



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95115383.8

[51]Int.Cl⁶

G03G 9/113

[43]公开日 1996年7月17日

[22]申请日 95.8.31

[30]优先权

[32]94.8.31 [33]JP[31]207447/94

[32]94.8.31 [33]JP[31]207448/94

[32]94.8.31 [33]JP[31]207413/94

[32]94.8.31 [33]JP[31]207414/94

[32]94.8.31 [33]JP[31]207415/94

[71]申请人 三田工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 船户正富 加藤护 清水义威

石丸圣次 永尾一也 饭田智英

川田秀明 畑濑芳辉 河野信明

浅野照道 田村英一 久保宪生

藤井和彦

[74]专利代理机构 北京市中原信达知识产权代理公
司

代理人 张天舒

权利要求书 2 页 说明书 40 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 双组分型显影剂

[57]摘要

本发明提供了一种含调色剂和载体的双组分型显影剂。调色剂中的调色剂颗粒含粘合剂树脂和分散在该粘合剂树脂中的磁粉。该粘合性树脂是由含具有阴离子基团的树脂的组合物制成。磁粉在调色剂颗粒中的含量为每 100 重量粘合剂树脂 0.1—5 重量份。载体中每个载体颗粒具有芯颗粒和覆盖该芯颗粒的涂层，该芯颗粒由下式 (A) 表示的磁粉制成：

式 (A): $MOFe_2O_3$

式中 M 代表选自 Cu、Zn、Fe、Ba、Ni、Mg、Mn、Al 和 Co 中的至少一种金属。

权 利 要 求 书

1. 一种双组份型显影剂，该显影剂含调色剂和载体，其中所述调色剂包括调色剂颗粒，所述调色剂颗粒包括粘合剂树脂和分散在该粘合剂树脂中的磁粉，所述粘合剂树脂是由含具有阴离子基团的树脂的组合物制成，所述磁粉在该调色剂颗粒中的范围为每100重量所述粘合剂树脂0.1-5重量份，在所述载体中的每个载体颗粒具有芯颗粒和覆盖所述芯颗粒的涂层，所述芯颗粒是由下式(A)表示的磁性材料制成：



式中M表示选自Cu、Zn、Fe、Ba、Ni、Mg、Mn、Al和Co中的至少一种金属。

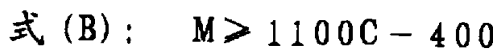
2. 权利要求1的双组份型显影剂，其中用甲醇萃取所述调色剂所得萃取液在280-350nm范围内基本上没有吸收峰，在400-700nm范围内基本上为零吸收。

3. 权利要求1的双组份型显影剂，其中所述磁粉的含量为每100重量份所述粘合剂树脂0.5-3重量份范围。

4. 权利要求1的双组份型显影剂，其中所述调色剂颗粒具有体积基平均粒径5-15 μm ，且具有体积基平均粒径为0.05-1.0 μm 的隔离剂颗粒附着在所述调色剂颗粒表面上。

5. 权利要求1的双组份型显影剂，其中所述涂层是由含具有阳离子基团的树脂的树脂组合物制成。

6. 权利要求1的双组份型显影剂，其中所述的涂层是由含烷基化密胺树脂和丙烯酰基改性硅氧烷树脂的树脂组合物制成，所述烷基化密胺树脂具有由下式(B)表示的重量平均分子量M：



式中C表示所述烷基化密胺树脂中烷基团所含的碳原子数。

7. 权利要求1的双组份型显影剂，其中所述涂层是由含甲基硅氧烷树脂和甲基化密胺树脂的树脂组合物制成，并且该甲基化密胺树脂具有700或更大重量平均分子量。

8. 权利要求1的双组份型显影剂,其中所述涂层是由含T单元比例为70%或更大的甲基硅氧烷树脂的树脂组合物制成。

9. 权利要求1的双组份型显影剂,其中所述涂层是由含热固性树脂和热塑性树脂的树脂组合物制成,该热塑性树脂含有浓度为每100克所述树脂组合物0.1-20mmol的季铵基团。

10. 权利要求1的双组份型显影剂,其中所述涂层含热固性树脂,并具有85%或更高的固化度。

11. 权利要求1的双组份型显影剂,其中所述涂层的含量为每100重量份所述芯颗粒0.001-2.5重量份。

12. 权利要求9和10的任一种双组份型显影剂,其中所述热固性树脂是选自下列物组的至少一种:改性或未改性硅氧烷树脂、热固性丙烯酸树脂、热固性苯乙烯-丙烯酸树脂、酚树脂、聚胺酯树脂、热固性聚酯树脂、环氧树脂和氨基树脂。

13. 权利要求5的双组份型显影剂,其中所述含阳离子树脂是具有含碱性氨基团的树脂。

14. 权利要求1的双组份型显影剂,其中所述芯颗粒的粒径为50-150 μm 。

说明书

双组份型显影剂

本发明涉及一种用于静电照相的双组份型显影剂。更具体地，本发明涉及一种双组份型显影剂，它包括载体和不含电荷控制剂的调色剂，适用于静电照相成像装置，如静电复印机和激光束打印机。

双组份型显影剂用作一种显影剂，在静电照相成像装置中用于将感光体上的静电潜影显影。该双组份型显影剂包括含粘合剂树脂和颜色剂如炭黑的调色剂及磁性载体如铁粉和铁氧体颗粒。

静电潜影通过下列步骤而被显影：显影剂通过其磁场在显影辊上形成磁刷形状，并转移到感光体上。在这一步骤，该调色剂通过与载体摩擦而被充电，以得到所希望的电荷及电荷极性。然后，该显影剂通过显影辊与感光体接触，结果使调色剂附着在上面，形成静电潜影。通常，调色剂包括电荷控制剂，它控制并稳定调色剂的电荷，以使恒定量的调色剂附着在静电潜影上，并提供优良的长时间的显影图像。带负电荷的调色剂包括负电荷控制剂，例如金属络合物染料，包括金属离子如铬(Ⅲ)(如，偶氮化合物-铬(Ⅲ)络合物)，和氧化羧酸-金属络合物(如水杨酸-金属络合物)(日本专利申请公开No. 3-67268)。带正电荷调色剂包括正电荷控制剂，例如油溶性染料，包括尼格和胺型电荷控制剂(日本专利申请公开No. 56-106249)。

很多金属络合物被用作常规电荷控制剂，包括重金属离子如铬离子。出于环境保护考虑，对它们应慎重选择，因而只能使用那些单独通过严格毒性试验和安全试验的。因此，尽管它们自身或当包括在调色剂中是安全的，但是更优选地避免使用这种包括重金属的金属络合物作为电荷控制剂。另外，电荷控制剂与调色剂中的其分原材如粘合剂和颜色剂如炭黑相比是昂贵的。因此，尽管电荷控制剂的含量仅有百分之几，但这使所

制得的调色剂价格增加。为此，希望显影调色剂不含金属络合物的电荷控制剂。

还有，当长时间地使用常规调色剂时，该调色剂组合趋于附着在载体颗粒表面上。附着的组份被称为废料。废料使载体电荷具有与调色剂相同的极性，结果产生下列缺点，即使调色剂扩散，并降低调色剂图像的转印效率。

本发明的双组份型显影含有调色剂和载体。该调色剂包括调色剂颗粒，调色剂颗粒包括粘合剂树脂和分散在粘合剂树脂中的磁性粉。该粘合剂树脂是由包括具有阴离子基团的树脂的组合物制得。包括在调色剂颗粒中的磁粉的范围为每100重量份粘合剂树脂0.1-5重量份。载体中的每个载体颗粒都具有芯颗粒和覆盖该芯颗粒的涂层，芯颗粒由用下式(A)：



表示的磁性材料制得，式中M表示至少一种选自Cu、Zn、Fe、Ba、Ni、Mg、Mn、Al和Co中的金属。

在一个实施方案中，用甲醇萃取调色剂得到的萃取液在280-350nm之间基本没有吸收峰，在400-700nm之间范围内基本上为零吸收率。

在一个实施方案中，磁粉的含量范围为每100份重量粘合剂树脂0.5-3重量份。

在一个实施方案中，调色剂颗粒具有5-15 μm 的体积平均颗粒直径，具有体积平均颗粒直径为0.05-1.0 μm 的隔离剂颗粒附着在调色剂颗粒的表面上。

在一个实施方案中，涂层是由含具有阳离子基团树脂的树脂组合物制得。

在一个实施方案中，涂层是由树脂组合物制得，该树脂组合物包括烷基化蜜胺树脂和丙烯酰基改性硅氧烷树脂，该烷基化蜜胺树脂具有由下式(B)表示的重量平均分子量M：



式中C表示烷基化蜜胺树脂中所含烷基中的碳原子数。

在一个实施例中，涂层是由树脂组合物制得，该树脂组合物包括甲基硅氧烷树脂和甲基化蜜胺树脂，该甲基化蜜胺树脂具有700或更大的重量平均分子量。

在一个实施方案中，涂层是由含甲基硅氧烷树脂的树脂组合物制得，该甲基硅氧烷树脂含有含量为70mol%或更多的T单元。

在一个实施例中，涂层由含热固性树脂和热塑性树脂的树脂组合物制得，该热塑性树脂包括浓度为每100克树脂组合物0.1-20mmol的季铵基团。

在一个实施方案中，涂层包括热固性树脂，具有85%或更高的固化度。

在一个实施方案中，涂层的含量为每100重量份芯颗粒0.001-2.5重量份。

在一个实施方案中，热固树脂是选自下列物组中的至少一种：改性或未改性硅氧烷树脂、热固性丙烯酸树脂、热固性苯乙烯-丙烯酸树脂、酚树脂、环氧树脂和氨基树脂。

在一个实施例中，具有阳离子基团的树脂是具有含碱性氮基团的树脂。

在一个实施方案中，芯颗粒的颗粒直径为50-150 μm 。

因此，本发明具有下列优点：(1) 提供了含具有优异带电能力的调色剂而完全不含电荷控制剂的双组份型显影剂；(2) 提供了一种含调色剂的双组份型显影剂，该调色剂在显影剂中不或只是稍微地扩散，以得到高质量的复印图像；和(3) 提供了一种含有调色剂的双组份型显影剂甚至当长时间使用时也不产生废料，因此，可以保持优异的图像质量，且转印效率也稳定。

图1是表示本发明调色剂的甲醇萃取液在200-700nm范围内的吸收率的图。

图2是表示含偶氮化合物-铬络合物染料作为电荷控制剂的调色剂的甲醇萃取液在200-700nm范围内的吸收率的图。

图3是表示含水杨酸-金属络合物作为电荷控制剂的调色剂的甲醇萃取液在200-700nm范围内吸收率的图。

图4是表示长时间使用的双组份磁性显影剂中载体的甲醇萃取液的吸收率，其中调色剂含作为是荷控制剂的偶氮化合物-铬络合物的染料，载体的带电能力由于废料在200-700nm范围内是不稳定的。

图5是表示振动时间和废料率之间的关系，这是用两种双组份磁性显影剂获得的，一种含有含有电荷控制剂的调色剂和磁性载体，另一种含有不含控制剂的调色剂和磁性载体。

图6表明了振动时间和调色剂电荷数量之间的关系，这是用两种双组分磁性显影剂获得的，一种含有电荷控制剂的调色剂和磁性载体，另一种含有不含电荷控制剂的调色剂和磁性载体。

图7示出了载体废料量和调色剂颗粒中电荷控制剂含量之间的相互关系。

图8表明了振动时间和废料量之间的相互关系，这是在调色剂颗粒中每一个组份与磁性载体单独地混合并振动的条件下获得的。

图9表明了常规双组份磁性显影剂中废料使是荷失效的机理。

图10表明了烷基化蜜胺树脂分子量。烷基化蜜胺树脂中含的烷基中碳原子数、以及使用烷基化蜜胺树脂在载体颗粒上形成的涂层粗糙度之间的相互关系。

本发明的双组份型显影剂中的调色剂完全不含电荷控制剂，例如偶氮化合物-金属络合物和羧酸-金属络合物的染料。因此，在本发明调色剂中几乎不发生由电荷控制剂产生的废料，这在下面详述，结果可在长时间内得到高技师的复印图像。由于本发明的双组份型显影剂含的调色剂不含电荷控制剂，可用任何化学或物理方法来检测调色剂中的任何电荷控制剂，即染料型化合物。例如，用任何化学反应都不能在本发明双组份型

显影剂中的调色剂中检测到这种化合物。换句话说，在调色剂的有机溶剂萃取溶液中不能检测到这种化合物的吸收峰。例如，当用有机溶剂如甲醇萃取调色剂时，该萃取液在280-350nm范围内基本上没有吸收峰，并且在400-700nm范围内基本上为零吸收。这里的“基本上没有吸收峰”的含意是在用50ml甲醇萃取0.1克本发明双组份型显影剂中的调色剂所得萃取溶液中完全没有检测到吸收峰，或者如果检测到，该吸收峰值也是0.05或更小。类似地，“基本上为零吸收”意指萃取溶液的吸收率为0.05或更小，该萃取溶液是用50ml甲醇萃取0.1克本发明双组份型显影剂中的调色剂所得。

本发明双组份型显影剂中，由于不含电荷控制剂，电荷数量的不稳定用下述措施来补偿。首先，调色剂颗粒中的粘合剂树脂包括含阴离子基团，其次，调色剂中包括以预定比例存在的磁粉，第三，每个载体颗粒都有涂层。还有，如果需要，具有预定颗粒尺寸的隔离剂颗粒附着在调色剂颗粒的表面，因而改进了图像从光敏体到转印纸上的转印效率。

