

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03G 9/083 (2006.01)

G03G 9/087 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610080602.8

[45] 授权公告日 2009年6月10日

[11] 授权公告号 CN 100498558C

[22] 申请日 2006.5.19

[21] 申请号 200610080602.8

[30] 优先权

[32] 2005.5.19 [33] JP [31] 2005-146715

[73] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 长谷川雄介 小川吉宽 西山淳子

冈崎美穗 粕谷贵重 佐野智久

[56] 参考文献

US5652060A 1997.7.29

EP1045292A1 2000.10.18

CN1536449A 2004.10.13

JP11157843A 1999.6.15

JP2004102261A 2004.4.2

审查员 汤丽妮

[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

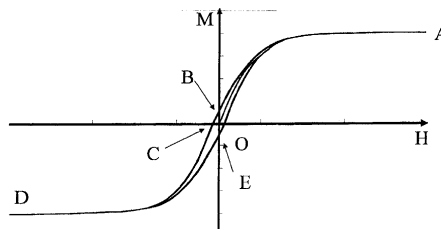
权利要求书1页 说明书55页 附图2页

[54] 发明名称

磁性调色剂

[57] 摘要

一种磁性调色剂，该磁性调色剂至少包含如下组分：粘合树脂；和磁体，其中当磁性调色剂在磁场强度为 397.9kA/m 下的磁化强度和矫顽力分别用单位为 Am^2/kg 的 σ_s 和单位为 kA/m 的 H_c 表示，在磁性调色剂显示磁化强度值等于 σ_s 的 95% 时的磁场强度用单位为 kA/m 的 $H_{95\%}$ 表示，磁体的数均粒径用单位为 μm 的 d 表示时， $H_{95\%}$ 、 H_c 和 d 满足如下表达式： $151 < H_{95\%} < 200$ (1)； $7.1 < H_c < 12$ (2)； $40 < H_c/d < 150$ (3)。



1. 一种磁性调色剂，该磁性调色剂至少包含：
粘合树脂；和
磁体，

其中，当该磁性调色剂在磁场强度397.9kA/m下的磁化强度和矫顽力分别用单位为Am²/kg的 σ_s 和单位为kA/m的Hc表示，在该磁性调色剂显示磁化强度值等于 σ_s 的95%时的磁场强度用单位为kA/m的H95%表示，和该磁体的数均粒径用单位为 μm 的d表示时，H95%、Hc和d满足下列表达式：

$$151 < H95\% < 200 \quad (1);$$

$$7.1 < Hc < 12 \quad (2);$$

$$40 < Hc/d < 150 \quad (3);$$

该磁体的数均粒径d为0.08至0.19 μm ，该磁体具有在其上由选自SiO₂、TiO₂和Al₂O₃中的一种或多种氧化物形成的高密度涂层，所述氧化物在磁体中的含量为0.6至5.5质量%；相对于100质量份的粘合树脂，磁体的含量为30至150质量份。

2. 根据权利要求1所述的磁性调色剂，其中，当在该磁性调色剂显示磁化强度值等于 σ_s 的90%时的磁场强度用单位为kA/m的H90%表示时，H90%满足下列表达式：

$$111 < H90\% < 140 \quad (4)。$$

3. 根据权利要求1所述的磁性调色剂，其中，当该磁性调色剂的剩余磁化强度用单位为Am²/kg的 σ_r 表示时， σ_s 和 σ_r 满足下列表达式：

$$7.0 < \sigma_s/\sigma_r < 16.0 \quad (5)。$$

磁性调色剂

技术领域

本发明涉及用于在电子照相等成像方法中显现静电电荷图像的磁性调色剂。

背景技术

近年来，从技术的观点，除高清晰度、高显现质量和高图像质量外，成像装置进一步需要具有高速度和长期的高可靠性。已试图减小调色剂粒径并且使粒径分布变窄来达到高分辨率和高清晰度的显影方式。然而，当仅仅减小调色剂的粒径时，会降低粘合树脂与磁体的另一内部添加剂之间的分散性，从而调色剂的性能易于受到该降低的影响。特别地，该影响对于高速处理或在长期使用后相当显著。

特别地，若用于其中减小装置的大小是有利的单组分显影方式的磁性调色剂时，调色剂中磁体的分散状态会产生问题例如磁性调色剂所需的多种性能的任一性能例如显影性能和耐久性的波动或劣化。

当磁体颗粒不充分分散入磁性调色剂颗粒时，暴露于调色剂颗粒表面的磁体颗粒总量通过个体的磁性调色剂颗粒而变化。当调色剂颗粒表面上的磁体颗粒的量小时，当其经受使用电荷赋予构件（显影套筒）进行摩擦带电时，调色剂颗粒表面具有高的带电量，所以发生带电。另一方面，当调色剂颗粒上的磁体颗粒的量过大时，电荷易于泄漏，所以难于获得高的带电量。此外，由于任一磁体颗粒和粘合树脂之间的接触，易于产生极性相反的调色剂，所以扩大电荷分布的宽度。该扩大可能是图像质量劣化的原因。例如，易于降低细线的再现性，或显著的图像粗糙度，所

以变得难以应付近来高图像质量的要求。

磁性调色剂包含磁体以提供磁性，所以调色剂的磁力引起在磁性调色剂承载构件（显影套筒）上的调色剂表层，以形成磁穗（napping）。在利用磁性调色剂的跳跃式显影（jumping development）中，通常通过施加显影偏压，从上述磁性调色剂承载构件至感光鼓来显影图像，同时将穗形态保持在某一程度。

当磁体颗粒不充分分散入磁性调色剂颗粒，并且调色剂颗粒的磁特性的变化过大时，易妨碍起穗。当起穗受到妨碍（穗过长，过厚，或大小不均匀）时，例如，易于显著地发生穗散布至图像周围的问题或其中非图像部分由调色剂显影的起雾的问题。

此外，当穗过长或过厚时，增加了感光部件上的调色剂固着高度，所以易于产生由热压定影的定影图像的拖尾。此外，当磁性穗形态甚至残留在转印残余调色剂上时，由于与清理刮板的摩擦，在感光部件上趋于产生划痕。

此外，上述由于磁体的不充分分散引起的这类电荷分布宽度的变宽易于引起所谓的选择性显影，在该显影中优先消耗具有某一范围的电荷量分布的调色剂。同时，选择性显影的进行会进一步助长上述问题。

特别地，为应对高速和长寿命的新趋势，已使用在显影单元中具有提高处理速度和提高调色剂装载量的大容量处理盒。然而，使用这类处理盒易于使上述问题更显著，从而需要迅速地缓和该状态。

同时，当显影条件以这样的方式设定以使图像浓度充分高（例如提高显影偏压的交流振幅）时，尤其是起穗受到妨碍的情形下，易于使用过多的调色剂来显影，从而增加图像的调色剂固着量。结果，易于使图像质量劣化，易于显著起雾，或易于增加调色剂消耗。

当将显影单元以这样的方式设定以降低调色剂消耗（例如，降低显影偏压的交流振幅）时，图像浓度趋于降低或线宽趋于变小。因此，为了达到高图像质量同时保持高图像浓度和低调色剂消耗，控制磁性调色剂的性能，尤其是控制由于磁体混入调色剂中引起的起穗比设定显影条件更为重要。

传统上，对于混入磁性调色剂的磁体，JP 09-59024 A和JP 09-59025 A各自描述了磁性颗粒，该磁性颗粒各自包含相对于Fe，以Si换算的1.7至4.5原子%的Si和低于10原子%的选自Mn、Zn、Ni、Cu、Al和Ti组成的组中的一种或两种或多种金属元素作为除铁之外的金属元素。该磁性颗粒改善了磁特性和带电能力。然而，仅仅加入上述金属仍旧不能降低调色剂的消耗，从而颗粒的改善受到影响。

此外，JP 04-184354 A，JP 04-223487 A等各自公开了降低调色剂饱和磁化强度（saturation magnetization）的方法，所述方法涉及例如用二价金属如锌或铜代替磁铁矿的铁。然而，该方法涉及出现这类问题如尤其在低温和低湿度下在利用交流电场的显影方法中起雾增加，从而该方法不足以获得图像质量的稳定化或降低消耗。

此外，各JP 2003-98731 A、JP 2003-107792 A和JP 2002-372801 A公开了不引起图像污染并且细线再现性优良、同时通过控制5kOe或1kOe磁场的磁化强度保持良好带电能力的调色剂。将这类调色剂用于双组分显影剂发挥优良的效果。然而，调色剂的磁化强度如此低以致该调色剂不能用于单组分显影剂。因此，该调色剂仍不能充分地减轻图像质量、以及长期使用尤其是高速度、大容量盒下显影性能的降低，以及不能充分地减少调色剂的消耗，并且充分地减轻定影图像的拖尾，从而调色剂的改善受到影响。

JP 07-301948 A和JP 07-333889 A各自描述了用磁性调色剂可以形成短穗、并且通过调节1kOe磁场中的饱和磁化强度量以及产品的重均粒径值和调色剂的密度可以获得高质量图像的磁性调色剂。然而，进行长期耐久性试验后会妨碍起穗。结果，例如易于产生定影图像的拖尾，易于降低细线再现性，或易于增加调色剂消耗。因此，该调色剂在应用于高速机器之前必须改善。

同时，JP 03-101743 A和JP 03-101744 A各自描述了降低磁体颗粒的颗粒尺寸以及将颗粒尺寸分布变窄的方法以使磁体颗粒均匀分散入调色剂颗粒。这些方法的确趋于将磁体颗粒均匀分散入调色剂颗粒。然而，当降低调色剂颗粒尺寸以获得高图像质量时，会促进起雾。因此，磁体颗粒在调色剂颗粒中的分散能力的改善受到影响。

如上所述，目前认识到需要进一步研究即使当应用于具有高处理速度并且使用大容量盒的高速显影系统中耐久性和显影能力优良、当少量使用时可以提供具有足够图像浓度和高图像质量的图像、并且抑制定影图像拖尾以及产生感光部件划痕的磁性调色剂。

发明内容

本发明的目的是提供解决上述问题的磁性调色剂。

即，本发明的目的是提供一种即使当用于具有提高处理速度或在显影单元中提高调色剂装载量的大容量处理盒时，能抑制图像质量和显影性降低、定影图像拖尾、感光部件划痕（photosensitive member flaw），以及磁性调色剂在机器中的飞散，并获得低的调色剂消耗的磁性调色剂。

本发明的发明人已进行广泛的研究发现如下。使用至少包括如下组分的磁性调色剂能达到本发明的目的：粘合树脂；和磁体，

其中当磁性调色剂在磁场强度为397.9kA/m下的磁化强度和矫顽力分别用 σ_s (Am²/kg) 和H_c (kA/m) 表示, 在磁性调色剂显示磁化强度值等于 σ_s 的95%时的磁场强度用H95% (kA/m) 表示, 和磁体的数均粒径用d (μm) 表示时, H95%、H_c和d满足下列表达式。从而, 发明人完成了本发明。

$$151 < H95\% < 200 \quad (1)$$

$$7.1 < H_c < 12 \quad (2)$$

$$40 < H_c/d < 150 \quad (3)$$

在本发明磁性调色剂的一个优选方面, 磁体的数均粒径d为0.08至0.19μm。

在本发明磁性调色剂的另一个优选方面, 当在磁性调色剂显示磁化强度值等于 σ_s 的90%时, 磁场强度用H90% (kA/m) 表示, H90%满足如下表达式。

$$111 < H90\% < 140 \quad (4)$$

此外, 在本发明磁性调色剂的另一个优选方面, 当磁性调色剂的剩余磁化强度用 σ_r (Am²/kg) 表示时, σ_s 和 σ_r 满足如下表达式。

$$7.0 < \sigma_s/\sigma_r < 16.0 \quad (5)$$

即使在其用于具有提高处理速度或在显影单元中提高调色剂装载量的大容量处理盒时, 本发明的磁性调色剂能抑制调色剂飞散于文字周边、起雾、粗糙度增加、产生感光部件划痕以及磁性调色剂在机器中的飞散。此外, 该磁性调色剂细线再现性方面优良, 并且能获得低的调色剂消耗。

附图说明

在附图中:

图1示出磁滞回线的实例; 和

图2示出磁滞回线的实例（放大图）。

具体实施方式

<1>磁性调色剂

本发明的磁性调色剂显示了特定的磁特性。

更具体地，在本发明的磁性调色剂中，当磁性调色剂在磁场强度为397.9kA/m时的磁化强度和矫顽力分别用 σ_s (Am²/kg)和H_c (kA/m)表示，在磁性调色剂显示的磁化强度值等于 σ_s 的95%时磁场强度用H95% (kA/m)表示，磁体的数均粒径用d (μm)表示时，H95%、H_c和d满足下列表达式：

$$151 < H95\% < 200 \quad (1)$$

$$7.1 < H_c < 12 \quad (2)$$

$$40 < H_c/d < 150 \quad (3)$$

磁性调色剂和磁体的磁特性可以借助磁强计如“振荡样品型 (oscillation sample type) 磁强计 VSM-3S-15” (由 Toei Industry Co., Ltd. 制造) 测得。

本发明磁特性的数值是在包括温度22.5°C和湿度50%RH的环境条件下测得的数值。

在跳跃式显影模式中，在作为电荷赋予部件 (charge imparting member) 的磁性调色剂承载构件 (显影套筒) 和感光部件 (显影辊隙部分) 之间的空间中，磁性调色剂受到由于引起调色剂飘至感光部件的电压以及将调色剂向后拉的方向上的电压而导致的电场的作用，由于磁性调色剂承载构件的磁性约束力导致的磁吸引力、以及磁性调色剂颗粒之间的磁吸引力和磁性调色剂重力，从而基于上述力中的折衷关系来筛选到达感光部件的磁性调色剂颗粒。

在磁性调色剂承载构件上形成穗的磁性调色剂通常穿过显影

辊隙，同时一定程度地保持穗形状。

此时，若穗形状厚且长，则增加了感光部件上调色剂的固着高度，从而定影图像的拖尾易于明显。结果，易于降低细线的再现性，或调色剂的消耗易于增加。尤其是，当转印残余调色剂也具有一定程度的固着高度时，由于与清理刮板的摩擦易于产生感光部件划痕。在磁性调色剂承载构件上，在磁穗内的磁性调色剂带电不足，从而易于出现由于不足带电引起的对图像的有害作用例如起雾，以及由于厚穗显影引起的飞散和粗糙度。

相反，若由于差的磁性吸引力，磁性调色剂在显影辊隙部分几乎不形成穗形态或部分形成穗，则降低了感光部件上的调色剂固着量，从而该情形对于减少定影图像拖尾和调色剂消耗是有利的。然而，特别地，例如若在长期使用大容量盒后提高处理速度或扩大调色剂电荷量分布，则易于产生图像质量劣化，例如由于充电的调色剂引起的起雾、细线再现性降低或粗糙，除非由于形成适宜的穗形态在磁性调色剂颗粒之间施加磁性约束力。

本发明的发明人通过直接观测上述这类显影辊隙部分中的磁性调色剂的显影行为来进行研究。结果，他们发现具有特定磁特性的磁性调色剂显示出适于达到本发明目的的显影形式。首先，本发明的发明人已发现，为了达到本发明的目的，重要的是不仅要控制磁性调色剂的更多的宏观磁特性例如磁化强度（ σ_s ）和由磁滞回线获得的剩余磁化强度，而且还要控制由H95%值显示的磁化曲线的梯度。具体地，本发明人已发现重要的是控制H95%值落在表达式（1）的范围内。此外，本发明人发现可以通过另外将单个的磁性调色剂颗粒的磁特性均匀化来控制H95%值落在表达式（1）的范围内。此外，本发明人发现，当除H95%值之外控制磁体的Hc值和数均颗粒尺寸时，在磁性调色剂承载构件上形成均一大小的穗，从而在穗形态相对薄和短时进行显影，并且即使在显

