

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03G 9/083 (2006.01)

G03G 9/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410074689.9

[45] 授权公告日 2008 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100377008C

[22] 申请日 2004.9.13

[21] 申请号 200410074689.9

[30] 优先权

[32] 2003.9.12 [33] JP [31] 321825/2003

[73] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 千叶建彦 马笼道久 柳濑惠理子
楠木武志

[56] 参考文献

EP0658817 A2 1995.6.21

CN1276542 A 2000.12.13

US4977053 A 1990.12.11

EP0642059 A1 1995.3.8

JP3067265 A 1991.3.22

JP3282556 A 1991.12.12

CN1327178 A 2001.12.19

JP1259369 A 1989.10.17

JP4051249 A 1992.2.19

审查员 何莉莉

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

代理人 杨宏军

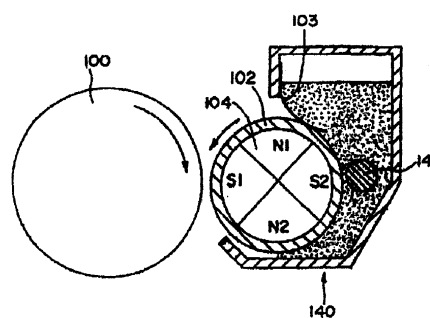
权利要求书 5 页 说明书 51 页 附图 3 页

[54] 发明名称

磁性调色剂及磁性调色剂的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种磁性调色剂及磁性调色剂的制造方法，所述磁性调色剂不易受环境影响，具有稳定的带电性能，即使在低湿环境中也能够长期稳定地得到高品质且析像性优良的图像。本发明磁性调色剂的特征为 I) 在调色剂粒子表面存在的铁元素含量相对于碳元素含量的比值不足 0.0010；II) 满足 $D/C \leq 0.02$ (C: 调色剂粒子的投影面积相当径，D: 磁性氧化铁微粒与调色剂粒子表面间距离的最小值) 关系的调色剂存在 50 个数% 或 50 个数% 以上；III) 满足每个调色剂粒子中含有的磁性氧化铁微粒中 70 个数% 或 70 个数% 以上存在于从该调色剂粒子表面至投影面积相当径 C 的 0.2 倍深度范围内的构造的调色剂含量为 40 ~ 95 个数%。



1、一种磁性调色剂，所述磁性调色剂包含至少含有粘合树脂及磁性氧化铁微粒的调色剂粒子，

I) 利用 X 射线光电分析测定的调色剂粒子表面存在的铁元素含量 (B) 相对于碳元素含量 (A) 的比值 (B/A) 不足 0.0010;

II) 设使用透过型电子显微镜 (TEM) 观察调色剂粒子的剖面得到的调色剂粒子的投影面积相当径为 C、磁性氧化铁微粒与调色剂粒子表面间距离的最小值为 D 时，满足 $D/C \leq 0.02$ 关系的调色剂粒子存在 50 个数 % 或 50 个数 % 以上;

III) 在上述调色剂粒子的剖面观察中，满足每个调色剂粒子中含有的磁性氧化铁微粒中 70 个数 % 或 70 个数 % 以上存在于从该调色剂粒子表面至投影面积相当径 C 的 0.2 倍深度范围内的构造的调色剂粒子的含量为 40 ~ 95 个数 %。

2、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，在上述调色剂粒子的剖面观察中，满足每个调色剂粒子中含有的磁性氧化铁微粒中 70 个数 % 或 70 个数 % 以上存在于从该调色剂粒子表面至投影面积相当径 C 的 0.2 倍深度范围内的构造的调色剂粒子的含量为 60 ~ 95 个数 %。

3、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，调色剂粒子表面存在的铁元素含量 (B) 相对于碳元素含量 (A) 的比值 (B/A) 不足 0.0005。

4、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，满足 $D/C \leq 0.02$ 关系的调色剂粒子存在 75 个数 % 或 75 个数 % 以上。

5、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，平均圆形度为 0.970 或 0.970 以上。

6、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，所述磁性氧化铁微粒的含量相对于所述粘合树脂 100 质量份为 10 ~ 200 质量份。

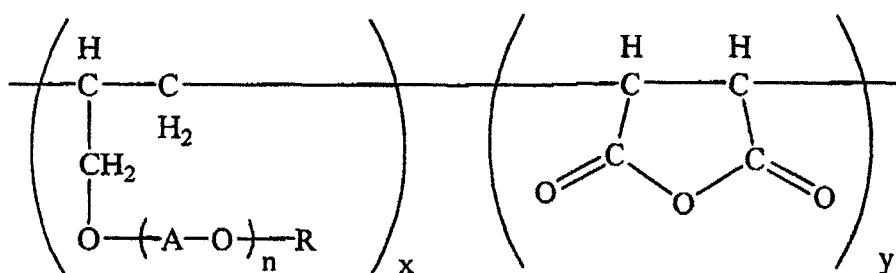
7、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，重均粒径为 2 ~ 10 μm 。

8、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，该调色剂粒子还含有极性化合物，所述极性化合物是皂化值为 20~200 的具有马来酸成分的树脂。

9、如权利要求 8 所述的磁性调色剂，其中，所述极性化合物的含量相对于所述粘合树脂 100 质量份为 0.001~10 质量份。

10、如权利要求 8 所述的磁性调色剂，其中，所述极性化合物含有下述通式 (1) 表示的马来酸酐共聚物或其开环化合物，

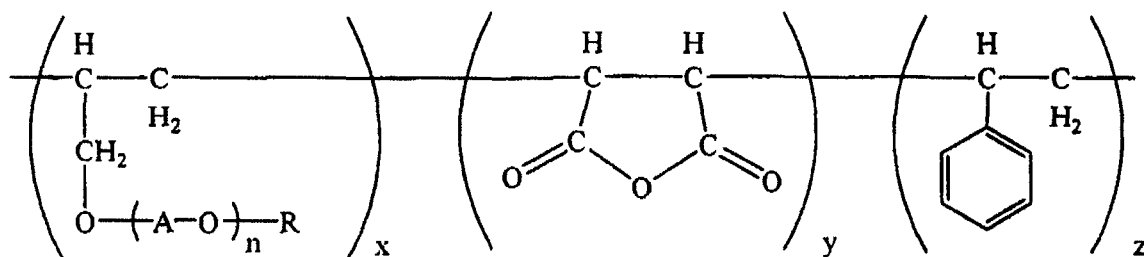
通式 (1)



式中，A 表示亚烷基，R 表示氢原子或碳原子数为 1~20 的烷基，n 表示 1~20 的整数，x 及 y 分别表示各成分的共聚比，x: y 为 10: 90~90: 10。

11、如权利要求 8 所述的磁性调色剂，其中，所述极性化合物含有下述通式 (2) 表示的马来酸酐共聚物或其开环化合物，

通式 (2)



式中，A 表示亚烷基，R 表示氢原子或碳原子数为 1~20 的烷基，n 表示 1~20 的整数，x、y 及 z 分别表示各成分的共聚比，x: y 为 10: 90~90: 10，(x+y): z 为 50: 50~99.9: 0.1。

12、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，用耦合剂对所述磁性氧化铁微粒进行表面处理。

13、如权利要求 12 所述的磁性调色剂，其中，用偶合剂对所述磁性氧化铁微粒进行的表面处理在水性介质中进行。

14、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，所述调色剂粒子是通过在水性介质中至少直接聚合构成粘合树脂的聚合性单体而制成的。

15、如权利要求 1 所述的磁性调色剂，其中，用低软化点物质对所述磁性氧化铁微粒进行表面处理，所述低软化点物质在 DSC 测定中在 80~150℃区域内具有吸热峰的峰值。

16、如权利要求 15 所述的磁性调色剂，其中，所述低软化点物质的处理量相对于处理前的磁性氧化铁微粒 100 质量份为 0.3~15 质量份。

17、一种磁性调色剂的制造方法，所述磁性调色剂包含至少含有粘合树脂及磁性氧化铁微粒的调色剂粒子，

所述制造方法包含下述步骤：

1) 调制至少含有聚合性单体、磁性氧化铁微粒及极性化合物的聚合性单体组合物的步骤；

2) 使调制成的聚合性单体组合物在水性介质中分散并进行造粒的步骤；

3) 悬浮聚合造粒后的聚合性单体组合物，由此得到调色剂粒子的步骤；

得到的磁性调色剂满足下述条件：

I) 利用 X 射线光子分光分析测定的调色剂粒子表面存在的铁元素含量 (B) 相对于碳元素含量 (A) 的比值 (B/A) 不足 0.0010；

II) 设使用透过型电子显微镜 (TEM) 观察调色剂粒子的剖面得到的调色剂粒子的投影面积相当径为 C、磁性氧化铁微粒与调色剂粒子表面间距离的最小值为 D 时，满足 $D/C \leq 0.02$ 关系的调色剂粒子存在 50 个数 % 或 50 个数 % 以上；

III) 在上述调色剂粒子的剖面观察中，满足每个调色剂粒子中含有的磁性氧化铁微粒中 70 个数 % 或 70 个数 % 以上存在于从该调色剂

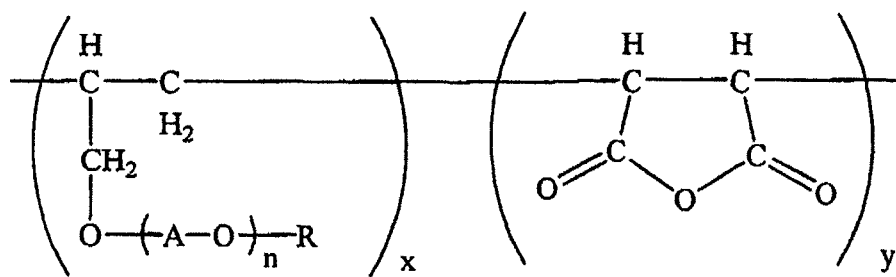
粒子表面至投影面积相当径 C 的 0.2 倍深度范围内的构造的调色剂含量为 40~95 个数 %;

所述极性化合物是皂化值为 20~200 的具有马来酸成分的树脂。

18、如权利要求 17 所述的磁性调色剂的制造方法,其中,所述极性化合物的含量相对于所述粘合树脂 100 质量份为 0.001~10 质量份。

19、如权利要求 17 所述的磁性调色剂的制造方法,其中,所述极性化合物含有下述通式 (1) 表示的马来酸酐共聚物或其开环化合物,

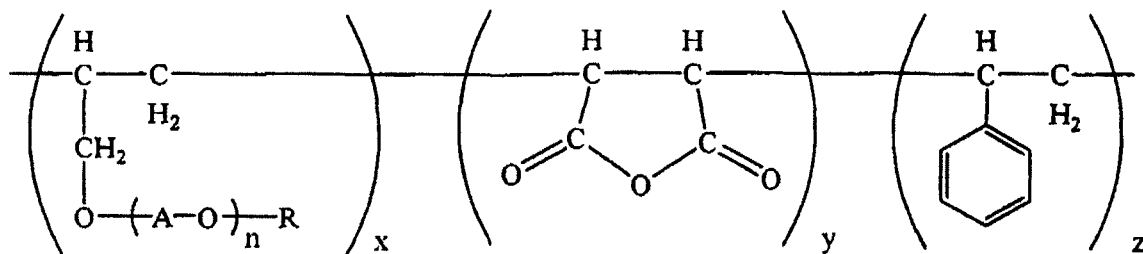
通式 (1)



式中, A 表示亚烷基, R 表示氢原子或碳原子数为 1~20 的烷基, n 表示 1~20 的整数, x 及 y 分别表示各成分的共聚比, x: y 为 10: 90~90: 10。

20、如权利要求 17 所述的磁性调色剂的制造方法,其中,所述极性化合物含有下述通式 (2) 表示的马来酸酐共聚物或其开环化合物,

通式 (2)



式中, A 表示亚烷基, R 表示氢原子或碳原子数为 1~20 的烷基, n 表示 1~20 的整数, x、y 及 z 分别表示各成分的共聚比, x: y 为

10: 90 ~ 90: 10, $(x + y) : z$ 为 50: 50 ~ 99.9: 0.1。

21、如权利要求 17 所述的磁性调色剂的制造方法，其中，用偶合剂对所述磁性氧化铁微粒进行表面处理。

22、如权利要求 17 所述的磁性调色剂的制造方法，其中，用偶合剂对所述磁性氧化铁微粒进行的表面处理在水性介质中进行。

磁性调色剂及磁性调色剂的制造方法

技术领域

本发明涉及一种磁性调色剂，是在电摄影法、静电记录法、磁记录法、喷墨方式记录法等图像形成方法中显影形成的静电图像时使用的磁性调色剂。

背景技术

目前，已知有多种电摄影方法，但是通常的电摄影法是利用光导电性物质，通过各种方法在静电荷像承载体（以下也称为感光体）上形成静电潜像，然后用调色剂将该潜像显影，成为可视图像（调色剂像），根据需要将该调色剂像转印至纸等记录介质上后，利用热、压力等将调色剂像定影在记录介质上，得到复印件。

其中，作为灰雾少、能够获得高精细图像的方法，广泛采用使用磁性调色剂的跳动显影方法，所述显影方法为在显影剂承载体上薄薄地涂布绝缘性磁性调色剂，使其摩擦带电，然后，在磁场的作用下使其无限接近但并不接触地与静电潜像相对向，进行显影。

但是，使用磁性调色剂的显影方法存在与所使用的磁性调色剂相关的不稳定要素。原因在于调色剂中混合分散了相当量的微粉状磁性粉体，该磁性体的一部分露出在调色剂粒子表面，从而导致调色剂的流动性、环境稳定性及摩擦带电性降低。因此，在长期使用过程中，由调色剂之间或调色剂与限制部件之间的滑擦，导致磁性体从调色剂粒子上剥离。从而导致调色剂发生劣化，导致图像浓度降低或发生称为套筒重影的浓度不均等图像不良。

针对伴随上述磁性体露出的图像特性劣化，在现有调色剂构造方面提出了许多方案。

例如，报道了仅在粒子内部的特定部分含有磁性体粒子的特殊调

色剂。具体而言,公开了一种压力定影用调色剂,是在核粒子制造后,经过使磁性体干式附着在核粒子上、然后形成壳层等 2~3 步过程而制造的,仅在调色剂粒子的中间层存在磁性体(参见特开昭 60-3647 号公报、特开昭 63-89867 号公报)。另外,还报道了一种调色剂,所述调色剂的构造为以一定量以上的厚度形成在调色剂粒子表面附近不存在磁性体粒子的树脂层(参见特开平 7-209904 号公报)。

但是,对于该方案的调色剂而言,已知例如在平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下较小时,在实现高画质化方面存在几个课题。首先一个可以举出在低温低湿环境中容易发生带电的问题。对于上述仅在粒子内部的特定部分含有磁性体粒子的调色剂而言,磁性体实质上不存在于表面,该调色剂由树脂构成。从而,根据本发明人等的研究,发现调色剂粒子表面具有高电阻,并且直接反映出树脂的带电特性,因此可以认为粒径越小,调色剂比表面积越大,带电越显著。

另外,特开 2001-312097 号公报(USP 6447969)或特开 2002-251037 号公报(USP 6465144)中公开了一种利用聚合法制造的磁性调色剂,是虽然在调色剂粒子的最外表面不存在磁性体、但是在表面附近存在磁性体的磁性调色剂。但是,在上述现有技术中,没有就外添加剂在调色剂粒子中的包埋等进行探讨,在耐久性方面还存在改善的空间。

另一方面,近年来,打印机或复印机正在由模拟向数字化方向发展,除了要求获得具有优良的潜像重现性和高析像度的图像外,还强烈要求提高打印速度,降低使用的消耗电功率。

例如,着眼于打印机的情况下,定影步骤的消耗电功率在总消耗电功率中所占的比例相当大,一旦定影温度提高,也会导致消耗电功率随之增加。而且,如果定影温度为高温,则还存在打印输出用纸发生卷纸等问题,因此非常希望使定影温度低温化。

