θ 为 210 ~ 330 度。



1.含有调色剂粒子的调色剂制造方法,其包括以下工序:

a)将至少含有粘合树脂、蜡以及着色剂的组合物熔融混炼以得到混炼物的混炼工序;

b)将所得的混炼物冷却以得到冷却固化物的冷却工序;

c)将冷却固化物微粉碎以得到微粉碎物的微粉碎工序;

d)将得到的微粉碎物中所含粒子进行表面改性的表面改性工序和为了除去得到的微粉碎物中所含微粉及超微粉而进行分级的分级工序同时进行以得到调色剂粒子的工序;

同时进行表面改性工序和分级工序以得到调色剂粒子的工序通过分批式表面改性装置进行,

该表面改性装置至少具有:

i)圆筒状的本体外壳,

ii)用于将该微粉碎物投入本体外壳内而具有投入管的投入部,

iii)具有用于将投入至该本体外壳内的微粉碎物中规定粒径以下的微粉以及超微粉连续向装置外除去、在规定方向上转动的分级转子的分级装置,

iv)用于将经由该分级装置除去的该微粉及该超微粉排出至本体外壳外而具有微粉排出管的微粉排出部,

v)具有用于以机械式冲击力对除去了该微粉及该超微粉的微粉碎物中所含粒子进行表面改性处理、与分级转子同方向转动的分散转子的表面改性装置,

vi)用于在本体外壳内形成第一空间和第二空间的圆筒状导向装置,以及

vii)将通过该分散转子进行了表面改性处理的调色剂粒子排出至本体外壳外的调色剂粒子排出部,

上述第一空间设置在该本体外壳的内壁和该圆筒状导向装置的外壁之间,是用于将该微粉碎物以及被表面改性的粒子引导至该分级

转子的空间,

该第二空间在该圆筒状导向装置的内侧形成,是用分散转子对除去了该微粉及该超微粉的微粉碎物以及被表面改性的该粒子进行处理的空间,

在该表面改性装置内,通过投入部被投入本体外壳内的微粉碎物被导入第一空间,通过该分级装置除去规定粒径以下的微粉及超微粉,且在该微粉及超微粉连续不断地排出装置外的同时,除去了微粉及超微粉的微粉碎物被移向第二空间,用该分散转子进行处理并对微粉碎物中粒子进行表面改性处理,再次使含有表面改性后粒子的微粉碎物向第一空间和第二空间循环以反复进行该分级和该表面改性处理,通过上述过程,得到规定粒径以下的微粉及超微粉除去至规定量以下并且表面被改性的调色剂粒子,

该投入部形成在该本体外壳的侧面,该微粉排出部形成在该本体外壳的上面,

表面改性装置的俯视图中,设从该投入部的投入管中心位置 S1 到第一空间向该微粉碎物投入方向延伸的直线为 L1,设从该微粉排出部的微粉排出管中心位置 O1 向微粉及超微粉的排出方向延伸的直线为 L2 时,以该分级转子的转动方向为基准,直线 L1 和直线 L2 所成的角 θ 为 $210 \sim 330$ 度。

2. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法,其中该分级转子的前端圆周速度为 $30 \sim 120\text{m/sec}$,该分散转子的前端圆周速度为 $20 \sim 150\text{m/sec}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法,其中该分散转子的前端圆周速度 R1 与该分级转子的前端圆周速度 R2 的比值 $R1/R2$ 为 $0.4 \sim 2.5$ 。

4. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法,其中作为原料的该微粉碎物的重均粒径 D4 为 $3.5 \sim 9.0 \mu\text{m}$,且粒径为 $4.00 \mu\text{m}$ 或 $4.00 \mu\text{m}$ 以下粒子的比例为 $50 \sim 80$ 个数%,

所得到的表面改性处理后的调色剂粒子的重均粒径 D4 为 $3.5 \sim$

9.0 μm , 且粒径为 4.00 μm 或 4.00 μm 以下粒子的比例为 5~40 个数%,

另外, 表面改性处理后的该调色剂粒子利用流式粒子像测定装置计测的当量圆直径为 0.6 μm 或 0.6 μm 以上、400 μm 或 400 μm 以下粒子的个数基准粒径分布中, 当量圆直径为 0.6 μm 或 0.6 μm 以上、低于 3 μm 的调色剂粒子的比例为 0~15 个数%。

5. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法, 其中作为原料的该微粉碎物的重均粒径 D_4 为 3.5~7.5 μm , 且粒径为 4.00 μm 或 4.00 μm 以下粒子的比例为 55~75 个数%, 比重为 1.0~1.5g/cm³。

6. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法, 其中导向装置为圆筒状的导向环。

7. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法, 其中表面改性处理后调色剂粒子的平均圆度为 0.935~0.980。

8. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法, 其中表面改性处理后调色剂粒子的平均圆度为 0.940~0.980。

9. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法, 其中该分散转子的前端圆周速度 R_1 和该分级转子的前端圆周速度 R_2 的比值 R_1/R_2 为 0.85~2.45, 表面改性处理后的调色剂粒子的平均圆度为 0.935~0.980。

10. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法, 其中该分散转子的前端圆周速度 R_1 和该分级转子的前端圆周速度 R_2 的比值 R_1/R_2 为 1.01~2.40, 表面改性处理后调色剂粒子的平均圆度为 0.940~0.980。

11. 如权利要求 1 所述的调色剂制造方法, 其中设该表面改性装置的投入管内面和本体外壳内壁的交点为 M_3 , 本体外壳的中心为 O 时, 连接 M_3 与 O 的直线与该投入管的内面所成的角 X 为 60~90 度。

调色剂的制造方法

技术领域

本发明涉及电摄影法、静电记录法、静电印刷之类图像形成方法中所使用的调色剂的制造方法。

背景技术

通常，调色剂的制造方法有采用粉碎法和采用聚合法的方法。从现状来看，采用粉碎法制造的调色剂粒子与聚合法相比具有成本低的优点，所以目前正广泛应用于复印机或打印机所使用的调色剂中。用粉碎法制造调色剂粒子时，将粘合树脂、着色剂等按规定量混合，将混合物熔融混炼，再将混炼物冷却，然后将冷却后固化的混炼物粉碎、分级得到具有规定粒度分布的调色剂粒子，在得到的调色剂粒子中外添流动性改进剂，制成调色剂。

近年，复印机及打印机要求高画质化、节能化以及环境保护等。对应于上述要求，调色剂实现了高的转印效率，为了减少废调色剂，技术理念正逐渐转向将调色剂粒子球形化的方向。为了利用粉碎法实现上述技术理念，特开平 9-85741 号公报公开了利用机械式粉碎法使调色剂粒子球形化的方法，特开平 2000-29241 号公报公开了利用热风使调色剂粒子球形化的方法。但是，利用机械式粉碎法使调色剂粒子球形化的方法不能充分地实现球形化。利用热风使调色剂粒子球形化的方法中，在调色剂粒子中含有蜡的情况时，由于蜡开始熔融，难以控制调色剂粒子的表面性状，在调色剂粒子品质稳定性方面存在问题。对此，特开 2002-233787 号公报公开了对调色剂粒子表面进行改性的表面改性装置，其能进行高性能的表面处理以及微粉除去。但是该表面改性装置在维持了高球形化度时，其微粉除去效率即所谓分级收率有降低的倾向，并且有出现图像灰雾的倾向，所以期望得到

改善。

发明内容

本发明的目的是提供解决了上述课题的调色剂制造方法。

即，本发明的目的在于提供调色剂粒子能够高度球形化并且调色剂粒子收率高的调色剂制造方法。

另外，本发明的目的还在于提供高效率制造不易在图像中发生灰雾的调色剂的调色剂制造方法。

本发明的目的通过提供下述的调色剂制造方法得以完成。

含有调色剂粒子的调色剂制造方法，包括以下工序：

a)将至少含有粘合树脂、蜡以及着色剂的组合物熔融混炼得到混炼物的混炼工序；

b)将所得的混炼物冷却，得到冷却固化物的冷却工序；

c)将冷却固化物微粉碎，得到微粉碎物的微粉碎工序；以及

d)同时进行对得到的微粉碎物中所含粒子进行表面改性的表面改性工序和为了将得到的微粉碎物中所含微粉及超微粉除去而进行的分级工序，以得到调色剂粒子的工序；

同时进行表面改性工序和分级工序以得到调色剂粒子的工序通过分批式（batch-wise）表面改性装置进行，

该表面改性装置至少具有

i)圆筒状的本体外壳，

ii)用于将该微粉碎物投入本体外壳内而具有投入管的投入部，

iii)用于将投入该本体外壳内的微粉碎物中规定粒径以下的微粉及超微粉连续向装置外除去而具有在规定方向上转动的分级转子的分级装置，

iv)用于将经由该分级装置除去的该微粉及该超微粉排出至本体外壳外而具有微粉排出管的微粉排出部，

v)用于以机械式冲击力对除去了该微粉及该超微粉的微粉碎物中所含粒子进行表面改性处理而具有与该分级转子同方向转动的分散

转子的表面改性装置，

vi)用于形成本体外壳内第一空间和第二空间的圆筒状导向装置，以及

vii)将通过该分散转子进行了表面改性处理的调色剂粒子排出至本体外壳外的调色剂粒子排出部，

该第一空间设置在该本体外壳的内壁与该圆筒状导向装置的外壁之间，是用于将该微粉碎物以及该表面改性后的粒子引导至该分级转子的空间，

该第二空间在该圆筒状导向装置的内侧形成，是用分散转子对除去了该微粉及该超微粉的微粉碎物以及表面改性后的该粒子进行处理的空间，

在该表面改性装置内，通过投入部投入本体外壳内的微粉碎物被导入第一空间，通过该分级装置除去规定粒径以下的微粉及超微粉，且在该微粉及超微粉被连续不断排出装置外的同时，除去了微粉及超微粉的微粉碎物被移向第二空间，用该分散转子进行处理，进行微粉碎物中粒子的表面改性，再次使含有表面改性后粒子的微粉碎物向第一空间和第二空间循环以反复进行该分级和该表面改性处理，通过上述过程，得到规定粒径以下的微粉及超微粉被除去至规定量以下并且表面被改性的调色剂粒子，

该投入部形成在该本体外壳的侧面，该微粉排出部形成在该本体外壳的上面，

表面改性装置的俯视图中，设从该投入部的投入管中心位置 S1 到第一空间向该微粉碎物投入方向延伸的直线为 L1，从该微粉排出部的微粉排出管中心位置 O1 向微粉及超微粉的排出方向延伸的直线为 L2 时，以该分级转子的转动方向为基准，直线 L1 和 L2 所成的角 θ 为 210 ~ 330 度。

附图说明

图 1 为本发明的调色剂制造方法中，进行微粉碎物的分级以及表

面改性处理以得到具有良好粒度分布且被表面改性的调色剂粒子的工序中，优选使用的表面改性装置之一例的简要剖面图。

图2(A)为图1所示表面改性装置的俯视图(水平投影图)之一例，图2(B)表示其它例。

图3为图1所示表面改性装置的部分简要斜视图。

图4(A)为图1所示表面改性装置的微粉排出管相对于微粉排出筒位置之一例的说明图，图4(B)为图1所示表面改性装置的微粉排出管相对于微粉排出筒位置其他例的说明图。

图5(A)为分级转子的简要水平投影图，图5(B)为分级转子的简要剖面图。

图6(A)为分散转子的水平投影图，图6(B)为分散转子的简要垂直投影图。

图7(A)为导向环直径的说明图，图7(B)为导向环及其支承体的斜视图。

图8(A)为方型盘的简要水平投影图，图8(B)为方型盘的简要垂直投影图。

图9(A)为衬垫的简要水平投影图，图9(B)为衬垫的部分说明图。

图10是说明本发明的调色剂制造方法的部分流程图。

图11(A)为用于说明导向环和方型盘间的间隙的说明图，图11(B)表示方型盘和衬垫间的间隙的说明图。

图12为制造微粉碎物的流程之一例的说明图。

图13为投入管和本体外壳的位置关系说明图。

具体实施方式

本发明人等经深入研究，结果完成了本发明的调色剂制造方法，该方法使用同时进行分级和表面改性处理的表面改性装置，能够制造出微粉碎物具有特定粒度分布、调色剂粒子收率提高、且能形成良好图像的调色剂。

以下对本发明的制造方法中所使用的表面改性装置进行说明。

本发明所使用的表面改性装置是分批式装置，其同时进行微粉碎物中所含微粉及超微粉的分级除去工序和微粉碎物中所含粒子的表面改性工序。

本发明所使用的表面改性装置至少含有：

i)圆筒状的本体外壳，

ii)用于将该微粉碎物投入本体外壳内而具有投入管的投入部，

iii)为了将投入该本体外壳内的微粉碎物中规定粒径以下的微粉及超微粉连续向装置外除去而具有在规定方向上转动的分级转子的分级装置，

iv)用于将经由该分级装置除去的该微粉及该超微粉排出至本体外壳外而具有微粉排出管的微粉排出部，

v)为了以机械式冲击力对除去了该微粉及该超微粉的微粉碎物中所含粒子进行表面改性处理而具有与该分级转子同方向转动的分散转子的表面改性装置，

vi)用于形成本体外壳内第一空间和第二空间的圆筒状导向装置，以及

vii)将通过该分散转子进行了表面改性处理的调色剂粒子排出至本体外壳外的调色剂粒子排出部，

该第一空间设置在该本体外壳的内壁和该圆筒状导向装置的外壁之间，是用于将该微粉碎物以及表面改性后的粒子引导至该分级转子的空间，

该第二空间在该圆筒状导向装置的内侧形成，是用分散转子处理已经除去了该微粉及该超微粉的微粉碎物以及表面改性后的该粒子的空间，

在该表面改性装置内，通过投入部投入到本体外壳内的微粉碎物被导入第一空间，通过该分级装置除去规定粒径以下的微粉及超微粉，在微粉及超微粉被连续不断排出装置外的同时，除去了微粉及超微粉的微粉碎物被移向第二空间，用该分散转子进行处理，进行微粉