影辊隙部分也能保持均一大小的穗。

图1示出显示当将磁场施加于磁体时磁场(H)和整个磁体的磁化强度(M)大小之间关系的M-H曲线(磁滞回线)。施加H前起始状态为0,并且具有H=0和M=0的状态是指去磁状态。M随H的施加而增加,并且达到饱和(A)。上升的曲线指起始磁化曲线,达到饱和的磁化强度为“磁化强度(σ_s)”。由施加磁场磁化强度提高的比例称为磁化敏感性。即使H从饱和状态降低时M也不会回到0,并且达到H=0的状态B。结果,保留相应于线段OB长度的磁化强度。该保留磁化强度指剩余磁化强度(σ_r)。当增加相反方向的磁场强度时,M降至C。相应于线段OC长度的磁场称为矫顽力(Hc)。此外,当增加负磁场时,M到达D以反向饱和。当再增加正磁场时,M经E到达A。从而,绘成如图所示的磁滞回线。

在本发明中,剩余磁化强度(σ_r)和矫顽力(Hc)是当设定最大的施加磁场为397.9kA/m时,通过绘制磁滞回线测定的,如图1所示。

该磁化强度经初始磁化强度曲线达到饱和磁化强度。随后,为了去磁降低H。如图2所示,H95%表示磁化强度显示磁化强度值等于磁化强度(σ_s)的95%时的磁场强度。同样地,H90%(未示出)表示磁化强度显示磁化强度值等于磁化强度(σ_s)的90%时的磁场强度。

此外,在本发明的磁化调色剂中,更优选地,当磁化调色剂显示磁化强度值等于 σ_s 的90%时的磁场强度用H90%(kA/m)来表示时,H90%满足表达式(4)。

$$111 < H90\% < 140 \quad (4)$$

在本发明的磁性调色剂中,H95%在表达式(1)的范围内(更优选地,H90%在表达式(4)的范围内),从而与常规的磁性调色剂的磁特性相比,在低磁场中磁滞回线的去磁曲线部分(A-B)

的梯度相对较陡。即，当在磁化强度饱和后降低H时，在高磁场中几乎不产生去磁，从而不降低磁化强度值，除非磁场强度降至低磁场。

在所有的磁性调色剂中，各磁性调色剂粒子的磁特性彼此之间不相同，从而磁特性可能分成不同的磁性值。由于例如在各磁性调色剂颗粒之间的磁体量的较大不同或其磁体颗粒自身的磁特性不均一，可预期产生这类磁特性分布。当该分布宽时，H95%和H90%趋于相对高，从而几乎不能获得本发明所希望的效果。

当磁性调色剂颗粒的磁特性不均匀时，H95%值易于变大。特别地，若磁场强度为200kA/m或更高，则易于形成厚的并且不均一大小的穗形态，从而易于发生对上述图像上有害作用。此外，当磁性调色剂颗粒的磁特性不均匀时，即使改善磁体在调色剂中的分散性，各调色剂颗粒的磁特性彼此间也大大地不同，结果问题如起雾易于变得显著。应注意的是H95%更优选低于190，或还更优选低于185。

另一方面，当H95%值等于或小于151时，同时Hc趋于变小。可以通过使 σ_s 增加的方式控制组成来提高Hc。然而，由于提高了磁性内聚力，因此提高 σ_s 并不是优选的，从而穗易于变厚并且难于获得在调色剂中的良好分散。应注意的是H95%更优选大于153，或还更优选大于155。

在缺乏足够量 σ_s 时Hc较低（等于或低于7.1）时，磁性调色剂颗粒之间或磁性调色剂与磁性调色剂承载构件之间的磁性约束力不足，从而难于形成穗。此外，部分调色剂颗粒易于在显影辊隙之间受到去磁作用。因此，一旦到达感光部件的磁性调色剂不会由磁吸引力拉回，从而起雾、飞散等易于变得显著。此外，由于磁力引起磁性调色剂承载构件用调色剂涂覆，从而在耐久试验等中，依赖所使用机器的环境，降低了用于将调色剂输送到磁性调

色剂承载构件上的力。结果，由于涂覆不足会在图像上产生有害作用例如降低图像浓度以及浓度不均匀。此外，由于调色剂在机器中飞散易于污染机器。Hc更优选大于7.2，或还更优选大于7.3。

另一方面，当Hc大（等于或大于12）时，由于增加了磁性内聚力，易于产生上述问题。此外，由磁性调色剂承载构件引起的磁性约束力强，从而易于出现图像浓度降低。

此外，优选已到达感光部件的穗变形，并且对于潜像正确地重排磁性调色剂。若Hc等于或大于12，则由于磁性调色剂承载构件的磁性约束力，难于进行重排，从而易于保持长的穗形态。结果，例如，定影图像的拖尾易于明显，细线的再现性易于劣化，并且感光部件划痕易于明显。Hc更优选小于11.5，或还更优选小于11.2。

此外，为了磁性调色剂能达到本发明的效果，重要的是磁体的Hc和数均粒径d满足表达式（3）。

当Hc/d值等于或小于40时，降低了磁体中每单位长度的矫顽力。相应地，即使Hc值在表达式（2）的范围内，磁性约束力会不足，结果易于产生对图像的有害作用例如起雾或飞散。Hc/d值更优选大于42，或还更优选大于44。

另一方面，当Hc/d值等于或大于150时，磁性约束力或磁性内聚力趋于变强，易于产生上述问题。Hc/d值更优选小于140，或还更优选小于130。

此外，根据本发明的磁性调色剂中，当磁性调色剂的剩余磁化强度用 σ_r (Am²/kg)表示时， σ_s 和 σ_r 进一步优选满足表达式（5）。

$$7.0 < \sigma_s / \sigma_r < 16.0 \quad (5)$$

当 σ_s / σ_r 值等于或小于7.0时，磁体的磁性内聚力趋于变强，从而易于产生上述问题。因此，该值更优选大于7.2，或还更优选大于7.5。相反地，当 σ_s / σ_r 值等于或大于16.0时，磁性约束力易于变

弱，从而易于产生上述问题。因此，该值更优选小于15.5，或还更优选小于15.0。此外， σ_s 优选为20至60Am²/kg，并且更优选25至50Am²/kg。 σ_r 优选为1.8至8.5Am²/kg，并且更优选为2.2至6.0Am²/kg。

本发明的磁性调色剂具有上述的磁特性。磁性调色剂中的磁体的磁特性通常可以根据例如磁体的种类和数均粒径，以及与磁体掺混的非磁体的种类和组合量来加以调节。特别地，如后详细描述，可以通过如下方法调节本发明的磁性调色剂的磁特性以落在特定范围内：控制数均粒径、粒径分布、以及控制磁体的表面性能以使各磁体颗粒的磁特性均匀；并且将颗粒均匀分散在磁性调色剂中。

<2> 制备磁性调色剂的方法

由于在各磁性调色剂颗粒中的磁特性分布可以通过使磁体的磁特性均匀化，以及通过改善磁体在磁性调色剂中的分散性来额外地使其均匀化，因此可以达到本发明的效果。用于使磁体的磁特性均匀的方法和改善分散性的方法的具体实例包括：设定磁体的各数均粒径和粒径分布以使它们中的每一种落入下述特定范围内；控制磁体颗粒的表面性能；以及磁性调色剂的制备方法的想法。

磁体可以借助例如下述步骤来评价其在磁性调色剂中的分散性。

首先，磁性调色剂的重均粒径和真密度分别用D₄和d₁来表示。例如，借助由Shimadzu Corporation制造的干式自动比重计"Accupyc 1330"所测得数据可以用于真密度。借助已知的分级方法来对磁性调色剂进行分级。此时，分级方法以这样的方式进行：通过除去粗粉区域的颗粒，分级后磁性调色剂的重均粒径是D₄的a倍。测定分级后获得的磁性调色剂的真密度d₂，计算d₂与d₁的

d_2/d_1 比值。从而，可以控制磁体在磁性调色剂中的分散能力。 a 的值可以适当地测得。在本发明中，分级的实施以这样的方式进行：分级后磁性调色剂的重均粒径应是 D_4 的0.7倍。可以判断当 d_2/d_1 值越接近1获得的分散性越好。

在本发明的磁性调色剂中， d_2/d_1 优选为0.975或更高，或更优选为0.980或更高。

(1) 制备磁体的方法：

将描述用于本发明磁性调色剂中的磁体的制造方法。

考虑到例如分散性、黑度和磁特性，混入本发明磁性调色剂中的磁体的数均粒径优选为0.08至0.19 μm ，更优选为0.09至0.18 μm ，或还更优选为0.10至0.17 μm 。数均粒径低于0.08 μm 是不优选的，原因在于由于例如在磁性调色剂中的磁体再附聚而发生分散不足或在某些情形下黑度降低。平均粒径高于0.19 μm 也不优选，原因在于该平均粒径会造成在磁性调色剂中的分散不足，以及各调色剂颗粒的磁特性易于大大地不同，从而易于出现问题如起雾，尽管对于黑度该平均粒径是有利的。

这里，磁体颗粒的数均粒径可以通过如下方法测得：在透射电子显微照片（放大30,000倍）上随机选择300个颗粒；测定各颗粒的粒径；以及计算相应于数均粒径的粒径平均值。通常，磁体的平均粒径可以通过例如控制起始碱的浓度或通过氧化反应的颗粒制造方法来加以调节。

通常，还出现了一个问题，即当减小磁体粒径时黑度劣化。通常已知的是磁体的黑度取决于 FeO （或 Fe^{2+} ）的含量。然而，由于制造开始进行后的氧化，磁体中 FeO 的含量随着时间降低而劣化，结果是产生了称作黑度劣化的现象。无需多说的是该随着时间的劣化主要取决于磁体放置的环境。通过减小磁体的粒径还加速了该劣化。具有减小粒径的磁体也随着时间的改变对热敏感。

在制备调色剂时，根据其粒径及施加至磁体上的温度，甚至具有高黑度的磁体也被氧化，结果磁性调色剂会最终看起来略带红色。

还已知FeO含量的降低不仅导致黑度劣化，而且导致磁特性降低。即使当磁体具有某一程度的数均粒径时，若磁体颗粒的粒径分布宽并且磁体包含多个细颗粒，则在具有减小粒径的磁体颗粒中FeO含量降低。相应地，即使当磁体整体的黑度没有问题，各磁体颗粒的磁特性也易于另外不均匀，结果易于产生上述问题。

本发明的发明人发现通过后面所述的方法形成高密度的氧化物涂层，对于这样的问题即磁特性分布的改变和与磁体FeO含量的降低有关的黑度劣化是极其有效的。

这里所使用的术语“高密度氧化物涂层”指下述涂层：磁体表面实质上完全用磁体氧化物涂覆，并且表面性能与涂覆氧化物的性能实质上相同。该表面性能可以通过测定等电点来控制。

例如，在SiO₂涂层的情形中，由下述特定方法在磁体颗粒表面上形成高密度的SiO₂涂层，并且将磁体的等电点调节至pH为4或更低，优选pH为3.5或更低，或更优选pH为3或更低。

形成高密度涂层的氧化物可以是TiO₂或Al₂O₃而不是SiO₂。它们各自可以单独用于涂层，或两种或多种氧化物可以组合用于涂层。当涂层单独由上述氧化物中的TiO₂形成时，将等电点调节至pH为4.1至8.0，或优选pH为4.5至6.5。当涂层单独由Al₂O₃形成时，将等电点调节至pH为6.1至10.0，或优选pH为6.5至9.5。从而可以形成高密度氧化物涂层。

母体磁体颗粒的表面可以借助例如如下方法用高密度SiO₂层光滑且致紧地涂覆。

首先，将包含浓度50至200g/l的磁体的水悬浮液的温度控制在60至80°C。将氢氧化钠水溶液加至水悬浮液中以调节水悬浮液的pH值至9.0或更高。将以SiO₂/Fe₃O₄换算的等于0.1至10.0

质量%的硅酸钠水溶液加至水悬浮液中，同时搅拌水悬浮液。接下来，加入稀硫酸以逐渐降低水悬浮液的pH值。最后，在约4小时内，水悬浮液的pH达到中性至酸性范围。结果，在搅拌水悬浮液时该水悬浮液中的物质可以容易聚结并且沉淀。可以根据需要加入已知的有机/无机聚结试剂。将产物进行洗涤、过滤、干燥，并且破碎以制备用SiO₂涂覆的磁体。

通过在TiO₂或Al₂O₃显示高溶解性的pH值左右搅拌水悬浮液的同时，将TiO₂或Al₂O₃加至水悬浮液中，高密度TiO₂涂层或Al₂O₃涂层可以以相同的方式由TiO₂或Al₂O₃形成。

此外，特别地，如后面所描述的，在通过将Si混入颗粒中并将细孔结构加至颗粒表面来形成涂层前，可以使氧化物涂层坚固地附着于母体磁体颗粒上。

当母体磁体包含Si时，特别地，可能由于母体磁体表面和涂层或在涂层中之间的Si原子之间硅氧烷键的巨大作用，排列由SiO₂形成的涂层可促进具有改良强度和提高密度的氧化物涂层的形成。

在本发明中，相对于磁体总质量，通过后面所述的方法形成例如高密度SiO₂涂层上的SiO₂含量优选0.8至20质量%，或更优选1.0至5.0质量%。

这里，当磁体表面中的SiO₂含量相对于磁体总质量低于0.8质量%时，则磁体颗粒表面不会均匀并且充分地用SiO₂涂覆。相应地，当将这类磁体用于磁性调色剂时，易于降低磁性调色剂的带电稳定性，并且难于达到例如分散在磁性调色剂中、改善由于团聚作用的流动性以及保持黑度的效果。另一方面，当SiO₂含量超过20质量%时，磁性调色剂的带电荷如此高以致由于电荷聚集和促进起雾易于降低图像浓度。

磁体的等电点可以通过例如下述方法来测得。

首先，在25°C下，将磁体溶解或分散在离子交换水中，并将样品浓度调节至1.8质量%。用1N HCl滴定所得物，并且利用超声zeta电位测定装置DT-1200（由Dispersion Technology制造）来测定所得物的zeta电位。将在电动电位为0mV的pH值定义为等电点。

磁体表面上氧化物涂层的存在可以减轻由于具有小粒径的磁体粒子中难以解决的团聚引起的不足的流动性。此外，在磁体颗粒表面上由非磁性无机化合物形成的氧化物层的存在提高了磁性调色剂的电阻值，并且促进保持与环境无关的高带电荷。

磁体中的氧化物含量可以通过进行荧光X-射线分析来测得，该分析是依照JIS K0119“荧光X-射线分析普通规则”并借助例如荧光X-射线分析仪SYSTEM 3080（由Rigaku Corporation制造）。

下面将描述具有如上所述构成的用于本发明的磁体的制造方法。

在下文中，无涂层（形成涂层前）的磁体表示为“母体磁体”，从而其可以与具有涂层的磁体加以区别。即，用于本发明中的磁体可以仅由调节至特定磁特性的母体磁体构成，从而达到本发明的效果，或可以为通过在调节至特定磁性性能的母体磁体表面上形成涂层所获得的磁体。如上所述，后者，即具有涂层的磁体优选用于本发明。

本发明中用于母体磁体的可得原料实例包括含有杂元素的磁性氧化铁，例如磁铁矿、磁赤铁矿（maghemite），以及铁氧体，及其它们的混合物。母体磁体优选主要由具有高FeO含量的磁铁矿组成。磁铁矿颗粒通常可以通过氧化氢氧化亚铁浆料来获得，该浆料是通过中和亚铁盐水溶液和碱溶液的混合物来制备。

此外，用于本发明中的母体磁体更优选包含作为杂元素的Si

元素。Si元素优选在母体磁体中和材料表面上同时存在。在制备母体磁体的方法中，通过以逐渐的方式加入Si元素，Si元素更优选引起优先存在于表面上。当母体磁体表面包含Si元素时，可以容易地在表面形成大量细孔。相应地，在材料外壳上形成氧化物涂层时，可以形成具有改善稠密度的涂层，同时改善其与母体磁体表面的粘着力。

相对于母体磁体中的Fe元素，Si元素含量优选为0.1至3.0质量%，或更优选0.1至2.0质量%。当Si元素含量低于0.1质量%时，具有涂层的母体磁体表面的粘着力易于不足。另一方面，当该含量超过3.0质量%时，易于损害在表面上所形成的氧化物涂层的稠密度，并且在涂覆后易于失去磁体的光滑性。

另一方面，用于本发明中的母体磁体优选具有较小总量的Al、P、S、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn和Mg。根据目标作用，常常有意加入上述组分；条件是在制造磁体时，上述组分通常以源自原材料的必然的组分存在。降低用于本发明的磁体中的上述组分的总量容易提供具有能达到本发明效果的磁特性的磁体。相对于母体磁体中的Fe元素，该总量优选1质量%或更低，或更优选0.8质量%或更低。