为了适应上述要求,到目前为止,就调色剂的低温定影化进行了广泛的研究。针对调色剂中添加的低软化点物质提出了许多方案,例如,报道了通过采用由低软化点物质处理磁性体表面的特殊方法,提

高磁性体在调色剂中的分散性，同时定影性及耐偏移性也变得良好的内容（参见特开平 9-319137 号公报、特开平 1-259369 号公报、特开平 1-259372 号公报）。

但是，即使使用上述磁性体，在兼具调色剂的低温定影性和耐偏移性方面仍然存在改善的空间，对定影性的改善还不够充分。特别是在处理速度快的情况下，由于定影时调色剂与定影器接触的时间非常短，因此调色剂接受的热量也有限。从而要求将高速打印机中使用的调色剂更进一步地低温定影化。

发明内容

本发明的目的是提供一种解决了上述问题的磁性调色剂。即，本发明的目的为提供一种磁性调色剂，所述磁性调色剂不易受环境影响，具有稳定的带电性能，即使长时间使用，也能够保持高图像浓度、抑制灰雾发生，具有优良的图像重现性。

另外，本发明的目的为提供一种磁性调色剂，所述磁性调色剂即使在低温低湿环境中也能够进行稳定的图像形成，起因于耐久使用时带电性降低的灰雾等图像缺陷少。

本发明进一步的目的为提供一种磁性调色剂及调色剂制造方法，所述磁性调色剂对即使是特别微小孤立的点也能够获得足够的图像浓度，得到高画质，而且消耗量低。

本发明人等对特别是低温低湿环境中磁性调色剂带电性的均匀化及稳定化进行了深入研究，结果发现磁性氧化铁微粒不露出在调色剂粒子表面、且磁性氧化铁微粒集中存在于调色剂粒子表面附近的调色剂具有优良的显影性、转印性等图像特性，提高了耐久性，特别是具有高着色力，因此能够降低调色剂消耗量，从而完成了本发明的调色剂。

即，本发明涉及一种磁性调色剂，所述磁性调色剂包含至少含有粘合树脂及磁性氧化铁微粒的调色剂粒子，

I) 利用 X 射线光子分光分析测定的调色剂粒子表面存在的铁

元素含量 (B) 相对于碳元素含量 (A) 的比值 (B/A) 不足 0.0010;

II) 设用透过型电子显微镜 (TEM) 观察调色剂粒子的剖面得到的调色剂粒子的投影面积相当径为 C、磁性氧化铁微粒与调色剂粒子表面间距离的最小值为 D 时, 满足 $D/C \leq 0.02$ 关系的调色剂粒子存在 50 个数 % 或 50 个数 % 以上;

III) 在上述调色剂粒子的剖面观察中, 满足每个调色剂粒子中含有的磁性氧化铁微粒中 70 个数 % 或 70 个数 % 以上存在于从该调色剂粒子表面至投影面积相当径 C 的 0.2 倍深度范围内的构造的调色剂粒子含量为 40 ~ 95 个数 %。

另外, 本发明涉及一种磁性调色剂的制造方法, 所述磁性调色剂包含至少含有粘合树脂及磁性氧化铁微粒的调色剂粒子,

上述制造方法包含下述步骤:

1) 调制至少含有聚合性单体、磁性氧化铁微粒及极性化合物的聚合性单体组合物的步骤;

2) 使调制成的聚合性单体组合物在水性介质中分散并进行造粒的步骤;

3) 悬浮聚合造粒后的聚合性单体组合物, 由此得到调色剂粒子的步骤;

得到的磁性调色剂为下述磁性调色剂:

I) 利用 X 射线光电分析测定的调色剂粒子表面存在的铁元素含量 (B) 相对于碳元素含量 (A) 的比值 (B/A) 不足 0.0010;

II) 设用透过型电子显微镜 (TEM) 观察调色剂粒子的剖面得到的调色剂粒子的投影面积相当径为 C、磁性氧化铁微粒与调色剂粒子表面间距离的最小值为 D 时, 满足 $D/C \leq 0.02$ 关系的调色剂粒子存在 50 个数 % 或 50 个数 % 以上;

III) 在上述调色剂粒子的剖面观察中, 满足每个调色剂粒子中含有的磁性氧化铁微粒中 70 个数 % 或 70 个数 % 以上存在于从该调色剂粒子表面至投影面积相当径 C 的 0.2 倍深度范围内的构造的调色剂粒子含量为 40 ~ 95 个数 %。

附图说明

图1模式地示出可以优选使用本发明磁性调色剂的采用非接触显影方式的图像形成装置之一例的剖面图。

图2示出图1所示图像形成装置的显影装置部分构成的放大图。

图3是用于试验磁性调色剂显影特性的测试图案的说明图。

具体实施方式

本发明的特征之一为存在一定量的具有以下构造的调色剂，即磁性氧化铁微粒几乎不露出在调色剂粒子表面、且磁性氧化铁微粒集中存在于调色剂粒子表面附近。

即，本发明磁性调色剂（以下也称为“调色剂”）的特征为：

I）利用X射线光子分光分析测定的调色剂粒子表面存在的铁元素含量（B）相对于碳元素含量（A）的比值（B/A）不足0.0010；

II）设用透过型电子显微镜（TEM）观察调色剂粒子的剖面得到的调色剂粒子的投影面积相当径为C、磁性氧化铁微粒与调色剂粒子表面间距离的最小值为D时，满足 $D/C \leq 0.02$ 关系的调色剂粒子存在50个数%或50个数%以上；

III）在上述调色剂粒子的剖面观察中，满足每个调色剂粒子中含有的磁性氧化铁微粒中70个数%或70个数%以上存在于从该调色剂粒子表面至投影面积相当径C的0.2倍深度范围内的构造的调色剂粒子含量为40~95个数%。

通过具有上述磁性氧化铁微粒的分布状态，能够显著提高磁性调色剂的带电性和耐久性。下面，说明其理由。

如果使用比值（B/A）不足0.0010、优选为不足0.0005、磁性氧化铁粒子几乎没有露出在调色剂粒子表面的磁性调色剂，则由于实质上不存在磁性氧化铁微粒吸湿的影响，因此带电的环境稳定性优良。另外，在利用带电部件或转印部件等将调色剂压接在静电荷像承载体（感光体）表面上的图像形成方法中，调色剂也几乎不削刮静电荷像

承载体表面，能够显著降低长期使用对静电荷像承载体的磨损或调色剂熔结。

而且，即使表面实质上仅为树脂，通过使满足 $D/C \leq 0.02$ 关系的调色剂含量为 50 个数% 或 50 个数% 以上、优选为 65 个数% 或 65 个数% 以上、更优选为 75 个数% 或 75 个数% 以上地使电阻低的磁性氧化铁微粒存在于调色剂粒子的表面附近，也能够抑制特别是低温低湿环境中的带电，降低耐久使用时的浓度降低或灰雾等。

而且，通过将调色剂形成为具有含有 40~95 个数%、优选为 60~95 个数%、更优选为 70~95 个数% 的在调色剂粒子表面至投影面积相当径 C 的 0.2 倍深度范围内存在 70 个数% 或 70 个数% 以上磁性氧化铁微粒的调色剂、实质上为磁性氧化铁微粒的微囊中间层（以下称为“磁中间层”）的构造，能够大幅度提高调色剂的刚性。因此，即使在调色剂粒子中添加外添加剂的情况下，外添加剂包埋在调色剂粒子内等情况也减少，因此耐久稳定性优良。另外，对于具有磁性氧化铁微粒的微囊中间层的本发明调色剂而言，由于在调色剂粒子内部，沿外周面出现磁性体密度局部升高，因此在定影时，能够获得高着色力。

如果比值 (B/A) 为 0.0010 或 0.0010 以上，则由于容易发生磁性氧化铁微粒吸湿或带电泄漏，因此特别是在高温高湿环境中容易发生灰雾或由耐久使用引起的图像浓度降低。而且，由于容易发生由露出在静电荷像承载体表面的磁性氧化铁微粒引起的削刮，因此容易发生感光体削刮等问题。

另外，满足 $D/C \leq 0.02$ 关系的调色剂不足 50 个数% 表示至少在超过半数的调色剂粒子中，在 $D/C = 0.02$ 的边界线外侧完全不存在磁性氧化铁微粒。因此，调色剂粒子的表面具有高电阻，且容易从调色剂带电性中直接反映出树脂的带电特性，从而特别是在低温低湿环境中容易发生伴随灰雾或带电的图像浓度降低。

具有上述磁中间层的调色剂（在调色剂粒子表面至投影面积相当径 C 的 0.2 倍深度范围内存在 70 个数% 或 70 个数% 以上的磁性氧化

铁微粒的调色剂)含量如果不足 40 个数%,则磁性氧化铁微粒的微粒构造不充分,不能说形成良好的磁中间层。因此,就调色剂的耐久性及着色力而言,难以获得本发明的效果。

另外,具有上述磁中间层的调色剂如果超过 95 个数%,则由于难以发生作为定影标志的蜡等物质的溶出,因此容易发生低温偏移。

下面,说明本发明调色剂的圆形成度。

对于本发明的调色剂而言,调色剂的平均圆形成度优选为 0.970 或 0.970 以上,由此能够实现高画质或高耐久稳定性。为了实现高画质,在图像部要求提高转印效率,减少转印残留的调色剂量,在非图像部要求抑制调色剂附着。通过提高调色剂的平均圆形成度,能够同时改善上述 2 个要求,但是,由于本发明调色剂的每个调色剂粒子均具有充分且近似均匀的带电量,因此能够得到特别显著的改善效果。

另外,本发明调色剂的重均粒径优选为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

调色剂的重均粒径超过 $10 \mu\text{m}$ 时,微小点图像的重现性降低。另一方面,调色剂的重均粒径小于 $2 \mu\text{m}$ 时,伴随流动性降低,容易发生外添加剂劣化等情况,容易产生由带电不良引起的灰雾、浓度浅等问题。对于本发明的调色剂而言,为了更显著地表现出改善带电稳定性或流动性等效果,重均粒径优选为 $3 \sim 10 \mu\text{m}$,从进一步提高画质方面考虑,最优选为 $3.5 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 。

下面,说明本发明中调色剂的制造方法。

本发明的调色剂可以利用粉碎法进行制造。但是,采用粉碎法的情况下,为了满足本发明磁性氧化铁微粒的存在状态,必须经过多步过程,因此从收率或成本方面考虑是不利的。

与此相反,对于在水性介质中直接聚合单体体系(聚合性单体组合物)得到调色剂的制造方法(以下记为“聚合法”)而言,从与水性介质的亲和性方面考虑,由于在极性成分与非极性成分之间容易发生局部存在/分离,因此能够以 1 步反应得到本发明所要求的磁性体构造,是优选的。

利用在水性介质中的直接聚合法进行制造时,作为磁性氧化铁微

粒,使用实施了均匀且高度疏水化处理的物质,而且,通过在单体组合合物中添加具有特定皂化值的极性物质,能够容易地将调色剂中的磁性氧化铁微粒控制在所希望的存在状态。

通过使用表面进行了疏水化处理的磁性氧化铁微粒,能够抑制氧化铁微粒露出在调色剂粒子表面,另外,能够抑制调色剂带电性降低。

在本发明的调色剂中,作为磁性体使用的磁性氧化铁微粒优选能够非常高水平地实现疏水化均匀性的微粒。通过实施均匀的处理,能够严密地控制磁性氧化铁微粒的行为,能够满足本发明所要求的特殊存在状态。

作为用偶合剂处理磁性氧化铁微粒表面的方法,有干式处理和湿式处理2种。在本发明中可以采用任一种方法进行处理,与在气相中进行的干式处理相比,在水性介质中进行的湿式处理方法不易使氧化铁粒子发生凝集,另外,发挥由疏水化处理在磁性氧化铁微粒间产生的带电排斥作用,磁性氧化铁微粒几乎在一次粒子状态下进行利用偶合剂的表面处理,因此能够实现高均匀性的疏水化,是优选的。在进行干式处理时,可以用与在处理下述低软化点物质时优选的处理装置同样的机器进行处理。

在本发明中,作为在磁性氧化铁微粒的表面处理中可以使用的偶合剂,例如,可以举出硅烷偶合剂、钛偶合剂。更优选使用下述通式(A)表示的硅烷偶合剂。

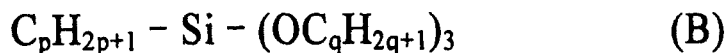


(式中,R表示烷氧基,m表示1~3的整数,Y表示烷基、乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯基、氨基、环氧基、巯基或它们的衍生物,n表示1~3的整数)

例如,可以举出乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、羟丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷、正十八烷基

三甲氧基硅烷。

在上述硅烷偶合剂中，特别优选使用下述式(B)表示的烷基三烷氧基硅烷偶合剂对磁性氧化铁微粒表面进行疏水化处理。



(式中，p表示2~20的整数，q表示1~3的整数)

在上述式(B)中，如果p小于2，则虽然疏水化处理变得容易，但难以将疏水性充分赋予磁性氧化铁微粒。另外，如果p大于20，则虽然磁性氧化铁微粒的疏水性变得充分，但是磁性氧化铁微粒间的凝集增多，难以使磁性氧化铁微粒充分分散在调色剂中。另外，如果q大于3，则硅烷偶合剂的反应性降低，难以充分地进行疏水化操作。

因此，优选使用式(B)中的p为2~20的整数(更优选为3~15的整数)、q为1~3的整数(更优选为1或2的整数)的烷基三烷氧基硅烷偶合剂。其处理量相对于处理前的磁性氧化铁微粒100质量份为0.05~20质量份，优选为0.1~10质量份。

作为磁性氧化铁微粒的表面处理，在水性介质中用偶合剂进行处理的方法可以举出在水性介质中搅拌混合适量的磁性氧化铁微粒和偶合剂的方法。

水性介质是指以水为主要成分的介质。具体而言，作为水性介质可以举出水本身、在水中添加少量表面活性剂得到的介质、在水中添加pH调整剂得到的介质、在水中添加有机溶剂得到的介质。作为表面活性剂，优选聚乙烯醇等非离子性表面活性剂。表面活性剂的添加量相对于水为0.1~5质量%。作为pH调整剂，可以举出盐酸等无机酸。

搅拌例如可以使用具有搅拌桨的混合机(具体而言有粘土干式粉碎机、TK均相混合机等高剪切力混合装置)，在水性介质中充分搅拌，使氧化铁微粒成为一次粒子。

由于对由此得到的磁性氧化铁微粒表面均匀地进行了疏水化处理，因此在聚合性单体组合物中的分散性变得非常良好，能够得到磁性氧化铁微粒含有率一致的调色剂粒子。而且，由于磁性氧化铁微粒

的凝集性低，因此即使是如本发明所述磁性氧化铁微粒局部存在于表面附近的磁性调色剂，也能够良好地抑制磁性氧化铁微粒在调色剂粒子表面的露出。因此，通过使用上述磁性氧化铁微粒，能够得到利用X射线光电子分光分析测定的调色剂粒子表面存在的铁元素含量(B)相对于碳元素含量(A)的比值(B/A)不足0.0010的本发明磁性调色剂，能够实现调色剂的带电均匀性及稳定化，通过使用该磁性调色剂，能够实现高画质及高耐久稳定性。

本发明的磁性调色剂中使用的磁性氧化铁微粒例如可以采用下述方法进行制造。

在硫酸亚铁水溶液等亚铁盐水溶液中加入相对于铁成分为1当量或1当量以上的氢氧化钠等碱，调制成含有氢氧化亚铁的水溶液。边将调制成的水溶液的pH维持在pH7或7以上（优选为pH8~10），边吹入空气，边将水溶液加热至70℃或70℃以上，边进行氢氧化亚铁的氧化反应，首先生成作为磁性氧化铁粒子芯的种晶。