在本发明显影剂中优选的是，载体颗粒上的涂层含有含阳离子基团，以增强显影剂的功能。结果是，使所得的载体的带电能力恒定。

在本发明的显影剂中，优选的载体颗粒上的涂层含有分子量在预定范围内的烷化蜜胺树脂和丙烯酰基改性的硅氧烷树脂。结果，使所得载体的带电能力进一步稳定。还有，由于每个单独载体颗粒的涂层都防止融化而彼此之间相互粘着，因而每个所得载体颗粒都具有平整和均匀的涂层表面。这降低了废料的产生量，并改善了载体的耐久性，增长了显影剂的寿命。

在本发明显影剂中，载体颗粒上的涂层优选含有甲基硅氧烷树脂和具有预定范围内分子量的甲基化蜜胺树脂。结果，防止了调色剂颗粒在显影过程中扩散，即防止在复印图影上形成所谓的灰雾。还有，进一步抑制载体颗粒和废料凝结的发生，结果提供了长寿命的显影剂，且具有优异的流动性和耐久性。

在本发明显影剂中，载体颗粒上的涂层优选包括含70mol%或更多T单元的甲基硅氧烷，以增强显影剂的功能。结果，进一步抑制了载体颗粒和废料凝结的发生，因此提供了长寿命的且具有优异的流动性和耐久性的显影剂。

在本发明显影剂中，为增强显影剂作用的目的，载体颗粒上的涂层优选含有热固性和热塑性树脂，该热塑性树脂可含预定含量的季铵基团。

在本发明显影剂中，为了增强显影剂功能的目的，载体上的涂层优选含热固性树脂，且涂层的固化度为85%或更大。结果，进一步抑制了废料的发生。另外，使所得显影剂具有优异的图像稳定性，它不引起感光体的成膜。

下面详细说明本发明双组分型显影剂所含调色剂的上述特征。

图1示出了200-700nm范围内本发明双组份型显影剂中所含调色剂的甲醇萃取液的紫外可见光谱。如该光谱所示，该萃取液没有峰，峰是由于电荷控制剂而形成的。特别地，该溶液在280-350nm范围内基本上没有吸收峰，而且在400-700nm范围内的吸收率基本上为零。相反，图2的示的含偶氮化合物-铬络合物作为电荷控制剂的调色剂的甲醇萃取液吸收率曲线中，在400-700nm范围内发现了吸收峰，特别中在550-570nm范围内。还有，图3所示的含水杨酸-金属络合物作电荷控制剂的调色剂的甲醇萃取液的紫外可见光谱中，在280-350nm范围内发现了吸收峰。

因为电荷控制剂以相当高浓度存在于调色剂颗粒表面，含电荷控制剂的调色剂的甲醇萃取液由于电荷控制剂而具有吸收峰。

用甲醇萃取本发明显影剂含载体，该显影剂由于产生废料而没有足够的带电能力，然后测量该萃取液的紫外可见光谱，在400-700nm内发现了电荷控制剂产生的吸收峰。例如，长时间使用含调色剂的显影剂会在其中产生废料，其中的调色剂含

偶氮化合物-铬络合物的染料，该显影剂的紫外可见光谱示于图2。然后，测量该显影剂中载体的甲醇萃取液的紫外可见光谱，得到图4所示的光谱。如图4所示，在与图2中光谱相同位置处发现了吸收峰。这通常认为是产生了废料，这是因为调色剂中的粘合剂树脂附着在了载体颗粒表面形成了树脂膜。然而，通过图2和图4中吸收曲线之间的比较，说明了废料形成的一个主要原因是电荷控制剂从调色剂颗粒转移到了载体颗粒。

本发明进行下列实验，以发现电荷控制剂和废料之间更多的关系：首先，将含调色剂颗粒的调色剂与载体混合获得显影剂，调色剂颗粒含1.5wt%偶氮化合物-铬络合物的染料。将调色剂和载体振动预定时间，图5示出了振动时间和附着在载体颗粒表面上的附着物量之间的关系。图5中，附着物量用废料率来表示，即，基于带有附着物的载体颗粒总重量的百分数。还有，图6表明了振动时间和调色剂电荷之间的关系。用包括不含电荷控制的调色剂和载体的显影剂重复相同的处理。这种显影剂的实验结果也示于图5和6，其中用包括含电荷控制剂的调色剂的显影剂得到的结果用黑圆点描绘，用包括不含电荷控制剂的调色剂的显影剂得到的结果用白圆圈表示。由图5和6可明显看出，包括含电荷控制剂的调色剂颗粒的显影剂较包括不含电荷控制剂的调色剂颗粒的显影剂，在载体颗粒上形成更多量的成为废料的附着物，并且调色剂的电荷量更大地减少。

接着，测量了作为废料附着在载体颗粒表面上的调色剂组份的重量。结果示于图7，其中横坐标表示废料的测得数量，纵坐标表示在调色剂颗粒中电荷控制剂的含量。图7中的虚线表示计算出的电荷控制剂数量，这是假设附着的作为废料的调色剂组份与调色剂颗粒中的组份相同而计算出的。图7表明在初始阶段大量的电荷控制剂沉积并附着在载体颗粒表面上。在图7中，当废料量增多，测量值与计算值相近似。这是因为这些数据是在不补充新调色剂的封闭体系内获得的实验结果。因此，当在复印机中更换调色剂时，测量值和计算值之间的差别

就会很大。

还有，本发明测量载体颗粒表面上的附着物的重量，该附着物产生的结果使载体与调色剂组份中的每种混合，即电荷控制剂、粘合剂树脂、作为颜色剂的炭黑和蜡，以发现各单独的调色剂组份与废料之间的关系。结果示于图8，即随时间变化的附着物量(即废料量)，其中由含电荷控制剂的混合物所得结果用空心圆圈绘出，由含炭黑的混合物所得结果用黑圆点表示，由含粘合剂树脂所得结果用方形表示，含蜡的所得结果用三角形表示。由图8可明显看出，电荷控制剂产生最大量的导致成为废料的附着物。

基于上述事实，参考图9，如下解释在常用双组份型磁性显影剂中废料引起的电荷失效。在显影剂使用的初始阶段同载体颗粒为正电荷而调色剂颗粒为负电荷，如图9的上部所示。有这种状态，调色剂颗粒作为负电荷调色剂颗粒21。当连续使用该显影剂时，含电荷控制剂作为调色剂颗粒主要组份的组份附着在载体颗粒1的表面。成为废料的附着物201是负电荷，该负电荷附着物201导致形成带正电荷的调色剂颗粒，即带机反电荷的调色剂颗粒22。该相反电荷调色剂颗粒22在载体颗粒1表面上形成，如图9下部所示，这使调色剂扩散，并降低调色剂的转印效率。

如上所述优选地，调色剂不含电荷控制剂，这不公是因为该电荷控制剂含重金属，还因为电荷控制剂是引起废料、调色剂扩散和调色剂转印效率降低的重要原因。因此，本发明双组份型显影剂中的调色剂完全不含电荷控制剂。

由于缺少电荷控制剂，调色剂电荷的不稳定，特别是调色剂的电荷数量不够，通过使用如上所述含阴离子的粘合剂树脂来补偿。调色剂颗粒的电量不够可被补充，因为粘合剂树脂中含阴离子基团而本身带负电荷。因为阴离子基团结合在粘合剂树脂的主链上，所以永远不会象电荷控制剂那样移到载体颗粒表面，因此永不会产生废料。相反，粘合剂的阴离子基团产生

的调色剂颗粒表面周围的电荷不够多，当将调色剂颗粒和载体颗粒作为磁刷输送以显影时，由库仑力引起的调色剂颗粒和载体颗粒之间的静电引力不够。因此，在快速复印操作中，因为调色剂不充分地与载体颗粒偶合在一起，调色剂不能充分地防止扩散。扩散的调色剂弄脏复印机内壁，并在复印图像中引起所谓的灰雾。

为了克服这种缺点，本发明的双组丛型显影剂中的调色剂含有预定量的磁粉，即，0.1-5重量份，基于100重量份的粘合剂树脂。由此补偿了调色剂颗粒电量的不足。调色剂颗粒中含有的磁粉在调色剂颗粒和载体颗粒之间引起磁引力。调色剂颗粒与载体颗粒之间的这种磁引力和静电引力一起防止了调色剂的扩散。还有，由于单个调色剂颗粒的电荷量较小，使附着在静电潜像上的调色剂颗粒数增加，因而使可见显影感度增加。

如上所述，调色剂颗粒中磁粉的含量为每100重量份粘合剂树脂0.1-5重量份范围。当含量小于0.1%(重量)时，调色剂颗粒的电荷量不够，结果与载体颗粒的偶合不充分，引起调色剂扩散。在这种情况下，在复印图像上形成不利的灰雾。还有，因为电荷量不够使复印图像的浓度低。当含量大于5%(重量)时，调色剂颗粒和载体颗粒之间的磁引力太强，以致使调色剂不能充分地附着在静电潜像上，结果降低了复印图像的浓度。

已经尝试通过将磁粉作为调色剂组份(可相容地加入)来改善复印图像的分辨率等。例如，日本专利申请公开No. 59-162563公开了含5-35wt%磁粉颗粒的调色剂颗粒。然而，另一种情况，复印图像的浓度低。日本专利申请公开No. 3-67268公开了调色剂，其中外部地加入了0.05-2wt%的磁粉。在这种情况下由于磁粉不是含在调色剂颗粒中，磁粉总是不均匀地附着在调色剂颗粒的表面，结果使调色剂颗粒和载体颗粒之间的磁引力不够。还有，在上述两种调色剂中的任一种，由于其中含电荷控制剂而不利地引起废料。

在本发明中，载体颗粒具有涂层，能进一步增强所得显影

剂的功能。载体的涂层能够稳定调色剂的带由能力。还有，涂层在载体上形成光滑和均匀的表面。因此，抑制了废料的产生，增加了载体的耐久性，得到具有长寿命的显影剂。

在本发明的一个方面中，为增强显影剂功能的目的，优越的是载体颗粒上的涂层包括具有阳离子基团的树脂。由于阳离子基团，使载体具有了带电能力。因此，当该载体与不含电荷控制剂的调色剂混合时，显著地改善了调色剂的带电能力。结果，所得调色剂的带电能力是稳定的。再有，由于该调色剂不含电荷控制剂，即不像常规调色剂含有电荷控制剂，因而有效地抑制了由电荷控制剂引起的在载体颗粒上的废料的产生，结果延长了显影剂的寿命。

具有阳离子基团的树脂的例子包括具有含碱性氮基团如胺基的树脂。例如，蜜胺树脂，优选烷基化蜜胺树脂可以使用。

在本发明另一方面，为增强显影剂功能，优选的是，载体颗粒上的涂层包括丙烯酰基改性硅氧烷树脂和具有预定范围内分子量的烷基化蜜胺树脂，所述预定分子量范围为由下式(B)表示平均分子量M:

$$\text{式(B): } M > 1100C - 400$$

式中C表示烷基化蜜胺树脂中的烷基所含碳原子数。

由于蜜胺树脂分子中具有大量的氨基团，即阴离子基团，当它含在涂层中时，使载体颗粒带正电荷。特别地，由于下述原因而优选烷基化蜜胺。在这种树脂中，至少，一部分由蜜胺和甲醛反应产生的羟甲基通过与乙醇反应而进一步烷基化（即烷基醚化）。结果，树脂的熔点降低，且其溶于溶剂的可溶性改善。还有，也改善了与丙烯酰基改性硅氧烷树脂的兼容性。因此，烷基化蜜胺树脂具有优异的涂层形成性能和固化性能。还有，因为在基中含有羟甲基团和/或烷基化羟甲基团，获得了高的活性，并当与丙烯酰基改性硅氧烷树脂结合时呈现出优异的固化性能。结果，可形成致密而以坚硬的涂层。

硅氧烷树脂具有防水性、优异的抗水性和摩擦系数。因此

，该树脂能很好地防止废料产生。还有，当丙烯酸酯改性硅氧烷树脂用在显影剂中载体颗粒上的涂层中时，该丙烯酸酯改性硅氧烷树脂是硅氧烷树脂与丙烯酸树脂变性而获得，使所得复印图像具有高浓度，以及能有效地防止废料产生。再有，当用丙烯酸树脂改性硅氧烷树脂时，与烷基化蜜胺树脂的相容性和固化活性也可得到改善。

还有，当烷基化蜜胺树脂具有式(B)表示的平均分子量时，载体颗粒上的涂层具有平滑和均匀的表面，而没有一点粗糙。在式(B)中，优选C为1-4范围。

涂层形成粗糙的原因认为是载体颗粒上的涂层熔化，因此形成了载体颗粒的附着物。当涂层固化时或当涂层固化后冷却时，涂层熔化并相互附着。当这种熔化的树脂破裂时，由于树脂间熔化部分的破裂而在涂层表面上形成粗糙。当调色剂颗粒附着在这种不规则的载体颗粒表面时，引起废料，结果减少了载体的寿命。当涂层是由烷基化蜜胺树脂形成的，发现粗糙的形成、烷基化蜜胺树脂分子量、和烷基化蜜胺树脂中烷基的碳原子数之间是相关的。图10表明了涂层粗糙度形成、烷基化蜜胺树脂的分子量和烷基化蜜胺树脂中烷基团的碳原子数之间的关系。在该图中，横坐标表示烷基中碳原子数(C)，纵坐标表示烷基化蜜胺树脂的平均分子量(M)。在涂层上形成粗糙的用“×”绘出，不形成粗糙的用“0”绘出，如图10所示，当使用分子量满足式(B)的烷基化蜜胺树脂时，即当指定所用烷基化蜜胺树脂分子量大于预定值时，防止了涂层彼此之间附着。结果，在涂层表面没有形成粗糙，使所得载体颗粒具有光滑的涂层表面。当载体颗粒具有这种平滑和均匀的涂层表面时，明显地抑制了废料的产生。