碎物中粒子的表面改性，再次使含有表面改性后粒子的微粉碎物向第一空间和第二空间循环以反复进行该分级和该表面改性处理，通过上述过程，得到规定粒径以下的微粉及超微粉被除去至规定量以下并且表面被改性的调色剂粒子。

该投入部形成在该本体外壳的侧面，该微粉排出部形成在该本体外壳的上面，

表面改性装置的俯视图中，设从该投入部的投入管中心位置 S1 到第一空间向该微粉碎物投入方向延伸的直线为 L1，从该微粉排出部的微粉排出管中心位置 O1 向微粉及超微粉的排出方向延伸的直线为 L2 时，以该分级转子的转动方向为基准，直线 L1 和 L2 所成的角 θ 为 $210 \sim 330$ 度。

图 1 为本发明优选使用的一例表面改性装置的简要剖面图。图 2 (A) 及 (B) 为图 1 中表面改性装置的简要俯视图（水平投影图），是用以说明该投入部的投入管和该微粉排出部的排出管之间角度的图。图 3 为说明该表面该质装置的该投入部的投入管和该微粉排出部的排出管的位置关系的斜视模式图。图 4(A) 及 (B) 为微粉排出筒与微粉排出管的位置关系说明图。

图 1 所表示的分批式表面改性装置具有圆筒状的本体外壳 30；为了能够开闭本体外壳上部而设置的顶板 43；具有微粉排出筒和微粉排出管的微粉排出部 44；可以通冷却水或者防冻液的冷却套管 31；作为表面改性装置安装在本体外壳 30 内中心转动轴上且上面有多个方型盘 33、以规定方向高速转动的圆盘状转动体即分散转子 32；在分散转子 32 周围保持一定间隔固定设置的与分散转子 32 相对的表面上设有多个沟槽的衬垫 34；用于将微粉碎物中规定粒径以下的微粉或超微粉连续除去的分级转子 35；向本体外壳 30 内导入冷风的冷风导入口 46；用于导入微粉碎物（原料）而形成在本体外壳 30 侧面的具有原料投入口 37 及原料供给口 39 的投入管；用于将表面改性处理后的调色剂粒子排出本体外壳 30 外的具有成品排出口 40 以及成品取出口 42 的成品排出管；为了能自主调节表面该改性时间而设置在原料投入

口 37 和原料供给口 39 之间的能开关的原料供给阀 38; 以及成品排出口 40 和成品取出口 42 之间设置的成品排出阀 41。

为了对调色剂进行有效的表面改性, 优选使衬垫 34 的表面具有如图 9 (A) 及 (B) 所示的沟槽。如图 6 (A) 及 (B) 所示, 考虑到转动平衡, 方型盘 33 的个数优选为偶数个。方型盘 33 的说明图由图 8 (A) 及 (B) 表示。如图 2 (A) 及 (B) 所示, 从装置的上部观看, 分散转子 32 的转动方向通常为逆时针方向。

为了提高分级效率、提高调色剂粒子的表面改性效率, 优选使图 1、图 5 以及图 10 所表示的分级转子 35 与分散转子 32 同方向转动。

微粉排出管具有将由分级转子 35 除去的微粉及超微粉排出装置外的微粉排出口 45。

如图 7 (A) 及 (B) 所示, 该表面改性装置的本体外壳 30 内包括作为导向装置的具有相对于顶板 43 垂直的轴的圆筒状导向环 36。该导向环 36 的上端与顶板之间设置有规定距离的间隙。另外, 导向环 36 通过支承体固定在本体外壳 30 上, 至少覆盖分级转子 35 的一部分。导向环 36 的下端与分散转子 32 的方型盘 33 之间设置有规定距离的间隙。该表面改性装置中, 分级转子 35 和分散转子 32 之间的空间由导向环 36 分成导向环 36 外侧的第一空间 47 和导向环 36 内侧的第二空间 48。第一空间 47 是将微粉碎物及表面改性处理后的粒子引导至分级转子 35 的空间, 第二空间 48 是将微粉碎物及表面改性处理后的粒子引导至分散转子的空间。分散转子 32 上设置的多个方型盘 33 和衬垫 34 的间隙部分为表面改性区 49, 该分级转子 35 及分级转子 35 的周边部分为分级区 50。

导入至表面改性装置的微粉碎物, 可以通过将熔融混炼物冷却后的固形物粗粉碎之后, 将粗粉碎物导入由如图 12 所示的微粉碎系统, 进行制备。微粉碎系统中, 将粗粉碎物导入供料机 433, 从供料机 433 经运送管 434 被导入风力分级机 432。风力分级机 432 的收集器 438 内有中心转芯 440 和分离转芯 441。风力分级机 432 中, 粗粉碎物通过从二次空气供应口 443 导入的二次空气被分级成微粉碎物和粗粒

子。被分级的微粉碎物经排出管 442 被排出系统外并被导入图 10 所示的原料料斗 380 中。分级后的粗粒子经主体料斗的一部分 439 导入微粉碎机（例如，喷射磨）431。在微粉碎机中，粗粒子被供给导入压缩空气的喷嘴 435，由高速压缩空气运送，使其冲击粉碎室 437 的冲击板 436 而被微粉碎，粗粒子的微粉碎物经过运送管 434 被导入风力分级机 432 中，再次进行分级。

微粉碎物的重均粒径为 $3.5 \sim 9.0 \mu\text{m}$ ，并且粒径为 $4.00 \mu\text{m}$ 或 $4.00 \mu\text{m}$ 以下的粒子比例优选为 $50 \sim 80$ 个数%，因为这样在随后的工序中，能效率良好地在表面改性装置中同时进行分级工序和粒子的表面处理工序。

如图 10 所示，导入原料料斗 380 的微粉碎物，经定量供料机 315，从投入管的原料投入口 37 通过原料供应阀 38 经原料供应口 39 被供给至装置中。在表面改性装置中，使冷风发生装置 319 产生的冷风从冷风导入口 46 供给至本体外壳，另外，将从冷水发生装置 320 产生的冷水供给至冷水套管 31 以调整本体外壳中的温度至规定的温度。被供给的微粉碎物通过送风机 364 的吸入风量以及分散转子 32 和分级转子 35 的转动所形成的回旋流，一边在圆筒状导向环 36 外侧的第一空间 47 旋转，一边到达分级转子 35 附近的分级区 50，进行分级处理。由于本体外壳 30 内形成的回旋流的方向与分散转子 32 以及分级转子 35 的转动方向相同，所以从装置上面观看时为逆时针方向。参照图 2。

应该由分级转子 35 除去的微粉及超微粉通过送风机 364 的吸引力，被分级转子 35 的狭缝（参照图 5）所吸引，经由微粉排出管的微粉排出口 45 以及旋风集料筒入口 359 被旋风集料筒 369 以及袋 362 捕集。除去了微粉及超微粉的微粉碎物经由第二空间 48 到达分散转子 32 附近的表面改性区 49，通过分散转子 32 中具备的方型盘 33（锤）和本体外壳中具备的衬垫 34 进行粒子的表面改性处理。表面改性后的粒子一边沿着导向环 36 旋转一边再次到达分级转子 35 附近，通过分级转子 35 的分级从表面改性后的粒子中除去微粉以及超微粉。进

行了规定时间的处理之后,打开排出阀 41,从表面改性装置中取出已经除去了规定粒径以下微粉及超微粉的表面改性后的调色剂粒子。已被调整至规定的重均粒径和粒度分布且已被表面改性至规定圆度的调色剂粒子由调色剂粒子的运送装置 321 移送至外部添加剂的外添工序。

本发明人等研究之后发现微粉碎物(原料)的投入管和微粉排出管的位置关系对调色剂粒子收率的提高以及所得调色剂灰雾现象的改善有影响。从表面改性装置上面观看的图 2(A)以及图 2(B)表示的俯视图中,投入管的原料供给口 39 的中心位置和微粉排出管的微粉排出口 45 的中心位置的关系为,设从投入部(原料供给口 39)的中心位置 S1 向投入方向延伸的直线为 L1,从微粉排出部的中心位置 O1 向排出方向延伸的直线为 L2 时,以分级转子 35 的转动方向为基准,交点 M2 处直线 L1 和直线 L2 所成的角度 θ 为 $210 \sim 330$ 度。图 2(A)以及图 2(B)中, M1 表示微粉排出筒 44 的中心位置。如图 2(B)所示,微粉碎物的投入管设置在本体外壳 30 的切线方向,优选从圆筒状导向环 36 外壁的切线方向导入微粉碎物,因为这样可以提高微粉碎物的分级效率。

如图 2(A)以及图 2(B)所示,投入部的中心位置 S1 表示投入管的直径(或宽度)的中心点,微粉排出部的中心位置 O1 表示微粉排出管的直径(或宽度)的中心点。角度 θ 是指当通过中心点 S1 与原料投入方向平行延伸的直线 L1 和通过中心点 O1 与原料排出方向平行延伸的直线 L2 的交点为 M2 时,直线 S1-M2 和直线 O1-M2 所成的角度。角度 θ 是以分散转子 32 以及分级转子 35 的转动方向为“正”而定义的。如前所述,图 2(A)以及图 2(B)中分散转子 32 以及分级转子 35 是以 M1 为中心逆时针方向转动。角度 θ 为 180 度时,投入方向与排出方向平行且相同,角度 θ 为 0 度时,投入方向与排出方向平行且相反。

本发明中所用的表面改性装置,从垂直方向的下侧具有分散转子 32、微粉碎物(原料)投入部 39、分级转子 35 以及微粉排出部。所

以,通常是将分级转子 35 的驱动部分(马达等)设置在分级转子 35 的更上方处,分散转子 32 的驱动部分设置在分散转子 32 的更下方处。本发明所用的表面改性装置难以如特开 2001-259451 号公报所记载的只具有分级转子 35 的 TSP 分级机(Hosokawam micron 社制)一样从分级转子 35 的垂直上方供给微粉碎物(原料)。

本发明所用的表面改性装置中,原料供给方向以及微粉排出方向优选设计为与分级转子 35 以及分散转子 32 的转动面平行或者实质上平行。微粉排出方向(吸引方向)与分级转子 35 的转动面平行或者实质上平行时,原料供给方向和微粉排出方向的角度 θ 很重要,因为其能使规定粒径的粒子收率高。通过调整原料供给方向和微粉排出方向的角度 θ ,可以使原料微粉碎物中的凝集粉体良好地微分散之后再 将微粉碎物导入分级转子 35 附近的分级区 50。

微粉碎物的投入部和微粉排出部的位置关系中,角 θ 在 $0 \sim 180$ 度时,在由分散转子 32 形成的回旋流使微粉碎物中的凝集粉体充分微分散之前,送风机 364 的吸引力有通过分级转子 35 发生作用的倾向,容易使第一空间 47 中投入的微粉碎物的分散不充分,微粉及超微粉的分级效率降低,有分级时间延长、分级收率降低的倾向。角 θ 在 $210 \sim 330$ 度时,可以通过分散转子 32 所形成的回旋流使微粉碎物中的凝集粉体充分微分散,由于分级转子 32 形成的离心力的有效作用,能够得到良好的分级收率。为了更好地发挥上述效果,角 θ 优选为 $225 \sim 315$ 度,更优选为 $250 \sim 290$ 度。

将具有供给口 39 的投入管相对于本体外壳的角度设定在规定的范围内,能够进一步提高分级收率。图 13 为该表面改性装置的与本体外壳 30 垂直方向的中心线垂直且通过供给口 39 的中心位置的剖面图。该图中,设具有供给口 39 的投入管内面和本体外壳 30 内面的交点 M3 与本体外壳 30 的中心点 O 所连接的直线与投入管内面所成的角为 X 时,角度 X 的值优选为 $60.0 \sim 90.0$ 度。角度 X 为 0 度时,投入的微粉碎物与回旋流垂直冲撞,微粉碎物难于有效载入到在第一空间 47 中所形成的回旋流内,微粉碎物在回旋流中的分散性有降低的

倾向。随后，由于在分散不充分的状态下由分级转子 35 分级，容易造成分级精度及分级收率的降低。角度 X 最大为 90 度。当角度 X 小于 60.0 度时，投入的微粉碎物容易撞击导向环 36，容易造成微粉碎物流紊乱，容易导致分级收率降低。角度 X 更优选 70.0~90.0 度。

为了使分级收率高且能高效地进行粒子的表面改性，按规定方向[图 2 (A) 中从装置上面观看为逆时针方向]转动的分级转子 35 的前端圆周速度优选为 30~120m/sec，并且与分级转子 35 同方向转动的分散转子 32 的前端圆周速度优选为 20~150m/sec。

图 4 中例示了微粉排出管的位置。可以使用如图 4 (A) 所示的切向型微粉排出管以及如 4 (B) 所示的直线型微粉排出管。将重均粒径为 3.5~7.5 μm 且比重为 1.0~1.5g/cm³ 的微粉碎物进行分级以及表面改性时，优选使用与旋风集料筒构造相同的切向型。

本发明中，分级转子 35 的直径最大处的前端圆周速度优选为 30~120m/sec。分级转子的前端圆周速度更优选为 50~115m/sec，最优选为 70~110m/sec。如果较 30m/sec 慢，则分级收率容易降低，调色剂粒子中的超微粉有增加的倾向，所以不优选。如果较 120m/sec 快，则容易出现装置振动加剧的问题。