然后，在含有种晶的浆液中，以上述添加的碱的添加量为基准，加入含有约1当量的硫酸亚铁的水溶液。边维持液体的pH为6~10，边吹入空气，进行氢氧化亚铁的反应，以种晶为芯，使磁性氧化铁粒子成长。随着氧化反应的进行，液体的pH移向酸性侧，优选液体的pH不足6的情况。在氧化反应末期，调整液体的pH，充分搅拌，使磁性氧化铁成为一次粒子。添加偶合剂，充分混合搅拌，搅拌后进行过滤、干燥，轻轻地进行粉碎，由此得到经疏水化处理的磁性氧化铁粒子。或在氧化反应结束后，进行洗涤、过滤，不干燥得到的氧化铁粒子，使其再分散于其他的水性介质中，然后，调整再分散液的pH，边充分搅拌，边添加偶合剂，进行偶合剂处理。

无论采用哪一种方法，均优选在经过干燥步骤前的含水浆料状态下对在水溶液中生成的未处理磁性氧化铁微粒进行疏水化处理。这是因为如果直接干燥未处理的磁性氧化铁微粒，则无法避免因粒子之间发生凝集而引起的凝集，即使对所述凝集状态的粉末进行例如湿式疏水化处理，也难以进行均匀的疏水化处理。

作为制造磁性氧化铁粒子时在亚铁盐水溶液中使用的亚铁盐，通常可以利用硫酸法制造钛时副生成的硫酸铁、伴随钢板表面洗涤副生成的硫酸铁，除了硫酸亚铁以外，还可以利用氯化铁等。

利用水溶液法制造磁性氧化铁微粒的方法中，从防止反应时的粘度升高和硫酸铁的溶解度方面考虑，通常使用铁元素浓度为 0.5 ~ 2mol/l 的硫酸亚铁水溶液。通常存在硫酸铁浓度越低，产品粒度越小的倾向。另外，反应时，空气量越多，反应温度越低，越容易进行微粒化。

另外，本发明的调色剂中使用的磁性氧化铁微粒优选在利用偶合剂进行表面处理后，再用低软化点物质进行处理。

本发明调色剂中的磁性氧化铁微粒的微囊中间层由于其刚性的缘故，存在难以使调色剂发生变形或使蜡等低软化点物质渗出的倾向，因此优选以其他构成提高调色剂的定影性。认为其原因为磁性调色剂内部混合分散有大量磁性体，因此热容量大于树脂的磁性体吸收了来源于定影器的热量中的一部分，来源于定影器的热量被有效地用于粘合树脂的塑化·变形或低软化点物质的熔融。

因此，本发明人等深入研究的结果发现通过使用经低软化点物质处理的磁性氧化铁微粒，可以在磁性氧化铁微粒吸收定影时接受的热量前使低软化点物质熔融渗出，由此大幅度提高定影性。而且，在本发明中，由于处理后的磁性氧化铁微粒存在于调色剂表面附近，因此表面附近必然存在一定量以上的低软化点物质。其结果为相对于来源于定影器的热量，低软化点物质的熔融、渗出速度增加，得到优良的低温定影性和广泛的定影区域。

需要说明的是本发明磁性调色剂中的磁性氧化铁微粒几乎不露出在调色剂粒子表面，因此经磁性氧化铁微粒处理的低软化点物质也几乎没有在表面露出。因此，低软化点物质不会污染调色剂承载体或静电荷像承载体，也不会引起图像缺陷。

另外，本发明调色剂的平均圆形度优选为 0.970 或 0.970 以上，如果将调色剂粒子调整为近似球形的形状，则由于调色剂与定影器的

接触面积也变得一致，因此经存在于本发明调色剂粒子表面附近的磁性氧化铁微粒处理的低软化点物质也能够稳定地渗出。因此，即使采用高处理速度，也能够发挥稳定的定影性。

下面说明利用低软化点物质对本发明调色剂中的磁性氧化铁微粒进行的处理。

磁性氧化铁微粒为无机物，而低软化点物质为有机化合物，因此很难使低软化点物质均匀地覆盖磁性氧化铁微粒表面，但是，在根据上述方法用偶合剂处理磁性氧化铁微粒表面后，再处理低软化点物质时，能够进行均匀的处理。如果不对磁性氧化铁微粒表面进行偶合剂处理，则低软化点物质处理的均匀性差，导致低温定影性劣化。

作为用于处理磁性氧化铁微粒表面的低软化点物质，可以使用公知的蜡。例如包括石蜡、微晶蜡、矿蜡等石油蜡及其衍生物；褐煤蜡及其衍生物；利用费-托法合成的烃蜡及其衍生物；以聚乙烯为代表的聚烯烃蜡及其衍生物；巴西棕榈蜡、小烛树蜡等天然蜡及其衍生物等。此处所说的衍生物包括氧化物、或与乙烯类单体形成的嵌段共聚物、接枝改性物。也可以通过调整蜡的酸值或改性度等来控制磁性氧化铁微粒在调色剂中的分散状态。而且，也可以使用高级脂肪醇、高级脂肪酸或其化合物、酰胺蜡、酯蜡、酮、固化蓖麻油及其衍生物、植物蜡、动物蜡。

在 DSC 测定中，上述低软化点物质优选在 80℃ ~ 150℃ 的区域内具有吸热峰峰值温度。在上述温度区域内具有峰值温度非常有助于低温定影性，同时能够有效地表现出脱模性。如果峰值温度不足 80℃，则在制造调色剂时消耗的热量的作用下，存在熔融低软化点物质的倾向，导致表面处理的效果变小。另一方面，如果峰值超过 150℃，则虽然耐偏移性效果大，但是导致定影温度升高。另外，由于低软化点物质本身变硬，因此难以确保对磁性氧化铁微粒处理的均匀性，因而并不优选。

以处理前的磁性氧化铁微粒为基准，低软化点物质相对于磁性氧化铁微粒 100 质量份优选使用 0.3 ~ 15 质量份。如果处理量不足 0.3

质量份，则低软化点物质存在于调色剂表面附近，定影时瞬间渗出的蜡量少，因此无法得到充分的定影性。而且，难以均匀地处理磁性氧化铁微粒表面。另一方面，如果处理量超过 15 质量份，则低软化点物质的吸热量过大，反而影响低温定影性。

作为用于在磁性氧化铁微粒表面处理低软化点物质的机器，优选能够施加剪切力的装置，特别优选使用能够同时进行剪切、刮平（spatulate action）及压缩的装置，例如轮型混炼机、球型混炼机、辊型混炼机。其中，从均匀处理的观点考虑，特别优选轮型混炼机。如果使用轮型混炼机，则能够进行使低软化点物质在磁性氧化铁微粒表面摩擦、附着、延展等处理，能够使低软化点物质均匀地被覆磁性氧化铁微粒表面。

作为上述轮型混炼机，具体而言，有轮碾机、双碾盘连续混砂机、Stotz Mill、湿研盘、角型磨（corner mill）、Ring Muller 等，优选轮碾机、双碾盘连续混砂机、Stotz Mill、湿研盘、Ring Muller，更优选轮碾机。作为上述球型混炼机，具体而言，有振动磨等。作为上述辊型混炼机，具体而言，有挤出机等。

使用轮碾机时，为了使低软化点物质能够均匀地处理/被覆磁性氧化铁微粒表面，只要在处理部的线负载为 $19.6 \sim 1960 \text{ N/cm}$ （ $2 \sim 200 \text{ kg/cm}$ ）、优选为 $98 \sim 1470 \text{ N/cm}$ （ $10 \sim 150 \text{ kg/cm}$ ）、更优选为 $147 \sim 980 \text{ N/cm}$ （ $15 \sim 100 \text{ kg/cm}$ ）、处理时间为 $5 \sim 180$ 分钟、优选为 $30 \sim 150$ 分钟的范围内适当调整处理条件即可。需要说明的是只要在搅拌速度为 $2 \sim 2000 \text{ rpm}$ 、优选为 $5 \sim 1000 \text{ rpm}$ 、更优选为 $10 \sim 800 \text{ rpm}$ 的范围内适当调整处理条件即可。

在本发明中，优选使用由此制造的疏水性磁性氧化铁微粒。

本发明调色剂中使用的磁性氧化铁微粒相对于粘合树脂 100 质量份优选使用 $10 \sim 200$ 质量份，更优选使用 $20 \sim 180$ 质量份，最优选使用 $40 \sim 160$ 质量份。需要说明的是在本发明中磁性氧化铁微粒的配合量以利用偶合剂进行处理及利用低软化点物质进行处理前的磁性氧化铁微粒量进行规定。磁性氧化铁微粒的配合量不足 10 质量份时，

缺乏显影剂的着色力，也难以抑制灰雾；另一方面，如果配合量超过200质量份，则由磁力产生的对调色剂的显影剂承载体的保持力增加，显影性降低，或磁性氧化铁微粒在每个调色剂粒子中的均匀分散变难，不仅如此，有时还导致定影性降低。

另外，磁性氧化铁微粒以四氧化三铁、 γ -氧化铁为主成分，也可以含有磷、钴、镍、铜、镁、锰、铝、硅等元素。

上述磁性氧化铁微粒由氮吸附法测定的BET比表面积优选为2~30m²/g，更优选为3~28m²/g，而且莫氏硬度优选为5~7。

另外，磁性氧化铁微粒的形状有8面体、6面体、球形、针状、鳞片状等，从提高图像浓度方面考虑，优选8面体、6面体、球状、无定型等各向异性少的形状。磁性氧化铁微粒的形状可以用SEM等进行确认。作为磁性氧化铁微粒的粒度，在以粒径为0.03 μ m或0.03 μ m以上的粒子为对象进行的粒度测定中，体积平均粒径为0.1~0.3 μ m、粒径为0.03~0.1 μ m的粒子含量优选为40个数%或40个数%以下。

如果利用使用体积平均粒径不足0.1 μ m的磁性氧化铁微粒的磁性调色剂得到图像，则图像色调偏红，图像的黑色度不足，或在半色调图像中感觉到更强烈红色的倾向增加等，通常并不优选。另外，由于磁性氧化铁微粒的表面积增大，因此分散性降低，制造时所需的能量增大，而没有效率。另外，还存在磁性氧化铁微粒作为着色剂的效果变弱、图像浓度不足的情况，因而并不优选。

另一方面，如果磁性氧化铁微粒的体积平均粒径超过0.3 μ m，则由于每个粒子的质量增大，因此制造时由于与粘合树脂比重差的影响，在调色剂表面露出的概率提高，或显著磨损制造装置的可能性增加，降低分散物的沉淀稳定性，因此并不优选。

另外，在调色剂中，该磁性氧化铁微粒中粒径为0.03~0.1 μ m的粒子如果超过40个数%，则磁性氧化铁微粒的表面积增大，在调色剂粒子中的分散性降低，容易在调色剂粒子中形成凝集块，损害调色剂的带电性或降低着色力的可能性增加，因此优选为40个数%或40

个数%以下。而且，如果为30个数%或30个数%以下，则由于该倾向变得更小，因此是更优选的。

需要说明的是粒径不足 $0.03\mu\text{m}$ 的磁性氧化铁微粒由于粒径小，因此在制造调色剂时的应力小，在调色剂粒子表面出现的概率低。而且，即使露出在粒子表面，也几乎没有作为泄漏位点的作用。因此，在本发明中，着眼于粒径为 $0.03\mu\text{m}$ 或 $0.03\mu\text{m}$ 以上的粒子来定义其个数%。

另外，在本发明中，磁性氧化铁微粒中粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 或 $0.3\mu\text{m}$ 以上的粒子含量优选为10个数%或10个数%以下。如果超过10个数%，则存在降低调色剂的着色力、降低图像浓度的倾向。另外，由于即使使用量相同，个数也变少，因此确实难以使其存在于调色剂粒子表面附近以及使调色剂粒子含有相等个数的粒子，从而并不优选。更优选为5个数%或5个数%以下。

在本发明中，为了使磁性氧化铁微粒满足上述粒度分布的条件，优选采用设定氧化铁制造条件或预先进行粉碎及分级等调整粒度分布的操作方法。作为分级方法，例如，优选利用离心分离或稠化等沉淀分离的方法或例如利用循环的湿式分级装置等的方法。

利用以下的测定方法确定磁性氧化铁微粒的体积平均粒径及粒度分布。

在使粒子充分分散的状态下，在使用透过型电子显微镜(TEM)得到的3万倍放大倍率的照片中，分别测定视野中100个氧化铁粒子的投影面积，求出与测定的各粒子投影面积相等的当量圆直径作为各粒子的粒径。基于上述结果，算出体积平均粒径、粒径为 $0.03\sim 0.1\mu\text{m}$ 的粒子及粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 或 $0.3\mu\text{m}$ 以上的粒子的个数%。此处，粒度测定以粒径为 $0.03\mu\text{m}$ 或 $0.03\mu\text{m}$ 以上的粒子为对象。另外，也可以利用图像解析装置测定粒子径。

可以采用下述方法测定调色剂粒子中磁性氧化铁微粒的体积平均粒径及粒度分布。

使要观察的调色剂充分分散在环氧树脂中后，使环氧树脂在温度

为 40℃ 的气氛中固化 2 天。用显微镜用切片机将得到的固化物切成薄片状样品，在使用透过型电子显微镜 (TEM) 得到的 1 万 ~ 4 万倍放大倍率的照片中，分别测定视野中 100 个氧化铁粒子的投影面积，求出与测定的各粒子投影面积相等的当量圆直径作为磁性氧化铁微粒的粒径。基于上述结果，算出体积平均粒径、粒径为 0.03 ~ 0.1 μm 的粒子及粒径为 0.3 μm 或 0.3 μm 以上的粒子的个数 %。另外，也可以利用图像解析装置测定粒子粒径。

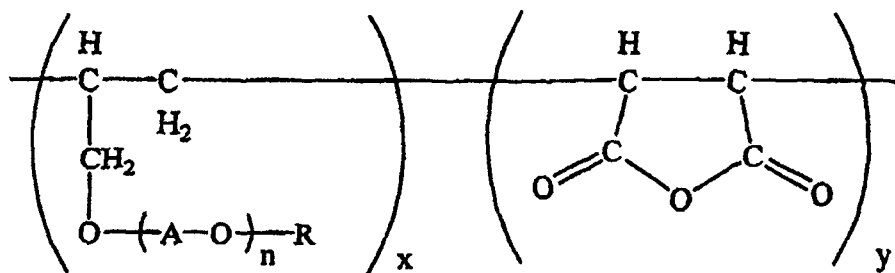
需要说明的是利用在水性介质中进行的直接聚合法制造本发明的调色剂时，除了使用上述疏水性磁性氧化铁微粒之外，还优选在聚合性单体组合物中添加极性化合物。特别是在本发明中，通过使用微量的极性化合物，除了能够控制磁性氧化铁微粒在调色剂粒子中的存在状态之外，还能够提高聚合过程中液滴的稳定性，使粒度分布变窄，因此，从收率方面考虑是优选的。

具体而言，优选使用皂化值为 20 ~ 200 的极性化合物。通过在水性介质中直接聚合的体系中添加上述极性化合物，能够容易地使均匀分散于在水性介质中造粒得到的单体组合物的液滴内部的磁性体在表面附近发生偏析。