在本发明的再一个方面，为增强显影剂功能之目的，优选的载体颗粒上的涂层包括烷基化蜜胺树脂和硅氧烷树脂。例如，优选的是具有预定范围内分子量(即分子量为700或更大)的甲基化蜜胺树脂和甲基硅氧烷树脂的结合物。在这种情况下，

因为载体颗粒上的涂层包括具有阳离子的树脂，也明显改进了不含电荷控制剂的调色剂的带电能力。还有，由于硅氧烷树脂，抑制了废料的产生，也抑制了载体颗粒的凝结，因此改善了调色剂的流动性。为了这些目的，甲基硅氧烷树脂是特别有效的，并且不含苯基的甲基硅氧烷树脂是更优选的。当使用这种甲基硅氧烷树脂时，抑制废料和凝结的效果进一步增强。

在前述显影剂中，通过将蜜胺树脂限定为甲基化蜜胺树脂，并将树脂的分子量限定为预定值或更大，获得了下述的优点。因为硅氧烷树脂和蜜胺树脂间的兼容性通常很差，蜜胺树脂颗粒团块，分散在由这些树脂形成的涂层中的硅氧烷树脂中。然而，这种特定甲基化蜜胺树脂的固化材料具不与甲基硅氧烷树脂的固化材料一样高的硬度。因此，尽管刻胺树脂颗粒团块分散在硅氧烷树脂中，当载体在显影装置中反复振动时，这种团块也不从涂层中脱落。因此，涂层的表面防制了因振动而失去其均匀性。结果，进一步抑制了载体颗粒的凝结和废料的产生，因此提供了一种长寿命的具有优异流动性的耐久性的显影剂。

在本发明的再一方面，为了增加显影剂的功能，优选载体颗粒上的涂层包括含70mol%或更多的T单元的甲基硅氧烷树脂，T单元即三功能单元($\text{RSO}_{1.5}$ ，其中R为甲基)。如上所述，甲基硅氧烷在防止载体颗粒凝结和废料产生方面是优异的。当甲基硅氧烷树脂中T含量限定为70mol%或更多时，使固化甲基硅氧烷树脂形成的三维网络结构得到更致密的结构，结果改善了载体颗粒涂层表面的硬度和均匀性，并进一步增加了防止载体颗粒凝结和废料产生的效果。因此，当使用这种甲基硅氧烷形成涂层时，所得显影剂获得了更长寿命及高的流动性和耐久性。当T含量小于70mol%时，分别地增加了无助于交联的D单元(即双功能单元 R_2SiO)和降低分子量的M单元(即单功能单元 $\text{R}_3\text{SiO}_{0.5}$)，因而稍微降低了涂层的硬度。

本发明的再一方面，为增强显影剂功能，优选的载体颗粒的涂层包括热固性树脂和热塑性树脂，而热塑性树脂含预定

含量的季铵基团。当这种树脂包括在涂层中时，在热固化过程中，诱导了具有季铵基团的热塑性树脂和热固性树脂之间的析相作用，因此，热塑性移动涂层的表面。因此，当具有这种涂层的载体与有含电荷控制剂的调色剂混合时，可稳定所得显影剂的带电能力。还有，因为调色剂不含常规显影剂所含的电荷控制剂，有效地抑制了载体颗粒上废料的产生，因而提高了显影剂寿命。通常，含季铵基团的树脂是热固树脂或热塑性树脂。但在本发明中，季铵基团含在形成涂层的树脂组合物中的热塑性树脂中。因此，可以应用其有稳定的带电能力而不降低涂层耐久性的调色剂。通过在100g树脂组合物中含0.1-20毫摩尔(mmol)季铵基团而能进一步稳定带电能力。

在本发明的再一方面中，为增加显影剂功能，优选的载体颗粒涂层含热固性树脂，优选的涂层固化度为85%或更多。该热固性树脂优选地用于在载体颗粒上形成涂层，该载体为抗磨、硬、非粘着、耐热和耐久的载体。通过将固化度限制为85%或更多，该固化材料得到了高密度，改善了所得涂层表面的均匀性，防上了涂层的剥落，并进一步增强了防止产生废料的效果。当使用这种树脂时，由于涂层硬度增加了，几乎不产生感光体的成膜和废料。

如下得到该固化度。在芯颗粒上形成涂层并固化以制备载体颗粒。用溶剂清洗该所得载体颗粒，这能溶解或分散用于形成涂层为的未固化的树脂组合物。将没有被溶剂洗掉的仍保留在芯颗粒上的涂层的比率作为固化度。该比率可用下式计算：

$$\text{固化度 (\%)} = \frac{\text{清洗后载体中的C}}{\text{清洗前载体中的C}} \times 100$$

式中C表示通过元素分析等测得的C的数量。

现在，说明本发明的显影剂，这里的“低级烷基”指具有1-5个碳原子的烷基。

(调色剂颗粒的粘合剂树脂包括在本发明显影剂中)

本发明显影剂含的调色剂颗粒的粘合剂树脂含包括具有阴离子基团的聚合物的组合物。通过具有阴离子基团的单体或含有阴离子基团的单体和其他单体的混合物之聚合而得到这种粘合剂树脂。所得树脂可以是同聚物或共聚物。

本发明的双组份型显影剂中剂所用的粘合剂树脂优选的是由具有阴离子基团的单体与其他单体的共聚物，例如无规共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物。

具有阴离子基团的单体的例子包括具有羧酸基团、磺酸基团或磷酸基团的单体，而通常使用具有羧酸基团的单体。具有羧酸基团的单体的例子包括烯属未饱和羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、马来酸、富马酸；能形成羧酸基团的单体，如马来酸酐；和二羧酸如马来酸和富马酸的低级烷基半酯。具有磺酸基团的单体的例子包括苯乙烯磺酸和2-丙烯酰基氨基-2-甲基丙烷磺酸。具有磷酸基团的单体的例子包括2-膦酰基(氧代)丙基异丁烯酸、2-膦酰基(氧代)乙基异丁烯酸、2-氯-2-膦酰基(氧代)丙基异丁烯酸。

含有阴离子基团的这种单体可以是游离酸、碱金属如钠和钾的盐、碱土金属如钙和镁的盐和如锌盐。

选择不含阴离子基团的单体用于制备粘合剂树脂，使所得粘合剂树脂具有调色剂所需的足够的定影能力和带电能力，这种单体可以是烯属未饱和单体的一种或他们的结合物。这种单体例子包括烯属未饱和羧酸酯、单乙烯基芳烃、乙烯基酯、乙烯基醚、二烯烃和单烯烃。

该烯属未饱和羧酸酯由下式(I)表示：



式中R¹是氢原子或低级烷基；R²是具有11或更少碳原子的烃或

具有11或更少碳原子的烃基烷基。

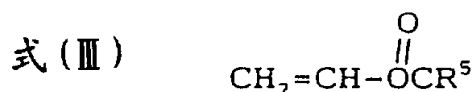
这种烯属末饱和羧酸酯的例子包括丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸环己酯、苯基丙烯酸酯、异丁烯酸甲酯、异丁烯酸乙酯、2-乙基己基异丁烯酸酯、 β -羟基乙基丙烯酸酯、 γ -羟基丙基丙烯酸酯、 δ -羟基丁基丙烯酸酯和 β -羟基乙基异丁烯酸酯。

该单乙烯基芳烃由下式(II)表示:



其中 R_3 是氢原子、卤原子、 R^4 是氧原子低级烷基卤原子烷氧基、氨基或氨基， ϕ 是亚苯基。

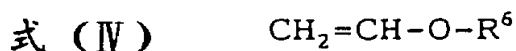
这种单乙烯基芳烃包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、2-氯苯乙烯、0-氯苯乙烯、m-氯苯乙烯、P-氯苯乙烯和P-乙基苯乙烯。该乙烯基酯由下式(III)表示:



式中 R_5 是氢原子或低级烷基。

这样乙烯基酯的例子包括乙烯基甲酸酯、乙烯基乙酸酯和乙烯基丙酸酯。

该乙烯基醚由下式(IV)表示:

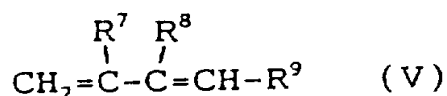


式中R⁶是具有11或更少碳原子的一价烃基。

该乙烯基醚的例子包括乙烯基甲醚、乙烯基乙醚、乙烯基正丁醚、乙烯基苯基醚和乙烯基环己醚。

该二烯烃由下式(V)表示：

式(V)

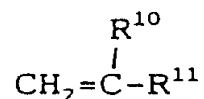


式中R⁷、R⁸和R⁹单独地是氢原子、低级烷基或卤原子。

这种二烯烃的例子包括丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯。

该单烯烃由下式(VI)表示：

式(VI)



式中R¹⁰和R¹¹单独地是氢原子或低级烷基。

这种单烯烃的例子包括乙烯、丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、和4-甲基-1-戊烯。

具有阴离子基团的聚合物的特别例子，即通过聚合上述单体而得到的(共)聚合物，包括苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物和离子键树脂。还有，乃可使用具有阴离子基团的聚酯树脂。当阴离子基团作为游离酸存在时，具有阴离子基团的聚合物优选地含有能获得2-30、优选5-15酸值的比例量的阴离子基团。当部分的或全部的阴离子基团被中和时，假设它以游离酸存在，则优选的含有这样比例量的阴离子，即酸值在上述范围内。当聚合物或组合物的酸值，即阴离子浓度，低于上述范围，则所得调色剂的带电能不够。当超过该范围时，所得调色剂具有不利的吸湿性。优选的粘合剂树脂是由含阴离子

基团的单体和至少一种作为必需组份的式(I)表示的乙基化未饱和羧酸酯所获得的共聚物，如果需要，可使用由式(II)至(VI)所表示的任一种单体作为选择性组份。可用上述单体的一种或两种或更多种的结合物制备粘合剂树脂。

在本发明中，低分子量聚合物优选为含苯乙烯组份的共聚物。在制备低分子量聚合物中，苯乙烯与整个所用单体的重量比是70%或更少，优选为20%-65%。当超过70%时，所得调色剂很容易引起电荷失效。结果，降低了调色剂的耐久性。

通过含芳族单乙烯、单体的单体共聚得到含苯乙烯组份的共聚物。优选的粘合剂树脂是苯乙烯丙烯酸树脂。

在本发明中，优选的是，粘合剂树脂中低分子量聚合物的酸值小于高分子量聚合物的酸值。特别地，当阴离子以游离酸存在时，低分子量聚合物的酸值为3-15。优选的高分子量聚合物的酸值为6-25，高分子量聚合物酸值与低分子量的酸值的比率在1:1.2-1:8范围内。当低分子量聚合物的酸值大于上述范围，而当酸值的比率小于上述范围时，所得调色剂易于引起电荷失效。

如下所述，通过首先制备低分子量聚合物，然后向其加入作为高分子量聚合物原料的单体一起聚合，可得到含高分子量聚合物和低分子量聚合物的树脂，换句话说，该独立的聚合物可以单独的制备并混合在一起。当阴离子基团以游离酸存在时，优选的树脂含有使整个树脂的酸值为20-30范围的比例值阴离子，优选的酸值为4-20，更优选的酸值为5-15。当部分或全部阴离子基团被中和时，优选的阴离子基团以使酸值在上述范围内的比例量存在，假设它以游离酸存在。当聚合物或组合物的酸值，即阴离子基团的浓度，小于上述范围时，所得调色剂的带电能力不够。当大于上述范围时，所得调色剂具有不利的吸湿性。

本发明所用的粘合剂树脂是由含上述聚合物的组合物制得，

该组合物还可含没有阴离子基团的聚合物。在这种情况下，整个组合物中阴离子基团的比例量优选在上述范围内。

(磁粉)

调色剂所含的磁粉(包括加入的)可以是常规单组份型显影剂所用的任何磁粉。磁粉材料的例子包括四氧化三铁(Fe_3O_4)、磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、氧化铁锌(ZnFe_2O_4)、氧化铁钇($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、氧化铁镉(CdFe_2O_4)、氧化铁镓($\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)、氧化铁铜(CuFe_2O_4)、氧化铁铅($\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$)、氧化铁镍(NiFe_2O_4)、氧化铁钕(NdFeO_3)、氧化铁钡($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)、氧化铁镁(MgFe_2O_4)、氧化铁锰(MnFe_2O_4)、氧化铁镧(LaFeO_3)、铁(Fe)、钴(Co)和镍(Ni)。特别优选的磁粉是由四氧化三铁(磁铁矿)细粉制成的。优选的磁铁矿是粒径为 $0.05-1.0\ \mu\text{m}$ 的对称八面体形。这种磁铁矿颗粒可用硅烷偶合剂或钛偶合剂进行表面处理。含在调色剂颗粒中磁粉的粒径通常为 $1.0\ \mu\text{m}$ 或更小，优选范围为 $0.05-1.0\ \mu\text{m}$ 。

调色剂颗粒中磁粉的含量为每100重量份粘合剂树脂0.1-5重量份，优选为0.5-4重量份，更优选为0.5-3重量份。当含量太小时，在显影过程中调色剂扩散，且调色剂转印效率降低，如上所述。