利用用于上述母体磁体的原材料，母体磁体可以通过已知的制造磁体的方法制得。此外，在母体磁体表面上具有Si元素是优选的，该母体磁体优选用于本发明中，所述母体磁体可以通过例如如下方法制得。

将亚铁盐水溶液和相对于亚铁盐水溶液中的 Fe^{2+} 的0.90至0.99当量的碱性氢氧化物的水溶液彼此进行反应，以制备包含氢氧化亚铁胶体的经反应的亚铁盐水溶液。将含氧的气体引入经反应的亚铁盐水溶液中，从而制得磁体颗粒。此处，根据相对于铁元素的硅元素，将50至99%总量（0.1至3.0质量%）的水溶性硅酸

盐预先加至碱性氢氧化物的水溶液和含有氢氧化亚铁胶体的经反应的亚铁盐的水溶液二者之一中。将含氧气体引入所得物中以引起氧化反应，同时将所得物在85至100°C的温度范围下加热，从而使氢氧化亚铁胶体产生含有Si元素的磁性铁氧化物颗粒。随后，加入相对于氧化反应完成后保留在悬浮液中的 Fe^{2+} 的1.00当量或更多的氢氧化亚铁水溶液和水溶性硅酸盐的剩余物（1至50%的总量（0.4至2.0质量%）），在85至100°C的温度范围下加热的同时，全部物料进行氧化反应。从而制得包含Si元素的磁体。接下来，根据已知方法将所得物进行过滤、用水洗涤、干燥并且破碎，以制得根据本发明的母体磁体。

加至用于本发明的母体磁体的 SiO_2 实例包括：硅酸盐例如市售的硅酸盐（soda silicate）；以及硅酸，例如通过水解等制得的溶胶状硅酸。

可得亚铁盐的实例包括：在根据硫酸法制备钛中的常规副产物硫酸铁；以及在表面洗涤钢板的副产物硫酸铁。氯化铁等也是可得的。

根据上述制造方法，可以制得磁体，其中在对透射电子显微照片观察中，所述磁体主要由不具有片状表面的弯曲表面形成的球形颗粒组成，并且其几乎无八面体颗粒。这类磁体优选用于磁性调色剂。

在本发明中，为了各磁体颗粒可以具有均匀的磁特性以及由氧化物形成的涂覆层可以以改善的均一性来形成，优选通过分级借助例如风选如此获得的母体磁体来除去细粉和粗粉。在透射电子显微照片（放大30,000倍）上随机选择300个作为分级结果获得的磁体颗粒，测定各颗粒的粒径，并计算标准偏差。为了获得由本发明预期的磁特性，标准偏差值优选0.050 μm 或更低。更优选地，分级操作以这样的方式进行：即该值为0.045 μm 或更低（还

更优选0.040 μm 或更低)。

可用于从磁体颗粒中除去细粉和粗粉的分级器实例包括干式分级器,其包括但不限于Elbow jet(由Nittetsu Mining Co., Ltd.制造)、Fine Sharp separator(由Hosokawa Micron Corporation制造)、Variable Impactor(由SANKYO DENGYO Corporation制造)、Spedic classifier(由Seishin Enterprise Co., Ltd.制造)、Donaselec(由NIPPON DONALDSON, LTD.制造)、YM microcut(由Yasukawa Shoji制造),以及多种风选机、微粉分离机、microprexes和accucuts。湿式分级器也是完全可得的。例如圆柱状离心分离器或盘状离心分离器也是可得的。本发明中借助那些分级器的单独的一个或两个或多个的组合,通过一个或多个分级步骤可以制得本发明的磁体。

然而,当在分级磁体颗粒的步骤中进行偏压分级操作时,在某些情形下不能获得具有本发明预期的磁特性的磁性调色剂。尽管对此的原因不清楚,但本发明人认为在磁体颗粒的粒径分布的粗粉侧和该分布的细粉侧在磁特性、粉末物理性能等方面彼此不同。此外,考虑到前面所述,由于会降低产量,因此偏压分级操作不优选。

在本发明中,借助上述方法获得的母体磁体或用氧化物涂覆的磁体优选借助混合锤、自动研磨机等压制、剪切或用刮刀挤压,从而调节这类磁体的磁特性、表面积和光滑度。特别地,由于改善了磁体颗粒的流动性并降低了颗粒的聚集性,在用氧化物涂覆处理后进行这样的压制处理能使分担量均匀地施加于磁体颗粒。相应地,可以容易地获得具有表现本发明效果的磁特性和在调色剂中良好分散性的磁体。此外,同时,可以引起氧化物涂层具有改良强度的粘结。

更优选地,在压制处理后进行破碎处理以解开磁体颗粒。从

而可以获得额外良好的在调色剂中的分散性。

用于本发明中的表面处理前的磁体在397.9kA/m的磁场中的磁化强度以及残余磁化强度分别用 M_s 和 M_r 表示。 M_s 值优选为50至150Am²/kg，更优选70至100Am²/kg，或还更优选80至90Am²/kg。另一方面， M_r 值优选为1.0至20.0Am²/kg，更优选2.0至15.0Am²/kg，或还更优选4.0至12.0Am²/kg。

(2) 制备磁性调色剂的方法：

此外，本发明磁性调色剂的构成将在下面详细描述。

根据所加入磁体的份数，磁性调色剂的 σ_s 和 σ_r 各自的值不相同。根据分散性、图像浓度、图像质量、消耗量等等，相对于100质量份的粘合树脂，加至本发明磁性调色剂颗粒中的磁体份数优选30至150质量份，更优选35至140质量份，还更优选40至130质量份，或尤其优选70至120质量份。

传统已知的作为粘合树脂的各种树脂化合物的任何一种可以用作用于本发明中的粘合树脂。粘合树脂的实例包括乙烯基类树脂、酚树脂、天然树脂改性的酚树脂、天然树脂改性的马来酸树脂、丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂、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、聚乙烯缩丁醛、萘烯树脂、香豆酮-茛树脂和石油基树脂。上述各粘合树脂可以单独使用，或两种或多种组合使用。

优选地，本发明的粘合树脂酸值优选为1至50mgKOH/g，或更优选2至40mgKOH/g。

对此原因如下。当粘合树脂的酸值低于1mgKOH/g或高于50mgKOH/g时，变得难于控制吸附至磁性调色剂的湿气量。此外，磁性调色剂的带电能力的环境波动趋于变大。

此外，粘合树脂的OH值（羟值）优选60mgKOH/g或更低，或更优选45mgKOH/g或更低。对此原因如下。磁性调色剂的带电

性能对环境的依赖随着分子链中的端基团数增加而增加。结果，磁性调色剂的流动性、静电附着性，以及显影剂表面电阻（吸附水的影响）波动，其是造成图像质量降低的原因。

粘合树脂的酸值可以通过例如如下操作1)至5)来测定。基本操作遵循JIS K0070。

1) 在使用样品前，除去除粘合树脂（聚合物组分）之外的添加剂。可选地，测定除粘合树脂外的样品组分的含量。精确称量0.5至2.0g经粉碎的磁性调色剂或粘合树脂产品。此时，粘合树脂组分的质量以W（g）表示。

2) 将样品置于300ml的烧杯中，并且加入150ml甲苯和乙醇（4: 1）的混合液以溶解样品。

3) 利用0.1mol/l的KOH乙醇溶液和电位滴定装置来进行测定。例如利用由Kyoto Denshi制造电位滴定装置AT-400（winworkstation）和ABP-410电动滴定管的自动滴定可以用于滴定。

4) 此时，所使用的KOH溶液用S（ml）表示。同时测定空白，此时使用的KOH溶液用B（ml）表示。

5) 从如下等式计算酸值。应注意的是在以下等式中“f”表示KOH的系数。

$$\text{酸值 (mgKOH/g)} = \{(S - B) \times f \times 5.61\} / W$$

OH值可以通过例如如下操作1)至8)来测得。基本操作遵循JIS K0070。

1) 在使用样品前，除去除粘合树脂（聚合物组分）之外的添加物。可选地，测定除粘合树脂之外的样品组分的含量。精确称量0.5至2.0g经粉碎的磁性调色剂或粘合树脂产品，并且置于200ml的平底烧瓶中。

2) 将5ml的乙酰化试剂（制备：将总量为25g的乙酸酐置于

100ml的烧瓶中；加入吡啶以具有100ml的总量；并且充分搅拌混合物）加至平底烧瓶中。当样品几乎不溶解时，加入少量的吡啶，或加入二甲苯或甲苯以溶解样品。

3) 将小漏斗置于烧瓶口上。随后，在温度为95至100°C下，将从底部向上至高度约1cm的烧瓶部分浸入甘油浴中，以进行加热。为了防止烧瓶颈的温度由于甘油浴加热而升高，将在中心具有圆孔的圆盘状纸板覆盖在烧瓶颈的基部。

4) 1小时后，将烧瓶从甘油浴中取出，让其静置冷却。随后，通过漏斗加入1ml水，并且摇晃烧瓶以分解乙酸酐。

5) 将烧瓶再在甘油浴中加热10分钟以完成分解，随后让烧瓶静置以冷却。随后，用5ml乙醇洗涤漏斗和烧瓶壁。

6) 加入作为指示剂的几滴酚酞溶液，并且用0.5kmol/m³的氢氧化钾的乙醇溶液进行滴定。终点以这样的方式定义：即指示剂的浅红色持续30秒。

7) 不加入树脂来进行操作2)至6)作为空白测试。

8) 通过如下等式计算OH值。

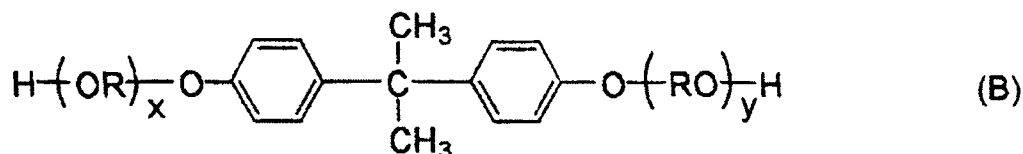
$$A = \left\{ \frac{(B - C) \times 28.05 \times f}{S} \right\} + D$$

等式中，A表示羟值（mgKOH/g）；B，用于空白测试的0.5kmol/m³氢氧化钾乙醇溶液的量（ml）；C，用于滴定的0.5kmol/m³氢氧化钾乙醇溶液的量（ml）；f，0.5kmol/m³氢氧化钾乙醇溶液的系数；S，样品中粘合树脂的量（g）；以及D，样品的酸值。等式中值“28.05”是氢氧化钾的配方质量（formula mass）（56.11×1/2）。

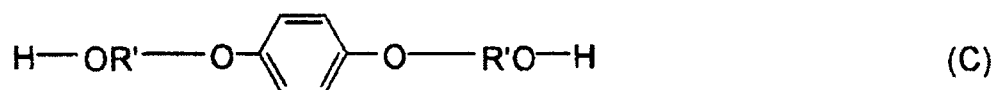
粘合树脂的酸值和羟值可以通过例如构成粘合树脂的单体的种类和组合量来调节。

优选醇组分占优选用于本发明中的聚酯树脂所有组分的45至55mol%，并且酸组分优选占其55至45mol%。

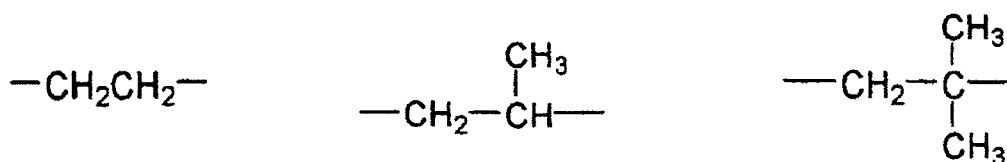
醇组分的实例包括：乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、二甘醇、三甘醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、氢化双酚-A、如下通式(B)各自表示的双酚衍生物、如下通式(C)各自表示的二醇、以及多元醇例如丙三醇、山梨糖醇和脱水山梨糖醇。



在通式(B)中，R表示亚乙基或亚丙基，x和y各自表示1或更大的整数，并且x+y的平均值为2至10；



在通式(C)中，R'各表示任一下列结构式，并且R'彼此可以相同或不同。



羧酸可以优选地作为酸组分的实例。二价羧酸的实例包括：苯二羧酸及其酸酐例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸酸酐；烷基二羧酸例如丁二酸、己二酸、癸二酸，和壬二酸，及其酸酐；以及不饱和二羧酸例如富马酸、马来酸、柠康酸和衣康酸，及其酸酐。三元或多元羧酸的实例包括苯三酸、苯四酸，以及二苯甲酮四酸，及其酸酐。

尤其优选的聚酯树脂的醇组分的实例包括各自由式(B)表示的双酚衍生物。该酸组分尤其优选的实例包括：二羧酸（例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸及其酸酐，丁二酸和正-十二

碳烯基丁二酸及其酸酐，以及富马酸、马来酸、以及马来酸酐)；和三羧酸(例如三苯六甲酸及其酸酐)。利用由那些酸和醇组分制得的聚酯树脂作为粘合树脂的磁性调色剂具有良好的定影性和优良的抗偏移性。

任一下列的乙烯基类树脂可以用作本发明磁性调色剂的粘合树脂。

乙烯基类树脂的实例包括利用乙烯基类单体的聚合物，该乙烯基类单体例如为：苯乙烯；苯乙烯衍生物如邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对苯基苯乙烯、对氯苯乙烯、3,4-二氯苯乙烯、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、对正癸基苯乙烯和对正十二烷基苯乙烯；不饱和单烯烃例如乙烯、丙烯、丁烯和异丁烯；不饱和多烯烃例如丁二烯；乙烯基卤例如氯乙烯、偏二氯乙烯、溴乙烯和氟乙烯；乙烯基酯类例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯； α -亚甲基脂肪族单羧酸酯类例如甲基丙烯酸甲酯、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、甲基丙烯酸硬脂醇酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯，以及甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯；丙烯酸酯类如丙烯酸甲酯、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、丙烯酸硬脂醇酯、丙烯酸2-氯乙酯，和丙烯酸苯酯；乙烯基醚类例如乙烯基甲醚、乙烯基乙醚和乙烯基异丁醚；乙烯基酮类例如乙烯基甲酮、乙烯基己酮，以及甲基异丙烯基酮；N-乙烯基化合物如N-乙烯基吡咯、N-乙烯基吡啶、N-乙烯基吡啶，以及N-乙烯基吡咯烷酮；乙烯萘类；丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物

例如丙烯腈、甲基丙烯腈和丙烯酰胺； α,β -不饱和酸的酯；二元酸的二酯；丙烯酸和甲基丙烯酸，以及其 α -或 β -烷基衍生物例如 α -乙基丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、乙酸乙烯酯、异巴豆酸，以及当归酸；不饱和二羧酸例如富马酸、马来酸、柠康酸、烯基丁二酸、衣康酸、甲基富马酸、二甲基马来酸，以及二甲基富马酸，及其单酯衍生物和酸酐。

上述乙烯基类树脂使用一种或两种或多种上述乙烯基类单体。其中，提供苯乙烯基共聚物或苯乙烯-丙烯酸类共聚物的单体的组合是优选的。

用于本发明中的粘合树脂可以是聚合物或根据需与以下例示的交联单体相交联的共聚物。

具有两个或多个交联不饱和键的单体可以用作交联单体。如下所示的各种单体是传统已知的这类交联单体，并且它们中的任一种可以适用于本发明的磁性调色剂中。

交联单体的实例包括：芳族二乙烯基化合物例如二乙烯基苯和二乙烯基萘；用烷基链键合的二丙烯酸酯化合物例如二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸1,3-丁二醇酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸1,5-戊二醇酯、二丙烯酸1,6-己二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯，以及通过将这些化合物中的术语“丙烯酸酯”换成“甲基丙烯酸酯”所获得的化合物；用含有醚键的烷基链键合的二丙烯酸酯化合物，例如二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸聚乙二醇#400酯、二丙烯酸聚乙二醇#600酯，和二丙烯酸二丙二醇酯，以及通过将这些化合物中的术语“丙烯酸酯”换成“甲基丙烯酸酯”所获得的化合物；用包含芳族基团和醚键的链键合的二丙烯酸酯化合物，例如聚氧亚乙基(2)-2,2-二(4-羟苯基)丙烷二丙烯酸酯和聚氧亚乙基(4)-2,2-二(4-羟苯基)丙烷二丙烯酸酯，以及通过将这些化合物中的术