分散转子 32 直径最大处的前端圆周速度优选为 20~150m/sec。分散转子的前端圆周速度更优选为 40~140m/sec，最优选为 50~130m/sec。如果较 20m/sec 慢，则难以得到有足够圆度的表面改性粒子，所以不优选。如果较 150m/sec 快，则容易由于装置内部的升温而导致粒子在装置内部固结，使调色剂粒子的分级收率降低，所以不优选。分级转子 35 以及分散转子 32 的前端圆周速度在上述范围内时，可以提高调色剂粒子的分级收率，高效地进行粒子的表面改性。

另外，分散转子 32 的前端圆周速度 R1 与分级转子 35 的前端圆周速度 R2 的比值 R1/R2 在 0.40~2.50 的范围内时，能效率良好地得到高圆度的调色剂粒子，且分级收率也更加良好。如果 R1/R2 的值小于 0.40，则难以在短时间内达到足够的圆度，难以得到品质良好的调色剂粒子。相反，如果 R1/R2 大于 2.50，则容易由于分散转子 32

所形成的回旋流速度相对变大而造成分级转子35周围回旋流混乱,使调色剂粒子的分级收率降低,所以不优选。 $R1/R2$ 的值更优选在0.85~2.45的范围内。为了从平均圆度为0.929或0.929以下的微粉碎物中效率良好地得到平均圆度为0.935~0.980的被表面改性的调色剂粒子,优选 $R1/R2$ 的值在1.01~2.40的范围内。

本发明的调色剂制造方法中,供给至表面改性装置的原料投入口37的微粉碎物(原料)优选具有特定的粒度分布。并且,优选由表面改性装置处理之后的调色剂粒子(表面改性粒子)的超微粉量被控制在规定量。本发明中微粉碎物的重均粒径为 $3.5\sim 9.0\mu\text{m}$,且粒径为 $4.00\mu\text{m}$ 或 $4.00\mu\text{m}$ 以下粒子的比例为50~80个数%,所得调色剂粒子的重均粒径为 $4.5\sim 9.0\mu\text{m}$ 、且粒径为 $4.00\mu\text{m}$ 或 $4.00\mu\text{m}$ 以下粒子(微粉)的比例为5~40个数%,另外,调色剂粒子利用流式粒子像测定装置计测的当量圆直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、 $400\mu\text{m}$ 或 $400\mu\text{m}$ 以下粒子的个数基准粒径分布中,当量圆直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、低于 $3\mu\text{m}$ (超微粉)的调色剂粒子的比例优选为0~15个数%。

微粉碎物的粒度分布影响分级效率。如果微粉碎物中细微粒子较多,则分级时间变长,本来不需分级除去的粒子也被分级除去,因而导致分级收率降低。并且,在进行分级时,微粉碎物的凝集性增高,容易出现调色剂粒子中本来应该除去的超微粉不能被除去的情况,使得到的调色剂容易产生灰雾。

因此,如果微粉碎物的重均粒径小于 $3.5\mu\text{m}$,则粒子间的凝集性增高,难以进行有效的分级。然而,如果微粉碎物的重均粒径大于 $9.0\mu\text{m}$,则得到的调色剂难以形成鲜亮的图像,所以不优选。另外,如果粒径为 $4.00\mu\text{m}$ 或 $4.00\mu\text{m}$ 以下粒子的比例低于50个数%,则得到的调色剂难以形成鲜亮的图像,所以不优选。相反,如果粒径为 $4.00\mu\text{m}$ 或 $4.00\mu\text{m}$ 以下粒子的比例远远超过80个数%,则微粉碎物的凝集性增高,难以得到良好的分级收率。另外,如果粒径为 $4.00\mu\text{m}$ 或 $4.00\mu\text{m}$ 以下粒子的比例远远超过80个数%,则微粉碎物中的超

微粉有增加的倾向, 所以不优选。微粉碎物中粒径为 $4.00\ \mu\text{m}$ 或 $4.00\ \mu\text{m}$ 以下粒子的比例优选为 55~75 个数%。

经过表面改性装置处理之后的调色剂粒子利用流式粒子像测定装置计测的当量圆直径为 $0.6\ \mu\text{m}$ 或 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上、 $400\ \mu\text{m}$ 或 $400\ \mu\text{m}$ 以下粒子的个数基准粒径分布中, 当量圆直径为 $0.6\ \mu\text{m}$ 或 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上、低于 $3\ \mu\text{m}$ 的调色剂粒子(超微粉)的比例优选控制在 0~15 个数%的范围内。如果当量圆直径为 $0.6\ \mu\text{m}$ 或 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上、低于 $3\ \mu\text{m}$ 的调色剂粒子的比例大于 15 个数%, 则得到的调色剂容易产生灰雾, 所以不优选。当量圆直径为 $0.6\ \mu\text{m}$ 或 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上、低于 $3\ \mu\text{m}$ 的调色剂粒子的比例更优选为 13 个数%或 13 个数%以下。

另外, 本发明的制造方法中, 导入原料投入口 37 中的微粉碎物的比重优选为 1.0~1.5。

利用表面改性装置研究比重为大于 1.5 的微粉碎物(例如用于制造约含有 30 质量%或 30 质量%以上磁性体的磁性调色剂的微粉碎物)的分级收率和比重为 1.5 或 1.5 以下的非磁性体或磁性体含量较少的微粉碎物的分级收率时, 通常, 比重大于 1.5 的微粉碎物倾向于容易分散且不易发生分级收率的降低。因此将比重为 1.5 或 1.5 以下的微粉碎物进行分级且进行表面改性时, 与大于 1.5 的微粉碎物相比, 更能发挥出使用本发明表面改性装置的效果。本发明中微粉碎物的比重更优选为 1.0~1.5。如果微粉碎物的比重小于 1.0, 则由于粒子间的凝集力有增高倾向, 难以利用回旋流进行良好的分散, 分级收率有降低的倾向。

本发明中的[表面改性]是指将粒子表面的凸凹变圆滑, 使粒子的外观形状接近球形。在本发明中, 以平均圆度为指标来表示上述表面改性粒子的表面改性程度。

本发明中的平均圆度利用流式粒子像测定装置“FPIA-2100 型”(Sysmex 社制)进行测定, 通过下式算出。

$$\text{当量圆直径} = (\text{粒子投影面积} / \pi)^{1/2} \times 2$$

$$\text{圆度} = \frac{\text{与粒子投影面积相同的圆的周长}}{\text{粒子投影像的周长}}$$

此处[粒子投影面积]是指二值化的粒子像的面积，[粒子投影像的周长]定义为连接该粒子像的边缘点所得到的轮廓线的长度。测定时，应用以 512×512 的图像处理分辨率（ $0.3 \mu\text{m} \times 0.3 \mu\text{m}$ 的像素）进行图像处理后的粒子像的周长。

本发明中的圆度是表示粒子凹凸程度的指标，粒子完全为球形时以 1.000 表示，表面形状越复杂，圆度的值越小。

另外，设圆度分布的分割点 i 处的圆度(中心值)为 c_i ，测定的粒子数为 m 时，表示圆度频度分布平均值的平均圆度 C 通过下式算出。

$$\text{平均圆度 } C = \sum_{i=1}^m c_i / m$$

设平均圆度为 C ，各粒子的圆度为 c_i ，测定粒子数为 m 时，圆度标准偏差 SD 通过下式算出。

$$\text{圆度标准偏差 } SD = \left\{ \sum_{i=1}^m (C - c_i)^2 / m \right\}^{1/2}$$

本发明中使用的测定装置“FPIA-2100”将各粒子的圆度算出之后，在计算平均圆度以及圆度标准偏差时，根据得到的圆度，按每隔 0.01 对圆度 0.4~1.0 进行分割，将粒子进行分级，并以其分割点的中心值和测定的粒子数计算出平均圆度和圆度标准偏差。

具体的测定方法为，在容器中装入 20ml 预先除去了固体杂质等的去离子水，向其中加入作为分散剂的表面活性剂（优选烷基苯磺酸盐）之后，再加入测定试样以使其浓度为 2,000~5,000 个/ μl 并使其均匀分散。分散的方法为，用超声波分散机“ULTRASONIC CLEANER VS-150 型”（Asone 株式会社制），进行 1 分钟的分散处理，作为测定用的分散液。此时，进行适当的冷却以便使该分散液的温度在 40°C 以下。另外，为了抑制圆度的不均，流式粒子像分析装置“FPIA-2100”的机内温度为 $26 \sim 27^\circ\text{C}$ ，控制装置的设置环境为 $23^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ ，每隔一定的时间，优选每隔 2 小时用 $2 \mu\text{m}$ 的乳胶粒子进行自动焦点调整。

超声波发振器的分散条件

装置：“ULTRASONIC CLEANER VS-150 型”（Asone 株式会社制）

额定值：输出 50kHz 150W

对粒子圆度的测定，利用上述流式粒子像测定装置，在测定时再次调整该分散液的浓度以使调色剂粒子的浓度为 3000~10000 个/ μl ，计测 1000 个或 1000 个以上的粒子。计测后，利用该数据，去除其中当量圆直径低于 $2\mu\text{m}$ 的数据后，求出粒子的平均圆度。

另外，本发明中使用的测定装置“FPIA-2100”与用以计算调色剂或调色剂粒子形状的“FPIA-1000”相比，提高了处理粒子图像的倍率、并且通过提高所获取的图像的处理分辨率（ $256 \times 256 \rightarrow 512 \times 512$ ），提高了粒子形状测定的精度，因此是实现了更可靠捕集微粒子的装置。所以，在象本发明一样有必要更加准确测定粒子形状的情况下，FPIA-2100 更为有用。

本发明的测定大致如下进行。

使试样分散液通过平整的扁平流动池（厚约 $200\mu\text{m}$ ）的流路（沿着流动方向逐渐变宽）。为了形成相对于流动池的厚度交叉通过的光路，闪光灯和 CCD 照相机被安装在相对于流动池的相对侧位置。在试样分散液流动期间，为了得到在流动池中流动的粒子图像，使闪光灯的光以 $1/30$ 秒的间隔照射，其结果使各个粒子作为具有平行于流动池一定范围的 2 维图像被拍摄。根据各个粒子 2 维图像的面积算出具有相同面积圆的直径作为当量圆直径。根据各个粒子 2 维图像的投影面积以及投影像的周长，利用上述圆度计算式算出各粒子的圆度。

另外，本发明中利用流式粒子像测定装置计测的当量圆直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、 $400\mu\text{m}$ 或 $400\mu\text{m}$ 以下的（表面改性后的）调色剂粒子的个数基准粒径分布中，当量圆直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、低于 $3\mu\text{m}$ 的调色剂粒子的比例优选为 0~15 个数%。具有该当量圆直径的调色剂粒子比例优选为 0~15 个数%，更优选为 0~13 个数%，最优选为 0~低于 11 个数%。当量圆直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、低于 $3\mu\text{m}$ 的调色剂粒子对调色剂的显影性、尤其对灰雾特性有较大

影响。上述微粒调色剂具有过高的带电性，容易在调色剂显影时过度显影使图像上出现灰雾。但是，由于本发明中上述微粒调色剂的比率较少，因此能减轻灰雾。

另外，可以用调色剂中的超微粉量来作为本发明优选使用的评价基准。因为认为该超微粉量与调色剂图像的灰雾有关。超微粉量通过 FPIA-2100 测定的粒度分布中当量圆直径为 $3.0\mu\text{m}$ 或 $3.0\mu\text{m}$ 以下粒子的个数%判断。优选当量圆直径为 $3.0\mu\text{m}$ 或 $3.0\mu\text{m}$ 以下粒子的存在量为 15 个数%或 15 个数%以下，因为这样能良好地保持图像评价中的灰雾水平。

如图 12 所示，可以举出利用常见的冲击式气流粉碎机或者机械式粉碎机将熔融混炼物冷却后的粗粉碎物经分级、微粉碎之后得到微粉碎物的方法。作为机械式粉碎机，可以举出 Turbo 工业（株）制造的 Turbo Mill、川崎重工业（株）制造的 Criptron、Hosokawa Micron（株）制造的 Inomizer、日清 Engineering（株）制造的 Super Rotor。

另外，作为本发明优选使用的得到微粉碎物的方法，可以举出使用 I-DS 型粉碎机（日本 Pneumatic 社制）、特开平 2003-262981 号公报的图 1 所记载的利用喷射气流的冲击式气流粉碎机和特开平 2003-262981 号公报的图 7 所记载的分级机以得到微粉碎物的方法。这种情况下，通常使用的高压气体的压力范围为 $0.57\sim 0.62\text{MPa}$ ，但是为了抑制超微粉的产生，优选的范围为 $0.40\sim 0.55\text{MPa}$ 。

根据本发明调色剂的制造方法，可以使经过表面改性工序得到的表面改性粒子的平均圆度比导入该表面改性装置的微粉碎物的平均圆度大 $0.01\sim 0.40$ 。由于能够任意控制该表面改性装置的表面改性时间，因而能够将调色剂粒子的表面形状控制为任意形状。通过利用本装置，能得到平均圆度为 $0.935\sim 0.980$ 的调色剂粒子（表面改性粒子），考虑到提高转印效率以及防止发生图像的中空，优选使平均圆度为 $0.940\sim 0.980$ 。

调色剂的粒度分布可以通过各种方法测定，在本发明中使用如下的装置进行测定。

作为测定装置，使用 Coulter Counter TA-II 型或者 Coulter Multisizer II (Coulter 社制)。所使用的孔径为 100 μ m，测定调色剂的体积和个数以算出体积分布和个数分布。然后根据从本发明的体积分布所求得的重量基准求出重均粒径。