(调色剂颗粒的内部添加剂)

如上所述，调色剂颗粒含有作为必要组份的粘合剂树脂和磁粉，如果需要，可任意地包括一些通常用于调色剂的内部添加剂。

这种添加剂的例子包括颜色和防粘剂。

作为颜色剂，下列颜料可使用：

—黑色颜料：

炭黑、乙炔黑、灯黑、苯胺黑；

—补充剂：

重晶石、碳酸钡、粘土、硅石、白炭、滑石、矾土白。

在调色剂颗粒中这种颜料的含量为每100份（重量）粘合剂树脂2-20重量范围，优选为5-15重量份。

作为防粘剂，象常规调色剂，可使用各种蜡和烯烃树脂。

(调色剂的制备)

本发明双组份型显影剂中调色剂的调色剂颗粒可用任何常用调色剂颗粒制备方法而制备，例如磨碎和分级，熔化造粒、喷雾造粒和聚合，通常用磨碎和分级方法制备。

例如，调色剂颗粒的组份在混合机如 Henschel 混合机中预先混合，用捏和机如双轴挤压力捏和，然后冷却。将所得产物磨碎并分级得到调色剂颗粒。调色剂颗粒的粒径为5-15 μm ，优选7-12 μm ，体积平均颗粒直径（用 Coulter 计数器测得的中间尺寸）。

如果需要，通过将作为外部添加剂的流动性增加剂如疏水性蒸汽沉积二氧化硅颗粒附着在调色剂颗粒的表面，可以进一步改善调色剂的流动性。该流动性增加剂如二氧化硅颗粒的初始颗粒直径通常为约0.015 μm ，加入到调色剂中的流动性增加剂在0.1-2.0重量份范围内，以整个调色剂重量为基，即以调色剂颗粒和流动性增加剂的总重量为基。

还有，本发明优选加入具有粒径大于流动性增加剂粒径的隔离剂。作为隔离剂颗粒，可用粒径为0.05-1.0 μm ，优选0.07-0.5 μm 的任何有机和无机惰性颗粒。这种惰性颗粒材料的例子包括二氧化硅、矾土、氧化钛、碳酸镁、丙烯酸树脂、苯乙烯树脂和磁性材料。如上所述，隔离剂不仅能作为流动性增加剂，也增加转印效率。作为隔离剂颗粒，优选使用细颗粒状的与调色剂颗粒中相同的磁粉，特别是四氧化三铁（磁铁矿）。当磁粉用作隔离剂颗粒时能有效地抑制调色剂的扩散，如上所述。隔离剂的含量为10重量份或更少，更优选0.1-10重量份，最优选为0.1-5重量份，以调色剂总重量为基。当隔离剂颗粒

过量地含在调色剂中时，复印图像的浓度不够。当磁粉用作隔离剂颗粒时，与调色剂颗粒中含的一起的磁粉总量优选为10%（重量）或更少，以粘合剂树脂为基。当过量含有时，复印图像的浓度降低。

当流动性增加剂和隔离剂颗粒加入到调色剂颗粒中时，优选下述制备方法：首先将流动性增加剂和隔离剂颗粒彼此充分混合，然后将所得混合物加入到调色剂颗粒中，再充分地将该调色剂颗粒松散开。因此，隔离剂颗粒附着在调色剂颗粒表面上。这里的“附着”意指与调色剂颗粒保持接触，同时又部分嵌入调色剂颗粒。在这种方式，制备了本发明的调色剂颗粒。

（载体颗粒）

本发明显影剂所用载体中每个颗粒都优选地是由具有两层结构的颗粒组成，该两层结构包括芯颗粒和覆盖该芯颗粒的涂层。由于涂层，载体颗粒的电阻是稳定的，并且随时间或由环境电荷的影响是非常少地变化。结果，颗粒的带电能力是稳定的。还有，由于载体颗粒表面用涂层制成光滑的，防止了载体颗粒和调色剂颗粒之间摩擦引起的废料。结果，改善了载体的耐久性，因此，延长了所得显影剂的寿命。

该芯颗粒由下式（A）表示的磁性材料制成：



式中M表示选自Cu、Zn、Fe、Ba、Ni、Mg、Mn、Al和Co中的至少一种。

式（A）表示的化合物是磁铁矿（其中M表示Fe）或铁氧体（其中M表示除Fe外的一种金属），优选使用其中M是Cu、Zn、Mn、Ni或Mg的铁氧体。这种磁铁矿和铁氧体的电阻随时间很小地变化，当在显影装置中施加磁场时，它们能形成软穗状排列形状。含这种磁性材料的芯颗粒具有30-200 μm ，优选50-150 μm 的粒径。通过喷雾粒化等方法粒化磁性材料细颗粒，并加热所得颗粒制得芯颗粒。该芯颗粒具有体积比电阻为 $10^5-10^9 \Omega \cdot \text{cm}$

，优选为 $10^6 - 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。芯颗粒的饱和磁化强度为 30 - 70emu/g，优选45 - 65emu/g。

在本发明的一个方面，用于在载体颗粒上形成涂层的树脂组合物优选是具有阳离子基团的树脂，该树脂可以是热塑性树脂或热固性树脂。热固性树脂或含热固性树脂的混合物优选是耐热和耐久的。阳离子基团的例子包括含碱性氮基团，如伯、仲和叔氨基、季铵基团、酰胺基、亚氨基、胍基、胍基、和脒基，其中特别优选氨基和季铵基。

具有阳离子热塑性树脂的例子包括热塑性丙烯酸树脂、热塑性苯乙烯-丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂和烯烃共聚物，它们中的每一个都含阳离子基团。热固性树脂的例子包括改性和未改性的硅氧烷树脂、热固性丙烯酸树脂、热固性苯乙烯-丙烯酸树脂、酚树脂、聚氨酯树脂、热固性聚酯树脂、环氧树脂和氨基树脂，它们中的每一个都含阳离子基团。通过具有阳离子基团的单体或含阳离子基团的单体的混合物与其他单体聚合而制备含阳离子基团的这种树脂。换句话说，通过含阳离子基团的化合物与不含阳离子基团的树脂交联制得这种树脂。换名话说，通过使用含阳离子基团的聚合引发剂将含阳离子基团的单体和/或其他单体（共）聚合，因此，将阳离子基团引入所得树脂中。

当使用由烷氧基硅烷或烷氧基钛制备的树脂时，在制备树脂过程中或之后，通过伴随含阳离子基团的硅烷偶合剂与树脂反应而制得含阳离子基团的树脂。硅烷偶合剂的例子包括 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷和 N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。这种硅烷偶合剂通过芯颗粒表面上通常存在的羟基而连结在芯颗粒表面上。因此，这种硅烷偶合剂自身可形成涂层。含阳离子基团的聚合引发剂的例子包括脒类化合物，如偶氮化合物。

用于形成涂层的含阳离子基团的树脂可单独使用，或与任

何其它上述树脂一起使用，或与不含阳离子的其它树脂一起使用。

阳离子基团在含阳离子基团的树脂中的含量为每100g树脂0.1-2000mmol范围内，优选0.5-1500mmol。当含阳离子基团的树脂与不含阳离子基团的树脂一起使用时，形成载体颗粒涂层的全部树脂中优选含有上述范围内比例的阳离子基团。

形成载体颗粒涂层的树脂包括至少一种含有阳离子基团的上述树脂，如果需要，与不含阳离子基团的其它树脂结合在一起。含阳离子基团的脂和不含阳离子基团的树脂的混合物的例子包括烷基化蜜胺树脂和苯乙烯-丙烯酸共聚物的混合物，和烷基化蜜胺树脂和丙烯基改性硅氧烷树脂的混合物。

在本发明的另一个方面，在载体颗粒上形成涂层的树脂组合物优选包括烷基化蜜胺树脂(即含阳离子的热固性树脂)和丙烯基改性硅氧烷树脂。

该烷基化蜜胺树脂由羟甲基蜜胺的烷基化获得的，该烷基化是任何一种醇与羟甲基蜜胺中的部分羟甲基基团之间反应，羟甲基蜜胺是由任何一种蜜胺和甲醛的加成聚合得到。

该蜜胺包括蜜胺和蜜胺衍生物如苯并胍胺和乙酰胍胺。蜜胺含有三个氨基和一个含二个氨基的胍胺。在使用任何一种这些化合物作为蜜胺以制备上述树脂中，在蜜胺与甲醛反应中(即在羟甲基蜜胺形成反应中)，每1mol蜜胺使用1.0-8.0mol，优选2.0-7.0mol的甲醛。这种羟甲基蜜胺形成反应在氢氧化物如碱金属或碱土金属或碱性催化剂如氨存在下是有效的。在羟甲基蜜胺形成反应中，羟甲基蜜胺中的缩合反应同时使羟甲基蜜胺借助亚甲基基团而彼此之间相互粘合，结果增加了分子量。

当羟甲基蜜胺和醇反应，通过缩合形成了醚键。适合醇的例子包括甲醇、乙醇、n-丙醇、异丙醇、n-丁醇和异丁醇。通过使用这种醇，具有希望的碳原子数的烷基基团被引入蜜胺分子中，因此形成了烷基化蜜胺树脂。烷基化程度，即醚键形

成反应程度，为10-85%，优选为20-80%，以蜜胺中羟甲基团总数为基。

丙烯基改性硅氧烷树脂可以是含硅氧烷树脂组份和丙烯酸树脂组份的嵌段共聚物或接枝共聚物，或者具有硅氧烷树脂和/或丙烯酸树脂的这些共聚物的混合物。这里的“丙烯基改性硅氧烷树脂”是具有硅氧烷树脂和/或丙烯酸树脂的共聚物和这些共聚物的混合物。

使用含有机聚硅氧烷单元和具有活性官能基团的硅氧烷树脂作为硅氧烷树脂组份，所述有机聚硅氧烷例子为二甲基聚硅氧烷、二苯基聚硅氧烷和甲苯基聚硅氧烷，所述活性官能基团位于分子链的末端或在分子链中。这种活性基团的例子包括羟基、单烷氧基甲硅烷基、双烷氧基甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基、烷氧基甲硅烷氧基、乙烯基甲硅烷基和乙烯基甲硅烷氧基。

使用由大量丙烯酸酯或异丁烯酸酯单体和少量含烷氧基甲硅烷基的烯属未饱和单体所得的共聚物作为丙烯酸树脂组份。丙烯酸酯和异丁烯酸酯的例子包括丙烯酸甲酯、异丁烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、异丁烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、异丁烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、异丁烯酸丁酯、2-羟乙基丙烯酸酯、2-羟乙基异丁烯酸酯、3-羟丙基丙烯酸酯、3-羟丙基异丁烯酸酯、2-氨基乙基丙烯酸酯、2-氨基乙基异丁烯酸酯、N-乙基-2-氨基乙基丙烯酸酯和N-乙基-2-氨基乙基异丁烯酸酯。含有烷氧基甲硅烷基的烯属未饱和单体的例子包括乙烯基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基甲硅烷基丙基丙烯酸酯和3-三乙氧基甲硅烷基丙基异丁烯酸酯。

当硅氧烷树脂组份与丙烯酸树脂组份相互反应时，引起硅氧烷树脂中活性官能团与丙烯酸树脂中活性烷氧基团之间的反应，因此，制备了含硅氧烷树脂组份和丙烯酸树脂组份的共聚物。特别地，用丙烯酸树脂将硅氧烷树脂改性得到丙烯基改性硅氧烷树脂。

丙烯酸改性硅氧烷树脂中丙烯酸树脂组份与硅氧烷树脂组份之间的重量比优选地为80:20至20:80, 更优选地为70:30至30:70。这里的丙烯酸树脂组份包括包括两种, 一种为丙烯酸树脂本身, 另一种是当使用丙烯酸-硅氧烷共聚物和丙烯酸树脂和/或硅氧烷的混合物作为丙烯酸改性硅氧烷树脂时含在共聚物中的物丙烯酸树脂。类似地, 硅氧烷树脂组份包括硅氧烷树脂自身和共聚物所含的硅氧烷树脂组份两种。

该丙烯酸改性硅氧烷具有与羟甲基或醚化羟甲基反应的基团, 如羟基和烷氧基。该反应基团的浓度通常为每100克树脂1-400mmol, 优选3-200mmol。

在载体颗粒上形成涂层的树脂组合物包括烷基化蜜胺树脂和任意含量的丙烯酸改性硅氧烷树脂。优选的烷基化蜜胺树脂和丙烯酸改性硅氧烷树脂的混合比率为5:95至70:30。当混合比率在该范围内时, 可进一步改善所得载体颗粒的带电能力, 也可进一步改善涂层表面的光滑度。另外, 可减少废料的产生。

在本发明的再一个方面, 在载体颗粒表面上形成涂层的树脂组合物含有甲基硅氧烷树脂和甲基化蜜胺树脂。

例如, 甲基硅氧烷树脂可由甲基氯硅烷制备。该甲基硅氧烷树脂通常作为甲基硅氧烷树脂低聚物加到芯颗粒中, 然后如下述固化。

该甲基化蜜胺树脂具有700或更大的重量平均分子量。这里对甲基化蜜胺树脂分子量的上限没有限定, 但优选为2,000。这里对甲基硅氧烷树脂和甲基化蜜胺树脂的含量没有限定, 但该甲基化蜜胺树脂在涂层中的含量优选为5wt%-70wt%范围内。当甲基化蜜胺树脂的含量在该范围内时, 所得载体颗粒的带电能力能被进一步稳定。还有, 在该情况下, 甲基化蜜胺树脂的自交联程度非常合适, 使固化处理过程中的甲基蜜胺树脂的活性非常优异, 使甲基化蜜胺树脂的成膜性能是满意的。因此, 进一步改善了所得涂层与芯颗粒之间的粘合性。

