



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104238295 B

(45)授权公告日 2019.05.10

(21)申请号 201410289202.2

(22)申请日 2014.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104238295 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据

2013-131695 2013.06.24 JP

2014-102124 2014.05.16 JP

(73)专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)发明人 长谷川雄介 松井崇 广子就一

铃村禎崇 大森淳彦 田中启介

(74)专利代理机构 北京魏启学律师事务所
11398

代理人 魏启学

(51)Int.Cl.

G03G 9/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 101828150 A, 2010.09.08,

US 2006222982 A1, 2006.10.05,

EP 1286229 A2, 2003.02.26,

WO 2007078002 A1, 2007.07.12,

审查员 何莉莉

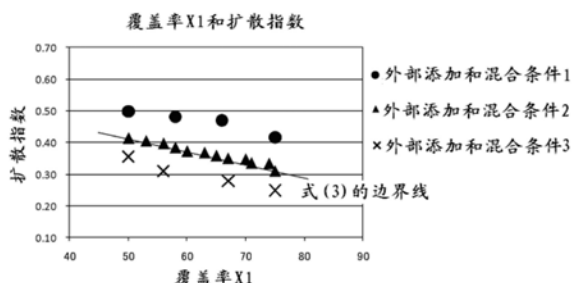
权利要求书1页 说明书45页 附图3页

(54)发明名称

调色剂

(57)摘要

一种调色剂,其包括包含粘结剂树脂和着色剂的调色剂颗粒,还有作为外部添加剂的无机细颗粒,其中所述无机细颗粒为二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒,所述无机细颗粒具有特定的粒径,所述二氧化硅细颗粒具有如用x-射线光电子分光计测定的对调色剂颗粒的表面的覆盖率X1,其为不小于40.0表面积%且不大于75.0表面积%,当二氧化硅细颗粒的理论覆盖率为X2时,如由“扩散指数=X1/X2”定义的扩散指数满足下述条件:扩散指数 $\geq -0.0042 \times X1 + 0.62$,并且所述外部添加剂具有满足特定范围的对调色剂颗粒的嵌入率。



1. 一种调色剂,其包括:
各自包括粘结剂树脂和着色剂的调色剂颗粒;和
作为外部添加剂的无机细颗粒A和无机细颗粒B,其特征在于,
所述无机细颗粒A为第2族元素钛酸盐细颗粒,
所述第2族元素钛酸盐细颗粒为钛酸锶细颗粒,
所述钛酸锶细颗粒具有立方体和/或长方体的颗粒形状并具有钙钛矿型结晶结构,
所述钛酸锶细颗粒具有其一次颗粒的数均粒径D1为不小于60nm且不大于200nm,
所述无机细颗粒B为二氧化硅细颗粒,
所述二氧化硅细颗粒具有其一次颗粒的数均粒径D1为不小于5nm且不大于20nm,
所述二氧化硅细颗粒具有用x-射线光子电子分光计即ESCA分光计测定的对所述调色剂颗粒的表面的覆盖率X1,其为不小于40.0表面积%且不大于75.0表面积%,
当所述二氧化硅细颗粒的理论覆盖率为X2时,由下式1定义的扩散指数满足下式2:
式1: 扩散指数 = $X1/X2$
式2: 扩散指数 $\geq -0.0042 \times X1 + 0.62$, 和
所述外部添加剂具有对所述调色剂颗粒的嵌入率为不小于25%且不大于60%。
2. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述调色剂颗粒具有不小于0.960的平均圆形度。
3. 根据权利要求1所述的调色剂,其中游离的所述钛酸锶细颗粒的比例即游离率为不小于20%且不大于70%。
4. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述二氧化硅细颗粒具有不小于15g/L且不大于50g/L的堆积密度。
5. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述调色剂包括不小于0.1质量份且不大于1.0质量份的所述钛酸锶细颗粒,基于每100质量份所述调色剂颗粒。
6. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述调色剂颗粒通过将包括聚合性单体和着色剂的聚合性单体组合物分散在水性介质中并且进行造粒,然后将通过所述造粒形成的颗粒中存在的所述聚合性单体聚合来获得。
7. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述钛酸锶细颗粒具有其一次颗粒的数均粒径D1为不小于80nm且不大于150nm。
8. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述二氧化硅细颗粒具有其一次颗粒的数均粒径为不小于5nm且不大于15nm。
9. 根据权利要求1所述的调色剂,其中所述二氧化硅细颗粒具有通过使用氮吸附的BET法测量的比表面积为不小于20m²/g且不大于350m²/g。