语“丙烯酸酯”换成“甲基丙烯酸酯”所获得的化合物；聚酯类二丙烯酸酯化合物，例如MANDA (Nippon Kayaku Co., Ltd.)。

具有三个或多个交联不饱和键的多官能团交联剂的实例包括：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、丙烯酸低聚酯，以及这些化合物中的术语“丙烯酸酯”换成“甲基丙烯酸酯”所获得的化合物；氰尿酸三烯丙酯和偏苯三酸三烯丙酯。

那些交联剂中任何一种的用量优选根据例如待交联的单体的种类和粘合树脂的所需物理性能来调节。通常，相对于100质量份的构成粘合树脂的其它单体组分，其用量为0.01至10质量份（优选0.03至5质量份）。

在那些交联单体外，考虑到定影性和抗偏移性，芳族二乙烯基化合物（特别是二乙烯基苯）和与包含芳基和醚键的链键合的二丙烯酸酯化合物优选用作显影剂树脂（粘合树脂）。

在本发明中，其它树脂例如松香，改性松香，脂肪族或脂环族烃类树脂可以根据需要与上述粘合树脂混合。当将两种或多种树脂的混合物用作粘合树脂时，具有不同分子量的树脂优选以适当的比例混合。

此外，用于本发明中的粘合树脂的玻璃转化温度（ T_g ）优选为45至80°C，或更优选55至70°C，数均分子量（ M_n ）优选为2,500至50,000，以及重均分子量（ M_w ）为10,000至1,000,000。

粘合树脂的数均分子量和重均分子量可以如下来确定。首先，将粘合树脂溶解于四氢呋喃（THF）中。该溶液用于通过凝胶渗透色谱（GPC）测定计数数值（保留时间）。随后，将几种单分散的聚苯乙烯标准样品用于绘制标准曲线。分子量可以由计数数值和标准曲线的对数值来确定。粘合树脂的分子量可以通过例如聚合条件、是否使用交联剂以及捏合粘合树脂来调节。

通常，粘合树脂的玻璃转化温度可以通过选择粘合树脂的组分（可聚合单体）以这样的方式来调节：即描述于出版物《聚合物手册》，第二版，III，139至192页（the publication *Polymer Handbook*, 2nd edition, III, p139 to 192）（由John Wiley & Sons出版）中的理论玻璃转化温度变成45至80°C。此外，通过差示扫描量热仪例如DSC-7（由Perkin Elmer Co., Ltd.制造）或DSC2920（由TA Instruments Japan Inc.制造），根据ASTM D3418-82可以测定粘合树脂的玻璃转化温度。当粘合树脂的玻璃转化温度低于上述范围时，磁性调色剂的储存稳定性会不足。另一方面，当粘合树脂的玻璃转化温度高于上述范围时，磁性调色剂的定影性会不足。

合成由乙烯基聚合物或共聚物组成的粘合树脂的方法无特别限定，可以使用任何一种传统已知的方法。例如，可以使用的聚合方法如嵌段聚合、溶液聚合、悬浮液聚合或乳液聚合。当使用羧酸单体或酸酐单体时，根据所使用的单体本质，优选使用嵌段聚合或溶液聚合。

此外，粘合树脂可以包含THF不溶物质。根据定影性，通过下述方法测得的THF不溶物质的含量相对于树脂为0.1质量%至60质量%。

当粘合树脂通过四氢呋喃（THF）作为溶剂进行索式萃取时，粘合树脂中的THF不溶物质含量可以由残留物的量来确定。更具体地，将称量的粘合树脂置于萃取套管（例如大小为28×10mm的No. 86R，由ADVANTEC制造）中，并且在THF的萃取周期为每约4至5分钟一次的回流速度下，通过200ml的THF作为溶剂萃取16小时。待完全萃取后，取出萃取套管并且称量，从而由以下表达式确定粘合树脂中的THF不溶物质含量。

$$\text{THF不溶物质含量 (质量\%)} = W2/W1 \times 100$$

在上述表达式中，W1表示置于萃取套管中的粘合树脂的质量(g)，W2表示萃取后萃取套管中的粘合树脂的质量(g)。

将至少含有粘合树脂和磁体的混合物用作制造本发明磁性调色剂的材料。此外，例如，根据需要使用其它添加剂例如蜡、电荷控制剂、无机细粉、疏水性无机细粉，以及已知的着色剂。

用于本发明中的蜡实例包括：脂肪族烃类蜡例如低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、聚烯烃共聚物、聚烯烃蜡、微晶蜡、石蜡，以及Fischer-Tropsch蜡；脂肪族烃基蜡的氧化物如氧化聚乙烯蜡，其嵌段共聚物；植物基蜡如小烛树蜡、巴西棕榈蜡、日本蜡和西蒙得木蜡；动物基蜡如蜂蜡、羊毛脂和鲸蜡；矿物基蜡例如地蜡、纯白地蜡和矿脂；基本上由脂肪族脂组成的蜡如褐煤酯蜡和蓖麻蜡；以及部分或全部脱酸的脂肪族酯如脱酸的巴西棕榈蜡。

蜡的实例进一步包括：饱和线性脂肪酸例如棕榈酸、硬脂酸、褐煤酸或和具有更长烷基链的长链烷基羧酸；不饱和脂肪酸例如巴西烯酸、桐酸和十八碳四烯酸；饱和醇如十八烷醇、二十醇、二十二醇、巴西棕榈醇、二十六醇、三十醇和具有更长烷基链的烷基醇；多元醇如山梨糖醇；脂肪族酰胺如亚麻基酰胺、油酰胺和月桂基酰胺；饱和脂肪族双酰胺如亚甲基二硬脂酰胺、亚乙基二辛酰胺、亚乙基二月桂基酰胺，以及环亚己基双硬脂酰胺；不饱和脂肪族酰胺例如亚乙基二油烯基酰胺、环己烷亚己基二油酰胺、N,N'-二油酰基己二酰胺，和N,N'-二油酰基癸二基酰胺；芳族双酰胺例如间二甲苯二硬脂酰胺，和N,N'-二硬脂酰基间苯二甲酰胺；脂肪族金属盐（所谓的金属皂）例如硬脂酸钙、月桂酸钙、硬脂酸锌和硬脂酸镁；通过将脂肪烃基蜡与用乙烯基类单体如苯乙烯和丙烯酸接枝获得的蜡；脂肪酸和多元醇之间的部分酯化产物如二十二酸单甘油酯；以及通过氢化植物油和

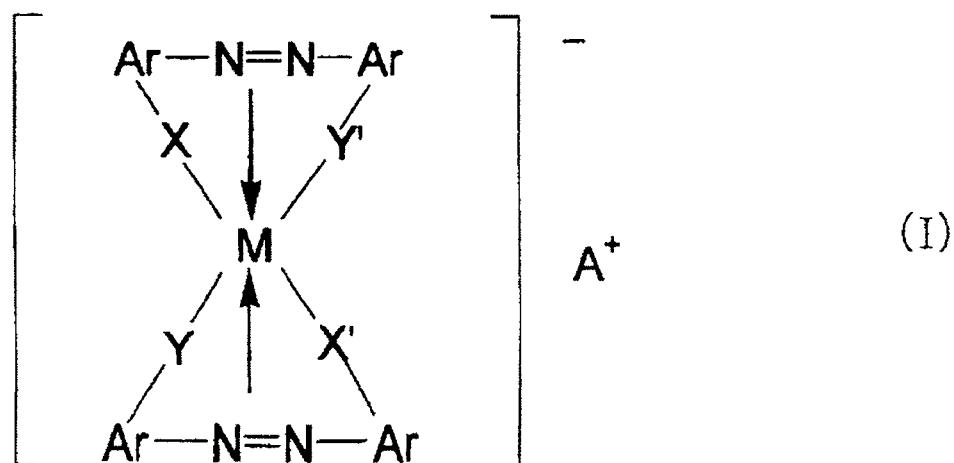
脂肪获得的具有羟基的甲酯化合物。

还优选使用通过压榨法、溶剂法、重结晶法、真空蒸馏法、超临界气体提取法或熔融结晶法使得分子量分布变窄的那些蜡，或除去低分子量固态脂肪酸、低分子量固态醇、低分子量固态化合物以及其它杂质的那些蜡。

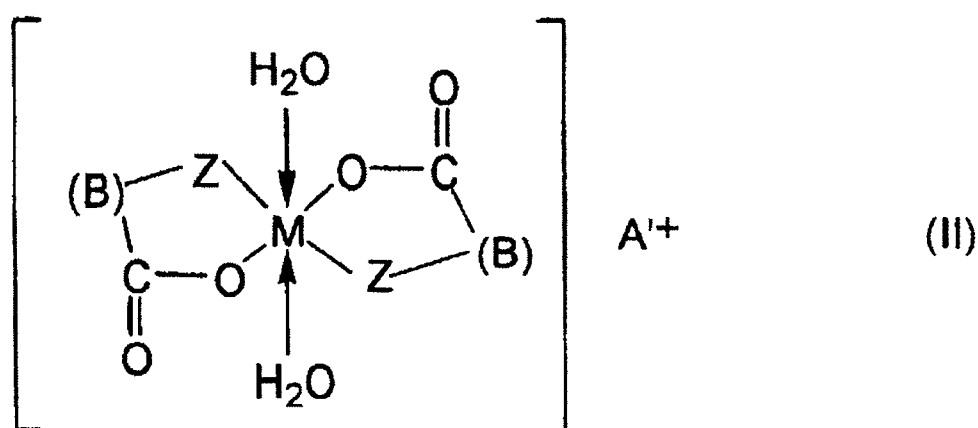
根据例如显影性和脱模性，所使用的任何这类蜡的量优选为1.0至20.0质量份，以每100质量份的粘合树脂计。

此外，在本发明中，优选加入和使用电荷控制剂。本发明的磁性调色剂的带电能力可以为正或负的；但是由于粘合树脂自身具有高的带负电能力，因此带负电的调色剂是优选的。

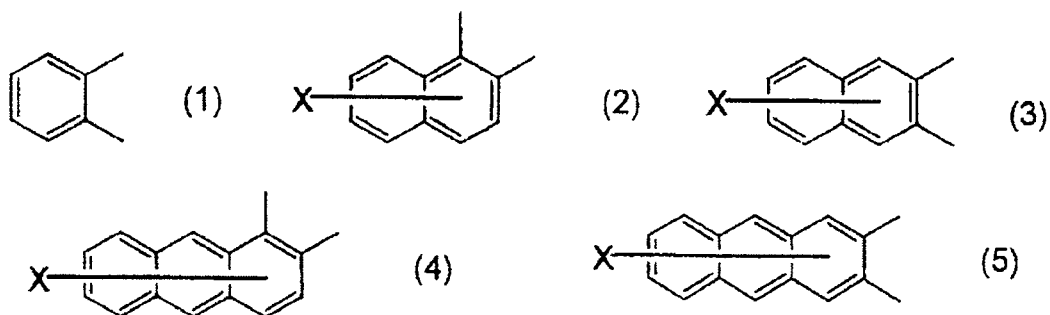
负电荷控制剂的具体实例包括：描述于例如JP 41-20153 B、JP 44-6397 B和JP 45-26478 B的单偶氮染料的金属配合物；描述于JP 50-133838 A的硝基腐殖酸及其盐；染料例如C.I. 14645；描述于例如JP 55-42752 B、JP 58-41508 B和JP 59-7385 B中的水杨酸、萘甲酸和二羧酸的金属（例如Zn、Al、Co、Cr、Fe和Zr）化合物；铜磺化酞菁颜料；引入硝基和卤素的苯乙烯低聚物；以及氯化石蜡。其中，优选各自由以下通式（I）表示的偶氮基金属配合物，以及各自由以下通式（II）表示的碱性有机酸金属配合物，其中每一种具有优良的分散性，并且具有稳定图像浓度和减少起雾的作用。

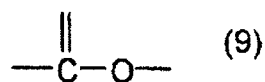
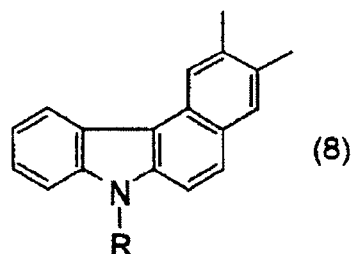
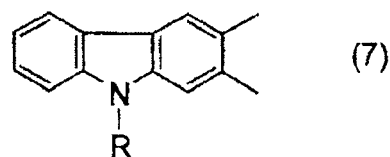
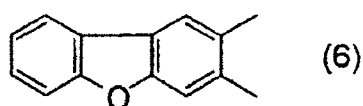


在通式 (I) 中, M 表示选自 Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Ti 和 Al 的配位中心金属。Ar 表示芳基如苯基或萘基, 其可以具有取代基。在该情况下该取代基的实例包括硝基、卤素基、羧基、N-酰苯胺基 (anilide)、具有 1 至 18 个碳原子的烷基和具有 1 至 18 个碳原子的烷氧基。X、X'、Y 和 Y' 各自表示 -O-、-CO-、-NH- 或 -NR- (其中 R 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基)。A⁺ 表示氢离子、钠离子、钾离子、铵离子或脂肪铵离子。



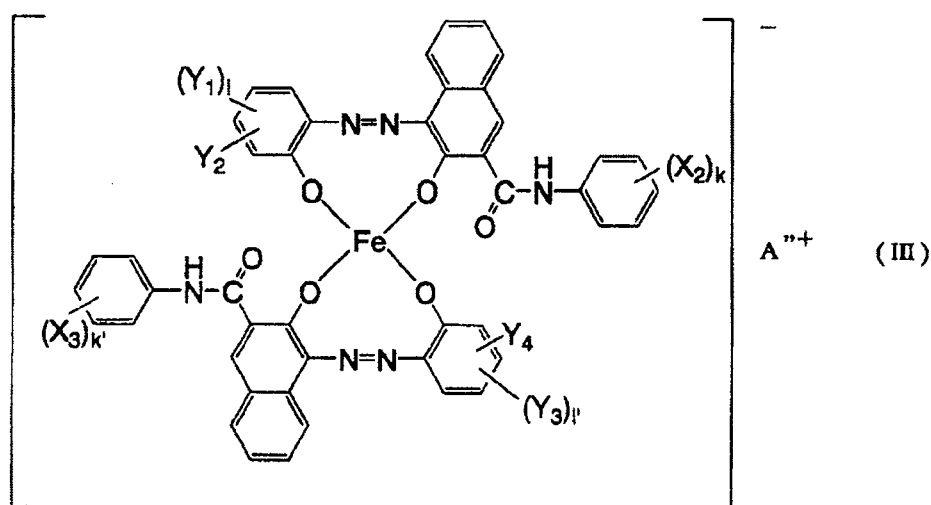
在通式 (II) 中, M 表示选自 Cr、Co、Ni、Mn、Fe、Ti、Zr、Zn、Si、B 和 Al 的配位中心金属。(B) 各自表示任一以下结构式 (1)、以下通式 (2) 至 (5)、以下结构式 (6) 以及以下通式 (7) 至 (8), 其每一种可以具有取代基如烷基, 并且 (B) 彼此之间可以相同或不同。A⁺ 表示氢离子、钠离子、钾离子、铵离子或脂肪铵离子。Z 各自表示 -O- 或以下结构式 (9), 并且 Z 彼此之间可以相同或不同。