在本发明的还一个方面中, 优选的是, 在载体颗粒上形成

涂层的树脂组合物含有含比例为70mol%或更多T单元的甲基硅氧烷树脂。为了固化该甲基硅氧烷树脂以包括70mol%更多T单元，使用含70mol%或更多T单元的甲基硅氧烷树脂低聚物。为了将低聚物中T单元含量调整到70mol%或更多，使甲基三氯硅烷(CH_3SiCl_3)的混合比率为70mol%或更多，该甲基三氯硅烷是用作甲基硅氧烷低聚物原料的甲基氯硅烷中T单元的来源。

在本发明的又一个方面中，在载体颗粒上形成涂层的树脂组合物优选包括热固性树脂和特定类型的热塑性树脂。该热固性树脂选自下列物组中的至少一种：改性或未改性的硅氧烷树脂、热固性丙烯酸树脂、热固性苯乙烯-丙烯酸树脂、酚树脂、聚氨酯树脂、热固性聚酯树脂、环氧树脂和氨基树脂。合适的热塑性树脂具有季铵基团，这种热塑性树脂的例子包括丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂和烯烃树脂，所有这些都包括季铵基团。这种具有季铵基团的热塑性树脂可通过具有季铵基团的单体或具有季铵基团的单体混合物与其它单体聚合而得到。换句话说，它可通过不含季铵基团的热塑性树脂和含季铵基团的化合物的连接而得到。

含季铵基团的该热塑性树脂含季铵基团的浓度为每100克树脂组合物0.1-20mmol。当这种热塑性树脂含在涂层中时，可进一步稳定载体的带电能力。

在本发明的再一方面中，在载体颗粒上形成涂层的树脂组合物优选地包括热固性树脂。该热固性树脂的例子包括改性或未改性硅氧烷树脂、热固性丙烯酸树脂、热固性苯乙烯-丙烯酸树脂、酚树脂、聚氨酯树脂、热固性聚酯树脂、环氧树脂和氨基树脂。当热固化时，这种热固性树脂的分子量增加，并在溶剂中变成不稳定的。为获得上述的85%或更大的固化度，需要调整加热温度和时间。在本发明中，热塑性树脂可含在涂层中，直到它不降低涂层的特性。这种热塑性树脂包括丙烯酸树脂、苯乙烯-丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚酰胺树脂、和烯烃共聚物树脂。它们中的一种或两种或以上的结合物可以使用。

在载体颗粒上形成涂层的树脂组合物还可含有添加剂如二氧化硅、矾土、炭黑、脂肪酸金属盐、硅烷偶合剂和硅氧烷油，如果需要的话。这些添加剂起到调整涂层特性的作用。

(载体的制备)

用已知的形成涂层的方法，将含阳离子基团的树脂组合物施加到芯颗粒的表面。例如，用树脂组合物的溶液或分散液将芯颗粒涂覆，并干燥，由此形成涂层。换句话说，当使用热固性树脂或活性树脂低聚物时，用未固化树脂或者该低聚物的溶液或分散液涂覆芯颗粒，然后加热以固化该树脂。该涂层可用任何常用方法而形成如浸渍、喷涂、流化床方法、移动床方法和转涂法。可使用任何常规有机溶剂作为溶解或分散树脂组合物的溶剂。溶剂的例子包括芳烃如甲苯和二甲苯；酮如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮和环己酮；环醚如四氢呋喃和二噁烷；醇如乙醇、丙醇和丁醇；纤维素如乙基纤维素和丁基纤维素；酯如乙酸乙酯和乙酸丁酯；酰胺型溶剂如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺。依据树脂的化学性能如溶解性而合适地选择溶剂。

由此得到的载体颗粒粒径为30-200 μm 范围，优选为50-150 μm 。载体颗粒上涂层的重量比值为每100重量份芯颗粒0.001-2.5重量份，优选为0.005-2.0重量份。所得载体颗粒的体积电阻率为 $10^5-10^{13}\Omega\cdot\text{cm}$ 范围，优选 $10^7-10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ ，饱和磁化强度为30-70emu/g，优选45-65emu/g。

(显影剂的制备)：

通过混合上述调色剂和载体而制备双组份型显影剂。载体和调色剂的混合比率通常为98：2至90：10，优选为93：7-94：6，以重量计。

用含调色剂的本发明的显影剂进行复印操作，按常规电子复印方法进行。例如，特别是将在感光体上的光电导涂层均匀

充电，将图像曝光在其上形成静电潜像。然后，将由双组份型磁性显影剂制成的磁刷与感光体接触，因而容易地将静电潜像显影成为调色剂图像，然后通过热辊将该图像加热并加压以将该图像定影。

实施例

本发明通过实施例予以说明。应说明的是本发明并不限于这些实施例。

(实施例1.1)

(调色剂的制备)

调色剂的组成	重量份数
粘合剂树脂 ^{a)}	100
颜色剂：炭黑	7
磁粉：铁氧体	2

a) 用于本实施例的粘合剂树脂是具有羧基的苯乙烯-丙烯酸共聚物(其中苯乙烯、异丁烯酸丁酯、丙烯酸的比例为70:28:2)。

将上述组份熔化并用双轴挤压机捏和，将所得物用喷射磨机磨碎，并用气力分级器分级，得到具有平均粒径为 $10.0\mu\text{m}$ 的调色剂颗粒。

向所得调色剂颗粒中加入0.3重量份的平均粒径为 $0.015\mu\text{m}$ 的疏水二氧化硅细粉作为流动性增加剂，以100重量调色剂颗粒为基。用Henschel混合器将所得混合物混合得到调色剂。

(载体的制备)

平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 的球形铁氧体颗粒作为磁性芯颗粒。向1000重量份铁氧体颗粒中加入表1所列组份的涂层，用热搅拌器混合该所得物。将溶剂从该所得混合物中去除，并将残余物

于200℃热处理1小时，以得到每个都具有涂层的载体颗粒。

(显影剂的制备)

将所得调色剂和载体均匀混合，得到具有调色剂浓度为3.5 wt%的双组份型调色剂。

(实施例1.2)

除了用具有表1所列组份的涂层剂之外，重复与实施例1.1相同的步骤，由此制备显影剂。

(实施例1.3)

除了用具有表1所列组份的涂层剂之外，重复与实施例1.1相同的步骤，由此制得显影剂。

(对比实施例1.1)

除了不使用任何涂层剂，即不在载体上形成涂层之外，重复与实施例1.1相同的步骤，由此制得显影剂。

表1. 实施例1.1-1.3的涂层剂

组份	实施例1.1	实施例1.2	实施例1.3
树脂1 (重量份)	丙烯改性 硅氧烷 2.5	甲基苯基 硅氧烷 4.8	苯乙烯-丙烯 酸聚合物 3.5
树脂2 (重量份)	甲基化蜜胺 2.5	γ-氨基丙基 三乙氧基硅烷 0.2	甲基化蜜胺 1.5
溶剂: 甲苯 (重量份)	200	200	200

(实施例2.1)

(载体的制备)

平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 的球形铁氧体颗粒用作磁性芯颗粒，向1000重量份铁氧体颗粒加入具有表2所列组份的涂层剂，用热搅拌器混合所得物，从所得混合物中去除溶剂，将残留物于 200°C 温度热处理1小时，得到每个都有涂层的载体颗粒。

(制备显影剂)

将实施例1.1制备的调色剂与由此所得载体均匀混合，得到具有调色剂浓度为3.5wt%的双组份型显影剂。

表2 实施例2.1的涂层剂

组份	实施例2.1
树脂 1 (重量份)	丙烯酰基改性硅氧烷 2.5
树脂 2, 分子量 (重量份)	甲基化蜜胺 700 2.5
溶剂: 甲苯 (重量份)	200

(实施例3.1)

(载体的制备)

平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 的球形铁氧体颗粒用作磁性芯颗粒，向1000重量份铁氧体颗粒加入具有表3所列组份的涂层剂，用热搅拌器混合所得物，从所得混合物中去除溶剂，将残留物于 200°C 温度热处理1小时，得到每个都有涂层的载体颗粒。

(显影剂的制备)

将实施例1.1制备的调色剂与由此所得载体均匀混合，得到具有调色剂浓度为3.5wt%的双组份型显影剂。

(实施例 3.2)

用具有表 3 所列组份的涂层剂按实施例 3.1 相同方式制备显影剂。

表 3. 实施例 3.1 和 3.2 的涂层剂

组 份	实施例 3.1	实施例 3.2
树脂 1	甲基硅氧烷	甲基硅氧烷
T 单元 (mol%)	87	87
重量份	3.5	5
树脂 2	甲基化蜜胺	无
分子量	700	
重量份	1.5	
溶剂: 甲苯	200	200
重量份		

(实施例 4.1)

(载体的制备)

平均粒径 $100\mu\text{m}$ 的球形铁氧化物颗粒用作磁性芯颗粒, 向 1000 重量份铁氧化物颗粒加入具有表 4 所列组份的涂层剂, 用热搅拌器混合所得物, 从所得混合物中去除溶剂, 将残留物于 200°C 温度热处理 1 小时, 得到每个都有涂层的载体颗粒。

(显影剂的制备)

将实施例 1.1 制备的调色剂与由此所得载体均匀混合, 得到具有调色剂浓度为 3.5wt% 的双组份型显影剂。

(实施例 4.2)

除季铵基团的含量为表 4 所列之外, 按与实施例 4.1 相同方式制备显影剂。

(实施例4.3)

除了不使用含季铵基团的苯乙烯-丙烯酸树脂外，以与实施例4.1相同的方法制备显影剂。

(实施例4.4)

除了季铵基团的含量如表4所示之外，按与实施例4.1相同的方法制备显影剂。

表4. 实施例4.1-4.4的涂层剂

组份	实施例4.1	实施例4.2	实施例4.3	实施例4.4
树脂1	丙烯酰基改 性硅氧烷	丙烯酰基改 性硅氧烷	丙烯酰基改 性硅氧烷	丙烯酰基改 性硅氧烷
(重量份)	4.9	4.0	5.0	3.5
树脂2*				
(重量份)	0.1	1.0	/	1.5
胺含量	1.5	15.0		22.3
(mmol/100克树脂)				
溶剂: 甲苯				
(重量份)	200	200	200	200

*具有季铵基团的苯乙烯-丙烯酸共聚物。

(实施例5.1)

(载体的制备)

平均粒径为 $100\mu\text{m}$ 的球形铁氧体颗粒作磁性芯颗粒，向1000重量份铁氧体颗粒加入具有表5所列组份的涂层剂，用热搅拌器混合所得物，从所得混合物中去除溶剂，将残留物于 180°C 温度热处理1小时，得到每个都具有涂层的载体颗粒。

然后，将由此得到的载体装入玻璃容器中，向其中加入甲

苯，将未固化的树脂溶解。接着，用磁铁擦载体吸引在玻璃容器底部，将甲苯溶剂倒出。这一步骤重复几次，然后用烤箱将所得载体干燥。用磁分析器（由Horiba Co., LTD. 公司生产）测由此经甲苯处理（洗涤）载体中的碳数量。基于由此测得的碳数量和用甲苯处理之前测得的碳数量，可计算出固化度，结果示于表5。

(显影剂的制备)

均匀混合实施例1.1制备的调色剂和由此制备的载体，则得到具有调色剂浓度为3.5wt%的双组份型显影剂。

(实施例5.2)

除在200℃温度下进行热处理外，按与实施例5.1相同的方法制备显影剂。

(实施例5.3)

除在170℃温度下进行热处理外，按与实施例5.1相同的方法制备显影剂。

表5 实施例5.1-5.3的涂层剂

组份(重量份)	实施例5.1	实施例5.2	实施例5.3
树脂 1	丙烯酰基改性硅氧烷(2.5)	丙烯酰基改性硅氧烷(2.5)	丙烯酰基改性硅氧烷(2.5)
树脂 2*	2.5	2.5	2.5
溶剂: 甲苯	200	200	200
固化温度(℃)	180	200	170
固化率(%)	87	95	80

* 甲基化蜜胺

(显影剂的评价)

按下述各项条目对在上述实施例和对比实施例所得的显影剂进行评价。将静电复印机改进以更易于评价试样，在评价过程中使用该改进的复印机，该复印机是由Mita Industrial Co., Ltd. 生产，商标名为DC-4685。

(a) 转印效率：

首先测量复印机中调色剂料盒中调色剂的量，并进行预定数的复印。然后，测量调色剂料盒中剩余的调色剂量。由复印操作之前和之后的调色剂数量差，计算出调色剂的消耗量。同时，也测量复印操作期间清洁处理中收集的调色剂量作为收集量。基于这些数量，通过下面公式(i) 计算调色剂的转印效率。复印操作中所用原件具有黑色区比例为8%。作该评价，以进行下列第(b) - (i) 各项的各种评价试验。

$$\text{公式 (i): 转印效率 (\%)} = \frac{(\text{消耗量}) - (\text{收集量})}{(\text{消耗量})}$$

对于实施例4.1-4.4和5.1-5.3，进行50,000次复印，由这些显影剂所得结果列于表9和10。

(b) 图像浓度 (I. D.):