调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于例如,电子照相技术、静电记录技术和磁记录技术的调色剂。

背景技术

[0002] 常规地,在电子照相体系中,通常由感光材料构成的静电潜像承载构件(下文中也称为“感光构件”)通过各种手段充电,然后曝光,由此在感光构件的表面上形成静电潜像。接下来,静电潜像用在调色剂承载构件(下文中称为“显影套筒”)中的调色剂显影从而形成调色剂图像,并且将调色剂图像转印至转印材料如纸,之后将调色剂图像通过热、压力或热和压力的同时施加定影在转印材料上,得到复印件或打印件。此时,转印之后尚未转印至转印材料并残留在感光构件的调色剂(未转印的调色剂)通过各种方法清洁,并重复上述步骤。

[0003] 一种已知的清洁体系是通过将弹性橡胶刮板压向感光构件而机械地除去未转印的调色剂的刮板清洁方法。

[0004] 近年来,在使用电子照相技术的复印机和打印机中对于更高速度、更高图像品质和更小仪器尺寸的期望创造了当在供应高分辨率图像的同时增加设备的处理速度的需要。然而,在更高速度下对调色剂的负担增加,并且涉及显影性能如由调色剂劣化引起的图像浓度的下降的问题具有出现的趋势。

[0005] 此外,在清洁步骤中,增加设备的处理速度使得对于清洁刮板难以适当地刮除调色剂,并且使调色剂被清洁刮板忽略。结果,称为“清洁不良”的现象趋于出现。

[0006] 在小型化复印机和打印机中的关键技术是减小显影套筒的尺寸。电荷施加至调色剂通过由于在其中调色剂由调色剂调节构件(下文中称为“显影刮板”)主要调节的区域中调色剂和摩擦带电给予构件如显影套筒之间的摩擦而引起的摩擦带电来进行。

[0007] 特别地在越小的显影套筒的情况下,显影辊隙的显影区变得越小,使得对于调色剂越难从显影套筒中跳出。结果,其中仅一部分调色剂变得过度带电的已知为“过度充电”的现象出现,有时引起各种图像缺陷。

[0008] 例如,过度充电的调色剂残留在显影套筒上,导致图像浓度的降低并且使调色剂的带电不均匀,结果是有时引起图像缺陷如非图像区域中的起雾。

[0009] 另外,过度充电的调色剂趋于强烈地附着至感光构件,使得难以在清洁步骤除去,这容易导致清洁不良。此外,这种调色剂具有在清洁刮板的背面紧紧压实的趋势,结果是不完全回收未转印的调色剂,容易引起废调色剂溢出的问题。其中调色剂过度充电容易出现的这种问题可以变得非常严重,特别是在低温低湿环境中。

[0010] 用于改进清洁性能的一个方法是增加清洁刮板压向感光构件的压力。然而,简单地增加刮板压力往往转而引起如清洁刮板的振动和卷曲等问题。此外,从节能的观点,优选低扭矩,并且存在其中事实上优选较低的清洁刮板压力的情况。此外,从小型化的观点,因为使感光构件越小要增加感光构件的表面上的曲率,所以用清洁刮板的稳定刮除变得越难实现。

[0011] 还提议了其中无机细粉末外部添加至调色剂颗粒作为研磨剂或润滑剂以便改进调色剂清洁性能的调色剂。

[0012] 日本专利No.3385860记载了通过将作为具有平均一次粒径30-150nm的一次颗粒的烧结聚集物(sintered aggregates)的钛酸锶细颗粒外部添加至调色剂颗粒而获得的调色剂。

[0013] 然而,随着目标在于更高图像品质的日益增加的微细的调色剂颗粒,变得更难以获得稳定的图像浓度。此外,因为不能控制二氧化硅和其他无机细颗粒的附着状态,所以该途径不能导致在低温低湿环境内的清洁性能的改进。

[0014] 当使显影套筒的直径越小时,如上所述,过度充电的调色剂容易形成并且调色剂带电趋于变得不均一。为了全部的调色剂的适当的摩擦带电出现,调色剂循环需要发生在进行使用显影套筒和显影刮板的摩擦的区域(下文称为“刮板辊隙”);即,与显影套筒或显影刮板接触的调色剂必须与未接触的调色剂更换。然而,劣化的调色剂具有不良的循环性,所以全部的调色剂的适当的摩擦带电趋于困难。