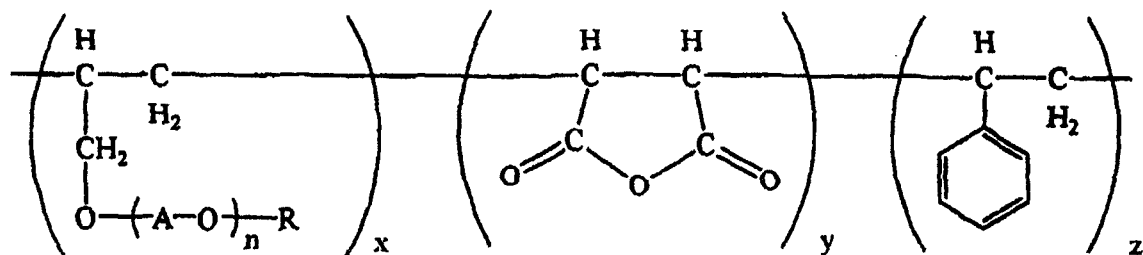
作为本发明中皂化值为 20 ~ 200 的极性化合物，只要是具有丙烯酸、甲基丙烯酸、松香酸等羧酸衍生物基或磺酸等磺酸基的树脂或其改性物，就可以全部使用，作为构成上述树脂的具体单体成分，可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸 2-氯乙酯、丙烯酸苯酯等丙烯酸酯类；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯等甲基丙烯酸酯类；马来酸酐、马来酸半酯等马来酸类；具有磺酸等磺酸基的化合物；松香酸等。

需要说明的是在上述化合物中,特别是从能够以微量来发挥效果方面考虑,优选具有马来酸成分的树脂,由于不损害调色剂的带电性、与粘合树脂的相溶性也优良,因此是优选的。特别优选下述通式(1)及/或(2)所示的马来酸酐共聚物或其开环化合物,能够进一步发挥本发明的效果。

通式(1)



通式(2)



(各式中, A 表示亚烷基, R 表示氢原子或碳原子数为 1~20 的烷基, n 表示 1~20 的整数, x、y 及 z 分别表示各成分的共聚比。)

在上述通式(1)中, x: y 以摩尔比计优选为 10: 90~90: 10, 更优选为 20: 80~80: 20。

另外, 在上述通式(2)中, x: y 以摩尔比计优选为 10: 90~90: 10, 更优选为 20: 80~80: 20, (x+y): z 以摩尔比计优选为 50: 50~99.9: 0.1, 更优选为 80: 20~99.5: 0.5。

需要说明的是在上述通式(1)及(2)中, 如上所述, x、y 及 z 是为了表示各构成单元的共聚比而使用的, 上述通式(1)及(2)不仅表示在由 x 个第 1 单元聚合而成的均聚物上结合由 y 个第 2 单元聚合而成的均聚物得到的共聚物, 还包括第 1 单元~第 3 单元分别随机共聚而成的共聚物。

作为调色剂中极性化合物的含量,相对于粘合树脂 100 质量份,极性化合物优选为 0.001~10 质量份,更优选为 0.001~1.0 质量份,最优选为 0.005~0.5 质量份。如果极性化合物的含量不足 0.001 质量份,则不发挥极性化合物的添加效果;如果超过 10 质量份,则由于发生电荷泄漏而容易使带电量的绝对值降低,容易发生灰雾或降低耐久图像浓度。

另外,在本发明的磁性调色剂制造过程中,作为构成粘合树脂的聚合性单体组合物中使用的聚合性单体,可以举出以下物质。

作为聚合性单体,可以举出苯乙烯、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、对乙基苯乙烯等苯乙烯类单体;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸硬脂基酯、丙烯酸 2-氯乙酯、丙烯酸苯酯等丙烯酸酯类;甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸硬脂基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙氨基乙酯等甲基丙烯酸酯类;丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺。

上述聚合性单体可以单独使用,也可以 2 种或 2 种以上混合使用。上述聚合性单体中,从调色剂的显影特性及耐久性方面考虑,优选将苯乙烯或苯乙烯衍生物单独或与其他聚合性单体混合使用。

而且,在本发明中,相对于粘合树脂 100 质量份,优选含有 1~50 质量份脱模剂。通过使磁性氧化铁微粒的微囊中间层的内层含有脱模剂,能够进一步提高调色剂的定影性。脱模剂的含量不足 1 质量份时,抑制低温偏移的效果小;如果超过 50 质量份,则调色剂的长期保存性降低,同时调色剂粒子中其他调色剂材料的分散性变差,导致调色剂流动性劣化或图像特性降低。特别是使用由低软化点物质进行了表面处理的磁性氧化铁微粒时,通过使脱模剂的含量在上述范围内,能够获得更优良的定影性。

作为本发明调色剂中能够使用的脱模剂，可以使用以上列举的处理磁性氧化铁微粒表面时能够使用的低软化点物质。其中，优选在 DSC 测定中在 30 ~ 100℃ 区域内具有吸热峰峰值的物质，更优选在 35 ~ 90℃ 区域内具有吸热峰峰值的物质。DSC 测定中的吸热峰如果存在于不足 30℃ 的区域内，则即使在常温下也能够引起蜡成分渗出，保存性变差。另一方面，如果吸热峰存在于超过 100℃ 的区域内，则定影温度变高，容易发生低温偏移，因此并不优选。而且，在水性介质中利用聚合法直接得到调色剂时，脱模剂吸热区域的温度高，大量添加时，在造粒过程中发生蜡成分析出等问题，因而并不优选。

而且，上述脱模剂在 DSC 测定中吸热峰的半值宽度优选为 10℃ 或 10℃ 以上。通过具有从低温至高温大范围的吸热成分，非常有助于低温定影，同时能够在广泛的温度范围内有效地表现出脱模性。

蜡成分的最大吸热峰温度的测定基于“ASTM D 3418 - 8”进行。测定时例如可以使用 Perkin Elmer 社制 DSC - 7。使用铟及锌的熔点对装置检测部进行温度校正，使用铟的融解热进行热量校正。测定样品使用铝制盘，设置对照用空盘，以 10℃/min 的升温速度进行测定。

在本发明中，除了上述极性化合物之外，还可以在聚合性单体组合物中添加树脂进行聚合。例如，由于含有氨基、羧基、羟基、磺酸基、缩水甘油基、硝基等亲水性官能基的单体为水溶性，因此在水性混悬液中溶解引起乳液聚合，所以不能作为聚合性单体使用。欲将含有亲水性官能基的单体成分导入调色剂中时，可以将含有这些亲水性官能基的单体与苯乙烯等乙烯基化合物或乙烯形成无规共聚物、嵌段共聚物或接枝共聚物等共聚物的形式，或以聚酯、聚酰胺等缩聚物、聚醚、聚酰亚胺等加聚物的形式导入调色剂中。如果使含有上述亲水性官能基的高分子聚合物共存于调色剂中，则使上述蜡成分发生相分离，内含化变得更强力，能够获得耐偏移性、耐结块性、低温定影性良好的调色剂。其使用量相对于聚合性单体 100 质量份，优选为 1 ~ 20 质量份。使用量不足 1 质量份时，添加效果小；另一方面，超过 20 质量份时，导致调色剂的各种物性设计变难。

另外，作为含有上述极性官能基的高分子聚合物，优选使用平均分子量为 3000 或 3000 以上的物质。分子量不足 3000、特别是为 2000 或 2000 以下时，由于本聚合物容易集中在表面附近，因此容易对显影性、耐结块性等产生不良影响，从而并不优选。另外，只要将分子量与聚合单体获得的调色剂的分子量范围不同的聚合物溶解在单体中进行聚合，就可以获得分子量分布广、耐偏移性高的调色剂。

在本发明的调色剂中，为了稳定带电特性，也可以配合带电控制剂。带电控制剂可以利用公知的物质，特别优选带电速度快、且能够稳定地维持一定的带电量的带电控制剂。

而且，采用直接聚合法制造调色剂时，特别优选聚合障碍性低，实质上不含有在水性分散介质中的可溶成分的带电控制剂。带电控制剂分为负带电控制剂和正带电控制剂，作为具体的化合物，负带电控制剂可以举出水杨酸、烷基水杨酸、二烷基水杨酸、萘甲酸、二羧酸等芳香族羧酸的金属化合物；偶氮染料或偶氮颜料的金属盐或金属配位化合物；侧链上具有磺酸基或羧酸基的高分子型化合物、硼化合物、脲化合物、硅化合物、杯芳烃。正带电控制剂可以举出季铵盐或侧链具有该季铵盐的高分子型化合物、胍化合物、苯胺黑类化合物、咪唑化合物。上述带电控制剂相对于粘合树脂 100 质量份优选使用 0.5~10 质量份。但是，在本发明的调色剂中并不是必须添加带电控制剂，也可以积极地利用与显影剂的层厚限制部件或显影剂承载体的摩擦带电进行调色剂带电，而不必在调色剂中含有带电控制剂。

在本发明中，可以使磁性氧化铁微粒兼具着色剂的功能，也可以并用磁性氧化铁微粒以外的其他着色剂。作为可以并用的着色材料，可以举出磁性或非磁性无机化合物、公知的染料及颜料。具体而言，例如，可以举出钴、镍等强磁性金属粒子、或在其中加入了铬、锰、铜、锌、铝、稀土类元素的合金、赤铁矿、钛黑、苯胺黑染料/颜料、炭黑、酞菁。上述物质也可以在表面处理后使用。

采用聚合法制造本发明的调色剂时，如果以聚合性单体的 0.5~20 质量% 的添加量使用聚合反应时半衰期为 0.5~30 小时的聚合引发

剂进行聚合反应,则通常能够获得分子量在1万~10万间具有极大值的聚合物,可以获得具有所希望的强度和适当的熔融特性的调色剂。作为聚合引发剂的实例,可以举出2,2'-偶氮二-(2,4-二甲基戊腈),2,2'-偶氮二异丁腈,1,1'-偶氮二(环己烷-1-甲腈),2,2'-偶氮二-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈,偶氮二异丁腈等偶氮类或二偶氮类聚合引发剂;过氧化苯甲酰,过氧化甲乙酮,二异丙基过氧化碳酸酯、枯烯氢过氧化物、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧化月桂酰等过氧化物类聚合引发剂。

在本发明中,也可以在聚合性单体中添加交联剂,添加量优选为聚合性单体的0.001~15质量%。

以下就采用作为直接聚合法之一的悬浮聚合法制造调色剂进行说明。在悬浮聚合法中,在构成粘合树脂的聚合性单体中适当添加磁性氧化铁微粒、皂化值为20~200的极性化合物(或构成该极性化合物的单体成分)、着色剂、脱模剂、增塑剂、粘合剂、带电控制剂、交联剂等作为调色剂的必要成分及其他添加剂、例如用于降低聚合反应中生成的聚合物粘度而加入的有机溶剂、分散剂等,用均化器、球磨机、胶体磨、超声波分散机等分散机,使其均匀溶解或分散。使由此得到的单体体系(聚合性单体组合物)悬浮在含有分散稳定剂的水性介质中。此时,使用高速搅拌机或超声波分散机等高速分散机,不间断地制成所希望的调色剂粒子尺寸,得到的调色剂粒子的粒径分布变窄。作为聚合引发剂的添加时间,可以在将其他添加剂添加入聚合性单体的同时添加聚合引发剂,也可以在将聚合性单体体系悬浮在水性介质中之前混合聚合引发剂。另外,也可以在造粒刚刚结束后、开始聚合反应前,添加溶解在聚合性单体组合物或溶剂中的聚合引发剂。

造粒后,使用常用的搅拌机,只要进行维持粒子状态、并防止粒子浮游·沉降程度的搅拌即可。此时,进行聚合性单体的聚合,生成调色剂粒子。需要说明的是为了使用极性化合物,使从磁性氧化铁微粒适度地局部存在于表面附近,添加单体体系前水性介质中的pH值

是重要的,为了得到本发明的调色剂,优选 pH 为 4~10.5。如果 pH 不足 4,则该极性化合物的效果几乎消失,因此必须大量添加极性化合物,产生带电量降低或粒度分布宽等影响。另外,如果 pH 超过 10.5,则通过添加极性化合物,虽然促进部分磁性氧化铁微粒露出,但是难以实现本发明磁性氧化铁微粒的存在状态。

在悬浮聚合法中,可以使用公知的表面活性剂、或有机·无机分散剂作为分散稳定剂,其中,由于无机分散剂难以生成有害的超微粉,利用其立体障碍性能够获得分散稳定性,因此即使改变反应温度,也难以破坏稳定性,容易进行洗涤,不易给调色剂带来不良影响,因此可以优选使用。作为上述无机分散剂的具体例,可以举出磷酸钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌等磷酸多价金属盐;碳酸钙、碳酸镁等碳酸盐;甲硅酸钙、硫酸钙、硫酸钡等无机盐;氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化铝等无机氢氧化物;二氧化硅、膨润土、氧化铝等无机氧化物。

使用上述无机分散剂时,可以直接使用,但是为了得到更微细的粒子,也可以在水性介质中生成该无机分散剂粒子。例如,在磷酸钙的情况下,在高速搅拌下使磷酸钠水溶液与氯化钙水溶液混合,可以生成水不溶性的磷酸钙,能够更均匀且微细地分散。此时,同时副生成水溶性的氯化钠,如果水性介质中存在水溶性盐,则能够抑制聚合性单体在水中溶解,难以生成由乳液聚合形成的超微粒调色剂,因此是更优选的。由于上述氯化钠盐在聚合反应末期成为除去残留聚合性单体的障碍,因此优选更换水性介质、或用离子交换树脂进行脱盐处理。在聚合结束后,可以将无机分散剂用酸或碱溶解,从而将其完全除去。

相对于聚合性单体 100 质量份,优选将 0.2~20 质量份上述无机分散剂单独或将 2 种或 2 种以上组合使用。为了得到平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 以下的进一步微粒化的调色剂,也可以并用 0.001~0.1 质量份的表面活性剂。

作为表面活性剂,例如可以举出十二烷基苯硫酸钠、十四烷基硫酸钠、十五烷基硫酸钠、辛基硫酸钠、油酸钠、月桂酸钠、硬脂酸钠、

硬脂酸钾。

在上述聚合步骤中，优选将聚合温度设定为 40℃或 40℃以上，通常在 50~90℃的温度下进行聚合。如果在该温度范围内进行聚合，则被封入内部的脱模剂或蜡因相分离而析出，内含化进行得更完全。为了消耗残留的聚合性单体，可以在聚合反应末期将反应温度升高至 90~150℃。

另外，对于本发明的调色剂而言，优选在调色剂粒子中外添加混合无机微粉作为流动性提高剂，特别优选添加疏水性无机微粉。作为无机微粉，例如，优选添加使用氧化钛微粉、二氧化硅微粉、氧化铝微粉，特别优选使用二氧化硅微粉。

本发明的调色剂中使用的无机微粉由 BET 法测定的氮吸附比表面积为 30 m²/g，特别优选在 50~400 m²/g 的范围内，由于能够得到良好的结果，因此是优选的。

而且，在本发明的调色剂中，也可以根据需要添加流动性提高剂以外的外添加剂。

例如，出于提高调色剂的清洁性等目的，优选方案之一为再在调色剂粒子中添加一次粒径超过 30nm（比表面积优选为不足 50 m²/g）的微粒，更优选一次粒径为 50nm 或 50nm 以上（比表面积优选为不足 30 m²/g）的近似球状的无机微粒或有机微粒。例如，优选使用球状二氧化硅粒子、球状聚甲基倍半硅氧烷（polymethylsilsesquioxane）粒子，球状树脂粒子等。

而且，也可以少量添加其他添加剂，例如聚氟乙烯粉末，硬脂酸锌粉末，聚偏氟乙烯粉末等润滑剂粉末；或氧化铈粉末，碳化硅粉末，钛酸锶粉末等研磨剂；防结块剂；或例如炭黑粉末、氧化锌粉末、氧化锡粉末等导电性赋予剂；或作为显影性提高剂的反极性的有机微粒及无机微粒。也可以对这些添加剂的表面进行疏水化处理后使用。