用具有黑色区域比例为8%的原件进行复印操作，对于实施例4.1-4.4和5.1-5.3的显影剂直到复印50,000份，对于其它的显影剂直到其转印效率小于70%为止。用反射光密度计（由Tokyo Denshoku Co., Ltd. 制备，TC-6D）测量每5000份复印件的复印图像黑色部分的浓度，将平均浓度作为图像浓度 (I. D.)。用于制备每5000份复印件试样的原件具有黑色区域比例为15% (包括黑色实心部分)。由实施例1.1-1.3和对比实施例1的显影剂所得结果列于表6中，实施例2.1的结果列于表7，实施例3.1和3.2的结果列于表8，实施例4.1-4.4的结果列于表9，实

施例5.1-5.3的结果列于表10。

(c) 灰雾浓度 (F. D.):

用具有黑色区域比例为8%的原件进行复印操作, 对于实施例4.1-4.4和5.1-5.3的显影剂直到复印50,000份, 对于其它的显影剂直到其转印效率小于70%为止。用反射光密度计 (由Tokyo Denhuku Co. Ltd. 制备, TC-6D) 测量每5000份复印件的复印图像中白色部分的浓度。计算由此测得的浓度与由反射光密度计测得的用作复印操作的纸(基纸)的浓度之间的差值, 将最大差值作为灰雾浓度 (F. D.)。用于制备每5000份复印件试样的原件具有黑色区域比例为15% (包括黑色实心部分)。由实施例1.1-1.3和对比实施例1的显影剂所得结果列于表6中, 实施例2.1的结果列于表7, 实施例3.1和3.2的结果列于表8, 实施例4.1-4.4的结果列于表9, 实施例5.1-5.3的结果列于表10。

(d) 分辨率:

用具有黑色区域比例为8%的原件进行复印操作。当复印50,000份复印件时 (如果在复印50,000份复印件之前转印效率变为小于70%, 则为此时), 复印一份常规图画原件 (带有一系列图案的原件, 每件中1mm内均画有预定数量的平行线), 用眼睛观察所得复印图像。由实施例1.1-1.3和对比实施例1的显影剂所得结果列于表6, 实施例2.1的结果列于表7, 实施例3.1和3.2的结果列于表8, 实施例4.1-4.4的结果列于表9, 实施例5.1-5.3的结果列于表10。

(e) 电荷数量:

用具有黑色区域比例为8%的原件进行复印操作, 对于实施例4.1-4.4和5.1-5.3的显影剂直到复印50,000份, 对于其它的显影剂直到其转印效率小于70%为止。有复印操作期间, 复印5000份之后, 用喷粉电荷数量测量装置 (由Toshiba化学公司生产) 测量200mg显影剂的电荷量, 基于该测量值, 计算每1克调色剂的平均电荷量。由实施例1.1-1.3和对比实施例1的显影剂所得结果列于表6, 实施例2.1的结果列于表7, 实施例3.1和3.2

的结果列于表8, 实施例4.1-4.4的结果列于表9, 实施例5.1-5.3的结果列于表10。

(f) 调色剂扩散:

用具有黑色区域比例为8%的原件进行复印操作, 对于实施例4.1-4.4和5.1-5.3的显影剂直到复印50,000份, 对于其它显影剂直到其转印效率小于70%为止。然后, 用眼睛观察和评价复印机中调色剂扩散状况。由实施例1.1-1.3和对比实施例1的显影剂所得结果列于表6, 实施例2.1的结果列于表7, 实施例3.1和3.2的结果列于表8, 实施例4.1-4.4的结果列于表9, 实施例5.1-5.3的结果列于表10, 在这些表中, 0表示调色剂没有扩散, X表示调色剂扩散。

(g) 耐久性:

在全部复印10,000份复印件之后, 基于调色剂的消耗量和收集量计算转印效率, 以发现在转印效率变为小于70%之前所复印的复印件数量。将该数量作为显影剂耐久性的标示量。由实施例1.1-1.3和对比实施例1的显影剂所得结果列于表6, 实施例2.1的结果列于表7, 实施例3.1和3.2的结果列于表8。

(h) 由于废料引起的载体颗粒表面的附着物数量:

用具有黑色区域比例为8%的原件进行复印。在复印50,000份复印件之后(如果在复印50,000份复印件之前转印效率变为小于70%, 则此时), 将显影剂作如下试验: 将显影剂置于400目的筛子上, 用鼓风机将显影剂从下面吸上来, 因将调色剂和载体分离开。将5克筛子上残留的载体装入烧杯中, 加入甲苯。因此, 由于废料而附着在载体颗粒表面上的调色剂组份被溶解。通过用磁铁将载体吸附在烧杯底部而将甲苯溶剂倒出。重复这一步骤几次, 直到该所得甲苯溶液变成透明的。之后, 用烘箱加热所得载体以将附着其上的甲苯蒸发。并测量所得残留物的重量。将原来装入烧杯中载体的重量(即5克)与甲苯蒸发后残留物重量之间的差值作为由于废料引起的附着于载体颗粒表面上的调色组份的量(即废料量)。废料量以附着在1克载体

上的调色剂组份重量 (mg) 表示。由实施例 1.1-1.3 和对比实施例 1 的显影剂所得的结果列于表 6, 实施例 2.1 的结果列于表 7, 实施例 3.1 和 3.2 的结果列于表 8。

(i) 成膜:

用具有黑色区域比例为 8% 的原件进行复印操作。在复印 50,000 份复印件后, 用眼睛观察复印机中感光鼓的状况, 结果列于表 10, 其中 ○ 表示没观察到成膜, 而 × 表示观察到了成膜。

表 6 实施例 1.1-1.3 和对比实施例 1 的评价

	实施例 1.1	实施例 1.2	实施例 1.3	对比实施例 1
I. D.	1.340	1.275	1.342	1.306
F. D.	0.004	0.003	0.004	0.006
分辨率	5	5	5	5
电荷量 ($\mu\text{c/g}$)	-22.3	-24.2	-23.8	-19.4
调色剂扩散	○	○	○	○
耐久性 (张数)	100,000	100,000	90,000	60,000
废料量 (mg) (于 50,000 复印件)	0.45	0.43	0.51	0.67

表7 实施例2.1和对比实施例2的评价

	实施例2.1	对比实施例2
I. D.	1.352	1.306
F. D.	0.003	0.006
分辨率	5	5
电荷量 ($\mu\text{c/g}$)	-22.3	-19.4
调色剂扩散	0	0
耐久性(张数)	110,000	60,000
50,000复印件的 废料量(mg)	0.42	0.67

表8 实施例3.1和3.2及对比实施例3的评价

	实施例3.1	实施例3.2	对比实施例3
I. D.	1.334	1.228	1.306
F. D.	0.004	0.003	0.006
分辨率	5	5	5
电荷量 ($\mu\text{c/g}$)	-23.4	-25.8	-19.4
调色剂扩散	○	○	○
耐久性(张数)	110,000	110,000	60,000
废料量(mg) (50,000复印件)	0.41	0.42	0.67

表9 实施例4.1-4.4的评价

	实施例4.1	实施例4.2	实施例4.3	实施例4.4
I. D.	1.362	1.354	1.315	1.372
F. D.	0.003	0.004	0.005	0.009
分辨率	5	5	5	5
电荷量 ($\mu\text{c/g}$)	-23.0	22.1	-26.4	-14.5
调色剂扩散	○	○	○	○
转印效率 (%)	78.4	77.6	73.1	71.0
废料量 (mg)	0.40	0.44	0.45	0.57
(50,000复印件)				

表10 实施例5.1-5.3的评价

	实施例5.1	实施例5.2	实施例5.3
I. D.	1.351	1.358	1.328
F. D.	0.004	0.003	0.005
分辨率	5	5	5
电荷量 ($\mu\text{c/g}$)	-22.5	-23.4	-20.8
调色剂扩散	○	○	○
转印效率 (%)	77.4	79.2	72.1
废料量 (mg)	0.41	0.38	0.64
(50,000复印件)			
成膜	○	○	×

[评价的总结]

实施例1.1-1.2制备的显影剂在图像浓度、灰雾浓度、分辨率和电荷量方面都是非常稳定的。另外，当使用这些显影剂时，没有观察到调色剂扩散。与含有不含涂层的载体的对比实施例1的显影剂相比，实施例1.1-1.3的显影剂具有更少的废料量和改善的耐久性。

实施例2.1制备的显影剂在图像浓度、灰雾浓度、分辨率和电荷量方面都是非常稳定的。还有，当使用该显影剂时，未发现调色剂扩散。特别地，与含有不含涂层的载体的对比实施例1的显影剂相比，该显影剂具有更少的废料量和改善的耐久性。

实施例3.1和3.2制备的显影剂在图像浓度、灰雾浓度、分辨率和电荷量方面都是非常稳定的。还有，当使用这些显影剂时，没有观察到调色剂的扩散。与含有不含涂层的载体的对比实施例1的显影剂相比，实施例3.1和3.2的显影剂具有更少的废料量和改善的耐久性。

实施例4.1-4.4制备的显影剂在图像浓度和分辨率方面是非常稳定的，并具有很少的废料。还有，与含有涂层中不含季铵基团的载体的实施例4.3和含有涂层中含过量浓度的季铵基团的载体的实施例4.4相比，含有涂层中含预定浓度的季铵基团的载体的实施例4.1和4.2的显影剂具有更少量的附着在载体颗粒表面上附着物。

实施例5.1-5.3制备的显影剂在图像浓度、灰雾浓度、分辨率和电荷量方面都是非常稳定的。当使用这些显影剂时，没有观察到调色剂的扩散。还有，与含有涂层固化度为80%的载体的实施例5.3的显影剂相比，含有涂层固化度为85%或更高的载体的实施例5.1和5.2的显影剂具有进一步改善的转印效率和更少的废料量。再有，在实施例5.1和5.2的显影剂中，有效地抑制了感光体的成膜。