下面对本发明的调色剂制造方法进行简要说明。本发明中制造调色剂时，例如，将粘合树脂、着色剂及蜡以及根据需要的带电控制剂、其它添加剂利用亨舍尔混合机、球磨机之类的混合机充分混合之后，利用加热辊、捏合机、挤出机之类的热混炼机熔融混炼，即得到着色剂及蜡分散或溶解在粘合树脂中的混炼物。将得到的混炼物冷却固化，固化物粗粉碎之后，利用喷射磨之类的气流式冲击粉碎机、或者 Turbo Mill、Criptron 之类的机械式冲击粉碎机进行微粉碎，得到微粉碎物。随后通过利用上述分批式表面处理装置同时进行粒子的分级和粒子的表面处理，能得到具有所希望形状和所希望粒度分布的表面改性调色剂粒子。本发明中的调色剂优选在调色剂粒子中外添了外部添加剂而得到的含外部添加剂的调色剂粒子。

下面对本发明中含有粘合树脂、蜡以及着色剂的调色剂粒子构成材料进行说明。本发明中，可以使用目前所知的各种调色剂粒子的材料。

作为构成调色剂粒子的粘合树脂，可以使用通常在调色剂中使用的粘合树脂，能够举出以下物质。

本发明所使用的粘合树脂可以举出聚苯乙烯；聚-对-氯苯乙烯、聚乙烯基甲苯之类的苯乙烯取代物的均聚物；苯乙烯-对-氯苯乙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- α -氯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-异戊二烯共聚物、苯乙烯-丙烯腈-茚共聚物之类的苯乙烯类共聚物；聚氯乙烯、酚醛树脂、天然改性酚醛树脂、天然树脂改性马来酸树脂、丙烯酸树脂、

聚乙酸乙烯、硅树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、呋喃树脂、环氧树脂、二甲苯树脂、聚乙烯醇缩丁醛、萜烯树脂、香豆酮-茚树脂以及石油类树脂。本发明中从进行粒子的表面改性考虑,优选交联苯乙烯类树脂以及交联聚酯树脂。

作为苯乙烯类共聚物中与苯乙烯单体共聚的单体,可以举出丙烯酸、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十二烷基酯、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、丙烯酰胺之类含有双键的单羧酸或其衍生物;马来酸、马来酸丁酯、马来酸甲酯、马来酸二甲酯之类含有双键的二羧酸或其衍生物;氯乙烯、乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯之类的乙烯酯;乙烯、丙烯、丁烯之类的乙烯类烯烃;乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮之类的乙烯基酮;乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚、乙烯基异丁基醚之类的乙烯基醚。上述乙烯基单体可以单独使用也可以2种或2种以上组合使用。

作为交联剂主要可以举出含有两个或两个以上能够结合的双键的化合物。例如可以举出,二乙烯基苯、二乙烯基萘之类的芳香族二乙烯基化合物;乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯以及1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯之类含有两个双键的羧酸酯、二乙烯基苯胺、二乙烯基醚、二乙烯基硫化物、以及二乙烯基砷等二乙烯基化合物;以及含有三个或三个以上乙烯基的化合物。上述化合物可以单独使用也可以2种或2种以上混合使用。

调色剂的物性中,作为起因于粘合树脂的物性,更优选四氢呋喃(THF)可溶成分利用凝胶渗透色谱(GPC)测定得到的分子量分布中,分子量为2,000~50,000的区域中至少具有一个峰,分子量为1000~30000的成分含量为50~90%。

本发明中如果从提高定影时从定影部件的脱膜性、提高定影性等方面考虑,采用以下的蜡作为调色剂粒子的材料使用。作为蜡,可以举出石蜡及其衍生物、微晶蜡及其衍生物、费-托法合成蜡及其衍生

物、聚烯烃蜡及其衍生物、巴西棕榈蜡及其衍生物。作为上述蜡的衍生物,包括与氧化物或者乙烯类单体形成的嵌段共聚物、接枝改性物。作为上述蜡可以举出醇、脂肪酸、酰胺、酯、酮、硬化蓖麻油及其衍生物、植物蜡、动物性蜡、矿物类蜡、矿脂蜡。

本发明中优选将带电控制剂作为调色剂材料配合(内添加)在调色剂粒子中或者与调色剂粒子混合(外添加)使用。通过带电控制剂可以调控对应于显影系统的最适带电量,特别是能够制造出粒度分布和带电量的平衡更加稳定的调色剂。

作为将调色剂控制为负带电性的负带电控制剂,可以举出有机金属配位化合物、螯合物,这些物质是有效的。作为有机金属配位化合物可以举出单偶氮金属配位化合物、乙酰丙酮金属配位化合物、芳香族羟基羧酸的金属配位化合物、芳香族二羧酸的金属配位化合物。另外,作为负带电控制剂可以举出芳香族羟基羧酸、芳香族单羧酸以及芳香族聚羧酸及其金属盐;芳香族羟基羧酸、芳香族单羧酸以及芳香族聚羧酸的酸酐;芳香族羟基羧酸、芳香族单羧酸以及芳香族聚羧酸的酯化合物、双酚之类的酚衍生物。

作为将调色剂控制为正带电性的正带电控制剂,可以举出苯胺黑以及利用脂肪酸金属盐的苯胺黑改性物;三丁基苄基铵-1-羟基-4-萘磺酸盐、四丁基铵四氟硼酸盐之类的季铵盐及其色淀颜料;三丁基苄基磷-1-羟基-4-萘磺酸盐、四丁基磷四氟硼酸盐之类的磷盐及其色淀颜料、三苯基甲烷染料及其色淀颜料(作为色淀化剂,有磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、单宁酸、月桂酸、没食子酸、铁氰化物、亚铁氰化物等);高级脂肪酸的金属盐;氧化二丁基锡、氧化二辛基锡、氧化二环己基锡之类氧化二有机基锡;硼酸二丁基锡、硼酸二辛基锡、硼酸二环己基锡之类硼酸二有机基锡。上述带电控制剂可以单独使用也可以2种或者2种以上组合使用。

上述带电控制剂优选以微粒状态使用,此时上述带电控制剂的数均粒径更优选为 $4\mu\text{m}$ 或 $4\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $3\mu\text{m}$ 或 $3\mu\text{m}$ 以下。在调色剂粒子中内添上述带电控制剂时,相对于100质量份粘合树脂,

在调色剂粒子中优选添加 0.1~20 质量份, 特别优选添加 0.2~10 质量份。

本发明中, 可以使用目前所知的各种着色剂作为调色剂粒子材料。本发明中使用的着色剂中, 作为黑色着色剂, 是通过将碳黑或磁性体、以下所示的黄色着色剂、品红着色剂、以及青色着色剂之类的彩色着色剂相互组合以调出黑色。

作为黄色着色剂, 可以使用以缩合偶氮化合物、异吲哚啉酮化合物、蒽醌化合物、偶氮金属配位化合物、亚甲基化合物、烯丙基酰胺化合物为代表的化合物。具体可以举出 C.I. 颜料黄 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191。

作为品红着色剂, 可以使用缩合偶氮化合物、二酮基吡咯并吡咯化合物、蒽醌化合物、喹吖啶酮化合物、碱性染料色淀化合物、萘酚化合物、苯并咪唑酮化合物、硫靛化合物、花化合物。具体可以举出 C.I. 颜料红 2、3、5、6、7、23、48; 2、48; 3、48; 4、57; 1、81; 1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254。

作为青色着色剂, 可以使用铜酞菁化合物及其衍生物、蒽醌化合物、碱性染料色淀化合物。具体可以举出 C.I. 颜料蓝 1、7、15; 1、15; 2、15; 3、15; 4、60、62、66。

上述着色剂可以单独或者混合甚至以固溶体状态使用。本发明在选择着色剂时, 考虑色调角、彩度、亮度、耐气候性、OHP 透明性及其在调色剂中的分散性。相对于 100 质量份的粘合树脂, 上述彩色非磁性着色剂以及炭黑在调色剂粒子中的总含量为 1~20 质量份。着色剂为磁性体时, 相对于 100 质量份的粘合树脂, 优选使用 20~200 质量份。

另外, 为了提高流动性、转印性等, 也可以通过在调色剂中外添混合公知的无机微粉之类的外部添加剂, 再经过公知的筛分工序制成调色剂。

以下用具体的调色剂制造方法、实施例以及比较例更加具体地说

明本发明，但是本发明并不限于下述实施例。

实施例 1

● 不饱和聚酯树脂[由聚氧丙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷/聚氧乙烯(2.2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷/对苯二酸/偏苯三酸酐/富马酸构成的不饱和聚酯树脂, Mw: 17000、Mw/Mn: 4.5、

Tg: 60℃]: 100 质量份

● 铜酞菁颜料(C.I.颜料兰 15: 3): 4 质量份

● 石蜡(最大吸热峰 73℃): 5 质量份

● 带电控制剂(水杨酸金属配位化合物 E-88 (Orient 社制)): 4 质量份

将上述材料用亨舍尔混合机(FM-75 型、三井三池化工机(株)制)充分混合之后, 在温度设定为 110℃的双螺杆混炼机(PCM-30 型、池贝铁工(株)制)中混炼。将得到的混炼物冷却, 用锤击式粉碎机粉碎至 1mm 或 1mm 以下, 得到粗粉碎物。

得到的粗粉碎物利用图 12 所示的应用喷射气流的喷射磨, 在加料量: 3kg/hr、空气压 0.5Mpa 的条件下微粉碎, 得到微粉碎物。微粉碎物的重均粒径 D4 为 5.2 μ m, 粒径为 4.00 μ m 或 4.00 μ m 以下粒子的比例为 70 个数%, 平均圆度为 0.925, 微粉碎物的比重为 1.2g/cm³。

将得到的微粉碎物投入图 1 及图 10 所示的分批式表面改性装置中, 同时进行微粉碎物的分级和表面改性。实施例 1 中使用的表面改性装置的原料供给口 39 和微粉排出口 45 设定为如图 2(B)所示, L1 和 L2 所成的角为 270 度, 投入管设置在图 2(B)及图 13 所示的位置(角度 X = 70 度), 具有微粉排出口 45 的微粉排出管设置在图 4(A)所示的位置。图 1 及图 10 中, 具有微粉排出口 45 的微粉排出管设置在装置的背面。

实施例 1 中, 图 6(A)所示的分散转子 32 的外径 D 为 400mm, 在分散转子 32 的上部设置 12 个图 8(A)及(B)所示的方型盘 33。该方型盘 33 的 L 为 40mm、W 为 20mm、H 为 30mm。从上方观看为逆时针转动的分散转子 32 的转动圆周速度 R1 为 83m/sec。图 7(A)

及(B)所示的圆筒状导向环36的内径d为350mm,图11(A)所示导向环36的下部和分散转子32上端部方型盘33的上部之间的间隔A为5mm,图11(B)所示分散转子32上端部的方型盘33和衬垫34的三角齿顶点之间的间隔B为3mm。衬垫34的内径D为406mm。图5(A)及(B)所示的分级转子35的叶片直径D为240mm,分级转子35的叶片长L为130mm,从上方观看为逆时针转动的分级转子35的转动圆周速度R2为81m/sec。因此分散转子32的转动圆周速度R1与分级转子35的转动圆周速度R2的比值($R1/R2$)为1.02。图9(A)及(B)所示的衬垫34的高H为80mm。微粉碎物的分级及表面处理的1次循环时间为60sec(投入时间:10 sec、处理时间:30 sec、排出时间:20 sec),微粉碎物的加料量为65kg/hr(即,每1次循环的投料量为1.08 kg)。送风机364的吸引风量为 $22\text{m}^3/\text{min}$,冷风的温度T1为 -20°C ,通入冷却套管中冷水的温度为 -10°C 。

在该状态下运转12分钟后,分级转子35后部的微粉排出管内的温度T2稳定为 25°C 。 $\Delta T(T2 - T1)$ 为 45°C 。分级收率为69%。

对得到的表面改性后调色剂粒子的粒度分布以及平均圆度进行测定,结果调色剂粒子的重均粒径D4为 $5.8\mu\text{m}$,粒径为 $4.00\mu\text{m}$ 或 $4.00\mu\text{m}$ 以下的粒子的比例为25个数%,当量圆直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、低于 $3\mu\text{m}$ 粒子的比例为6个数%。表面改性后调色剂粒子的平均圆度为0.952。

由于原料供给口39和微粉排出筒44中微粉排出口45的位置关系被设定为最佳状态,与后述的比较例相比,实施例1中分级收率较高且调色剂粒子中超微粉(当量圆直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、低于 $3\mu\text{m}$ 粒子的比例)的含量较低,结果良好。

相对于100质量份表面改性后的调色剂粒子,外添混合1.2质量份疏水性二氧化硅,制成调色剂。将5质量份所得到的调色剂与95质量份丙烯酸树脂涂层的磁性铁素体载体混合,制成双组分显影剂。以该双组分显影剂利用佳能制彩色复印机CLC1000的改造机(取出定影组件中油墨涂布结构)输出10,000张耐久图像,输出多张耐久图

像之后的灰雾水平按以下评价基准进行评价。制造调色剂粒子时表面改性装置的运转条件和评价结果分别由表1和表2表示。实施例1的评价结果与后述比较例相比，为良好。认为这是由于适当地控制了超微粉（当量圆直径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、低于 $3\mu\text{m}$ 粒子的比例）的值的缘故。

灰雾评价按照以下步骤进行。利用反射计（东京电色（株）社制 TC-6DS）测定打印图像之前普通纸的平均反射率 D_r （%）。另外，在普通纸上输出全白图像，然后测定全白图像的反射率 D_s （%），算出 $D_r - D_s$ 。将得到的 $D_r - D_s$ 值作为灰雾值，按照以下的评价基准进行评价。