上述外添加剂的添加量相对于调色剂粒子 100 质量份使用 0.1~5 质量份（优选为 0.1~3 质量份）。

采用粉碎法制造本发明的调色剂时，可以使用公知方法。例如，

用亨舍尔混合机、球磨机等混合器充分混合粘合树脂、着色剂、脱模剂、带电控制剂、根据不同情况采用的磁性氧化铁微粒的一部分、皂化值为 20~200 的极性化合物等其他添加剂等后,使用热辊、捏合机、挤出机等热混炼机进行熔融混炼,使调色剂材料分散或溶解。冷却固化后,进行粗粉碎、微粉碎、分级,得到调色剂粒子。用磁性氧化铁微粒对得到的调色剂粒子进行表面处理,再用树脂粒子等进行表面处理,经多步过程可以得到调色剂粒子。在得到的调色剂粒子中根据需要添加流动性提高剂或树脂粒子等外添加剂,进行混合,由此,可以得到调色剂。分级与表面处理的顺序不分先后。在分级步骤中,从生产效率方面考虑,优选使用多分割分级机。

粉碎步骤可以使用机械冲击式、喷射式等公知的粉碎装置进行。在提高调色剂圆形度的情况下,只要再进行热粉碎,或进行施加辅助性机械性冲击力的处理即可。另外,也可以使用将微粉碎(根据需要进行分级)后的调色剂粒子分散在热水中的热水浴法或使其通过热气流中的方法等。

作为施加机械性冲击力的方法,例如有使用川崎重工社制的 Criptron 系统或 TURBO 工业社制的 Turbomill 等机械冲击式粉碎机的方法。另外,还有使用 HOSOKAWA MICRON 社制的机械式熔结系统 (mechanofusion system) 或奈良机械制作所制的混合系统 (hybridization system) 等装置,由高速旋转的叶片,利用离心力将调色剂挤压在套管内侧,由压缩力·摩擦力等力,对调色剂施加机械性冲击力的方法。

在进行施加机械性冲击力的处理时,从防止凝集或提高生产率方面考虑,优选将处理时的气氛温度设定为调色剂的玻璃化温度 T_g 附近的温度(即,玻璃化温度 $T_g \pm 30^\circ\text{C}$ 范围内的温度)。为了更有效地提高转印效率,更优选在调色剂的玻璃化温度 $T_g \pm 20^\circ\text{C}$ 范围内的温度下进行处理。

而且,本发明的调色剂可以采用下述方法进行制造:使用圆盘或多流体喷嘴使熔融混合物在空气中雾化得到球状调色剂粒子的方法;

使用单体可溶、得到的聚合物不可溶的水性有机溶剂直接生成调色剂的分散聚合方法；或在水溶性极性聚合引发剂的存在下直接聚合生成调色剂的无皂聚合法为代表的乳液聚合方法等。对于各制造方法而言，也可以根据需要在调色剂粒子制造后，利用磁性氧化铁微粒及/或树脂实施表面处理。

下面，使用附图，具体说明可以优选使用本发明调色剂的图像形成装置之一例。

图1为模式地示出上述图像形成装置构成的剖面图。图2为模式地示出图1的显影装置部分构成的剖面图。图中的图像形成装置为采用使用单组分磁性调色剂的显影方式的电摄影装置，100为静电荷像承载体（感光鼓），在其周围设置一次带电辊117、显影器140、转印带电辊114、清洁器116、定位辊124等。利用一次带电辊117，将感光鼓100例如带电为-700V（施加电压为：交流电压-2.0kVpp，直流电压-700Vdc）。然后，用激光发生装置121对感光鼓100照射激光光123，进行曝光，在感光鼓100上形成与应形成的图像相对应的静电潜像。由显影器140中的单组分磁性调色剂将感光鼓100上形成的静电潜像显影，利用经由转印材料与感光鼓100接触的转印辊114转印至转印材料上。载带调色剂像的转印材料被运送带125运送至定影器126，定影在转印材料上。另外，由清洁器116清洁部分残留在感光鼓100上的调色剂。

如图2所示，显影器140配设了接近感光鼓100、由铝、不锈钢等非磁性金属制成的圆筒状调色剂承载体102（以下称为显影套筒），感光鼓100与显影套筒102的间隙由图中未示出的套筒/感光鼓间隙保持部件等维持在规定距离（例如约300 μ m）。在显影套筒内部与显影套筒102成同心圆状地固定、配设磁辊104。其中，显影套筒102能够旋转。如图所示，磁辊104中具备多个磁极，S1影响显影，N1涉及调色剂涂布量，S影响调色剂的获取/运送，N2影响防止调色剂被吹起。利用调色剂涂布辊141将调色剂涂布在显影套筒102上，附着并被运送。作为限制被运送的调色剂量的部件，配设弹性刮板103。

被运送至显影区域的调色剂量由弹性刮板 103 对显影套筒 102 的接触压力控制。在显影区域内，在感光鼓 100 与显影套筒 102 之间施加直流及交流显影偏压，使显影套筒上的调色剂与静电潜像对应地飞翔至感光鼓 100 上，得到可视图像。

本发明的各物性测定方法如下所述。

(1) 存在于调色剂表面的铁元素含量(B)相对于碳元素含量(A)的比值(B/A)

利用 ESCA (X 射线光电子分光分析) 进行表面组成分析，算出存在于本发明调色剂表面的铁元素含量(B)相对于碳元素含量(A)的比值(B/A)。

在本发明中，ESCA 的装置及测定条件如下所述。

使用装置：PHI 社 (Physical Electronics Industries, Inc.) 制 1600S 型 X 射线光电子分光装置

测定条件：X 射线源 MgK α (400W)

分光区域 800 μ m ϕ

在本发明中，利用测得的各元素的峰强度，使用 PHI 社提供的相对灵敏度因子，算出表面原子浓度(原子%)。

使用调色剂作为测定试样，但是，在调色剂中添加了外添加剂的情况下，使用异丙醇等不溶解调色剂的溶剂洗涤调色剂，除去外添加剂后进行测定。

(2) 调色剂的平均圆形度

本发明中的圆形度是作为定量地表现粒子形状的简便方法而使用的，本发明中可以使用 Sysmex (株) 制流式粒子像分析装置 FPIA-1000 测定粒子形状，用下述式求出圆形度。而且，如下式所示，将用测定的全部粒子的圆形度总和除以总粒子数得到的值定义为平均圆形度。

式 (1)

$$\text{圆形度 (Ci)} = \frac{\text{与粒子具有相同投影面积的圆的周长}}{\text{粒子投影像的周长}}$$

式(2)

$$\overline{\text{平均圆形度}(C)} = \sum_{i=1}^m C_i / m$$

需要说明的是作为本发明中使用的测定装置的“FPIA-1000”使用如下计算方法：在算出各粒子的圆形度后，计算平均圆形度时，根据所得粒子的圆形度，将圆形度 0.40~1.00 间隔 0.01 进行分割，得到分成 61 份的分割范围，即 0.40 或 0.40 以上、不足 0.41，0.41 或 0.41 以上、不足 0.42...0.99 或 0.99 以上、不足 1.00 及 1.00，使用分割点的中心值和频率计算平均圆形度。

按该计算方法算出的平均圆形度的各值与根据直接使用上述各粒子圆形度的计算式算出的平均圆形度各值的误差非常小，为实质上可忽略程度的数值。因此，在本发明中，基于缩短计算时间或简化计算式等数据处理方面的原因，也可以使用利用直接使用上述各粒子圆形度的计算式的概念、进行部分变更得到的上述计算方法。

本发明中的圆形度为粒子凹凸程度的指标，粒子为完全的球形时表示为 1.000，表面形状越复杂，圆形度值越小。

另外，模式圆形度是根据所得粒子的圆形度，将圆形度 0.40~1.00 间隔 0.01 分割成 61 份，得到分割范围，即 0.40 或 0.40 以上、不足 0.41，0.41 或 0.41 以上、不足 0.42...0.99 或 0.99 以上、不足 1.00 及 1.00 时，频率最大的分割范围的下限值。

圆形度的具体测定方法为：在溶解了约 0.1mg 非离子性表面活性剂的水 10ml 中分散约 5mg 的调色剂，调整分散液，用超声波(20kHz, 50W)对分散液照射 5 分钟，使分散液浓度为 5000~20000 个/ μ l，使用上述流式粒子像测定装置，测定当量圆直径为 3 μ m 或 3 μ m 以上的粒子的圆形度分布。

测定简要步骤记载于 Sysmex(株)出版的 FPIA-1000 的小册子(1995 年 6 月版)、测定装置的操作指南及特开平 8-136439 号公报，如下所述。

使试样分散液通过平滑且扁平的透明流动池(厚度约为 200 μ m)的流路(沿流动方向延伸)。将闪光灯(strobe)和 CCD 照相机相对

地配置安装在流动池的两侧,以便形成与流动池厚度方向交叉通过的光路。试样分散液流过时,为了获得在流动池中流动的粒子图像,以1/30秒的间隔照射闪光光,结果为拍摄到各粒子与流动池平行且具有一定范围的二维图像。利用各粒子二维图像的面积,将具有相同面积的圆的直径作为当量圆直径进行计算。利用各粒子二维图像的投影面积及投影像周长,使用上述圆形度计算式,计算各粒子的圆形度。

(3) 调色剂的粒度分布

作为测定装置,可以使用 Coulter Counter TA-II 型(Coulter 社制),连接输出个数分布、体积分布的接口(日科机 Bios 制)以及 CX-1 个人电脑(Canon 制),作为电解液,使用由纯氯化钠调制而成的 1% NaCl 水溶液。例如可以使用 ISOTON R-II(Coulter Scientific Japan 社制)。测定方法:在上述电解水溶液 100~150ml 中添加作为分散剂的表面活性剂(优选为烷基苯磺酸盐)0.1~5ml,再添加测定试样 2~20mg。将悬浮了试样的电解液用超声波分散器进行约 1~3 分钟的分散处理,采用 100 μ m 的孔径,由上述 Coulter Counter TA-II 型测定调色剂的体积、个数,算出 2~40 μ m 粒子的体积分布和个数分布。由此求出数均粒径(D1)、重均粒径 D4(以各通道的中央值作为每个通道的代表值)。

(4) D/C、及磁性氧化铁微粒的分布

在本发明中,作为利用 TEM 测定具体的 D/C 或磁性氧化铁微粒分布的方法,优选下述方法:使需观察的粒子充分分散在常温固化性的环氧树脂中后,在温度为 40℃的气氛中固化 2 日得到固化物,用安装了钻石刀的显微镜用切片机将得到的固化物直接或冷冻后切成薄片状样品,进行观察。

该粒子数比例的具体确定方法如下所述。由用显微镜摄影得到的调色剂剖面积算出用于由 TEM 确定 D/C 的粒子的当量圆直径(以此为投影面积相当径 C),以该值包含在由使用 Coulter Counter 的上述方法求出的数均粒径 $\pm 10\%$ 范围内的粒子为该粒子。对 100 个该粒子测定磁性氧化铁微粒与调色剂粒子表面间距离的最小值(D),求出

D/C, 计算 D/C 值为 0.02 或 0.02 以下的粒子的比例。

另外, 计数该粒子中磁性氧化铁微粒数和存在于调色剂粒子表面至当量圆直径的 0.2 倍深度外侧的磁性氧化铁微粒数, 得到磁性氧化铁微粒的分布。为了高精度地测定此时的显微镜照片, 优选 1 万~2 万倍的放大倍率。在本发明中, 作为装置, 使用透过型电子显微镜(日立制 H-600 型), 在 100kV 的加速电压下进行观察, 使用放大倍率为 1 万倍的显微镜照片进行观察、测定。

(5) 皂化值的测定方法

如下所述求出皂化值。基本操作基于 JIS-K0070。

(i) 试剂

(a) 溶剂: 乙醚-乙醇混合液(1+1 或 2+1) 或 苯-乙醇混合液(1+1 或 2+1), 在使用之前, 以酚酞为指示剂, 用 0.1mol/l 氢氧化钾乙醇溶液中和上述溶液。

(b) 酚酞溶液: 将酚酞 1g 溶于乙醇(95v/v%) 100ml 得到溶液。

(c) 0.1mol/l 氢氧化钾-乙醇溶液: 用尽可能少量的水溶解氢氧化钾 7.0g, 加入乙醇(95v/v%) 至 1L, 放置 2~3 日后进行过滤。基于 JIS K 8006(试剂的含量试验中涉及滴定的基本事项) 进行标定。

(ii) 操作 准确称量 1~20g 试样, 在其中加入 100ml 溶剂及数滴作为指示剂的酚酞溶液, 充分振摇至试样完全溶解。固体试样的情况下, 在水浴中加热使其溶解。冷却后, 在其中添加过剩量的 0.1mol/l 氢氧化钾-乙醇溶液 100~200ml, 加热回流 1 小时, 使其皂化, 然后进行冷却。用 0.1mol/l 盐酸水溶液对得到的溶液进行反滴定, 以指示剂的浅红色持续消失 30 秒为中和终点。需要说明的是与本试验平行地进行空白试验。

(iii) 计算式 由下式算出皂化值。

$$A = (B - C) \times 5.661 \times f/S$$

式中, A: 皂化值 (mgKOH/g)

B: 空白试验中 0.1mol/l 盐酸水溶液的添加量 (ml)

C: 本试验中 0.1mol/l 盐酸水溶液的添加量 (ml)

f: 0.1mol/l 盐酸水溶液的因子

S: 试样的质量 (g)

下面, 通过制造例及实施例具体说明本发明, 但是本发明并不限定于此。需要说明的是以下配合的份数全部为质量份。

(磁性氧化铁微粒 1 的制造)

在硫酸亚铁水溶液中, 混合相对于铁离子为 1.0~1.1 当量的氢氧化钠溶液, 调制成含氢氧化亚铁的水溶液。边维持水溶液的 pH 为 9, 边吹入空气, 在 80~90℃ 下进行氧化反应, 调制使种晶生成的浆液。

然后, 在该浆液中加入硫酸亚铁水溶液, 使其含量相对于最初的碱量(氢氧化钠的钠成分)为 0.9~1.2 当量, 维持浆液的 pH 为 8, 边吹入空气, 边进行氧化反应, 在氧化反应末期, 调整 pH 约为 6, 相对于磁性氧化铁 100 份添加 0.6 份硅烷偶合剂($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), 充分搅拌。利用常规方法, 洗涤、过滤、干燥生成的疏水性氧化铁粒子, 然后, 对凝集的粒子进行粉碎处理, 得到磁性氧化铁微粒 1。

(磁性氧化铁微粒 2 的制造)

在硫酸亚铁水溶液中, 混合相对于铁离子为 1.0~1.1 当量的氢氧化钠溶液, 调制成含氢氧化亚铁的水溶液。边维持水溶液的 pH 为 9, 边吹入空气, 在 80~90℃ 下进行氧化反应, 调制使种晶生成的浆液。

然后, 在该浆液中加入硫酸亚铁水溶液, 使其含量相对于最初的碱量(氢氧化钠的钠成分)为 0.9~1.2 当量, 维持浆液的 pH 为 8, 边吹入空气, 边进行氧化反应, 在氧化反应末期, 调整 pH, 结束氧化反应。利用常规方法, 洗涤、过滤、干燥生成的粒子, 然后, 对凝集的粒子进行粉碎处理, 得到氧化铁粒子。在气相中, 用经甲醇稀释 10 倍的硅烷偶合剂($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) (调整为相对于氧化铁 100 份, 偶合剂为 0.6 份) 对得到的氧化铁粒子进行疏水化处理, 得到磁性氧化铁微粒 2。

(磁性氧化铁微粒 3 的制造)