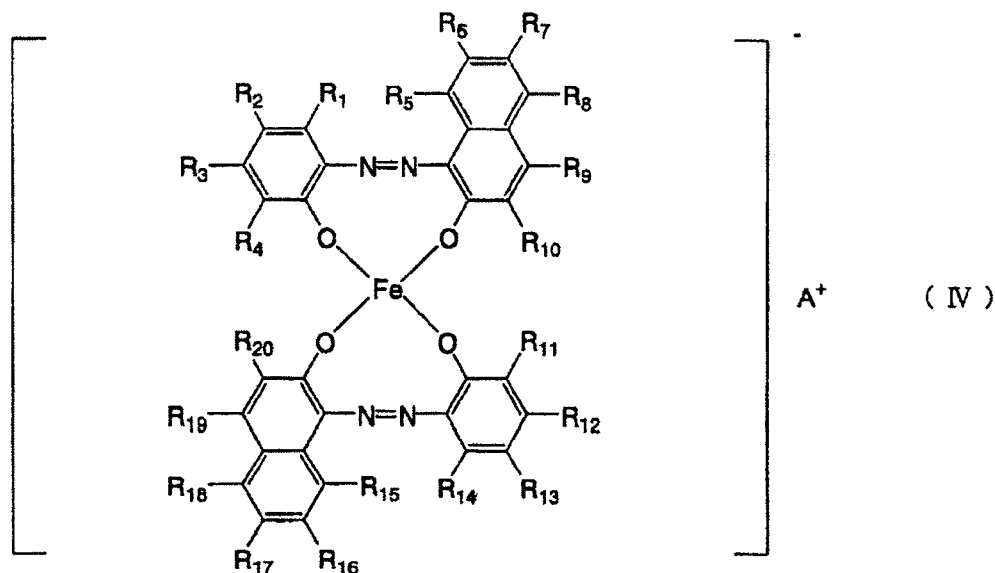
在式(2)至(5)中, X表示氢原子、卤原子和硝基。在式(7)和(8)中, R表示氢原子、具有1至18个碳原子的烷基, 或具有2至18个碳原子的烯基。

其中, 更优选各自由通式(I)表示的偶氮基金属配合物, 并且尤其优选各自具有Fe作为中心金属并且各自由下式(III)或(IV)表示的偶氮基铁配合物。



在通式(III)中, X_2 和 X_3 各自表示氢原子、低级烷基、低级烷氧基、硝基或卤原子。 k 和 k' 各自表示1至3的整数。 Y_1 和 Y_3 各自表示氢原子、具有1至18个碳原子的烷基、具有2至18个碳原子的烯基、磺酰胺基、甲磺酰基、磺基、羧基酯基、羟基、具有1至18个碳原子的烷氧基、乙酰氨基、苯甲酰基、氨基或卤原子。 l 和 l' 各自表示1至3的整数。 Y_2 和 Y_4 各自表示氢原子或硝基。 A^{m+} 表示铵离子、钠离子、钾离子、氢离子或它们的混合离子, 并且优选具

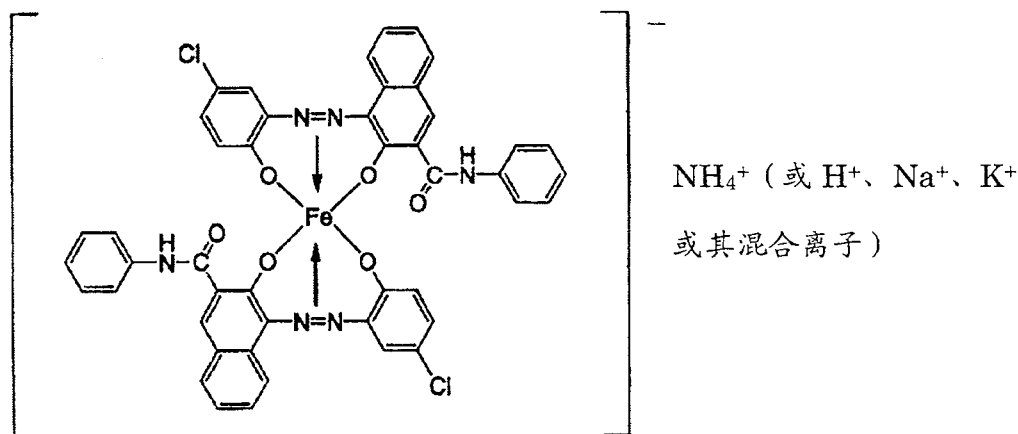
有75至98mol%的铵离子。X₂和X₃、k和k'、Y₁和Y₃、l和l'或Y₂和Y₄彼此之间可以相同或不同。



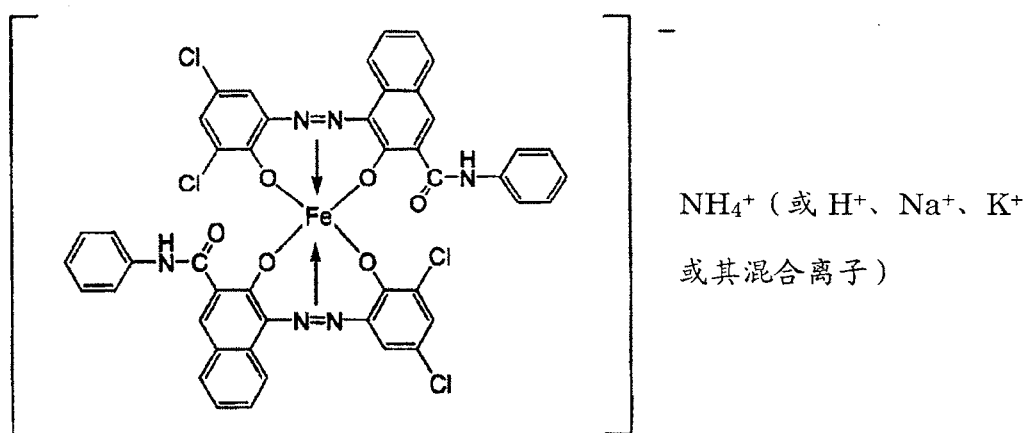
在通式(IV)中，R₁至R₂₀各自表示氢原子、卤原子、烷基，并且相互之间可以相同或不同。A⁺表示铵离子、钠离子、钾离子、氢离子或它们的混合离子。

接下来，将示出各自由通式(III)表示的偶氮基铁配合物的具体实例。

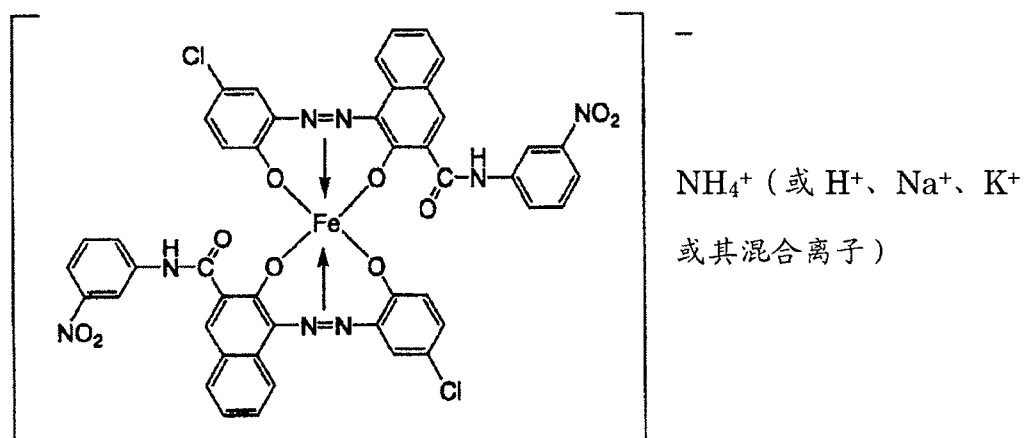
偶氮基铁配位化合物(1)



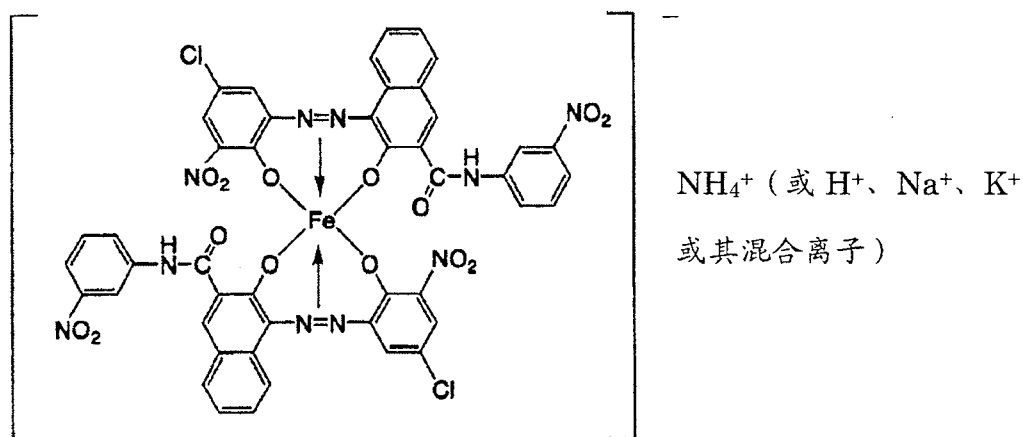
偶氮基铁配位化合物(2)



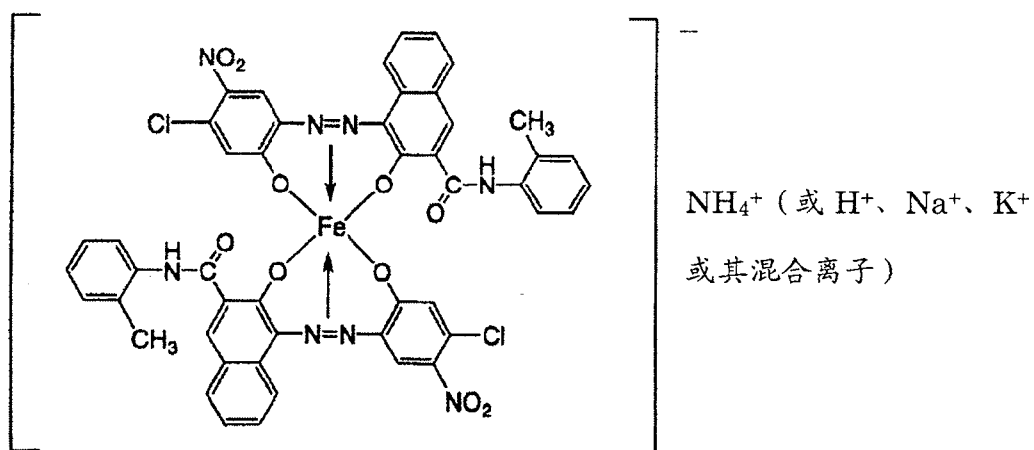
偶氮基铁配位化合物 (3)



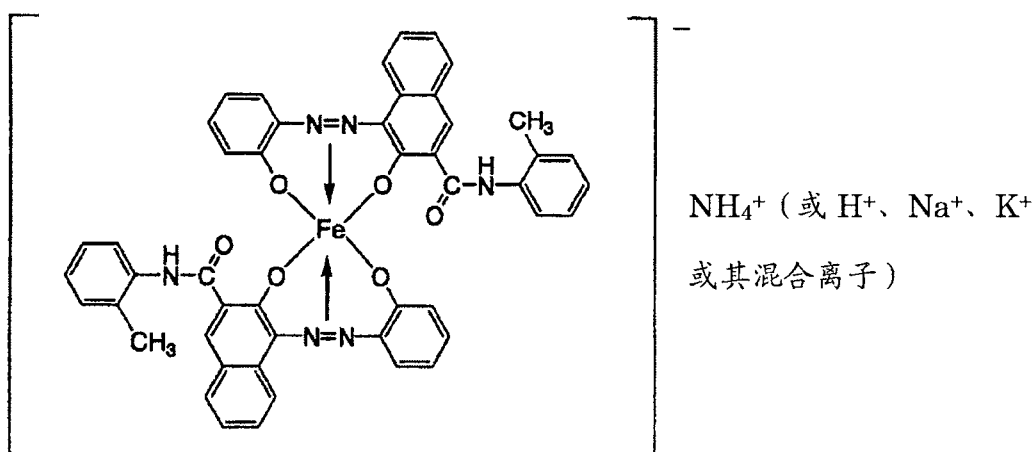
偶氮基铁配位化合物 (4)



偶氮基铁配位化合物 (5)

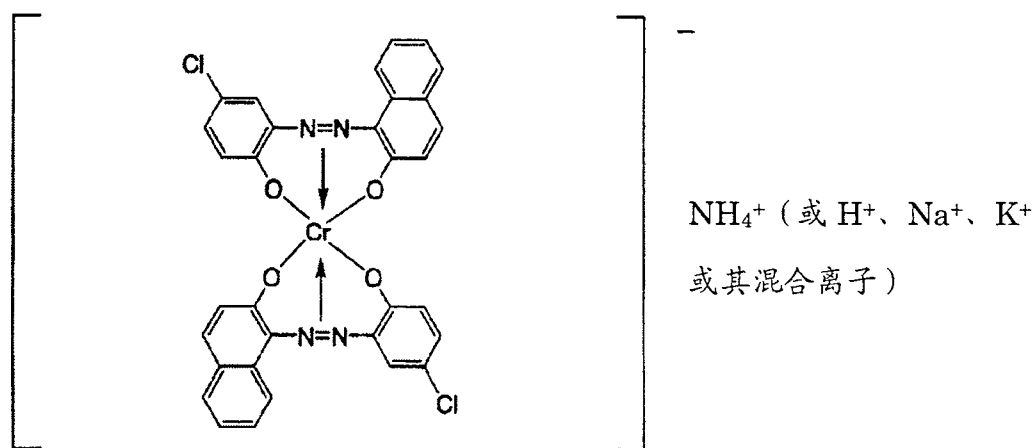


偶氮基铁配位化合物 (6)

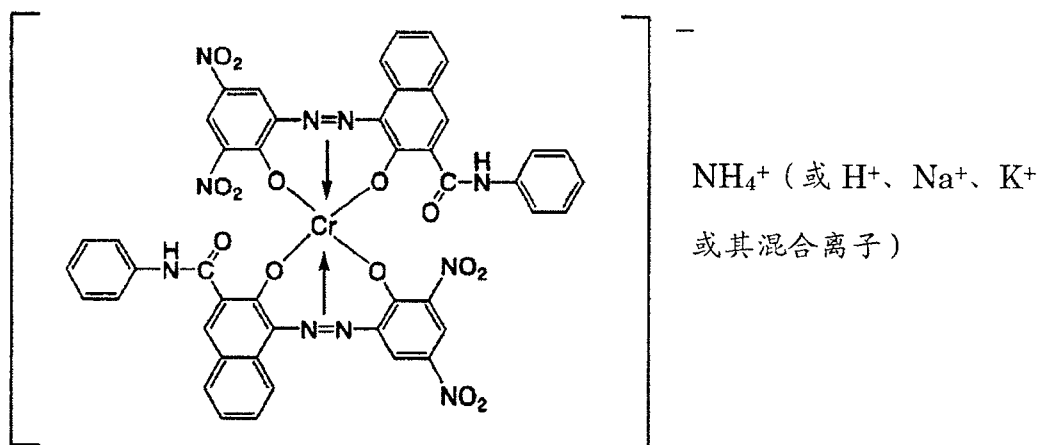


各自由式 (I)、(II) 和 (IV) 所表示的电荷控制剂的具体实例如下所示。

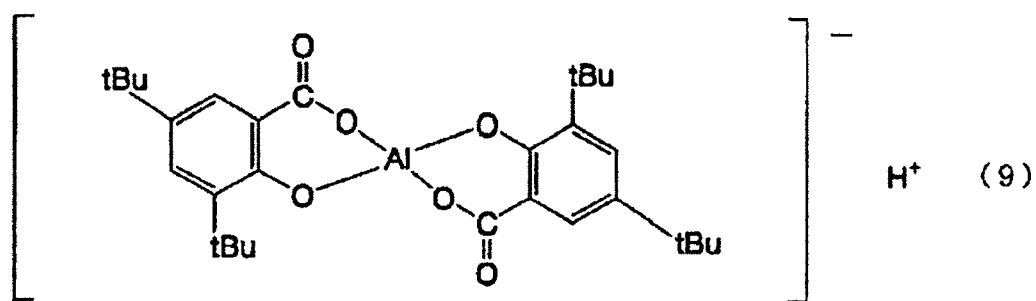
偶氮基金属配位化合物 (7)