在不违背本发明的范围和精神下，各种其它的变化对于本

技术领域普通技术人员来说是易见的且易于做到的。因此，没有将所附权利要求范围限于本文上述说明之意图，而该权利要求是较宽地构成。

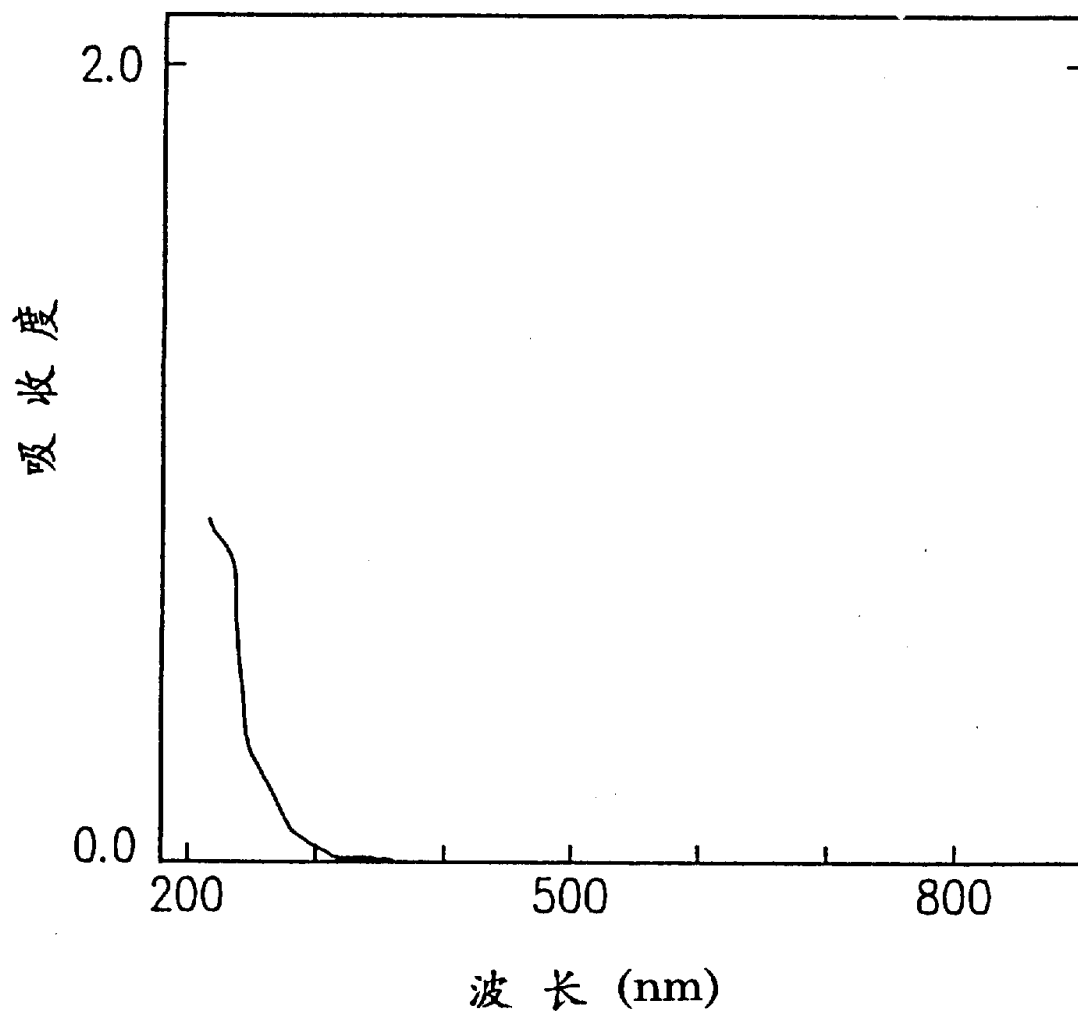


图1

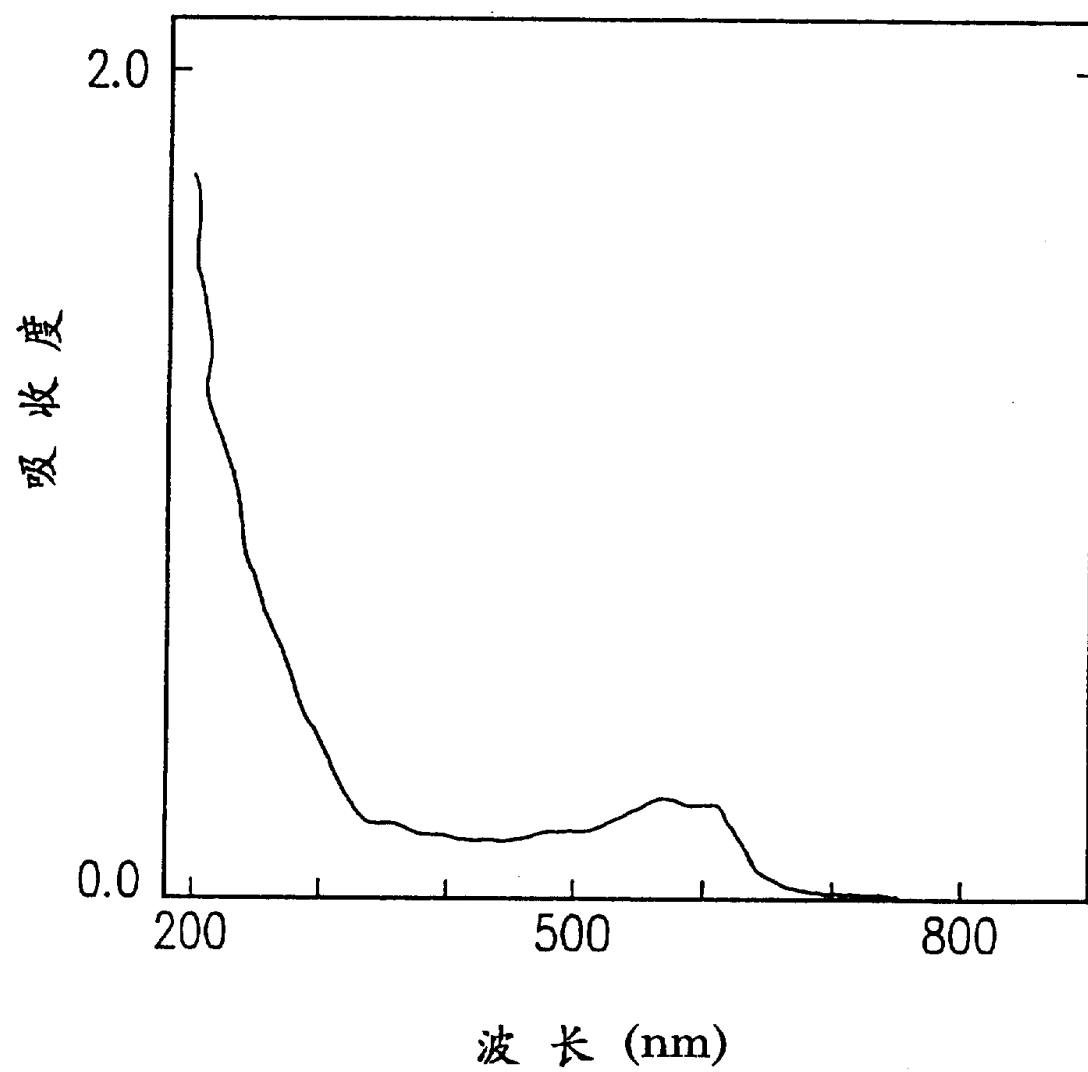


图2

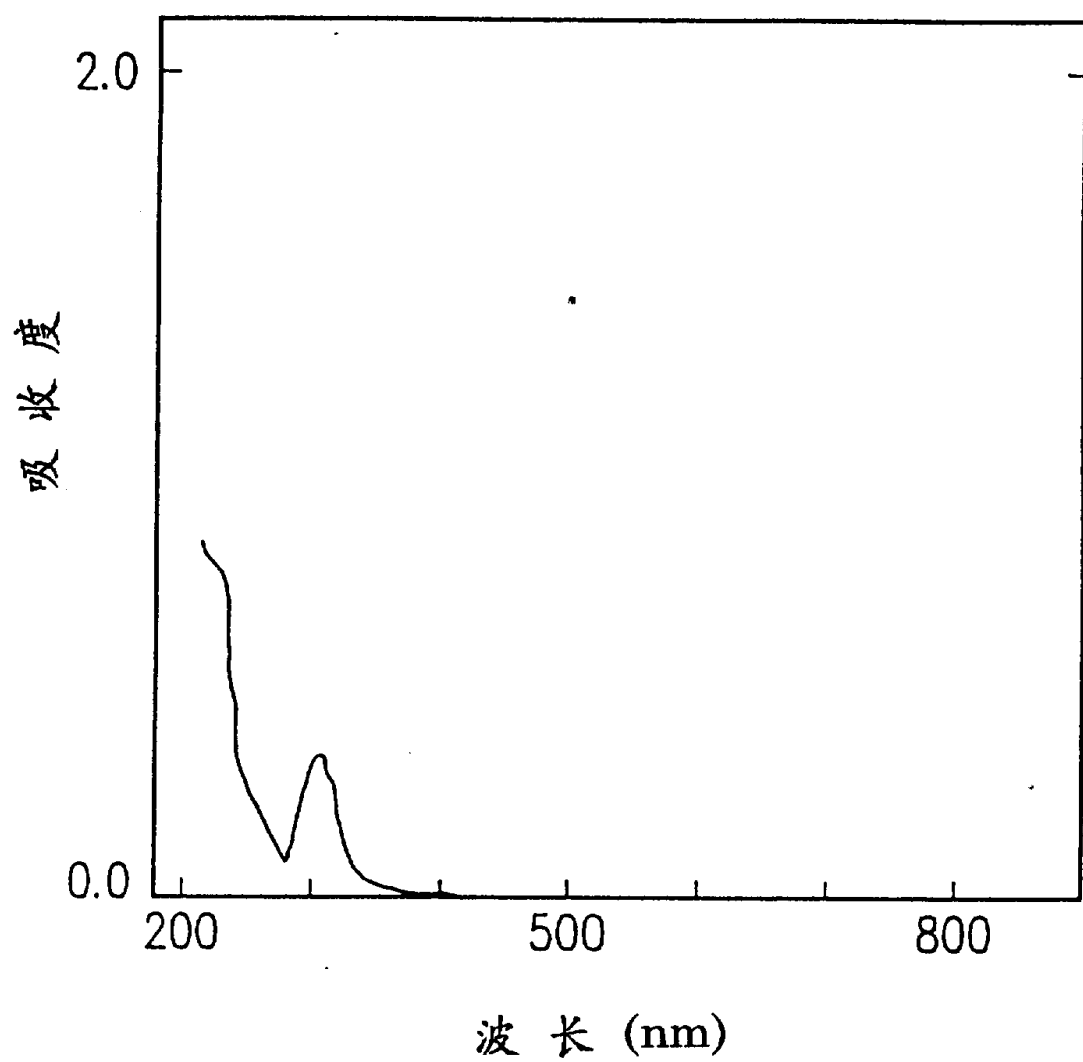


图3

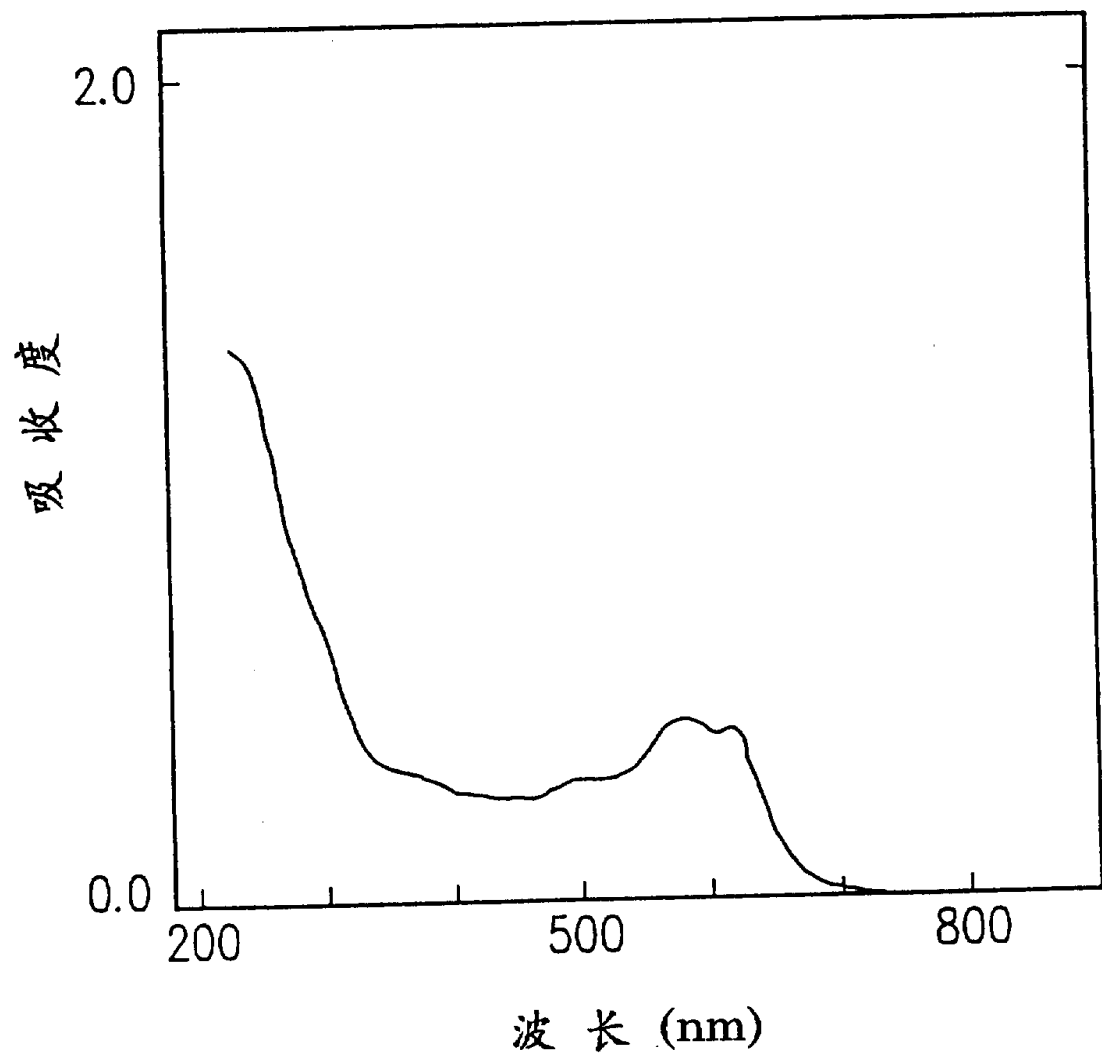


图4