在硫酸亚铁水溶液中, 混合相对于铁离子为 1.0~1.1 当量的氢氧

化钠溶液，调制成含氢氧化亚铁的水溶液。边调整水溶液的 pH 为 9，边吹入空气，在 80~90℃ 下进行氧化反应，调制使种晶生成的浆液。

然后，在该浆液中加入硫酸亚铁水溶液，使其含量相对于最初的碱量（氢氧化钠的钠成分）为 0.9~1.2 当量，维持浆液的 pH 为 8，边吹入空气，边进行氧化反应，在氧化反应末期，调整 pH，结束氧化反应。利用常规方法，洗涤、过滤、干燥生成的粒子，然后，对凝集的粒子进行粉碎处理，得到磁性氧化铁微粒 3。

（磁性氧化铁微粒 4 的制造）

在硫酸亚铁水溶液中，混合相对于铁离子为 1.0~1.1 当量的氢氧化钠溶液、相对于铁元素以磷元素换算为 1.5 质量% 的六偏磷酸钠、相对于铁元素以硅元素换算为 1.5 质量% 的硅酸钠，调制成含氢氧化亚铁的水溶液。

边将该水溶液维持在 pH9，边吹入空气，在 80~90℃ 下进行氧化反应，调制使种晶生成的浆液。然后，在该浆液中加入硫酸亚铁水溶液，使其含量相对于最初的碱量（氢氧化钠的钠成分）为 0.9~1.2 当量，维持浆液的 pH 为 8，边吹入空气，边进行氧化反应，得到含有磁性氧化铁的浆液。过滤、洗涤、干燥该浆液后，进行粉碎处理，相对于磁性氧化铁 100 份在其中添加正辛基三乙氧基硅烷偶合剂 2 份，用轮型混炼机处理 60 分钟，对磁性氧化铁的表面进行疏水处理。

在由此得到的磁性氧化铁 100 份中加入费-托法合成蜡 5 份（将体积平均粒径调整为 30 μm ； $M_n = 750$ ，DSC 吸热峰温度 = 125℃），边用轮型混炼机进行加压，边处理 2 小时，用蜡将粒子表面处理成近似均匀的状态，得到体积平均粒径为 0.22 μm 的磁性氧化铁微粒 4。

（磁性氧化铁微粒 5 的制造）

将磁性氧化铁微粒 4 的制造中的费-托法合成蜡改为聚丙烯蜡（将体积平均粒径调整为 130 μm ； $M_n = 960$ ，DSC 吸热峰温度 = 154℃），除此之外，与磁性氧化铁微粒 4 的制造同样地得到磁性氧化铁微粒 5。

（磁性氧化铁微粒 6 的制造）

将磁性氧化铁微粒 4 的制造中的费-托法合成蜡改为石蜡（将体积平均粒径调整为 $60\ \mu\text{m}$ ； $\text{Mn} = 430$ ，DSC 吸热峰温度 = 78°C ），除此之外，与磁性氧化铁微粒 4 的制造同样地得到磁性氧化铁微粒 6。

（磁性氧化铁微粒 7 的制造）

将磁性氧化铁微粒 4 的制造中的费-托法合成蜡量由 5 份改为 0.2 份，除此之外，与磁性氧化铁微粒 4 的制造同样地得到磁性氧化铁微粒 7。

（磁性氧化铁微粒 8 的制造）

将磁性氧化铁微粒 4 的制造中的费-托法合成蜡量由 5 份改为 16 份，除此之外，与磁性氧化铁微粒 4 的制造同样地得到磁性氧化铁微粒 8。

（磁性氧化铁微粒 9 的制造）

与磁性氧化铁微粒 4 的制造同样地进行氧化反应，得到含有磁性氧化铁的浆液。过滤、洗涤、干燥该浆液后，充分地进行粉碎处理，相对于磁性氧化铁 100 份在其中添加正辛基三乙氧基硅烷偶合剂 2 份，用轮型混炼机处理 60 分钟，得到磁性氧化铁微粒 9。

（磁性氧化铁微粒 10 的制造）

与磁性氧化铁微粒 4 的制造同样地进行氧化反应，得到含有磁性氧化铁的浆液。过滤、洗涤、干燥该浆液后，充分进行粉碎处理，在由此得到的磁性粉体 100 份中添加费-托法合成蜡 5 份（将平均粒径调整为 $30\ \mu\text{m}$ ； $\text{Mn} = 520$ ，DSC 吸热峰温度 = 78°C ），边用轮型混炼机加压，边处理 2 小时，得到磁性氧化铁微粒 10。

上述磁性氧化铁微粒 1~10 的物性如表 1 所示。

表 1 磁性氧化铁微粒的处理

	偶合剂			低软化点物质		体积平均粒 径 (μm)	79.6kA/m 磁场中的饱 和磁化强度 (Am^2/kg)
	种类	处理量 (质量份)	处理方法	种类	处理量 (质量份)		
磁性氧化铁微粒 1	三甲氧基正丁基硅烷	0.6	湿式	-	-	0.2	67.9
磁性氧化铁微粒 2	三甲氧基正丁基硅烷	0.6	干式	-	-	0.2	68
磁性氧化铁微粒 3	-	-	-	-	-	0.2	68.3
磁性氧化铁微粒 4	三乙氧基正辛基硅烷	2	干式	费-托法 合成蜡	5	0.22	64.8
磁性氧化铁微粒 5	三乙氧基正辛基硅烷	2	干式	聚丙烯蜡	5	0.22	64.9
磁性氧化铁微粒 6	三乙氧基正辛基硅烷	2	干式	石蜡	5	0.22	64.7
磁性氧化铁微粒 7	三乙氧基正辛基硅烷	2	干式	费-托法 合成蜡	0.2	0.2	67.9
磁性氧化铁微粒 8	三乙氧基正辛基硅烷	2	干式	费-托法 合成蜡	16	0.25	58.9
磁性氧化铁微粒 9	三乙氧基正辛基硅烷	2	干式	-	-	0.2	68
磁性氧化铁微粒 10	-	-	-	费-托法 合成蜡	5	0.22	65.1

(磁性调色剂 A 的制造)

在去离子水 709 质量份中投入 0.1mol/l Na_3PO_4 水溶液 451 质量份，加热至 60℃ 后，缓慢添加 0.1mol/l CaCl_2 水溶液 67.7 质量份，得到含有 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 pH = 8.5 的水性介质。

另一方面，使用粘土干式粉碎机（三井三池化工机（株））将下述处方均匀地分散混合。

苯乙烯	78 份
丙烯酸正丁酯	22 份
饱和聚酯树脂（氧化丙烯改性双酚 A 与间苯二甲酸的缩聚物；酸值 = 8mgKOH/g, Mn = 6000, Mw = 10000, Tg = 65℃）	5 份
负带电性控制剂（T-77, 单偶氮染料类的 Fe 化合物（保土谷化学工业社制））	2 份
磁性氧化铁微粒 1	80 份（含 0.48 份偶合剂）
极性化合物(1)(上述通式(2)中 n = 9、A = -CH ₂ CH ₂ -、R = 甲基、x: y: z = 50: 40: 10 的化合物)（皂化值 = 150, 峰值分子量 (Mp) = 3000）	0.1 份

将上述单体组合物加热至 60℃，在其中混合溶解酯蜡（二十二烷酸二十二烷基酯，DSC 吸热主峰 = 70℃）15 份，在其中溶解 2 质量份作为聚合引发剂的丁基过氧化物，得到聚合性单体组合物。

在上述水性介质中投入上述聚合性单体组合物，在 60℃、氮气气氛中，用 TK 式均相混合机（特殊机化工业（株）），以 10000rpm 的转速搅拌 15 分钟，进行造粒。然后，边用桨式搅拌叶进行搅拌，边使其在 80℃ 下反应 1 小时。然后，将溶液温度升至 80℃，再继续搅拌 10 小时。反应结束后，冷却悬浮液，加入盐酸，溶解 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，经过滤、洗涤、干燥，得到调色剂粒子。

用亨舍尔混合机（三井三池化工机（株））混合该调色剂粒子 100 份和经六甲基二硅氮烷处理后进行了二甲基硅油处理、处理后的 BET

比表面积为 $120\text{m}^2/\text{g}$ 的疏水性二氧化硅微粉 1.4 份, 调制成磁性调色剂 A (重均粒径为 $5.4\ \mu\text{m}$)。磁性调色剂 A 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 B 的制造)

将极性化合物 (1) 的添加量改为 0.05 份, 除此之外, 与上述磁性调色剂 A 的制造同样地得到磁性调色剂 B。磁性调色剂 B 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 C 的制造)

将极性化合物 (1) 的添加量改为 1.0 份, 除此之外, 与上述磁性调色剂 A 的制造同样地得到磁性调色剂 C。磁性调色剂 C 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 D 的制造)

相对于磁性调色剂 A 的制造中得到的调色剂粒子 100 份, 外添加乳化粒子 (苯乙烯-甲基丙烯酸, $M_n = 6800$, $M_w = 32000$, 粒径为 $0.05\ \mu\text{m}$) 3 份后, 使用冲击式表面处理装置 (处理温度为 50°C , 旋转式处理刮板圆周速度为 90m/sec) 反复进行上述乳化粒子的粘结·形成被膜的处理, 得到被膜调色剂粒子。与磁性调色剂 A 的制造同样地, 在该被膜调色剂 100 份中外添加疏水性二氧化硅微粉 1.4 份, 得到磁性调色剂 D。磁性调色剂 D 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 E 的制造)

将极性化合物 (1) 改为极性化合物 (2) (苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物 (苯乙烯: 甲基丙烯酸 = 75: 25)) (皂化值 = 130, $M_p = 6000$) 0.08 份, 除此之外, 与磁性调色剂 A 的制造同样地得到磁性调色剂 E。磁性调色剂 E 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 F 的制造)

将极性化合物 (1) 改为极性化合物 (3) (苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物 (苯乙烯: 甲基丙烯酸 = 75: 25)) (皂化值 = 18, $M_p = 6200$) 5.0 份, 除此之外, 与磁性调色剂 A 的制造同样地得到磁性调色剂 F。磁性调色剂 F 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 G 的制造)

将极性化合物(1)改为极性化合物(4)(苯乙烯-丙烯酸正丁酯-马来酸酐共聚物(苯乙烯:丙烯酸正丁酯:马来酸酐=87:10:3)) (皂化值=80, $M_p=5300$) 12份,除此之外,与磁性调色剂A的制造同样地得到磁性调色剂G。磁性调色剂G的物性如表2所示。

(磁性调色剂H的制造)

将磁性氧化铁微粒1改为磁性氧化铁微粒2,除此之外,与磁性调色剂A的制造同样地得到磁性调色剂H。磁性调色剂H的物性如表2所示。

(磁性调色剂I的制造)

苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物(质量比78/22)	100份
($M_n=24300$, $M_w/M_n=3.0$)	
饱和聚酯树脂(氧化丙烯改性双酚A与间苯二甲酸的缩聚物;酸值=8mgKOH/g, $M_n=6000$, $M_w=10000$, $T_g=65^\circ\text{C}$)	5份
负带电性控制剂(T-77,单偶氮染料类的Fe化合物(保土谷化学工业社制))	2份
磁性氧化铁微粒1	20份(含0.12份偶合剂)
极性化合物(1)	0.1份
磁性调色剂A的制造中使用的酯蜡	5份

将上述材料用掺合机混合,用加热至 110°C 的双螺杆挤出机进行熔融混炼,用锤磨机将冷却后的混炼物粗粉碎,用Turbo Mill(Turbo工业社制)将粗粉碎物微粉碎,对得到的微粉碎物进行风力分级,得到重均粒径为 $6.0\mu\text{m}$ 的调色剂粒子。然后,相对于该调色剂粒子132.1份,外添加60份磁性氧化铁微粒1(含有0.36份偶合剂),使用冲击式表面处理装置(处理温度为 55°C ,旋转式处理刮板圆周速度为 90m/sec),使磁性氧化铁微粒1在表面粘结,得到粘结了磁性体的调色剂粒子。

再相对于粘结了磁性体的调色剂粒子100份,外添加乳化粒子(苯乙烯-甲基丙烯酸, $M_n=6800$, $M_w=32000$, 粒径为 $0.05\mu\text{m}$) 8份

后,使用冲击式表面处理装置(处理温度为 50℃,旋转式处理刮板圆周速度为 90m/sec)进行上述乳化粒子的粘结·形成被膜的处理,得到被膜调色剂粒子。与磁性调色剂 A 的制造同样地在该被膜调色剂粒子 100 份中外添加疏水性二氧化硅微粉 1.4 份,调制成磁性调色剂 I。磁性调色剂 I 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 J 的制造)

将磁性调色剂 I 的制造中粘结在调色剂粒子表面的磁性氧化铁微粒 1 改为磁性氧化铁微粒 3,除此之外,与磁性调色剂 I 的制造同样地得到磁性调色剂 J。磁性调色剂 J 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 K 的制造)

苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物(质量比 78/22)	100 份
(Mn = 24300, Mw/Mn = 3.0)	
饱和聚酯树脂(氧化丙烯改性双酚 A 与间苯二甲酸的缩聚物;酸值 = 8mgKOH/g, Mn = 6000, Mw = 10000, 峰值分子量 (Mp) = 12000)	5 份
负带电性控制剂(T-77,单偶氮染料类的 Fe 化合物(保土谷化学工业社制))	2 份
磁性氧化铁微粒 1	80 份(含 0.48 份偶合剂)
极性化合物(1)	0.1 份
磁性调色剂 A 的制造中使用的酯蜡	5 份

将上述材料用掺合机混合,用加热至 110℃的双螺杆挤出机进行熔融混炼,用锤磨机将冷却后的混炼物粗粉碎,用 Turbo Mill(Turbo 工业社制)将粗粉碎物微粉碎,对得到的微粉碎物进行风力分级,得到重均粒径为 6.5 μm 的调色剂粒子。与磁性调色剂 A 的制造同样地在得到的调色剂粒子 100 份中外添加疏水性二氧化硅微粉 1.4 份,调制成调色剂 K(重均粒径为 6.5 μm)。得到的调色剂 K 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 L 的制造)

相对于磁性调色剂 A 的制造中得到的调色剂粒子 100 份, 外添加乳化粒子 (苯乙烯-甲基丙烯酸, $M_n = 6800$, $M_w = 32000$, 粒径为 $0.05 \mu m$) 30 份后, 使用冲击式表面处理装置 (处理温度为 $50^\circ C$, 旋转式处理刮板圆周速度为 $90m/sec$) 反复进行乳化粒子的粘结·形成被膜的处理, 得到被膜调色剂粒子。与磁性调色剂 A 的制造同样地在得到的被膜调色剂粒子 100 份中外添加疏水性二氧化硅微粉 1.4 份, 得到磁性调色剂 L (重均粒径为 $7.0 \mu m$)。磁性调色剂 L 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 M 的制造)

在磁性调色剂 A 的制造处方中, 不添加磁性氧化铁微粒 1, 除此之外, 与磁性调色剂 A 的制造同样地得到调色剂粒子。在得到的调色剂粒子 121 份中外添加 40 份磁性氧化铁微粒 3, 使用冲击式表面处理装置 (处理温度为 $55^\circ C$, 旋转式处理刮板圆周速度为 $90m/sec$), 使磁性氧化铁微粒粘结在调色剂粒子表面, 得到粘结了磁性体的调色剂粒子。再在粘结了磁性体的调色剂粒子 140 份中外添加 20 份乳化粒子 (苯乙烯-甲基丙烯酸, 粒径为 $0.05 \mu m$) 及 40 份磁性氧化铁微粒 3, 然后, 使用冲击式表面处理装置 (处理温度为 $50^\circ C$, 旋转式处理刮板圆周速度为 $90m/sec$), 进行该乳化粒子及磁性氧化铁微粒 3 的粘结·形成被膜的处理, 得到被膜调色剂粒子。与磁性调色剂 A 的制造同样地在得到的被膜调色剂粒子 100 份中外添加疏水性二氧化硅微粉 1.4 份, 调制成磁性调色剂 M (重均粒径为 $7.1 \mu m$)。得到的调色剂 M 的物性如表 2 所示。