评价基准

- A: 非常良好的水平（小于 0.6 %）
- B: 良好的水平（大于或等于 0.6 %、小于 1.2 %）
- C: 允许的水平（大于或等于 1.2 %、小于 3.0 %）
- D: 较差的水平（大于或等于 3.0 %）

比较例 1

除了图 2(A) 所示的原料供给口 39 和微粉排出口 45 的位置关系（L1 与 L2 所成的角 θ ）为 180° ，使图 13 所示的角度 X 为 0° ，在主体外壳 30 上设置投入管之外，利用与实施例 1 同样的方法制造调色剂粒子。将得到的调色剂粒子利用与实施例 1 同样的方法制成双组分显影剂，输出图像进行评价。所用的表面改性装置的运转条件和结果分别在表 1 和表 2 中给出。与实施例 1 相比结果较差。

【表 1】实施例 1 以及比较例 1 中表面改性装置的运转条件

			实施例 1	比较例 1
表面 改性 装置 (图 1)	L1 与 L2 所成角度 θ	[°]	270	180
	微粉排出管的位置	图 4	(A)	(A)
	分散转子的外径	[mm]	400	400
	分级转子的叶片径	[mm]	240	240
	分级转子的叶片长	[mm]	130	130
	分散转子的方型盘数量		12	12
	方型盘的尺寸 L	[mm]	40	40
	方型盘的尺寸 W	[mm]	20	20
	方型盘的尺寸 H	[mm]	30	30
	导向环的内径	[mm]	350	350
	导向环/盘间的距离	[mm]	5	5
	导向环/衬垫间的距离	[mm]	3	3
	分散转子的圆周速度 R1	[m/sec]	120	120
	分级转子的圆周速度 R2	[m/sec]	81	81
	R1/ R2		1.48	1.48
	投入时间	[sec]	10	10
	处理时间	[sec]	30	30
	排出时间	[sec]	20	20
	1 次循环时间	[sec]	60	60
	冷风温度 T1	[°C]	- 20	- 20
	出口温度 T2	[°C]	25	25
	ΔT (T2 - T1)	[°C]	45	45
	冷却套管的温度	[°C]	- 10	- 10
	送风机风量	[m ³ /min]	22	22
	加料量	[kg/hr]	65	65
	投料量	[kg/cyc]	1.08	1.08

【表 2】实施例 1 及比较例 1 的物性以及评价结果

			实施例 1	比较例 1
微粉碎 结果	重均粒径	[μm]	5.2	5.2
	4.0 μm 或 4.0 μm 以下的个数 %	[%]	70	70
	比重		1.2	1.2
表面 改性 处理 结果	分级收率	[%]	75	55
	重均粒径	[μm]	5.8	5.8
	4.0 μm 或 4.0 μm 以下的个数 %	[%]	25	28
	3.0 μm 或 3.0 μm 以下的个数 %	[%]	6	17
	平均圆度		0.952	0.939
评价结果	灰雾		A	C

实施例 2

除了图 2(B) 所示的原料供给口 39 和微粉排出口 45 的位置关系 (L1 与 L2 所成的角 θ) 为 210 度之外, 用与实施例 1 同样的方法制造调色剂粒子。将得到的调色剂粒子用与实施例 1 同样的方法制成双组分显影剂, 输出图像进行评价。所使用的表面改性装置的运转条件和结果分别在表 3 和表 4 中给出。

实施例 3

除了图 2(B) 所示的原料供给口 39 和微粉排出口 45 的位置关系 (L1 与 L2 所成的角 θ) 为 220 度之外, 用与实施例 1 同样的方法制造调色剂粒子。将得到的调色剂粒子用与实施例 1 同样的方法制成显影剂, 输出图像进行评价。所使用的表面改性装置的运转条件和结果分别在表 3 和表 4 中给出。

实施例 4

除了图 2(B) 所示的原料供给口 39 和微粉排出口 45 的位置关系 (L1 与 L2 所成的角 θ) 为 315 度之外, 用与实施例 1 同样的方法制造调色剂粒子。将得到的调色剂粒子用与实施例 1 同样的方法制成显影剂, 输出图像进行评价。所使用的表面改性装置的运转条件和结果

分别在表 3 和表 4 中给出。

实施例 5

除了将该分批式表面改性装置的微粉排出口上部的形状改变为图 4(B)所示的直线型之外,用与实施例 1 同样的方法制造调色剂粒子。将得到的调色剂粒子用与实施例 1 同样的方法制成双组分显影剂,输出图像进行评价。所使用的表面改性装置的运转条件和结果分别在表 3 和表 4 中给出。

比较例 2

除了图 2(A)所示的原料供给口 39 和微粉排出口 45 的位置关系(L1 与 L2 所成的角 θ) 为 0° , 使图 13 所示的角度 X 为 0° , 在本体外壳 30 上设置投入管之外,用与实施例 1 同样的方法制造调色剂粒子。将得到的调色剂粒子用与实施例 1 同样的方法制成双组分显影剂,输出图像进行评价。所使用的表面改性装置的运转条件和结果分别在表 3 和表 4 中给出。与上述各实施例相比结果较差。

【表 3】实施例 2~5 以及比较例 2 中表面改性装置的运转条件

			实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	比较 例 2
表面 改性 装置 (图 1)	L1 与 L2 所成角度 θ	[°]	210	220	315	270	0
	微粉排出管位置	图 4	(A)	(A)	(A)	(B)	(A)
	分散转子外径	[mm]	400	400	400	400	400
	分级转子叶片径	[mm]	240	240	240	240	240
	分级转子叶片长	[mm]	130	130	130	130	130
	分散转子的方型盘数量		12	12	12	12	12
	分散转子方型盘的尺寸 L	[mm]	40	40	40	40	40
	分散转子方型盘的尺寸 W	[mm]	20	20	20	20	20
	分散转子方型盘件的尺寸 H	[mm]	30	30	30	30	30
	导向环的内径	[mm]	350	350	350	350	350
	导向环/盘间距离	[mm]	5	5	5	5	5
	导向环/衬垫间距离	[mm]	3	3	3	3	3
	分散转子圆周速度: R1	[m/sec]	83	83	83	83	83
	分级转子圆周速度: R2	[m/sec]	81	81	81	81	81
	R1/ R2		1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
	投入时间	[sec]	10	10	10	10	10
	处理时间	[sec]	30	30	30	30	30
	排出时间	[sec]	20	20	20	20	20
	1 次循环时间	[sec]	60	60	60	60	60
	冷风温度 T1	[℃]	- 20	- 20	- 20	- 20	- 20
	出口温度 T2	[℃]	26	27	27	32	31
	ΔT (T2 - T1)	[℃]	46	47	47	52	51
	冷却套管温度	[℃]	- 10	- 10	- 10	- 10	- 10
	送风机风量	[m ³ /min]	22	22	22	22	22
	加料量	[kg/hr]	65	65	65	65	65
	投料量	[kg/cyc]	1.08	1.08	1.08	1.08	1.08

【表 4】实施例 2~5 及比较例 2 的物性以及评价结果

			实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	比较 例 2
微 粉 碎 结 果	重均粒径	[μm]	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
	4.0 μm 或 4.0 μm 以下的个数 %	[%]	70	70	70	70	70
	比重		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
表 面 改 性 处 理 结 果	分级收率	[%]	68	68	73	66	53
	重均粒径	[μm]	5.8	5.8	5.8	5.7	5.6
	4.0 μm 或 4.0 μm 以下的个数 %	[%]	26	27	27	29	33
	3.0 μm 或 3.0 μm 以下的个数 %	[%]	7	8	7	10	16
	平均圆度		0.933	0.933	0.933	0.933	0.932
评 价 结 果	灰雾		B	B	B	B	C

实施例 6

将实施例 1 得到的粗粉碎物利用图 12 所示应用喷射气流的 IDS-5 型粉碎机（日本 Pneumatic 社制），在加料量：6kg/hr、空气压 0.5Mpa 的条件下微粉碎，得到微粉碎物。微粉碎物的重均粒径 D4 为 7.2 μm ，粒径为 4.00 μm 或 4.00 μm 以下粒子的比例为 60 个数%，平均圆度为 0.924，比重为 1.2g/cm³。

将得到的微粉碎物投入图 1 及图 10 所示的分批式表面改性装置中，同时进行微粉碎物的分级和表面改性。实施例 6 中使用的表面改性装置的原料供给口 39 和微粉排出口 45 设定为如图 2(B)所示，L1 和 L2 所成的角为 270 度，投入管设置在图 2(B)及图 13 所示的位置（角度 X = 70 度），具有微粉排出口 45 的微粉排出管设置在图 4(A)所示的位置。图 1 及图 10 中，具有微粉排出口 45 的微粉排出

管设置在装置的背面。

实施例6中,图6(A)所示的分散转子32的外径D为400mm,在分散转子32的上部设置12个图8(A)及(B)所示的方型盘33。该方型盘33的L为40mm、W为20mm、H为30mm。分散转子的转动圆周速度R1为111m/sec。图7(A)及(B)所示的导向环36的内径d为350mm,图11(A)所示导向环36的下部和分散转子上部方型盘33的上部之间的间隔A为5mm,图11(B)所示分散转子上部的方型盘33和衬垫34的三角齿顶点之间的间隔B为3mm。图5(A)及(B)所示的分级转子35的叶片直径D为240mm,分级转子35的叶片长L为130mm,分级转子35的转动圆周速度R2为81m/sec。分散转子32的圆周速度R1与分级转子35的圆周速度R2的比值($R1/R2$)为1.37。图9(A)及(B)所示的衬垫34的高H为80mm。1次循环时间为60sec(投入时间:10 sec、处理时间:30 sec、排出时间:20 sec),微粉碎物的加料量为75kg/hr(即,每1次循环的投料量为1.25 kg)。送风机的风量为 $21\text{m}^3/\text{min}$,冷风的温度T1为 -20°C ,通入冷却套管中致冷剂的温度为 -10°C 。

在该状态下运转12分钟后,分级转子后部的温度T2稳定为 30°C 。因此 $\Delta T(T2 - T1)$ 为 50°C 。分级收率为73%。

对得到的表面改性后的粒子的粒度分布以及平均圆度进行测定,结果调色剂粒子的重均粒径 D_4 为 $7.2\mu\text{m}$,粒径为 $4.00\mu\text{m}$ 或 $4.00\mu\text{m}$ 以下粒子的比例为11个数%,粒径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、低于 $3\mu\text{m}$ 粒子的比例为5个数%。调色剂粒子的平均圆度为0.935。

由于原料供给口和微粉排出筒44中微粉排出口45的位置关系被设定为最佳状态,与后述的比较例相比,实施例6中分级收率较高且调色剂粒子中超微粉(当量圆度为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、低于 $3\mu\text{m}$ 粒子的比例)的值较低,结果良好。

相对于100质量份得到的调色剂粒子,外添混合1.2质量份的疏水性二氧化硅,制成调色剂。相对于5质量份上述调色剂添加95质量份丙烯酸树脂涂覆的磁性铁素体载体,制成双组分显影剂。以该显

影剂用佳能制彩色复印机 CLC1000 的改造机（取出定影组件中油墨涂布结构）输出 10,000 张耐久图，输出耐久图之后的灰雾水平按以下评价基准进行评价。所使用表面改性装置的运转条件和评价结果分别在表 5 和表 6 中给出。实施例 6 的结果比后述的比较例良好。这被认为是由于适当地控制了超微粉（粒径为 $0.6\mu\text{m}$ 或 $0.6\mu\text{m}$ 以上、低于 $3\mu\text{m}$ 粒子的比例）值的缘故。

实施例 7

该表面改性装置的运转条件中，除了分散转子 32 的转动圆周速度 R1 为 146m/sec、分级转子 35 的转动圆周速度 R2 为 63m/sec（分散转子圆周速度 R1/分级转子圆周速度 R2：2.30）、送风机风量为 $23\text{m}^3/\text{min}$ 之外，用与实施例 6 同样的方法制造调色剂粒子。将得到的调色剂粒子用与实施例 1 同样的方法制成双组分显影剂，输出图像进行评价。所使用表面改性装置的运转条件和结果分别在表 5 和表 6 中给出。

实施例 8

该表面改性装置的运转条件中，除了分散转子 32 的转动圆周速度 R1 为 41m/sec、分级转子 35 的转动圆周速度 R2 为 94m/sec（分散转子圆周速度 R1/分级转子圆周速度 R2：0.43）、送风机风量为 $23\text{m}^3/\text{min}$ 之外，用与实施例 6 同样的方法制造调色剂粒子。将得到的调色剂粒子用与实施例 1 同样的方法制成双组分显影剂，输出图像进行评价。所使用表面改性装置的运转条件和结果分别在表 5 和表 6 中给出。

比较例 3

除了图 2(A)所示的原料供给口 39 和微粉排出口 45 的位置关系（L1 与 L2 所成的角 θ ）为 180° ，使图 13 所示的角度 X 为 0° ，在主体外壳 30 上设置投入管之外，用与实施例 6 同样的方法制造调色剂粒子。将得到的调色剂粒子用与实施例 1 同样的方法制成双组分显影剂，输出图像进行评价。所使用表面改性装置的运转条件和结果分别在表 5 和表 6 中给出。比较例 3 与实施例 6 相比，结果较差。