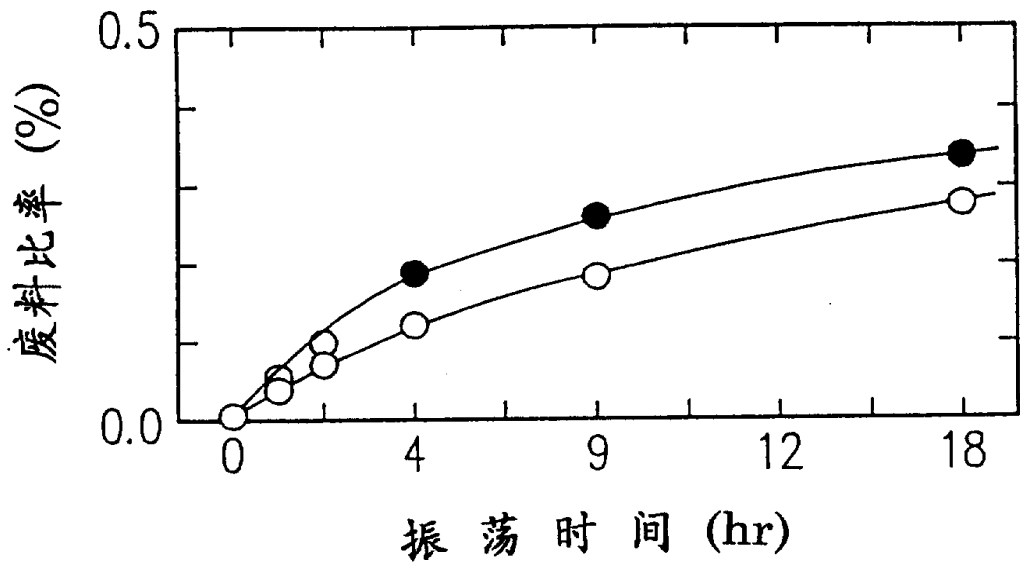


图5

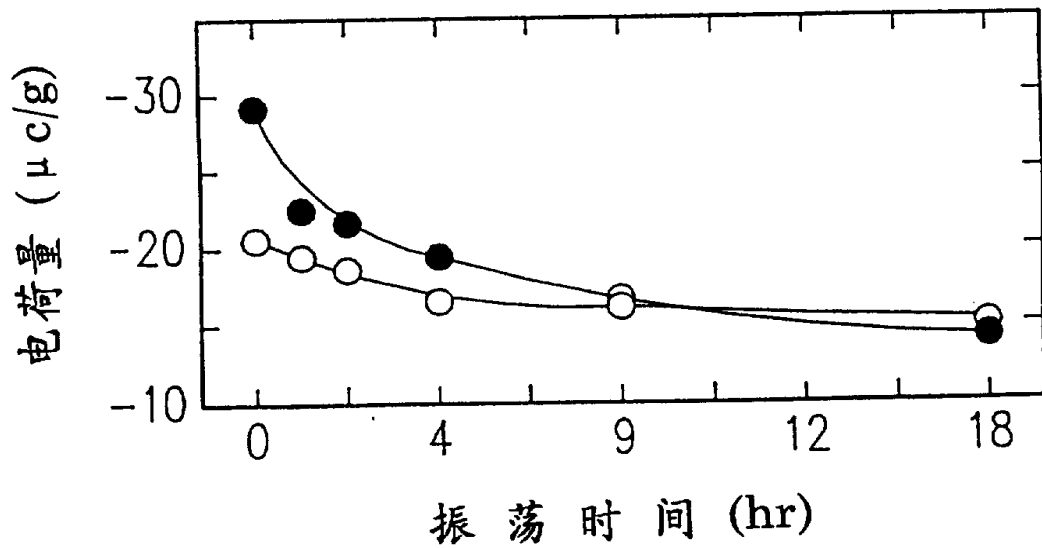


图6

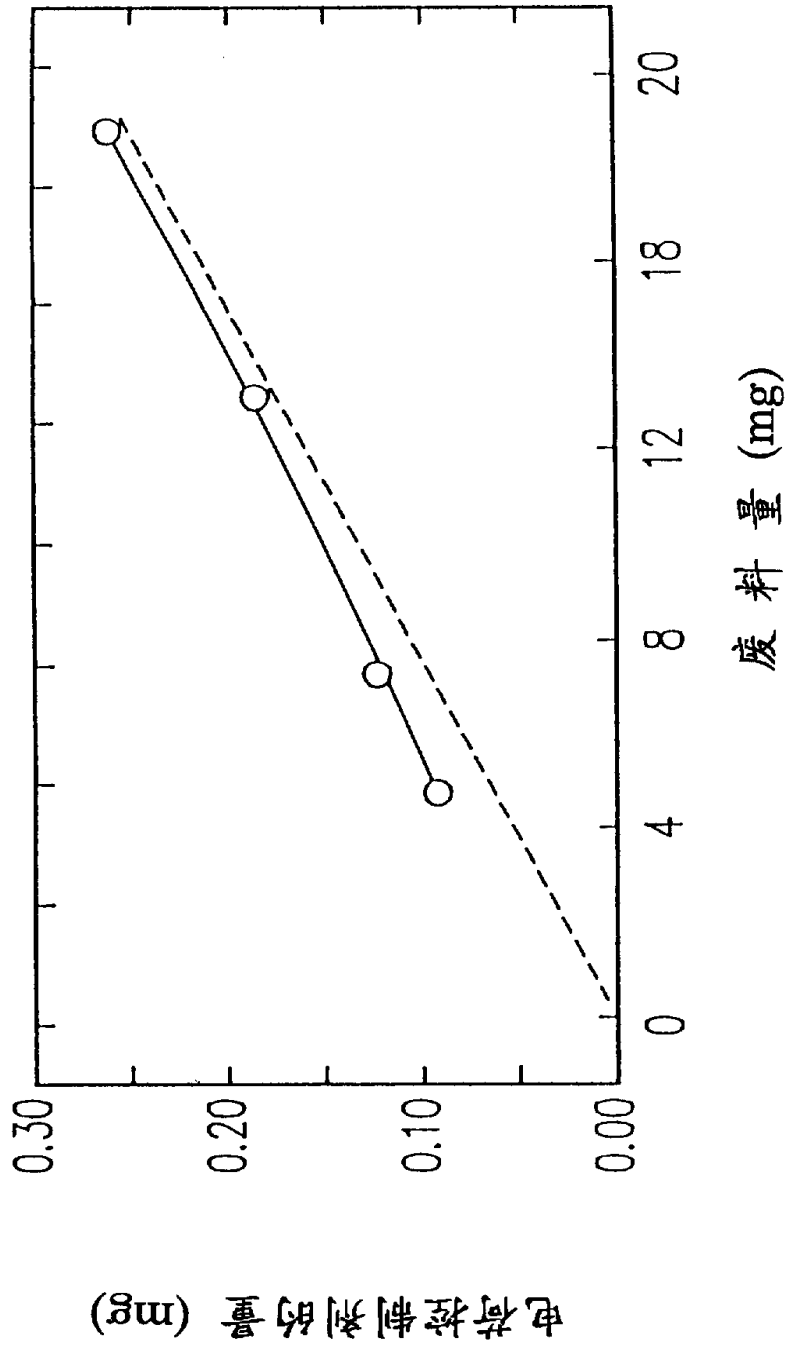


图7

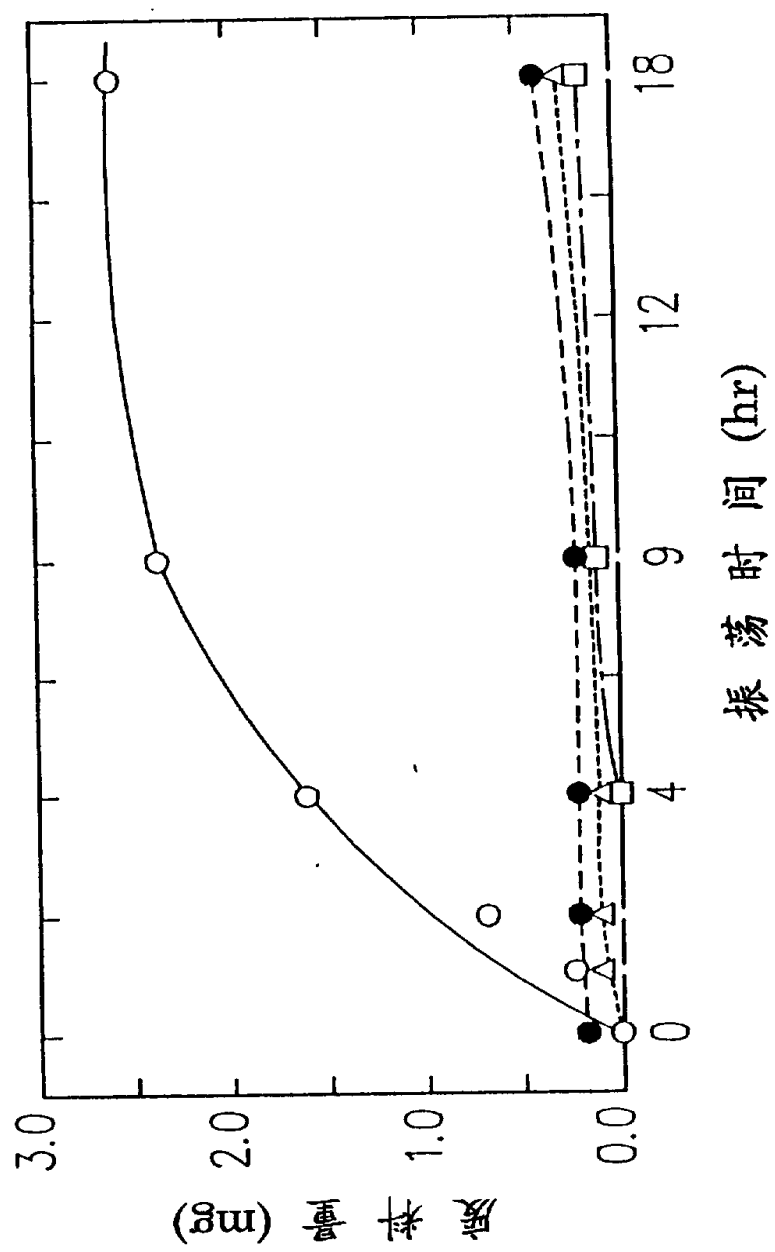


图8

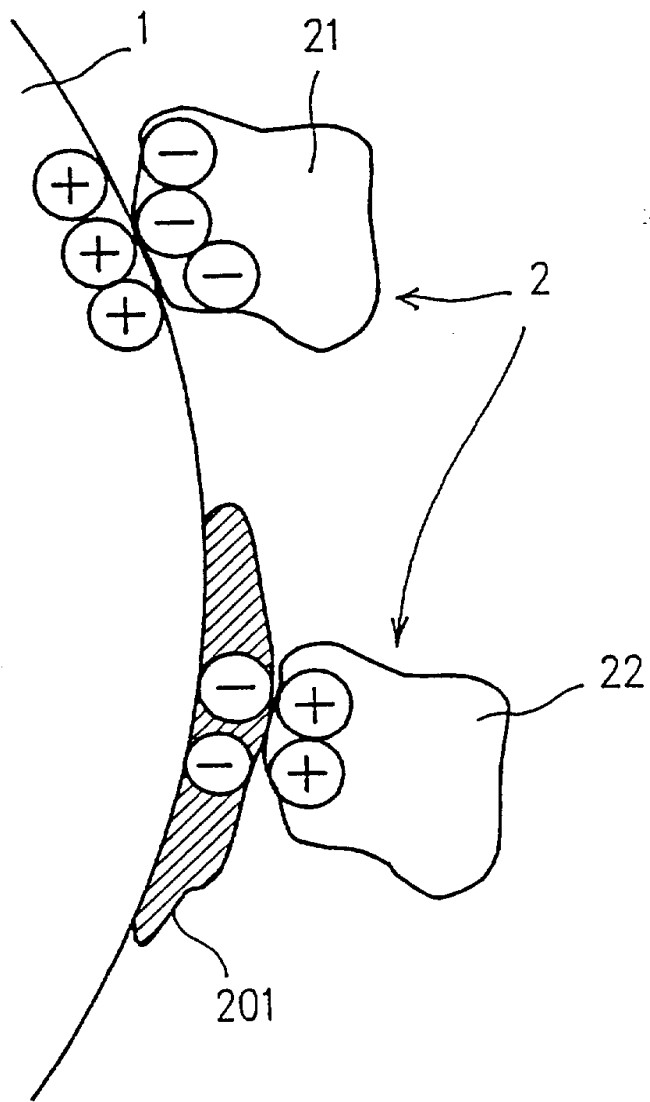


图9

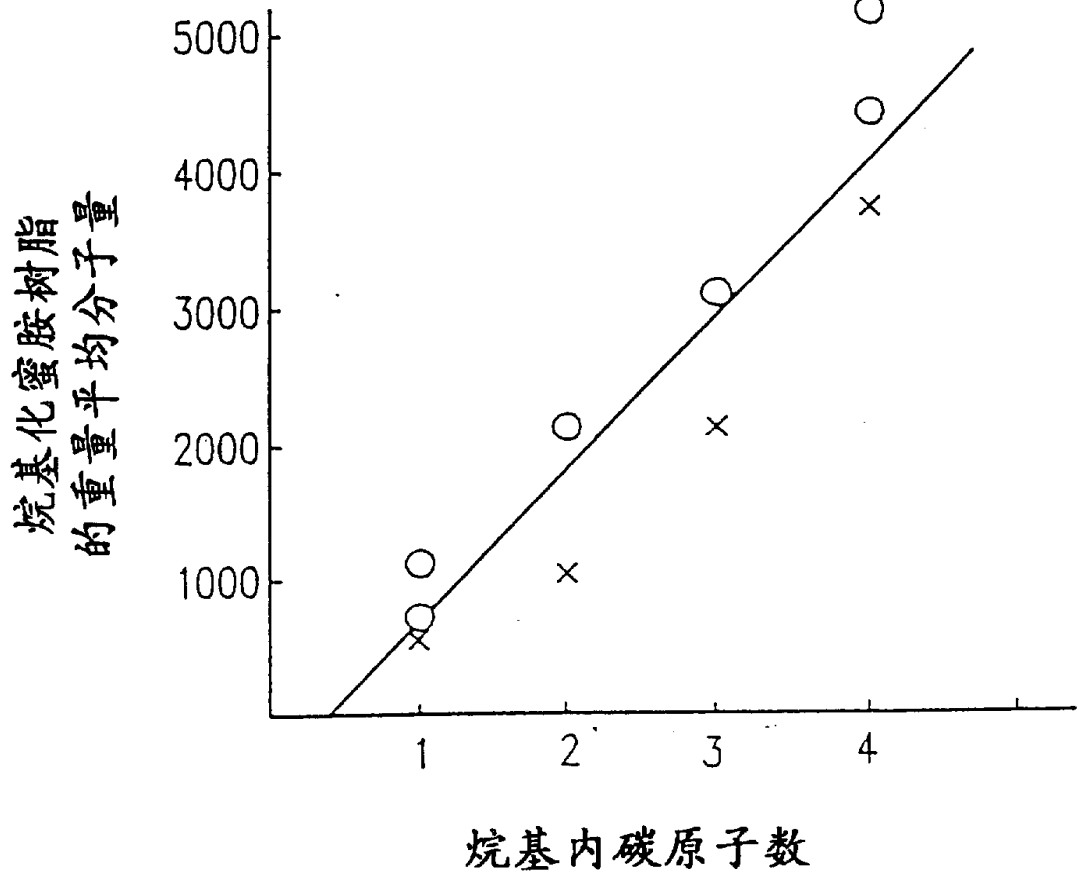


图10