(磁性调色剂 N 的制造)

不使用极性化合物 (1), 除此之外, 与磁性调色剂 A 的制造同样地得到磁性调色剂 N。磁性调色剂 N 的物性如表 2 所示。

表 2 磁性调色剂的物性

	处 方							物 性					
	磁性氧化铁 微粒		极性化合物			蜡		B/A	满足 DVC≤0.02 的调色剂 比例 (个数%)	磁性氧化铁微粒中 的 70 个数或 70 个 数% 以上存在于表面 附近的调色剂比例 (个数%)	平均 粒径 (μm)	平均 圆形成	横式 圆形成
	种类	添加量 (份)	种类	皂化值 (mgKOH/g)	添加量 (份)	软化峰 (℃)	添加量 (份)						
磁性调色剂 A	1	80	1	150	0.1	70	15	0.0002	80	80	5.4	0.998	1.00
磁性调色剂 B	1	80	1	150	0.05	70	15	0.0004	78	58	5.5	0.997	0.99
磁性调色剂 C	1	80	1	150	1	70	15	0.0008	90	82	5.8	0.990	1.00
磁性调色剂 D	1	80	1	150	0.1	70	15	0.0001	65	70	6.2	0.997	0.99
磁性调色剂 E	1	80	2	130	0.08	70	15	0.0004	82	81	6.0	0.996	0.99
磁性调色剂 F	1	80	3	18	5	70	15	0.0008	88	81	6.5	0.976	0.99
磁性调色剂 G	1	80	4	80	12	70	15	0.0007	87	85	6.8	0.973	0.99
磁性调色剂 H	2	80	1	150	0.1	70	15	0.0003	82	72	5.9	0.996	0.99
磁性调色剂 I	1	80	1	150	0.1	70	15	0.0009	75	86	8.1	0.999	0.95
磁性调色剂 J	3	80	1	150	0.1	70	15	0.0009	78	86	8.2	0.999	0.95
磁性调色剂 K	1	80	1	150	0.1	70	15	0.0013	100	0	6.5	0.958	0.94
磁性调色剂 L	1	80	1	150	0.1	70	15	0.0001	45	62	7.0	0.998	0.97
磁性调色剂 M	3	80	1	150	0.1	70	15	0.0008	88	88	7.1	0.998	0.98
磁性调色剂 N	1	80	—	—	—	70	15	0.0002	85	32	6.2	0.99	1

(实施例 1)

作为图像形成装置，使用改造 LBP-1760 (Canon 制) 得到的大致具有图 1 所示构造的装置。

将静电荷像承载体(感光鼓)的电位设定为暗部电位 $V_d = -700V$ ，明部电位 $V_L = -150V$ 。另外，使静电荷像承载体与显影套筒的间隙为 $290\mu m$ 。作为调色剂承载体，使用显影套筒，所述显影套筒是在对表面进行了喷射处理的直径为 16mm 的铝制圆筒上形成厚度约 $7\mu m$ 的树脂层 (JIS 中线平均粗糙度 $(Ra) = 1.0\mu m$ ，在酚醛树脂 100 份中分散石墨(粒径约 $7\mu m$)90 份及炭黑 10 份形成的层)而制成的。作为调色剂限制部件，使用厚度为 1.0mm、自由长度为 0.5mm 的聚氨酯制刮板，以 $29.4N/m$ ($30g/cm$) 的线压接触显影套筒。另外，作为内含在显影套筒中的磁辊，使用显影磁极的磁束密度为 $85mT$ ($850Gauss$) 的磁辊。

然后，作为显影偏压，直流偏压成分 $V_{dc} = -500V$ ，重叠的交流偏压成分 $V_{p-p} = 1600V$ ， $F = 2000Hz$ 。另外，显影套筒的圆周速度为与感光体圆周速度 ($294mm/sec$) 同向的 110% 的速度 ($323mm/sec$)。另外，转印偏压为直流 1.5kV。

作为定影方法，使用无 LBP-1760 的涂油功能、利用加热器经由膜进行加热加压定影方式的定影装置。此时，加压辊使用具有氟树脂

表面层的辊，辊直径为 30mm。另外，定影温度设定为 170℃，压接部宽度设定为 7mm。

使用磁性调色剂 A，在常温常湿环境中（23℃、60% RH）及低温低湿环境中（15℃，10% RH），用印字比例为 2% 的仅由横线构成的图像图案进行 10000 张图像输出试验。需要说明的是使用 75g/m² 的纸作为转印材料。

结果为在初期及输出 10000 张图像后均能够得到无浓度降低、无飞散的良好图像。另外，用气流除去套筒上的调色剂后，用肉眼进行观察时，完全没有调色剂粘结。另外，同时如下所述评价初期及耐久试验后的图像浓度、灰雾量、点重现性及着色力。

（图像浓度）

形成全色图像部，使用 Macbeth 反射浓度计（Macbeth 社制）测定该全色图像的图像浓度。

（灰雾）

灰雾可以使用东京电色社的 REFLECTMETER MODEL TC-6 DS 进行测定。滤色器使用绿色滤色器，由下述式算出灰雾。

灰雾（反射率）（%）= 标准纸上的反射率（%）- 样品非图像部的反射率（%）

需要说明的是灰雾的评价基准如下所述。

A: 非常良好（不足 1.5%）

B: 良好（1.5% 或 1.5% 以上、不足 2.5%）

C: 普通（2.5% 或 2.5% 以上、不足 4.0%）

D: 差（4% 或 4% 以上）

（点重现性）

使用图 3 所示的 80 μm × 50 μm 的检测图案，进行图像输出试验，用显微镜观察黑色部有无缺损，评价点重现性。

A: 100 个中缺损为 2 个或 2 个以下

B: 100 个中缺损为 3~5 个

C: 100 个中缺损为 6~10 个

D: 100 个中缺损为 11 个或 11 个以上

(着色力)

在 A4 的复印机用普通纸 (75g/m^2) 上输出具有多个浓度测定用 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 全色图像的图像。此时, 进行调整, 使普通纸上每单位面积内的调色剂重量为 0.6mg/cm^2 。测定得到的图像中任意 5 处的图像浓度, 使用其平均值, 按下述基准进行评价。需要说明的是使用“Macbeth 反射浓度计”(Macbeth 社制) 测定图像浓度。

A: 1.55 或 1.55 以上

B: 1.40 或 1.40 以上、不足 1.55

C: 1.20 或 1.20 以上、不足 1.40

D: 不足 1.20

(实施例 2 ~ 10)

使用磁性调色剂 B ~ J 作为调色剂, 在与实施例 1 同样的条件下进行图像输出试验。得到的结果为初期的图像特性没有问题, 至印刷 10000 张为止, 任一张均无较大问题。在常温常湿环境中的评价结果如表 3 所示, 低温低湿环境中的评价结果如表 4 所示。

(比较例 1 ~ 4)

使用磁性调色剂 K ~ N 作为调色剂, 在与实施例 1 同样的条件下进行图像输出试验。结果为耐久试验后, 发生显著的灰雾恶化, 特别是调色剂 L, 点重现性大幅度降低。另外, 在低温低湿环境中的图像浓度显著降低。在常温常湿环境中的评价结果如表 3 所示, 低温低湿环境中的评价结果如表 4 所示。

表 3 常温常湿环境中的评价结果

	调色剂	初期				耐久后		
		图像浓度	灰雾	点重现性	着色力	图像浓度	灰雾	点重现性
实施例 1	A	1.55	A	A	A	1.54	A	A
实施例 2	B	1.53	A	A	B	1.52	A	A
实施例 3	C	1.45	B	A	A	1.43	A	A
实施例 4	D	1.47	A	A	A	1.40	A	B
实施例 5	E	1.50	B	A	B	1.50	B	B
实施例 6	F	1.51	B	A	A	1.47	B	B
实施例 7	G	1.42	A	A	A	1.43	B	A
实施例 8	H	1.45	B	A	A	1.41	B	B
实施例 9	I	1.53	B	A	A	1.44	B	A
实施例 10	J	1.46	B	A	A	1.42	B	B
比较例 1	K	1.50	C	B	B	1.50	D	B
比较例 2	L	1.48	A	A	C	1.44	B	C
比较例 3	M	1.32	D	B	A	1.25	D	C
比较例 4	N	1.52	B	A	B	1.41	C	B

表 4 低温低湿环境中的评价结果

	调色剂	初期				耐久后		
		图像浓度	灰雾	点重现性	着色力	图像浓度	灰雾	点重现性
实施例 1	A	1.55	A	A	A	1.48	A	A
实施例 2	B	1.54	A	A	A	1.54	A	A
实施例 3	C	1.45	A	A	A	1.43	A	A
实施例 4	D	1.48	A	A	B	1.39	A	A
实施例 5	E	1.50	B	A	B	1.50	B	B
实施例 6	F	1.51	B	A	A	1.47	B	B
实施例 7	G	1.42	A	A	A	1.43	B	A
实施例 8	H	1.45	B	A	A	1.41	B	B
实施例 9	I	1.53	A	A	B	1.44	A	A
实施例 10	J	1.35	C	A	B	1.51	B	B
比较例 1	K	1.50	C	B	B	1.23	D	C
比较例 2	L	1.48	A	A	C	1.28	B	C
比较例 3	M	1.30	C	B	D	1.05	D	C
比较例 4	N	1.52	B	A	B	1.25	C	C

(磁性调色剂 O 的制造)

在去离子水 720 份中投入 0.1mol/l Na_3PO_4 水溶液 450 份, 加热至 60℃ 后, 添加 0.1mol/l CaCl_2 水溶液 67.7 份, 得到含有作为分散稳定剂的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 pH = 8.5 的水性介质。

苯乙烯

74 份

丙烯酸正丁酯

26 份

二乙烯基苯	0.5 份
饱和聚酯树脂(氧化丙烯改性双酚 A 与间苯二甲酸的缩聚物; $M_n = 11000$, $M_w/M_n = 2.4$, 酸值 = 30mgKOH/g , $T_g = 72^\circ\text{C}$)	6 份
负带电控制剂(单偶氮铁配位化合物, T-77(保土谷化学工业社制))	1 份
磁性氧化铁微粒 4	101.7 份(含 1.9 份偶合剂和 4.8 份低软化点物质)
极性化合物 1	0.1 份

使用粘土干式粉碎机(三井三池化工机(株))将上述处方均匀地分散混合。

将上述单体组合物加热至 60°C , 在其中混合溶解聚乙烯蜡(DSC 中的最大吸热峰为 65°C , 吸热峰的半值宽度为 17°C) 10 份, 在其中溶解作为聚合引发剂的叔丁基过氧 2-乙基己酸酯 4 份, 得到聚合性单体组合物。

在上述水性介质中投入上述聚合性单体组合物, 在 60°C 、氮气气氛中, 用 TK 式均相混合机(特殊机化工业(株)), 以 10000rpm 的转速搅拌 15 分钟, 进行造粒。然后, 边用桨式搅拌叶进行搅拌, 边在 80°C 下反应 8 小时。反应结束后, 冷却悬浮液, 加入盐酸, 溶解分散稳定剂, 经过滤、洗涤、干燥, 得到调色剂粒子。

用亨舍尔混合机(三井三池化工机(株))混合该调色剂粒子 100 份和疏水性二氧化硅微粉 1.0 份, 所述疏水性二氧化硅是在用六甲基二硅氮烷处理一次粒径为 12nm 的二氧化硅母体后用二甲基硅油进行处理得到的, 处理后的 BET 值为 $120\text{m}^2/\text{g}$, 调制成磁性调色剂 O。磁性调色剂 O 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 P 的制造)

将极性化合物 1 的添加量由 0.1 份改为 0.05 份, 除此之外, 与上述磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调色剂 P。磁性调色剂 P 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 Q 的制造)

将磁性氧化铁微粒 4 改为磁性氧化铁微粒 5, 除此之外, 与磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调色剂 Q。磁性调色剂 Q 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 R 的制造)

将磁性氧化铁微粒 4 改为磁性氧化铁微粒 6, 除此之外, 与磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调色剂 R。磁性调色剂 R 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 S 的制造)

将磁性氧化铁微粒 4 改为磁性氧化铁微粒 7, 将添加量改为 97.1 份 (含有 1.9 份偶合剂及 0.2 份低软化点物质), 除此之外, 与磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调色剂 S。磁性调色剂 S 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 T 的制造)

将磁性氧化铁微粒 4 改为磁性氧化铁微粒 8, 将添加量改为 112.1 份 (含有 1.9 份偶合剂及 15.2 份低软化点物质), 除此之外, 与磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调色剂 T。磁性调色剂 T 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 U 的制造)

将磁性氧化铁微粒 4 改为磁性氧化铁微粒 9, 将添加量改为 96.9 份 (含有 1.9 份偶合剂), 除此之外, 与磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调色剂 U。磁性调色剂 U 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 V 的制造)

将极性化合物 1 改为极性化合物 3 (苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物 (苯乙烯: 甲基丙烯酸 = 95: 5)) (皂化值 = 18, $M_p = 6200$) 5.0 份, 除此之外, 与磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调色剂 V。磁性调色剂 V 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 W 的制造)

将极性化合物 1 改为极性化合物 5 (上述通式 (2) 中 $n = 9$ 、 $A =$

-CH₂CH₂-、R = 甲基、x: y: z = 45: 50: 5 的化合物) (皂化值 = 220, Mp = 4300) 0.05 份, 除此之外, 与磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调色剂 W。磁性调色剂 W 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 X 的制造)

将聚乙烯蜡改为石蜡 (DSC 中的最大吸热峰为 78℃, 吸热峰的半值宽度为 9℃, Mn = 430), 除此之外, 与磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调色剂 X。磁性调色剂 X 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 Y 的制造)

苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物 (质量比 74/26)	100 份
(Mn = 24300, Mw/Mn = 3.0)	
饱和聚酯树脂 (氧化丙烯改性双酚 A 与间苯二甲酸的缩聚物; Mn = 11000, Mw/Mn = 2.4, 酸值 = 30mgKOH/g, Tg = 72℃)	5 份
负带电控制剂 (单偶氮铁配位化合物, T-77 (保土谷化学工业社制))	1 份
磁性氧化铁微粒 4	32.1 份 (含 0.6 份偶合剂及 1.5 份低软化点物质)
极性化合物 1	0.1 份
磁性调色剂 N 的制造中使用的聚乙烯蜡	5 份

将上述材料用掺合机混合, 用加热至 110℃ 的双螺杆挤出机进行熔融混炼, 用锤磨机将冷却后的混炼物粗粉碎, 用 Turbo Mill (Turbo 工业社制) 将粗粉碎物微粉碎, 对得到的微粉碎物进行风力分级, 得到重均粒径为 6.0 μm 的调色剂粒子。

然后, 相对于该调色剂粒子 143.2 份, 外添加 69.6 份磁性氧化铁微粒 4 (含有 1.3 份偶合剂及 3.3 份低软化点物质), 使用冲击式表面处理装置 (处理温度为 55℃, 旋转式处理刮板圆周速度为 90m/sec), 使磁性氧化铁微粒粘结在调色剂粒子表面, 得到粘结了磁性体的调色剂粒子。

再在粘结了磁性体的调色剂粒子 100 份中外添加乳化粒子 (苯乙

烯-甲基丙烯酸, $M_n = 6800$, $M_w = 32000$, 粒径为 $0.05 \mu m$) 8 份后, 使用冲击式表面处理装置(处理温度为 $50^\circ C$, 旋转式处理刮板圆周速度为 $90m/sec$) 进行粘结·形成被膜的处理, 得到被膜调色剂粒子。与磁性调色剂 O 的制造同样地在得到的调色剂粒子 100 份中外添加疏水性二氧化硅微粉 1.0 份, 得到磁性调色剂 Y。得到的磁性调色剂 Y 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 Z 的制造)