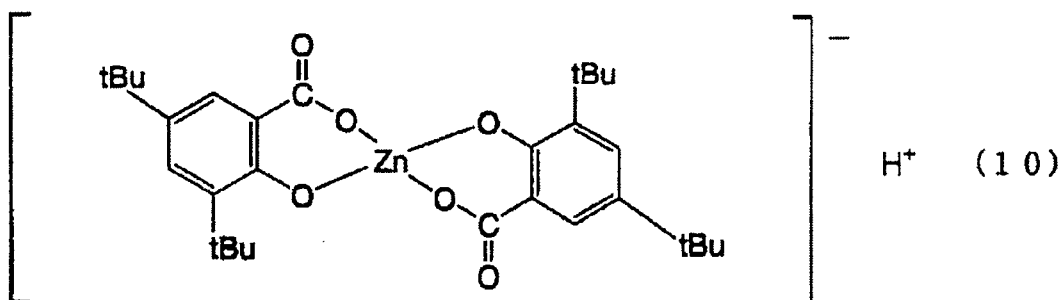
偶氮基金属配位化合物 (8)



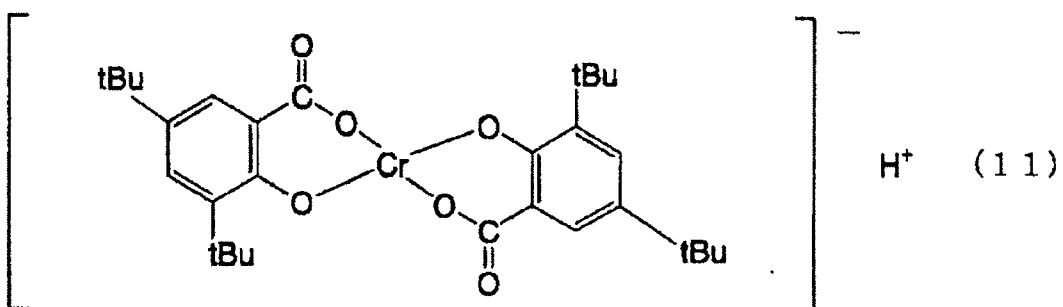
偶氮基铁配位化合物 (9)



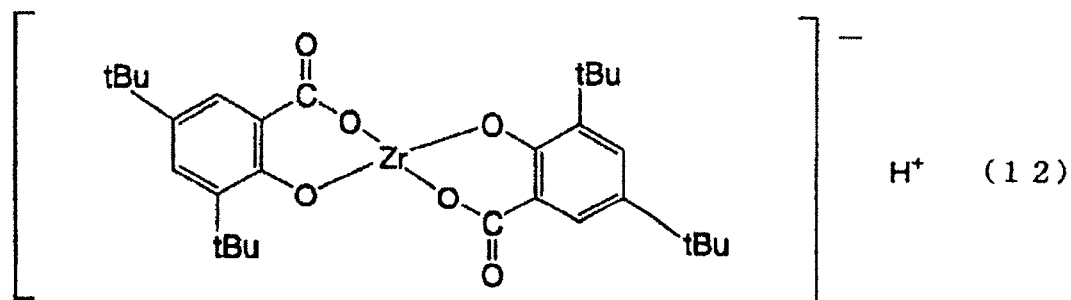
偶氮基铁配位化合物 (10)



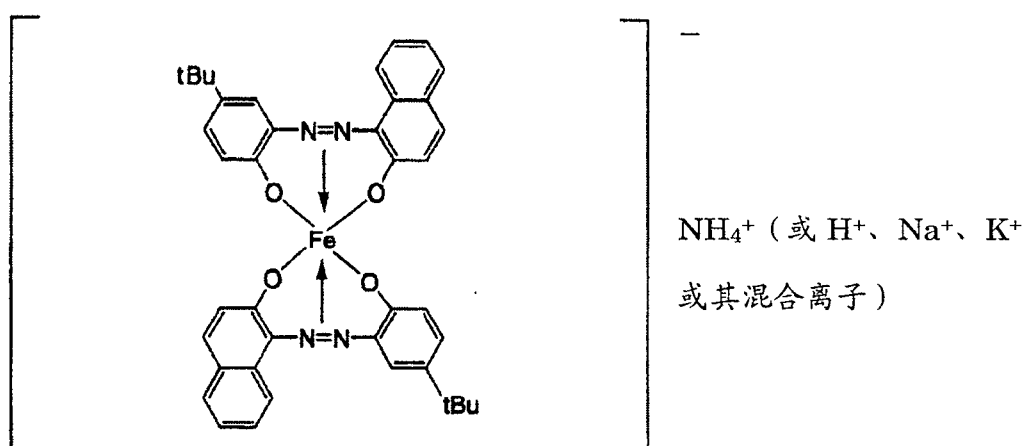
偶氮基铁配位化合物 (11)



偶氮基铁配位化合物 (12)



偶氮基铁配位化合物 (13)



这些金属配位化合物的每一种可以单独使用，或两种或多种组合使用。从磁性调色剂的电荷量的观点，相对于100质量份的粘合树脂，任一那些电荷控制剂的用量优选0.1至5.0质量份。

带负电的电荷控制剂的优选实例包括：Spilon Black TRH、T-77和T-95 (Hodogaya Chemical)；以及BONTRON (注册商标) S-34、S-44、S-54、E-84、E-88,和E-89 (Orient Chemical Industries, Ltd.)。

同时，控制调色剂为带正电的电荷控制剂的实例包括：苯胺黑及其用脂肪酸金属盐改性的产物等；季铵盐如三丁基苄基铵-1-羟基-4-萘并磺酸盐 (naphtosulfonate)，和四丁基铵四氟硼酸盐，及其类似物，其为镧盐如磷盐，以及其色淀颜料，和三苯基甲烷染料及其色淀颜料 (色淀化剂包括磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、鞣酸、月桂酸、没食子酸、铁氰化物和亚铁氰化物)；高级脂肪酸的金属盐；氧化二有机锡如氧化二丁基锡、氧化二辛基锡和氧化

二环己基锡；二有机锡硼酸盐例如二丁基锡硼酸盐、二辛基锡硼酸盐和二环己基锡硼酸盐。它们中的每一种可以单独使用，或两种或多种组合使用。考虑到磁性调色剂的电荷量，相对于100质量份的粘合树脂，那些电荷控制剂的任何一种的用量优选为0.1至5.0质量份。

带正电的电荷控制剂的优选实例包括：TP-302和TP-415 (Hodogaya Chemical)；BONTRON(注册商标)N-01、N-04、N-07和P-51 (Orient Chemical Industries, Ltd.)；以及Copy Blue PR (Clariant)。

此外，本发明的磁性调色剂优选与无机细粉或疏水性无机细粉相混合。例如优选将氧化硅细粉加至本发明磁性调色剂中。

用于本发明中的氧化硅细粉可以为下列任何一种：通过气相氧化卤化硅化合物生产的被称为干法或气相氧化硅的所谓的干法氧化硅；以及由例如水玻璃生产的所谓的湿法氧化硅。然而，优选在其表面和内部具有少量硅烷醇基并且产生少量生产废渣的干法氧化硅。

此外，用于本发明中的氧化硅细粉优选进行疏水处理。通过用例如与氧化硅细粉反应或物理吸附氧化硅细粉的有机硅化合物化学处理氧化硅细粉赋予氧化硅细粉疏水性。优选方法的实例包括涉及在用硅烷化合物处理干法氧化硅细粉之后或同时，用有机硅化合物如硅油处理由气相氧化卤化硅化合物制得的干法氧化硅细粉的方法。

用于疏水处理的硅烷化合物的实例包括，例如六甲基二硅烷、三甲硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基乙氧硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、 α -氯乙基三氯硅烷、 β -氯乙基三氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、三有机硅烷硫醇、三

甲基甲硅烷基硫醇、三有机甲硅烷基丙烯酸酯、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷和1,3-二苯基四甲基二硅氧烷。

有机硅化合物的实例包括硅油。使用在25°C下粘度为 3×10^{-5} 至 $1 \times 10^{-3} \text{m}^2/\text{s}$ 的硅油。优选硅油的实例包括二甲基硅油、甲基氢硅油、甲基苯基硅油、 α -甲基苯乙烯改性硅油、氯苯基硅油和氟改性硅油。

用硅油处理可以通过例如借助混合机如亨舍尔 (Henschel) 混合机将用硅烷化合物处理的氧化硅细粉与硅油直接混合, 或将硅油注入用作基质的氧化硅中来进行。可选地, 该处理也可以通过如下方法来进行: 将硅油溶解或分散在适宜的溶剂中, 将溶液与用作基质的氧化硅细粉混合; 并除去溶剂。

可以根据需要将不同于氧化硅细粉的任何细粉外添加剂加入本发明的磁性调色剂中。这类其它外添加剂的实例包括用作显影改良剂、带电助剂、导电性赋予剂、流动性赋予剂、抗结块剂、润滑剂、研磨剂等的树脂细颗粒和无机细颗粒。

其它外添加剂的优选实例包括: 润滑剂如聚氟乙烯、硬脂酸锌和聚偏二氟乙烯 (尤其是聚偏二氟乙烯); 研磨剂如二氧化铈、碳化硅和钛酸锶 (尤其是钛酸锶); 流动性赋予剂例如氧化钛和氧化铝 (尤其是具有疏水性的那些化合物)。可以使用少量的各抗结块剂、导电性赋予剂如炭黑、氧化锌、氧化锑、氧化锡和显影改良剂如具有相反极性的白色和黑色细颗粒。

相对于100质量份的磁性调色剂, 与磁性调色剂混合的无机细粉或疏水性无机细粉的量优选为0.1至5质量份 (更优选0.1至3质量份)。

除了将磁特性调至令人满意的特定范围外, 本发明的磁性调

色剂可以通过已知方法制得，而无任何特别的限制。本说明书公开了本发明磁性调色剂所具有的特定磁特性范围。相应地，基于本说明书和常规的技术启示，通过以这样的方式调整制备磁体颗粒和磁性调色剂的步骤：即磁特性符合本发明的特定范围，本领域技术人员可以制得本发明的磁性调色剂。

例如，本发明的磁性调色剂可以采用如下方法获得：借助混合机如亨舍尔混合机或球磨机充分混合上述磁性调色剂的材料；借助热捏合机如辊、捏合机或挤出机以熔融和捏合混合物以制得彼此相容的树脂；将磁体颗粒和颜料或染料分散或溶解在捏合产物中；冷却产物以进行固化；粉碎固化产物；将粉碎的产物分级；和根据需要借助上述混合机将分级产品与外添加剂如无机细粉混合。

在制造磁性调色剂的上述步骤中，由于可以用改良的有利方面来达到本发明的效果，因此优选磁体是均匀分散的。当然，应该将原料充分混合。此外，在借助热捏合机熔融和捏合过程中，熔融和捏合温度优选设定为高温，以这种方式粘合树脂可以在熔融和软化状态下捏合。特别地，若使用含有硬性组分如THF不溶物质的粘合树脂，当在捏合前粘合树脂在高温下软化时，磁体颗粒可以易于均匀分散。

混合机的实例包括：亨舍尔混合机（由Mitsui Mining Co., Ltd.制造）；超级混合机（由Kawata制造）；Ribocorn（由Okawara Corporation制造）；Nauta混合机，Turbulizer，以及Cyclomix（由Hosokawa Micron Corporation制造）；螺旋针式混合机（Spiral Pin Mixer）（由Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd.制造）；以及Lodige混合机（由Matsubo Corporation制造）。

捏合机的实例包括：KRC捏合机（由Kurimoto, Ltd.制造）；布氏双向捏合机（Buss co-kneader）（由Buss制造）；TEM挤出

机 (由 Toshiba Machine Co., Ltd. 制造); TEX 双螺杆挤出机 (由 Japan Steel Works Ltd. 制造); PCM 捏合机 (由 Ikegai 制造); 3-辊式磨机、混合辊磨机, 以及捏合机 (由 Inoue Manufacturing Co., Ltd. 制造); Kneadex (由 Mitsui Mining Co., Ltd. 制造); MS 压力捏合机和 Kneader-ruder (由 Moriyama Manufacturing Co., Ltd. 制造); 以及 Banbury 混合机 (由 Kobe Steels, Ltd. 制造)。

粉碎机的实例包括: 反式喷射磨 (Counter Jet Mill)、Micronjet 和 Inomizer (由 Hosokawa Micron Corporation 制造); IDS 磨机和 PJM 喷射式压碎机 (由 Nippon Pneumatic Mfg, Co., Ltd. 制造); 交叉喷射磨机 (Cross jet mill) (由 Kurimoto, Ltd. 制造); Urumax (由 Nisso Engineering Co., Ltd. 制造); SK Jet O Mill (由 Seishin Enterprise Co., Ltd. 制造); Kryptron 系统 (由 Kawasaki Heavy Industries 制造); Turbo 磨机 (由 Turbo Kogyo Co., Ltd. 制造); 以及超级转子 (由 Nisshin Engineering Inc. 制造)。

分级机的实例包括: Classiel, 超微 (Micron) 分级机, 和 Spedic 分级机 (由 Seishin Enterprise Co., Ltd. 制造); Turbo 分级机 (由 Nisshin Engineering Inc. 制造); 超微 (Micron) 分选机, Turboplex (ATP) 和 TSP 分离机 (由 Hosokawa Micron Corporation 制造); Elbow jet (由 Nittetsu Mining Co., Ltd. 制造); 分散 (Dispersion) 分离机 (由 Nippon Pneumatic Mfg, Co., Ltd. 制造); 以及 YM microcut (由 Yasukawa Shoji 制造)。

用于筛分粗糙颗粒等的筛选装置的实例包括: Ultrasonic (由 Koei Sangyo Co., Ltd. 制造); 共振筛 (Resonasieve) 和 Gyrosifter (由 Tokuju Corporation 制造); Vibrasonic 系统 (由 Dalton Corporation 制造); Soniclean (由 Shintokogio Ltd. 制造); Turbo 筛 (由 Turbo Kogyo Co., Ltd. 制造); Microsifter (由

Makino mfg Co., Ltd.制造); 以及圆振动筛。

本发明的磁性调色剂优选重均粒径4.5至10 μm , 更优选5.0至9.2 μm , 或还更优选5.2至7.7 μm 。重均粒径超过10 μm 的磁性调色剂不优选, 原因在于由于调色剂颗粒尺寸本身引起的包括起雾和细线再现性问题, 其难于获得高图像质量。也不优选重均粒径小于4.5 μm 的磁性调色剂, 原因在于即使使用本发明的磁体颗粒, 这类调色剂会促进起雾和飞散。

该重均粒径可以例如通过作为粒径测定装置的 Coulter Multisizer II (由 Beckman Coulter, Inc 制造, 商品名) 来测得。例如, 重均粒径可以通过将 Coulter Multisizer II 连接用于输出数量分布和体积分布的界面 (由 Nikkaki Bios Co., Ltd. 制造) 和个人计算机来测得。

通过将第一级氯化钠溶解在水中制得的1%的NaCl水溶液可以用作用于制备测试样品的电解液。例如, ISOTON R-II (由 Coulter Scientific Japan, Co. 制造, 商品名) 也可以用作电解质。

测试样品可以如下制得: 将0.1至5ml的表面活性剂、优选烷基苯磺酸盐作为分散剂加至100至150ml的电解质中; 将2至20mg的显影剂样品 (磁性调色剂) 加至混合物中; 借助超声分散单元将所得物进行分散处理约1至3分钟。借助 Coulter Multisizer, 100- μm 孔可以用作测量重均粒径的孔。

测定具有粒径为2 μm 或更高的一组磁性调色剂颗粒的体积和数量来计算体积分布和数量分布。本发明中的重均粒径可以从基于重量的体积分布来确定 (各通道 (channel) 的中心值定义为代表值)。

磁性调色剂的重均粒径可以通过例如粉碎和分级磁性调色剂, 以及混合具有适宜粒径的分级产物来调节。

本发明的磁性调色剂适合用作单组分显影剂。例如, 借助传

统已知的用于单组分显影剂的成像设备，例如具有用于单组分跳跃式显影的显影装置或完成将磁性调色剂供给至感光部件（显影）并且从感光部件回收转印残留的调色剂的显影和清洁装置的成像设备，本发明的磁性调色剂可以用于成像。本发明的磁性调色剂也适用于集成设置于成像设备主体的处理盒，该处理盒至少具有储存本发明磁性调色剂的显影装置，以及形成其上用本发明的磁性调色剂将静电潜像显影为调色剂图像的感光部件。