【表 5】实施例 6~8 以及比较例 3 中表面改性装置的运转条件

			实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	比较 例 3
表面 改性 装置 (图 1)	L1 与 L2 所成角度 θ	[°]	270	270	270	180
	微粉排出管位置	图 4	(A)	(A)	(A)	(A)
	分散转子外径	[mm]	400	400	400	400
	分级转子叶片径	[mm]	240	240	240	240
	分级转子叶片长	[mm]	130	130	130	130
	分散转子的方型盘数量		12	12	12	12
	方型盘的尺寸 L	[mm]	40	40	40	40
	方型盘的尺寸 W	[mm]	20	20	20	20
	方型盘的尺寸 H	[mm]	30	30	30	30
	导向环的内径	[mm]	350	350	350	350
	导向环/盘间距离	[mm]	5	5	5	5
	导向环/衬垫间距离	[mm]	3	3	3	3
	分散转子圆周速度: R1	[m/sec]	111	146	41	111
	分级转子圆周速度: R2	[m/sec]	81	63	94	81
	R1/R2		1.37	2.32	0.44	1.37
	投入时间	[sec]	10	10	10	10
	处理时间	[sec]	30	30	30	30
	排出时间	[sec]	20	20	20	20
	1 次循环时间	[sec]	60	60	60	60
	冷风温度 T1	[°C]	-20	-20	-20	-20
	出口温度 T2	[°C]	30	35	20	32
	$\Delta T (T2 - T1)$	[°C]	50	55	40	52
	冷却套管温度	[°C]	-10	-10	-10	-10
	送风机风量	[m ³ /min]	21	23	23	21
	加料量	[kg/hr]	75	75	75	75
	投料量	[kg/cyc]	1.25	1.25	1.25	1.25

【表 6】实施例 6~8 及比较例 3 的物性以及评价结果

			实施例 6	实施例 7	实施例 8	比较例 3
微粉 粉碎 结果	重均粒径	[μm]	7.2	7.2	7.2	7.2
	4.0 μm 或 4.0 μm 以 下的个数 %	[%]	60	60	60	60
	比重		1.2	1.2	1.2	1.2
表面 改性 处理 结果	分级收率	[%]	73	67	74	66
	重均粒径	[μm]	7.6	7.7	7.5	7.6
	4.0 μm 或 4.0 μm 以 下的个数 %	[%]	11	9	13	14
	3.0 μm 或 3.0 μm 以 下的个数 %	[%]	5	12	5	12
	平均圆度		0.935	0.945	0.923	0.935
评价 结果	灰雾		A	B	A	C

比较例 4

除了改变比较例 1 中表面改性装置的微粉排出管的位置, 将其设置在微粉排出筒 44 的上面中央部, 分级之后的微粉及超微粉从微粉排出筒 44 上面中央部的微粉排出管排出之外, 与实施例 1 进行同样的微粉碎物分级及表面改性。分级收率为 54%。

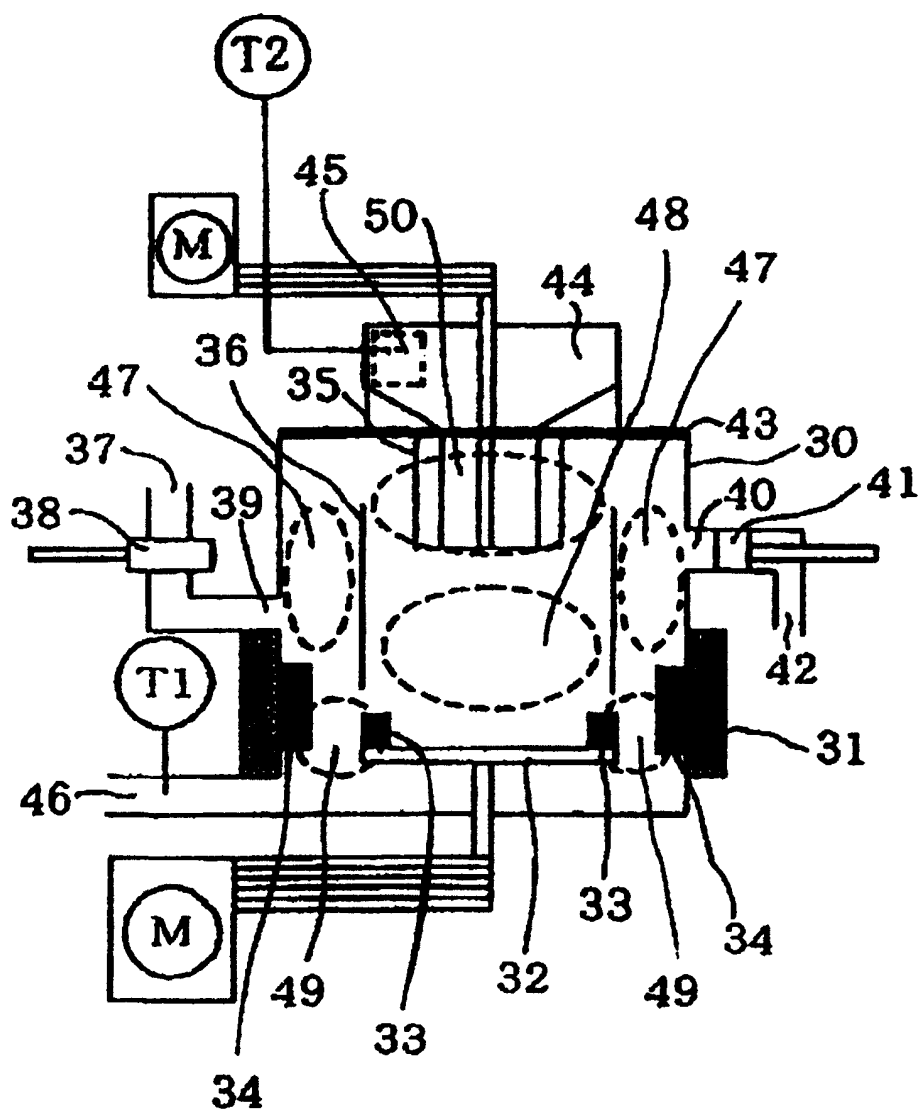
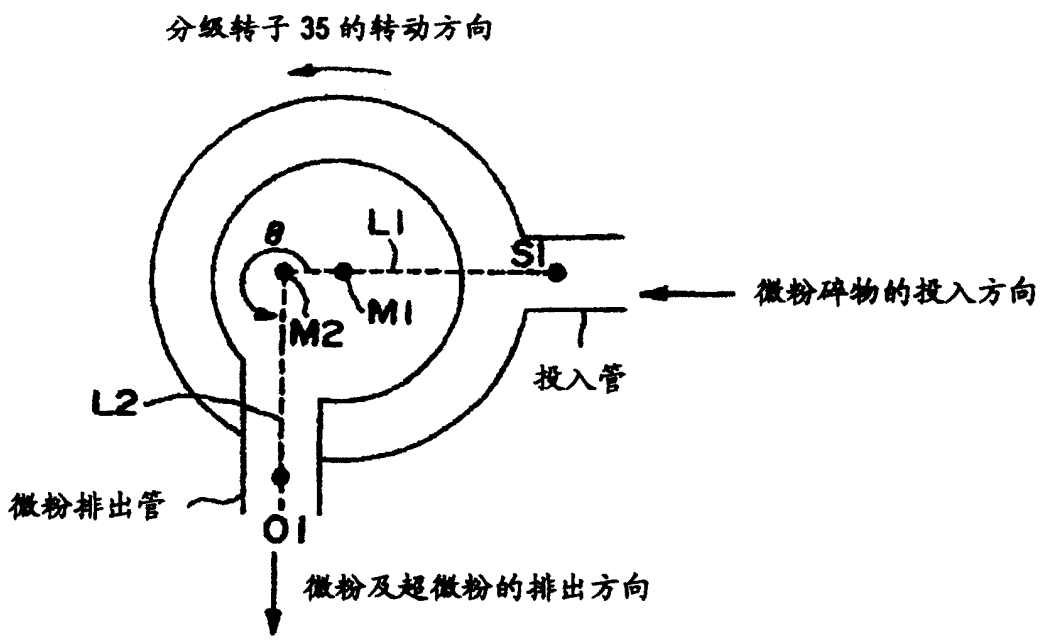


图 1

(A)



(B)