苯乙烯/丙烯酸正丁酯聚合物(质量比 74/26) 100 份
($M_n = 24300$, $M_w/M_n = 3.0$)

饱和聚酯树脂(氧化丙烯改性双酚 A 与间苯二甲酸的缩聚物; $M_n = 11000$, $M_w/M_n = 2.4$, 酸值 = $30mgKOH/g$, $T_g = 72^\circ C$) 5 份

负带电控制剂(单偶氮铁配位化合物, T-77(保土谷化学工业社制)) 1 份

磁性氧化铁微粒 4 101.7 份(含 1.9 份偶合剂及 4.8 份低软化点物质)

极性化合物 1 0.1 份

磁性调色剂 O 的制造中使用的聚乙烯蜡 5 份

将上述材料用掺合机混合, 用加热至 $110^\circ C$ 的双螺杆挤出机进行熔融混炼, 用锤磨机将冷却后的混炼物粗粉碎, 用 Turbo Mill (Turbo 工业社制) 将粗粉碎物微粉碎, 对得到的微粉碎物进行风力分级, 得到重均粒径为 $6.5 \mu m$ 的调色剂粒子。

然后, 与磁性调色剂 O 的制造同样地在得到调色剂粒子 100 份中外添加 1.0 份疏水性二氧化硅微粉, 调制成磁性调色剂 Z。得到的磁性调色剂 Z 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 AA 的制造)

代替磁性氧化铁微粒 4, 使用磁性氧化铁微粒 10, 将其添加量改为 99.8 份(含 4.8 份低软化点物质), 将极性化合物 1 的添加量由 0.1 份改为 1.0 份, 除此之外, 与磁性调色剂 O 的制造同样地得到磁性调

色剂 AA。磁性调色剂 AA 的物性如表 5 所示。

(磁性调色剂 BB 的制造)

相对于在磁性调色剂 O 的制造中得到的调色剂粒子 100 份, 外添加乳化粒子 (苯乙烯 - 甲基丙烯酸, $M_n = 6800$, $M_w = 32000$, 粒径为 $0.05 \mu m$) 25 份后, 使用冲击式表面处理装置 (处理温度为 $50^\circ C$, 旋转式处理刮板圆周速度为 $90 m/s$), 反复进行粘结・形成被膜的处理, 得到被膜调色剂粒子。与磁性调色剂 O 的制造同样地在该被膜调色剂粒子 100 份中外添加 1.0 份疏水性二氧化硅微粉, 得到磁性调色剂 BB。磁性调色剂 BB 的物性如表 5 所示。

表5 磁性调色剂的物性

物性													
处方											平均 圆形度		
磁性氧化铁 微粒		极性化合物			增			B/A	满足 DVC<0.02 的调色剂 比例 (个数%)	磁性氧化铁微粒中 的70个数%或70个 数%以上存在于表面 附近的调色剂比例 (个数%)		重均 粒径 (μm)	
种类	添加量*1 (份)	种类	皂化值 (mgKOH/g)	添加量 (份)	吸热峰 (°C)	半值宽 (°C)	添加量 (份)						
磁性调色剂O	4	95	1	150	0.1	65	17	10	0.0003	84	82	6.1	0.998
磁性调色剂P	4	95	1	150	0.05	65	17	10	0.0004	76	56	5.6	0.987
磁性调色剂Q	5	95	1	150	0.1	65	17	10	0.0002	79	68	6.8	0.977
磁性调色剂R	6	95	1	150	0.1	65	17	10	0.0004	93	88	6.0	0.981
磁性调色剂S	7	95	1	150	0.1	65	17	10	0.0007	84	84	6.5	0.979
磁性调色剂T	8	95	1	150	0.1	65	17	10	0.0003	78	73	7.2	0.976
磁性调色剂U	9	95	1	150	0.1	65	17	10	0.0002	80	80	5.4	0.988
磁性调色剂V	4	95	3	18	5	65	17	10	0.0005	88	61	6.5	0.976
磁性调色剂W	4	95	5	220	0.05	65	17	10	0.0007	77	79	6.6	0.981
磁性调色剂X	4	95	1	150	0.1	78	9	10	0.0003	80	89	6.3	0.998
磁性调色剂Y	4	95	1	150	0.1	65	17	10	0.0009	75	86	8.1	0.959
磁性调色剂Z	4	95	1	150	0.1	65	17	10	0.0013	100	0	6.5	0.958
磁性调色剂AA	10	95	1	150	1	65	17	10	0.0011	91	92	5.8	0.973
磁性调色剂BB	4	95	1	150	0.1	65	17	10	0.0001	47	62	7.0	0.966

*1: 除去了偶合剂、低软化点物质的磁性氧化铁微粒的实际含量

(实施例 11)

作为图像形成装置,使用改造 LBP-1760 得到的大致具有图 1 所示构造的装置。

将静电荷像承载体(感光鼓)的电位设定为暗部电位 $V_d = -650V$, 明部电位 $V_L = -130V$ 。另外,使静电荷像承载体与显影套筒的间隙为 $270\mu m$ 。作为调色剂承载体,使用显影套筒,所述显影套筒是在对表面进行了喷射处理的直径为 $16mm$ 的铝制圆筒上形成厚度约 $7\mu m$ 的树脂层(JIS 中线平均粗糙度 $(Ra) = 1.0\mu m$,在酚醛树脂 100 份中分散石墨(粒径约 $7\mu m$)90 份及炭黑 10 份形成的层)而制成的。作为调色剂限制部件,使用厚度为 $1.0mm$ 、自由长度为 $0.5mm$ 的聚氨酯制刮板,以 $39.2N/m$ ($40g/cm$) 的线压接触显影套筒。另外,作为内含在显影套筒中的磁辊,使用显影磁极的磁束密度为 $85mT$ (850 Gauss) 的磁辊。

然后,作为显影偏压,直流偏压成分 $V_{dc} = -450V$,重叠的交流偏压成分 $V_{p-p} = 1600V$, $F = 2200Hz$ 。另外,显影套筒的圆周速度为与感光体圆周速度 ($235mm/sec$) 同向的 110% 的速度 ($259mm/sec$)。另外,转印偏压为直流 $1.5kV$ 。

作为定影方法,使用无 LBP-1760 的涂油功能、利用加热器经由膜进行加热加压定影的方式的定影装置。此时,加压辊使用具有氟树脂表面层的辊,辊直径为 $30mm$ 。另外,定影温度设定为 $180^\circ C$,压接部宽度设定为 $7mm$ 。

将 $300g$ 磁性调色剂 O 填充在盒内,在常温常湿环境中 ($23^\circ C$ 、 $60\% RH$) 及低温低湿环境中 ($15^\circ C$, $10\% RH$),用印字比例为 2% 的仅由横线构成的图像图案进行 5000 张图像输出试验。与实施例 1 同样地评价初期及耐久试验后的图像浓度、灰雾量、低温低湿环境中的定影性。需要说明的是使用 $75g/m^2$ 的纸作为转印材料。

下面说明本实施例中的定影性评价方法和判断基准。

(定影性)

使用 LBP-1760 的改造机,在常温常湿环境中进行定影试验。在

定影试验中,输出图像面积比例为 25% 的带状图像。将图像部每单位面积的调色剂载带量设定为 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 。另外,将处理速度设定为 $235\text{mm}/\text{sec}$ 。定影开始温度的测定:在 $130\sim 230^\circ\text{C}$ 的温度范围内间隔 5°C 对定影器的设定温度进行温度调节,在各温度下输出定影图像,用 4.9kPa ($50\text{g}/\text{cm}^2$) 荷重的细砂纸擦拭得到的定影图像 10 次,以滑擦前后的浓度降低率为 10% 时的定影温度为定影开始温度。另外,用肉眼观察图像上及纸背面的污渍,以发生背面污染的温度为高温偏移温度。

各评价结果为磁性调色剂 O 在初期及 5000 张图像输出后均能够得到未发生浓度降低、非图像部无灰雾的良好图像。另外,低温定影性、耐偏移性也优良,能够得到大范围的定影温度范围。在常温常湿环境中的评价结果如表 6 所示,低温低湿环境中的评价结果如表 7 所示。

(实施例 12~21)

使用磁性调色剂 P~Y 作为调色剂,在与实施例 11 同样的条件下进行图像输出试验,进行定影性评价及耐久性评价。得到的结果为初期的图像特性没有问题,至印刷 5000 张为止,任一张均无较大问题。其中,磁性调色剂 U 的定影区域窄。在常温常湿环境中的评价结果如表 6 所示,低温低湿环境中的评价结果如表 7 所示。

(比较例 5~7)

使用磁性调色剂 Z、AA、BB 作为调色剂,在与实施例 11 同样的条件下进行图像输出试验,进行定影性评价及耐久性评价。结果为在耐久试验过程中磁性调色剂 Z 发生灰雾恶化,特别是在低温低湿环境中,图像浓度显著降低。另外,磁性调色剂 BB 的定影区域窄。在常温常湿环境中的评价结果如表 6 所示,低温低湿环境中的评价结果如表 7 所示。

表 6 常温常湿环境中的结果

	调色剂	定影温度(°C)		初期				耐久后		
		开始温度	高温热转温度	图像浓度	灰雾	点重现性	着色力	图像浓度	灰雾	点重现性
实施例 11	O	135	>230	1.54	A	A	A	1.53	A	A
实施例 12	P	140	>230	1.53	A	A	B	1.52	A	A
实施例 13	Q	180	230	1.48	A	A	B	1.48	A	B
实施例 14	R	130	195	1.53	A	A	A	1.52	A	A
实施例 15	S	135	190	1.53	A	A	A	1.51	A	A
实施例 16	T	150	>230	1.42	B	B	C	1.37	B	B
实施例 17	U	180	190	1.55	A	A	A	1.54	A	A
实施例 18	V	135	230	1.51	B	A	A	1.47	B	B
实施例 19	W	140	>230	1.43	A	B	C	1.39	B	B
实施例 20	X	150	>230	1.54	A	A	A	1.54	A	A
实施例 21	Y	150	225	1.53	B	A	A	1.44	B	A
比较例 5	Z	150	215	1.50	C	B	B	1.50	D	B
比较例 6	AA	145	230	1.45	B	A	A	1.43	A	A
比较例 7	BB	150	225	1.48	A	A	C	1.44	B	C

表 7 低温低湿环境中的结果

	调色剂	初期				耐久后		
		图像浓度	灰雾	点重现性	着色力	图像浓度	灰雾	点重现性
实施例 11	O	1.53	A	A	A	1.50	A	A
实施例 12	P	1.54	A	A	A	1.54	A	A
实施例 13	Q	1.48	A	A	B	1.44	B	B
实施例 14	R	1.50	A	A	A	1.50	A	A
实施例 15	S	1.52	A	A	A	1.52	A	A
实施例 16	T	1.43	B	B	C	1.36	C	B
实施例 17	U	1.55	A	A	A	1.48	A	A
实施例 18	V	1.51	B	A	A	1.47	B	B
实施例 19	W	1.41	A	B	C	1.42	C	C
实施例 20	X	1.52	A	A	A	1.51	A	A
实施例 21	Y	1.53	B	A	B	1.44	A	A
比较例 5	Z	1.50	C	B	B	1.23	D	C
比较例 6	AA	1.45	A	A	A	1.43	A	A
比较例 7	BB	1.48	A	A	C	1.33	B	C

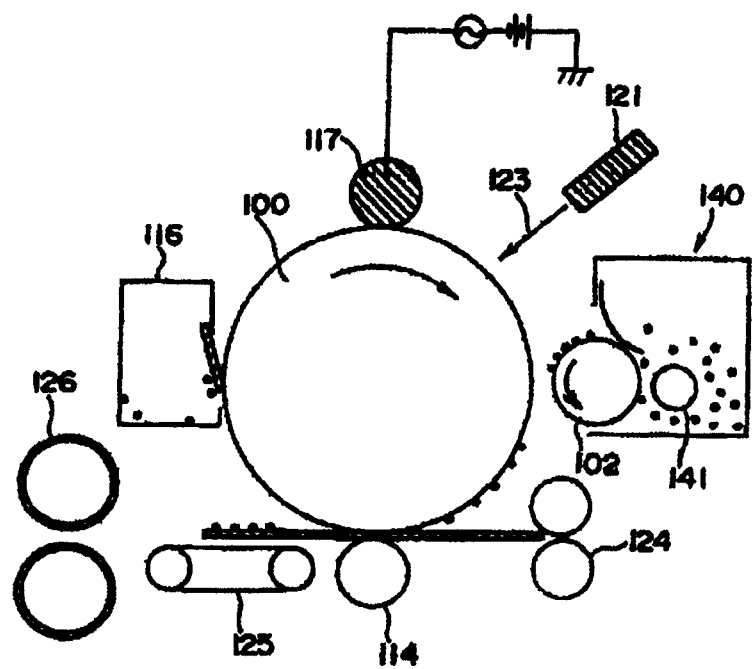


图 1

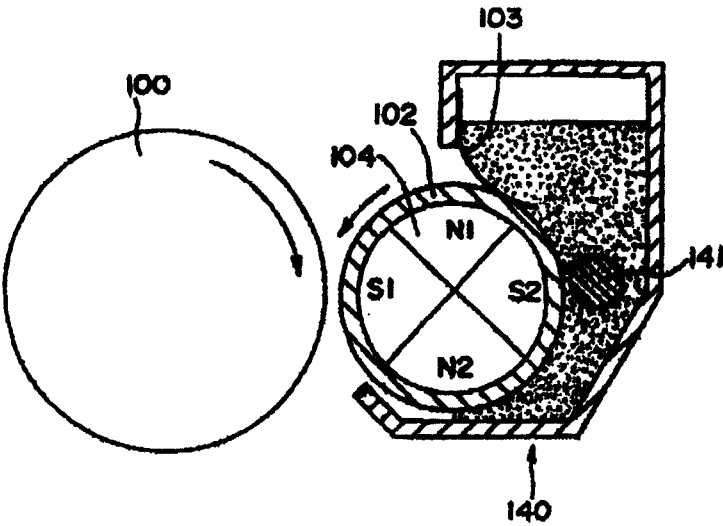


图 2

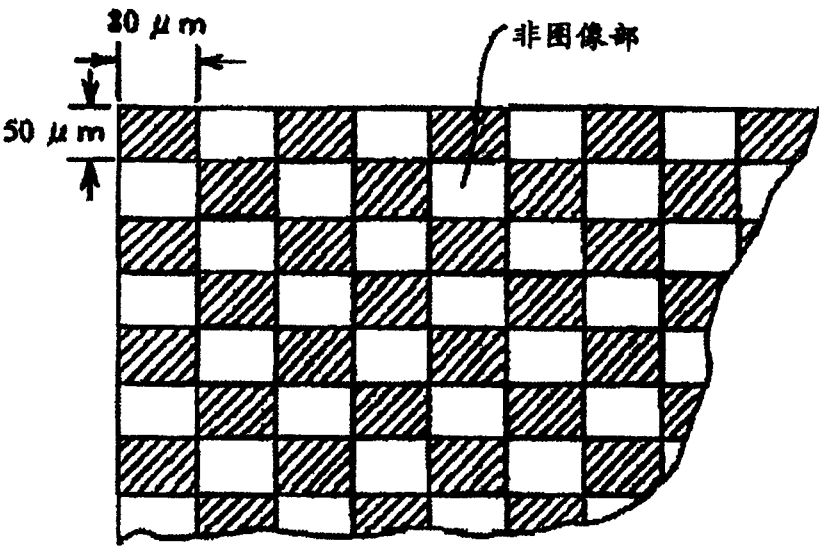


图 3