优选将由金属或合金如铝或不锈钢形成的导电圆筒用作磁性调色剂承载构件，该承载元件优选用于负载本发明的磁性调色剂。导电圆筒可以由具有足够机械强度和足够导电性的树脂组分形成。可选地，可以使用导电橡胶辊。此外，载体的形状不限于圆柱形，可以为例如旋转环带状。

特别地，由于磁性调色剂的带电性可以易于控制，因此磁性调色剂承载构件的表面优选用其中至少分散导电细颗粒和润滑剂之一的树脂层涂覆。

可以用作树脂层的树脂实例包括：热塑性树脂例如苯乙烯基树脂、乙烯基树脂、聚醚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚酰胺树脂、氟树脂、纤维树脂和丙烯酸类树脂；热固化树脂或光固化树脂如环氧树脂、聚酯树脂、醇酸树脂、酚树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、脲树脂、硅氧烷树脂和聚酰亚胺树脂。

其中，更优选具有脱模性的树脂如硅氧烷树脂或氟树脂，或机械性能优良的树脂如聚醚砜树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、聚酰胺树脂、酚树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂或苯乙烯基树脂更优选。

混入树脂层的导电性细颗粒优选通过使用碳黑、石墨、导电性金属氧化物和导电性金属双氧化物如导电性锌氧化物等中的一种、两种或多种来形成。

以JIS中心线平均粗糙度(Ra)表示的用于本发明的磁性调色剂承载构件的表面粗糙度优选范围为0.2至3.5 μm 。当Ra低于0.2 μm 时,增加了磁性调色剂承载构件上的电荷量,从而显影性易于不足。当Ra大于3.5 μm 时,则在磁性调色剂承载构件的调色剂涂覆层产生不均匀性,并且其趋于图像上浓度不均匀。Ra更优选的范围为0.2至3.0 μm 。在本发明中,基于JIS表面粗糙度"JIS B 0601", Ra相应于通过表面粗糙度测定装置(Surf-Corder SE-30H,由Kosaka Laboratory Ltd.制造)测定的中心线平均粗糙度。

通过例如改变调色剂载体表面层的磨损状态或加入球形碳颗粒、碳细颗粒、石墨等,Ra可以调至上述范围内。

此外,磁性调色剂承载构件(显影套管)具有固定的磁体,在所述磁体中有多个极。磁极的数量优选3至10个。

根据机器速度,所使用的显影套管的直径适宜地选自约 $\Phi 10\text{mm}$ 至约 $\Phi 30\text{mm}$,并且磁极强度适宜地基于机器速度、显影套管直径以及磁性调色剂的显影性之间的折衷关系来确定。为了在显影部分抑制磁性调色剂长穗的形成,在显影部分的磁极和在调色剂量调节部分的各磁极强度优选为1,000高斯(0.1特斯拉)或更低。

实施例

下面,将通过制造实施例和实施例来详细描述本发明。然而,本发明不限于这些实施例。对于本领域技术人员,参考以下文献,在制造实施例1的条件下,容易通过适当的改变获得具有磁体的制造实施例2至10的物理性能的磁体。所述文献例如Hideaki Tokunaga, Akira Nakamura和Hiroshi Majima的"作为用于电子照相术的功能材料的磁铁矿(Magnetite as Functional Material for Electrophotography)", Materia, 第34卷, 第1

期(1995),第3页, Masahiro Miwa, Takashi Nakajima等人的“用于电子照相术应用的磁铁矿颗粒(Magnetite Particle for Electrophotography Application)”, Journal of the Imaging Society of Japan,第43卷,第5期(2004),第35页,日本专利No. 3134978,以及日本专利No. 3259744。

磁体制造实施例1

将硫酸亚铁水溶液(1.5mol/l)与相对于 Fe^{2+} 的0.965当量的氢氧化钠水溶液(2.8mol/l)混合,制得含有 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的亚铁盐水溶液。

随后,相对于Fe元素,加入0.4质量%的按Si元素计的硅酸钠。接下来,将含有 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的亚铁盐水溶液于 90°C 下并以80l/分钟流速进行充气,并且在pH为6至7下进行氧化反应2小时,制得含有Si元素的母体磁体芯。

此外,相对于剩余的 Fe^{2+} ,将1.05当量的氢氧化钠水溶液(2.8mol/l)加至含有材料磁体芯的悬浮液中,该氢氧化钠水溶液中已溶解0.2质量%(相对于所有Fe元素以Si元素计)的硅酸钠。将混合物在pH为8至10.5下进行氧化反应1小时,同时在温度 90°C 下加热。从而,制得含有Si元素的母体磁体。根据常规方法将所制得的磁体进行洗涤、过滤和干燥。随后,借助干式分级机将所得物进行分级以除去细的和粗的颗粒。由此制得母体磁体A。

接下来,将母体磁体A分散在水中以制备浓度为100g/l的水悬浮液,并且将水悬浮液的温度控制在 80°C 或更高。加入氢氧化钠水溶液以调节水悬浮液的pH值至9.8。将按 $\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 计等于2.1质量%的硅酸钠水溶液加至悬浮液中,同时搅拌水悬浮液。接下来,加入稀硫酸以逐渐降低水悬浮液的pH。约4小时后,水悬浮液的pH最终降至6.5。

根据常规方法,将所得物进行洗涤、过滤、干燥和破碎。由

此制得在其上形成高密度 SiO_2 涂层的磁体A。

借助Sand Mill MPUV-2 (由Yodo Casting, Ltd.制造), 将用 SiO_2 涂覆的磁体A进行压制处理。随后, 将所得物进行破碎处理。从而制得磁体1。表1示出了磁体1的物理性质。

磁体制造实施例2

除改变进行氧化反应的温度和进行氧化反应的时间外, 以与磁体制造实施例1的相同方式制得母体磁体B。

接下来, 将母体磁体B分散在水中以制备浓度为100g/l的水悬浮液, 并且将水悬浮液的温度控制在60至80°C。加入氢氧化钠或稀硫酸水溶液以调节水悬浮液的pH值到5至6。于约1小时内, 将按 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 计等于4.2质量%的具有 TiO_2 浓度80g/l的硫酸钛水溶液加至水悬浮液中, 同时搅拌水悬浮液。此时, 同时加入氢氧化钠水溶液以将水悬浮液的pH保持在5至6。接下来, 加入氢氧化钠水溶液以调节水悬浮液的pH值至中性。

根据常规方法, 将所得物进行洗涤、过滤、干燥和破碎, 以形成具有高密度 TiO_2 涂层的磁体B。

借助Sand Mill MPUV-2 (由Yodo Casting, Ltd.制造), 将用 TiO_2 涂覆的磁体B进行压制处理。随后, 将所得物进行破碎处理。从而制得磁体2。表1示出了磁体2的物理性质。

磁体制造实施例3至5

在各制造实施例3和4中, 除改变进行氧化反应的温度、进行氧化反应的时间, 以及改变硅酸钠水溶液的量外, 以与磁体制造实施例1的相同方式制得各磁体3和4。在制造实施例5中(磁体5), 除改变进行氧化反应的温度、进行氧化反应的时间、改变硅酸钠水溶液的量, 以及省去在过滤和干燥所制得的磁体后的分级步骤外, 以与磁体制造实施例1的相同方式制得磁体5。表1示出了磁体3至5的物理性质。

磁体制造实施例6

除改变进行氧化反应的温度、进行氧化反应的时间、进行氧化反应的pH值，以及省去在过滤和干燥所制得的磁体后的分级步骤外，以与磁体制造实施例1的相同方式制得具有八面体形状的母体磁体F。

接下来，将母体磁体F分散在水中以制备浓度为100g/l的水悬浮液，并且将水悬浮液的温度控制在60至80°C。加入氢氧化钠或稀硫酸水溶液以调节水悬浮液的pH值到10至11。于约1小时，将按 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 计等于5.6质量%的具有 Al_2O_3 浓度100g/l的硫酸铝水溶液加至水悬浮液中，同时搅拌水悬浮液。此时，同时加入氢氧化钠水溶液以将水悬浮液的pH保持在10至11。接下来，加入氢氧化钠水溶液以调节水悬浮液的pH值至中性。

根据常规方法，将所得物进行洗涤、过滤、干燥和破碎。从而制得在其上形成高密度 Al_2O_3 涂层的磁体F。

借助Sand Mill MPUV-2（由Yodo Casting, Ltd.制造），将用 Al_2O_3 涂覆的磁体F进行压制处理。随后，将所得物进行破碎处理。由此制得磁体6。表1示出了磁体6的物理性质。

磁体制造实施例7

除改变进行氧化反应的温度、进行氧化反应的时间，以及改变硫酸铝水溶液的量外，以与磁体制造实施例6的相同方式制得具有八面体形状并用 Al_2O_3 涂覆的磁体。随后，在空气中，在175°C下将磁体进行热处理30分钟。由此制得磁体7。表1示出了磁体7的物理性质。

磁体制造实施例8

除改变进行氧化反应的温度和进行氧化反应的时间外，以与磁体制造实施例1的相同方式制得磁体。根据常规方法，将所得磁体进行洗涤、过滤、干燥。由此制得母体磁体H。已证实母体磁体

H的数均粒径为 $0.19\mu\text{m}$ 。随后，借助干法分级机将磁体进行分级，同时以这样的方式进行调节：即特别是除去粗粉。由此制得数均粒径为 $0.17\mu\text{m}$ 的母体磁体I。除改变硅酸钠水溶液的量外，以与磁体制造实施例1的相同方式，将母体磁体I进行用 SiO_2 涂覆的处理、压制处理、以及破碎处理。由此制得磁体8。由于分级步骤中的大量损失，产量降低。表1示出了磁体8的物理性质。

磁体制造实施例9

除改变进行氧化反应的温度和进行氧化反应的时间，在反应期间加入相对于Fe元素按Mn元素计4.0质量%的硫酸锰，以及省去在过滤和干燥所制得的磁体后的分级步骤外，以与磁体制造实施例1的相同方式制得母体磁体J。除不用氧化物进行涂覆处理外，以与上述相同的方式将母体磁体J进行压制处理。由此制得磁体9。表1示出了磁体9的物理性质。

磁体制造实施例10

除改变进行氧化反应的温度和进行氧化反应的时间，以及省去在过滤和干燥所制得的磁体后的分级步骤外，以与磁体制造实施例1的相同方式制得具有数均粒径 $0.12\mu\text{m}$ 和八面体形状的母体磁体K-1。另外，除改变进行氧化反应的温度和进行氧化反应的时间，以及省去在过滤和干燥所制得的磁体后的分级步骤外，以与磁体制造实施例1的相同方式制得具有数均粒径 $0.25\mu\text{m}$ 和球形的母体磁体K-2。将磁体K-1与磁体K-2以50:50的质量比混合。由此制得母体磁体K。测得母体磁体K的数均粒径为 $0.19\mu\text{m}$ 。除改变硫酸铝水溶液的量外，以与磁体制造实施例6的相同方式，将母体磁体K进行用 Al_2O_3 涂覆的处理、压制处理、以及破碎处理。由此制得磁体10。表1示出了磁体10的物理性质。

表1 磁体的物理性能

	Ms (Am ² /kg)	Mr (Am ² /kg)	数均 粒径 (μm)	粒径标 准偏差 (μm)	氧化物	氧化物 涂覆量 (质量%)	等电点 (-)
磁体1	86.5	6.8	0.16	0.034	SiO ₂	2.0	2.1
磁体2	87.0	6.2	0.18	0.044	TiO ₂	4.0	5.4
磁体3	85.0	12.8	0.10	0.039	SiO ₂	3.5	1.9
磁体4	86.0	5.8	0.19	0.048	SiO ₂	5.2	1.8
磁体5	84.9	14.5	0.08	0.037	SiO ₂	0.6	4.3
磁体6	82.3	15.2	0.09	0.040	Al ₂ O ₃	5.5	8.9
磁体7	75.8	13.8	0.20	0.055	Al ₂ O ₃	0.7	6.3
磁体8	67.4	5.6	0.17	0.028	SiO ₂	12.0	4.1
磁体9	93.2	5.2	0.32	0.067	-	-	6.5
磁体10	82.5	11.0	0.19	0.059	Al ₂ O ₃	4.0	6.8

粘合树脂制造实施例1

将40质量份加有2摩尔聚环氧丙烷的双酚A、70质量份加有2摩尔聚环氧乙烷的双酚A、87质量份对苯二甲酸、3质量份偏苯三酸酐和0.5质量份氧化二丁基锡投入反应釜中，并且在220°C下将整个物料进行缩聚作用，以制得由聚酯组成的粘合树脂1。该树脂

的酸值为3.6mgKOH/g，羟值为22mgKOH/g，T_g为65°C，以及THF不溶物质的含量为4质量%。

粘合树脂制造实施例2

将300质量份二甲苯放入四颈烧瓶中，并且在温度升高的同时进行回流。随后，于5小时内滴加80质量份苯乙烯、20质量份丙烯酸正丁酯和2质量份过氧二叔丁基的混合溶液，制得低分子量聚合物（L-1）溶液。

同时，将180质量份脱气水和20质量份2质量%的聚乙烯醇水溶液投入另一四颈烧瓶中。随后将75质量份苯乙烯、25质量份丙烯酸正丁酯、0.005质量份二乙烯基苯和0.1质量份2,2-二（4,4-二-叔丁基过氧环己基）丙烷（具有半衰期10小时温度92°C）的混合溶液加至烧瓶，并将整个物料进行搅拌以制备悬浮液。在烧瓶中的空气完全被氮气代替后，将烧瓶的温度升至85°C以在烧瓶中聚合混合物。将该状态保持24小时。随后，将0.1质量份过氧化苯酰（具有半衰期10小时温度72°C）加至烧瓶中，并且将整个物料再保持12小时以完成高分子量聚合物（H-1）的聚合。

将25质量份高分子量聚合物（H-1）放入300质量份低分子量聚合物（L-1）的均一溶液中，并将整个物料在回流下进行充分混合。随后，蒸馏出有机溶剂制得苯乙烯基粘合树脂2。该粘合树脂的酸值为0mgKOH/g，羟值为0mgKOH/g，T_g为57°C，以及THF不溶物质含量为0质量%。

磁性调色剂制造实施例1

粘合树脂1:	100质量份
蜡:	3质量份
（低分子量聚乙烯，DSC最高峰温度：102°C，M _n : 850）	
磁体1:	95质量份
T-77（Hodogaya Chemical）	2质量份

借助亨舍尔混合机（由Mitsui Mining Co., Ltd.制造）作为混合机预混合上述原料。借助设定为200rpm的双轴捏合挤出机捏合所得的预混物，同时以这样的方式调节设定温度：即捏合产物出口附近的直接温度应为150至160°C。将所得的捏合产物冷却并借助切刀磨机进行粗破碎。随后，将所得的粗粉碎产物借助Turbo磨机（由Turbo Kogyo Co., Ltd.制造）进行细粉碎。通过利用柯安达效应（Coanda effect）的多区域分级机将细粉碎产物进行分级，制得重均粒径（D4）为6.2 μ m的带负电的磁性调色剂颗粒1。

将1.0质量份的疏水性氧化硅细颗粒外部加入并借助亨舍尔混合机（由Mitsui Mining Co., Ltd.制造）与100质量份的磁性调色剂颗粒1进行混合，制得磁性调色剂1。表2示出了磁性调色剂1的物理性质。

磁性调色剂制造实施例2至6

除如表2所示改变粘合树脂和磁体颗粒，以及在粉碎和分级过程中调节调色剂颗粒的重均粒径外，以与磁性调色剂制造实施例1的相同方法制备磁性调色剂2至6。表2示出了磁性调色剂2至6的物理性质。

对比磁性调色剂制造实施例7至10

除如表2所示改变粘合树脂和磁体颗粒，以及在粉碎和分级过程中调节调色剂颗粒的重均粒径外，以与磁性调色剂制造实施例1的相同方法制备磁性调色剂7至10。表2示出了磁性调色剂7至10的物理性质。