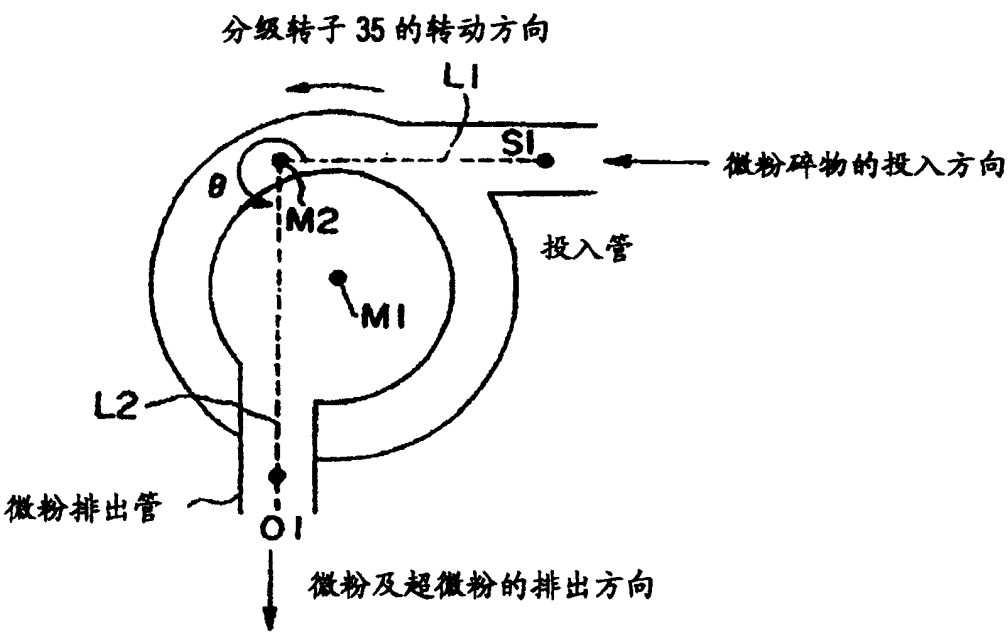


图 2

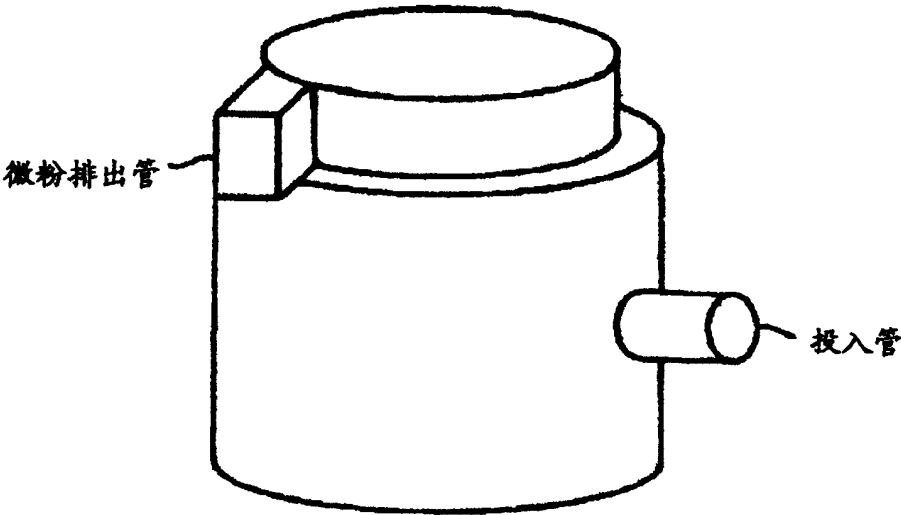


图 3

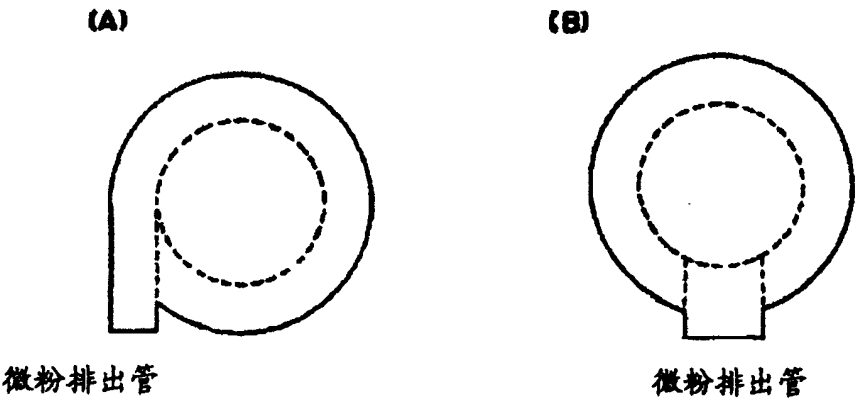


图 4

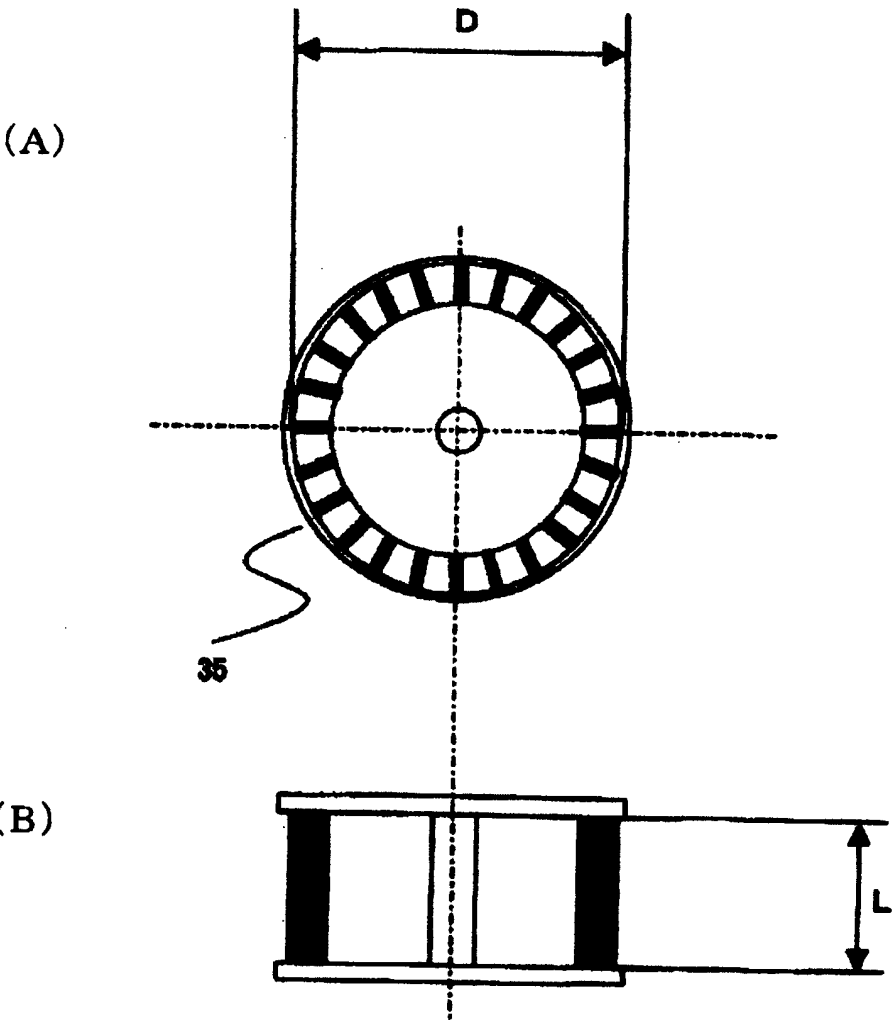


图 5

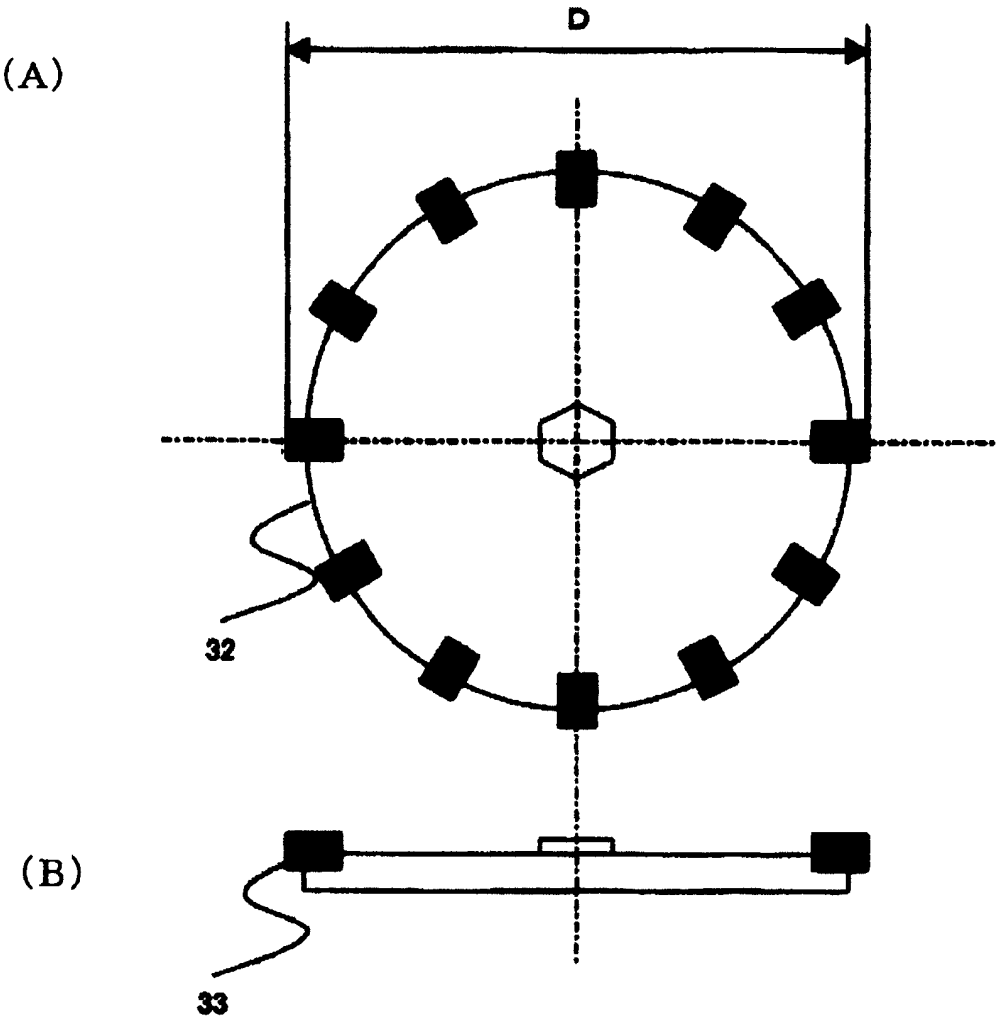


图 6

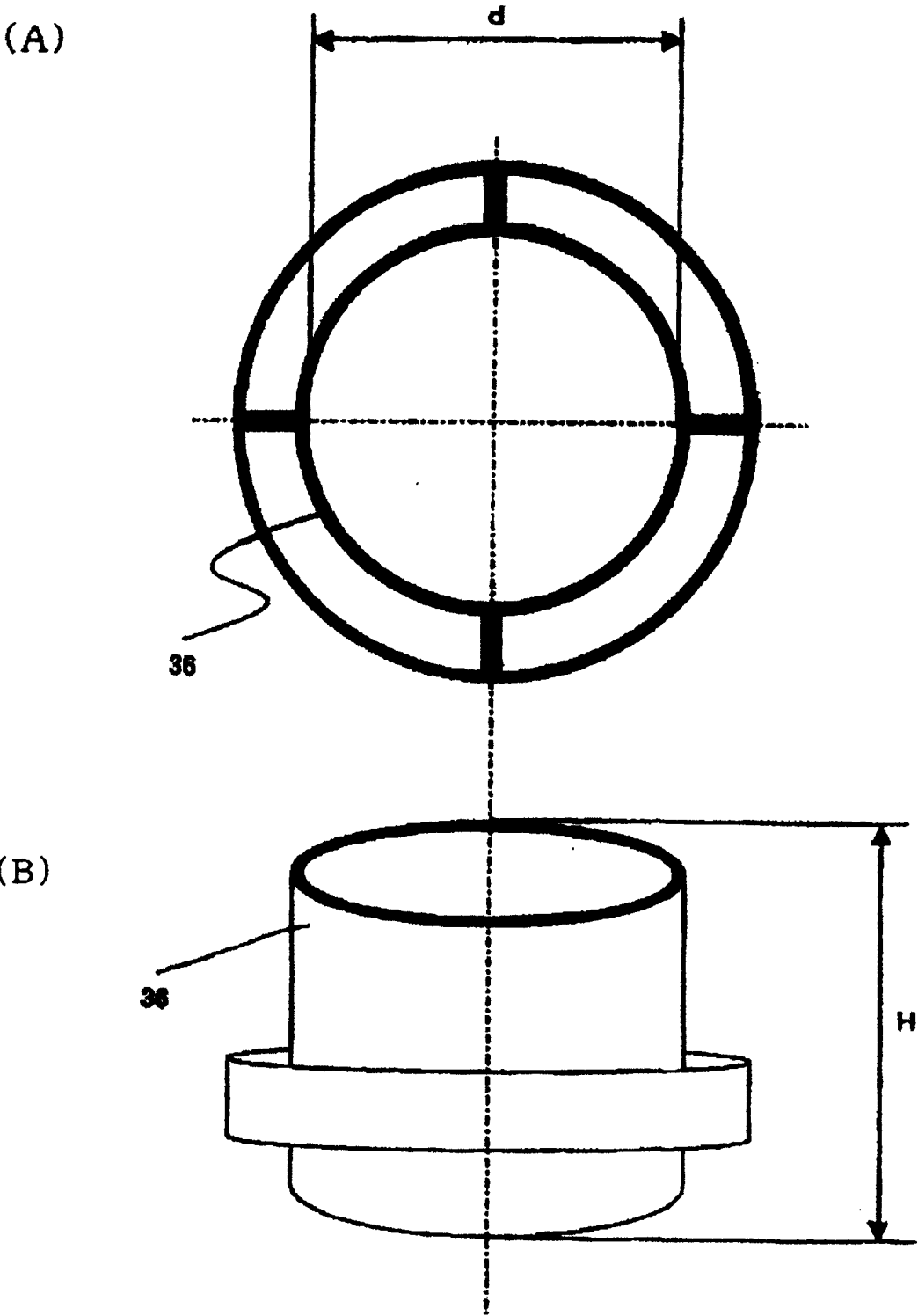


图 7

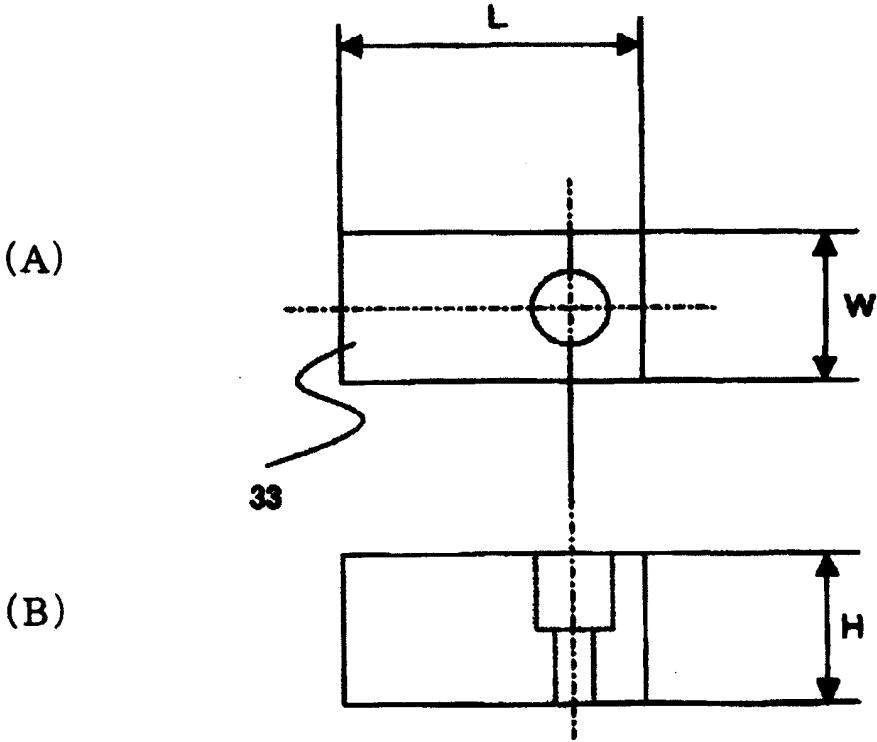


图 8

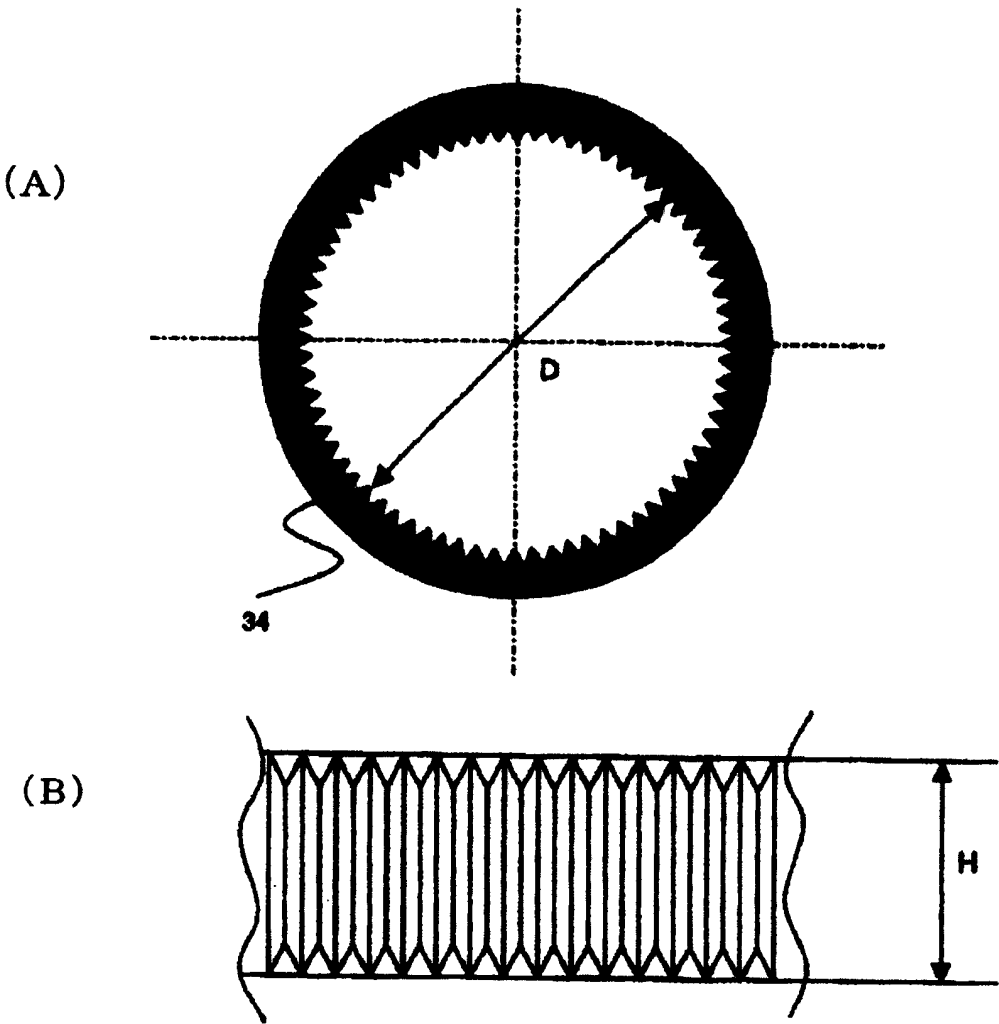


图 9

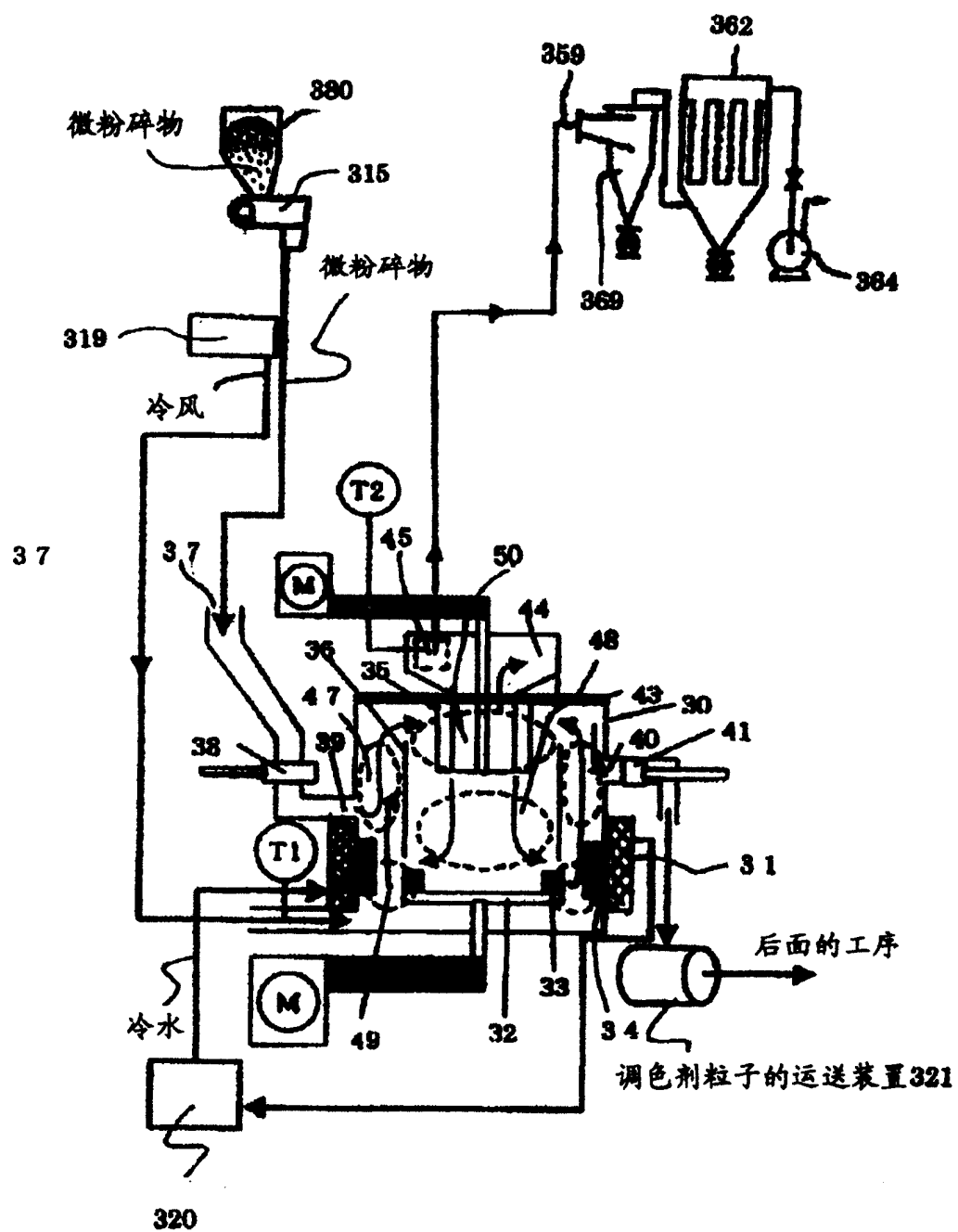


图 10

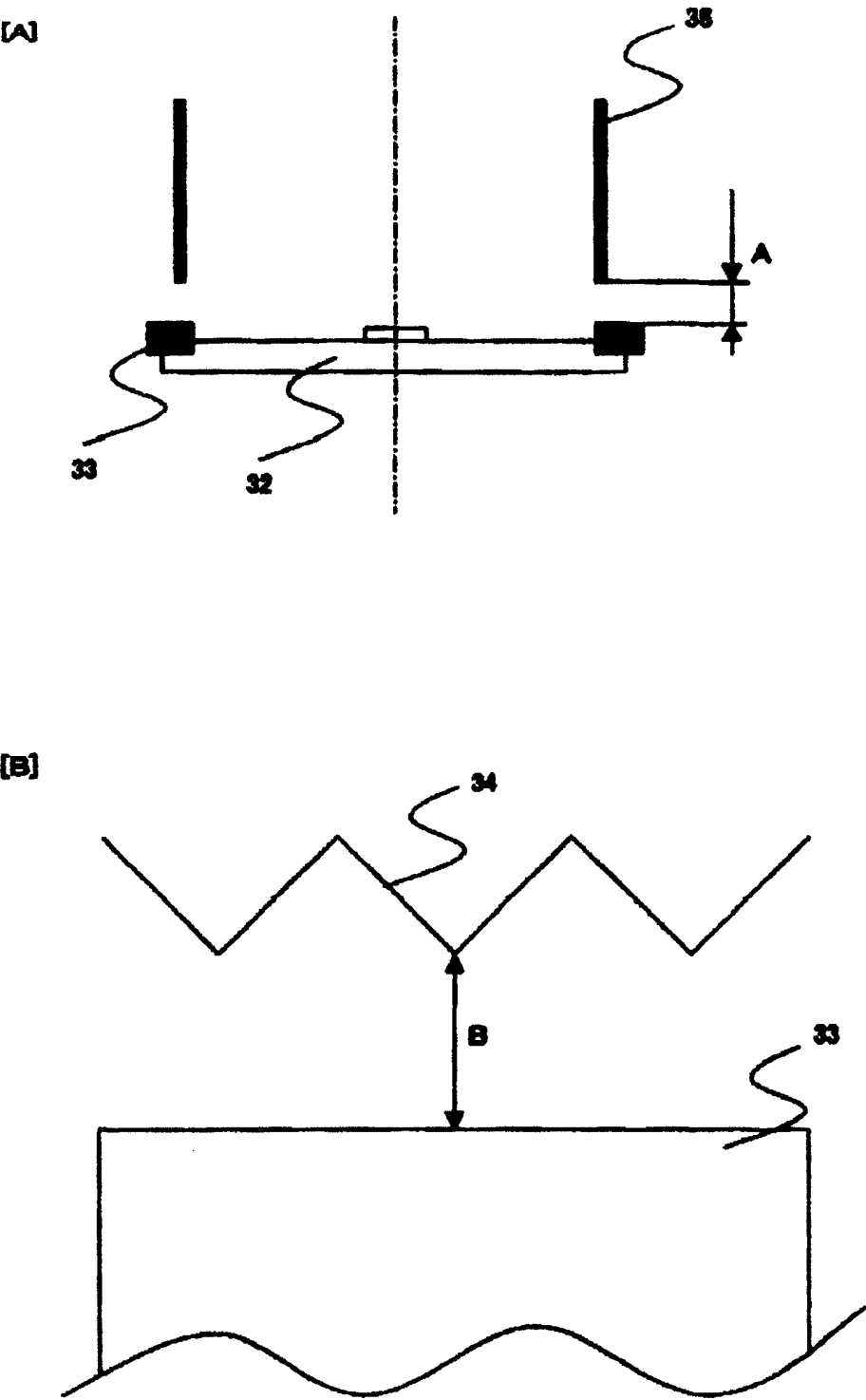


图 11

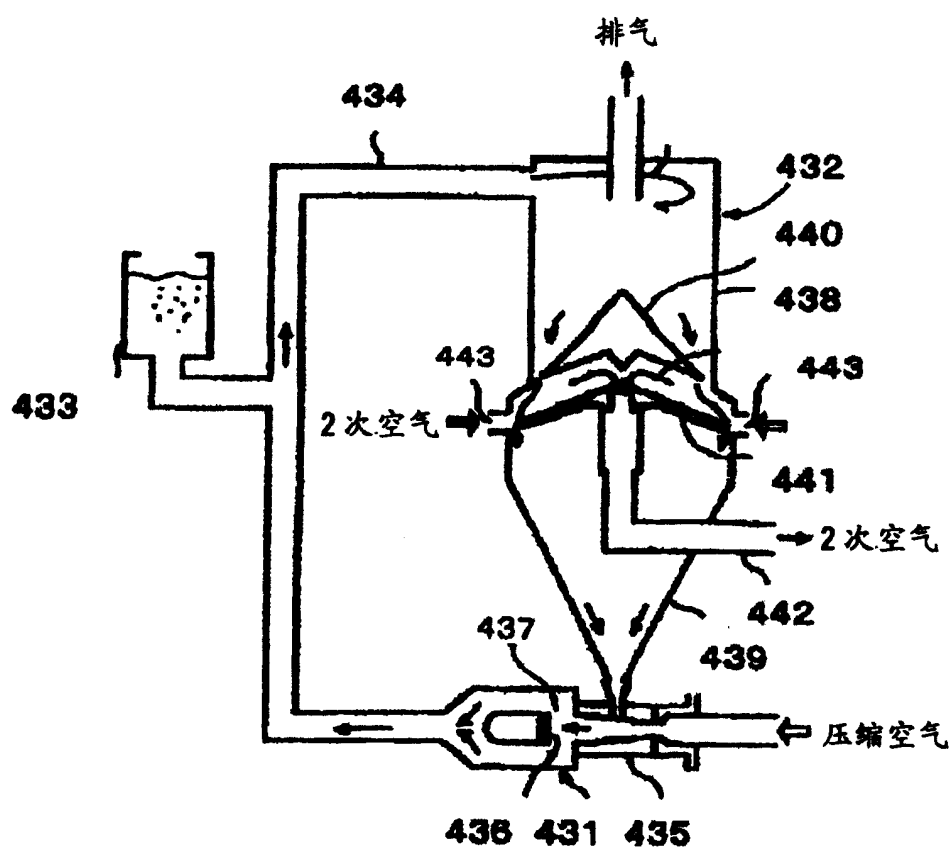


图 12

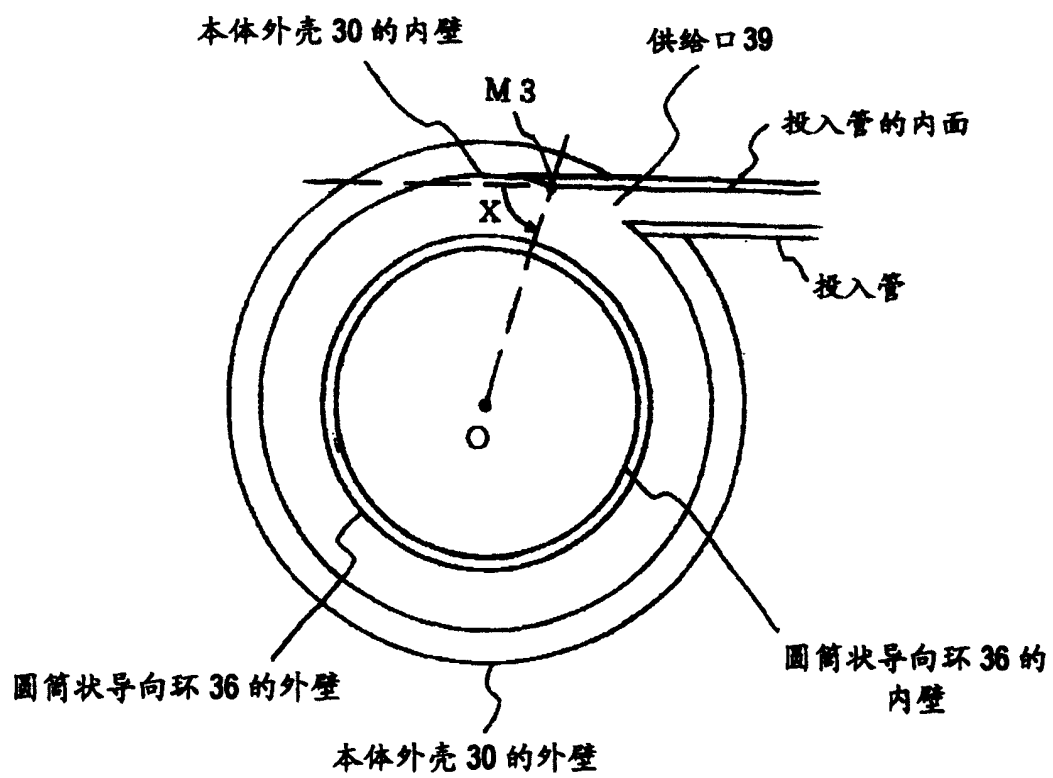


图 13