表2 调色剂物理性质

调色剂名称	粘合树脂	磁体	磁体份数 (质量份)	D4 (μm)	H95% (kA/m)	Hc (kA/m)	Hc/d	H90% (kA/m)	$\sigma\sigma$ (Am^2/kg)	$\sigma\tau$ (Am^2/kg)	$\sigma\sigma/\sigma\tau$ (-)	d2/d1 (-)
磁性调色剂1	粘合树脂1	磁体1	95	6.2	158	8.5	53.1	120	40.5	3.2	12.6	0.998
磁性调色剂2	粘合树脂2	磁体2	95	5.7	191	8.0	44.4	144	41.0	2.9	14.1	0.994
磁性调色剂3	粘合树脂1	磁体3	70	9.5	152	10.9	109.0	108	32.5	4.9	6.63	0.982
磁性调色剂4	粘合树脂2	磁体4	120	5.2	180	7.8	41.1	130	45.1	3.2	14.1	0.980
磁性调色剂5	粘合树脂2	磁体5	50	8.0	160	11.5	143.8	123	27.0	4.3	6.28	0.990
磁性调色剂6	粘合树脂1	磁体6	150	7.4	196	11.2	124.4	147	47.6	8.1	5.87	0.978
对比磁性 调色剂7	粘合树脂1	磁体7	95	5.1	210	11.9	54.1	150	34.5	6.4	5.39	0.985
对比磁性 调色剂8	粘合树脂1	磁体8	50	7.5	148	6.7	39.4	105	20.4	1.6	12.8	0.996
对比磁性 调色剂9	粘合树脂2	磁体9	130	5.1	140	7.5	23.4	100	52.1	2.9	18.0	0.981
对比磁性 调色剂10	粘合树脂2	磁体10	110	10.2	230	12.5	65.8	162	40.5	5.2	7.79	0.979

实施例1

评价1:

将市售的LBP打印机(Laser Jet 4300, 由Hewlett-Packard Development Company, L.P.制造)改造以使其每分钟能打印60张A4大小的纸(处理速度为380mm/sec)。此外, 将经改造的处理盒设置在改造的打印机上。在经改造的处理盒中, 调色剂填充部分的体积增加2倍。调色剂填充部分用磁性调色剂制造实施例1所制得的磁性调色剂1来填充。将具有显影极(developing pole)的磁极强度为750高斯的磁体的套管作为显影套管并入筒中, 该套管的表面粗糙度Ra为0.8 μ m, 并且直径为 Φ 20mm。

将用作图像输出试验机器的上述打印机置于15°C和10%RH的低温和低湿环境下过夜。随后, 以如下方式利用A4大小的普通纸(75g/m²)进行30,000张打印耐久性测试。在该方式中, 每次作业在1张纸上打印打印率为3%的横线式样, 并且在下次作业开始之前, 一次作业和下一次作业之间暂停机器。

在打印耐久性测试期间或30,000张耐久测试后评价图像性能和感光部件划痕。

借助作为使用SPI滤波器的反射浓度计的Macbeth浓度计(由Gretag Macbeth制造)和, 通过测定5mm正方形全黑图像的反射浓度来测定图像浓度。结果, 在持续前反射浓度为1.53, 在持续后反射浓度为1.52。这表示浓度稳定性良好。打印并且目测全黑图像。结果, 该图像为具有无不均衡和均一浓度的图像。表3示出结果。

图像浓度的评价标准如下所示。

计算持续30,000张后反射浓度与持续1,000张后的反射浓度的降低比率。此外, 将全黑图像在持续30,000张后输出, 并且目测评价。该计算和评价结果按照下述来分类。

A: 降低比率低于2%，并且即使在持续30,000张后，获得无浓度不均匀的全黑图像。

B: 降低比率为大于或等于2%且小于3%，并且即使在持续30,000张后，获得无浓度不均匀的全黑图像。

C: 降低比率为大于或等于3%且小于5%，并且在持续30,000张后观察到轻微的程度不均匀。

D: 降低比率为5%或更高，或持续30,000张后浓度不均匀显著。

在耐久试验期间完成持续10,000张时，将显影偏压交流（alternating component）的振幅设定为1.8kV（促进起雾的条件，默认值为1.6kV）。随后，打印全白（solid white）的2张，并且根据如下方法测定第二张上的起雾。

在图像形成前或后，借助反射浓度计（由Tokyo Denshoku制造的REFLECTOMETER MODEL TC-6DS）测定传送材料的反射浓度。成像后反射浓度的最差值以 D_s 来表示，成像前传送材料的平均反射浓度用 D_r 来表示，以确定 $(D_s - D_r)$ 值。该确定的值作为起雾量评价。该值越低，则起雾量越小。结果，起雾量为0.9。结果良好。表3示出结果。

起雾的评价标准如下所示。

A: 低于1.0。

B: 1.0或更高，并且低于2.0。

C: 2.0或更高，并且低于3.5。

D: 3.5或更高。

在耐久试验期间完成持续10,000张时，在评价起雾后，对打印在纸板（ $105\text{g}/\text{m}^2$ ）上的文字周围部分的飞散的调色剂目测评价。结果，几乎未观察到飞散，并获得明显的文字图像。表3示出结果。

飞散评价标准如下所示。

- A: 几乎未观察到飞散。
- B: 观察到轻微的飞散, 但不令人困扰。
- C: 飞散稍微显著并会令人困扰, 但实际上可以接受。
- D: 飞散显著, 存在文字皱缩难以认清。

在耐久试验期间完成持续10,000张时, 在评价起雾和飞散后, 进行细线再现性评价。

首先, 将通过激光照射以潜像线宽为 $85\mu\text{m}$ 的方式打印在纸板($105\text{g}/\text{m}^2$)上的定影图像用作测定样品。利用LUZEX 450颗粒分析仪作为测定装置, 借助指示器从放大的监视屏测得线宽。此时, 在调色剂细线图像宽度方向上, 测定细线的位置具有不规则性。从而, 将该不规则性的平均线宽定义为测定点。通过计算所测得的线宽与潜像线宽($85\mu\text{m}$)的比例(线宽比例)来进行细线再现性评价。因此, 定影图像的显著拖尾降低了细线的再现性。结果, 线宽比例值为1.05。这表示细线再现性良好。此外, 观察到定影图像无拖尾。表3示出结果。

细线再现性评价标准如下所示。

- A: 所测得的线宽与潜像线宽的比例(线宽比例)低于1.08。
- B: 线宽比例为1.08或更高, 并低于1.12。
- C: 线宽比例为1.12或更高, 并低于1.18。
- D: 线宽比例为1.18或更高。

定影图像的拖尾评价标准如下所示。

- A: 未观察到拖尾。
- B: 观察到轻微的拖尾, 但存在未观察到拖尾的细线图像。
- C: 拖尾稍微显著, 但实际上可接受。
- D: 拖尾显著。

通过如下方法对粗糙度进行评价: 在30,000张耐久试验后输出三张全黑图像; 目测评价所输出的半色调图像。结果该半色调

图像为均一的并无不均衡的图像。表3示出结果。

粗糙度评价标准如下所示。

A: 无可以目测识别的半色调浓度不均衡。

B: 几乎无可以目测识别的半色调浓度不均衡。

C: 可以稍微识别半色调浓度不均衡,但实际上可接受。

D: 半色调浓度不均衡明显。

完成粗糙度评价后,目测在感光部件表面产生的划痕状态,并且观察对图像的影响。结果,未观察到产生感光部件划痕。表3示出结果。

评价标准如下所示:

A: 相当优良。

B: 优良。在感光部件上观察到轻微产生划痕,但对图像几乎无影响。

C: 在感光部件上观察到产生划痕,但对图像影响小,并且实际上可接受。

D: 由感光部件划痕引起图像缺陷的产生。

评价2:

将用于评价1中的图像输出试验机器和处理盒静置于15°C和10%RH的低温和低湿度环境下过夜。在处理盒中,预先称量调色剂填充部分的空重量,并用调色剂1填充该部分。随后将其静置过夜,在5,000张A4大小的普通纸(75g/m²)上连续打印具有打印率为4%的文字图样。随后,测定调色剂填充部分的重量,并记录容器中的调色剂重量。随后,在20,000张上连续打印具有打印率为4%的文字图样。随后,再测定调色剂填充部分的重量,并计算容器中调色剂重量的减少。根据上述方法,计算在打印20,000张时的平均调色剂消耗量(mg/张)。结果,平均调色剂消耗为48mg/张。

实施例2至6

以与实施例1的相同方法评价磁性调色剂2至6。表3示出评价结果。在实施例5中，目测输出的全黑图像。结果，尽管该图像实际上可接受，但看起来轻微发红。

对比例1至4

以与实施例1的相同方法评价各对比磁性调色剂7至10。表3示出评价结果。在对比例1中，目测输出的全黑图像。结果，尽管该图像实际上可接受，但其看起来轻微发红。此外，在对比例2中，观察持续后的机器内部。结果调色剂飞散，并且大大污染机器内部。

表3 实施例和对比实施例的评价结果

	调色剂	图像浓度	起雾	飞散	细线再现性	定影图像拖尾	粗糙度	感光部件划痕	调色剂消耗 (mg/张)
实施例1	磁性调色剂1	A	A	A	A	A	A	A	48
实施例2	磁性调色剂2	A	A	A	B	B	B	A	49
实施例3	磁性调色剂3	A	B	B	C	A	B	A	47
实施例4	磁性调色剂4	B	A	A	B	A	B	A	53
实施例5	磁性调色剂5	A	C	B	B	A	B	A	46
实施例6	磁性调色剂6	B	A	B	B	C	B	B	54
对比例1	对比磁性调色剂7	B	C	B	C	C	B	C	58
对比例2	对比磁性调色剂8	C	D	D	D	B	C	B	53
对比例3	对比磁性调色剂9	C	D	C	C	B	C	B	62
对比例4	对比磁性调色剂10	C	C	C	D	D	C	D	60

尽管本发明参考典型的实施方案来进行描述，但应理解为本发明不限于所公开的典型实施方案。如下权利要求的范围符合最宽的解释，从而包括所有的改进、等同的结构以及功能。

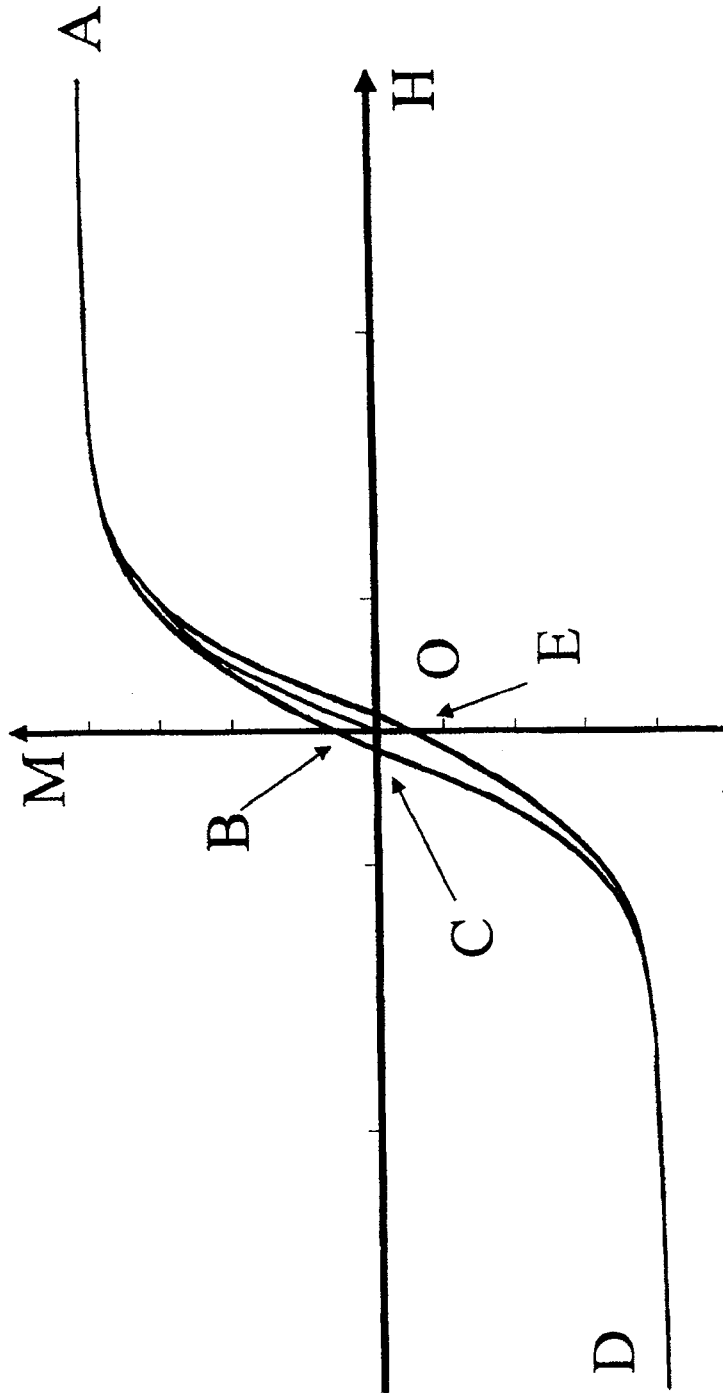


图 1

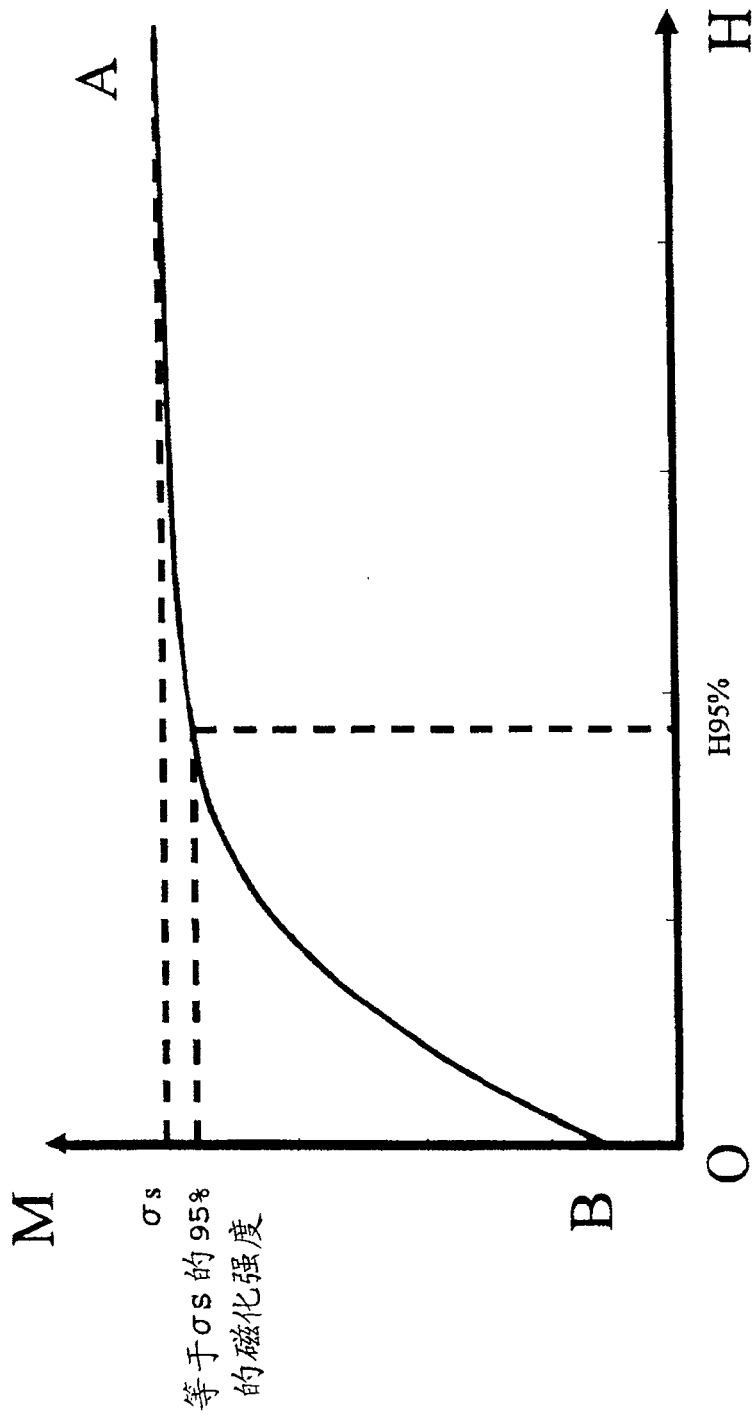


图 2