[0015] 迄今在进行旨在抑制调色剂劣化的非常多的研究。

[0016] 日本专利申请特开No.2009-186812记载了规定游离的大粒径二氧化硅的比例(游离率)的乳化聚集调色剂。日本专利申请特开No.2008-276005、2010-60768和2009-229785全部记载了通过改进外部添加剂的附着状态由此改变调色剂流动性来使调色剂承受长期使用技术。

[0017] 这种相关的技术在当用于耐久性试验时的稳定性方面和在清洁性能方面的确提供一定程度的有益效果。但是,在其中如上所述的使显影套筒的直径越小的情况下并且还在低温环境下,尚未开发出令人满意的解决方案,留有进一步改进的余地。

发明内容

[0018] 因此,本发明的目的是提供能够解决如上述的那些问题的调色剂。

[0019] 更具体地,本发明的目的是提供能够获得良好的图像的调色剂,所述图像不管使用环境都具有稳定的图像浓度且都没有起雾,并且甚至随着图像形成设备的小型化和甚至在长期耐久性试验中使用的条件下也可以抑制清洁不良和废调色剂溢出的出现。

[0020] 本发明人发现了上述挑战可以通过规定第2族元素钛酸盐的细颗粒如钛酸锶细颗粒和二氧化硅细颗粒等的调色剂的外部添加状态来克服。

[0021] 因此,本发明提供包含包括粘结剂树脂和着色剂的调色剂颗粒和作为外部添加剂的无机细颗粒A和无机细颗粒B的调色剂,其中

[0022] 所述无机细颗粒A为具有其一次颗粒的数均粒径(D1)为不小于60nm且不大于200nm的第2族元素钛酸盐细颗粒,

[0023] 所述无机细颗粒B为二氧化硅细颗粒,

[0024] 所述二氧化硅细颗粒具有其一次颗粒的数均粒径(D1)为不小于5nm且不大于20nm,

[0025] 所述二氧化硅细颗粒具有如用x-射线光电子分光计(ESCA分光计)测定的对所述调色剂颗粒的表面的覆盖率X1,其为不小于40.0表面积%且不大于75.0表面积%,

[0026] 当所述二氧化硅细颗粒的理论覆盖率为X2时,由下式1定义的扩散指数满足下式

2:

[0027] 式1:扩散指数= $X1/X2$

[0028] 式2:扩散指数 $\geq -0.0042 \times X1 + 0.62$,和

[0029] 所述外部添加剂具有对所述调色剂颗粒的嵌入率为不小于25%且不大于60%。

[0030] 本发明的调色剂使得可以获得良好的图像,所述图像不管使用环境均具有稳定的图像浓度并且没有起雾。此外,即使当图像形成设备小型化时和甚至在用于长期耐久性试验的条件下,本发明调色剂也能够抑制清洁不良和废调色剂溢出的出现。

[0031] 本发明的进一步特征将从以下示例性实施方案(参照附图)的描述中变得显而易见。

附图说明

[0032] 图1为示出图像形成设备的实例的图;

[0033] 图2为示出扩散指数的边界线的图;

[0034] 图3为示出可以用于无机细颗粒的外部添加和混合的混合处理设备的实例的示意图;和

[0035] 图4为示出用于混合和处理设备的搅拌构件的构造的实例的示意图。

具体实施方式

[0036] 如上面所解释的,本发明提供由包含粘结剂树脂和着色剂的调色剂颗粒,还有作为外部添加剂的无机细颗粒A和无机细颗粒B组成的调色剂。无机细颗粒A为具有其一次颗粒的数均粒径(D1)为不小于60nm且不大于200nm的第2族元素钛酸盐的细颗粒。无机细颗粒B为具有其一次颗粒的数均粒径(D1)为不小于5nm且不大于20nm的二氧化硅的细颗粒。如用x-射线光电子分光计(ESCA分光计)确定的在调色剂颗粒的表面上的二氧化硅细颗粒的覆盖率X1为不小于40.0表面积%且不大于75.0表面积%。当二氧化硅细颗粒的理论覆盖率为X2时,由下式1限定的扩散指数满足下式2:

[0037] 式1:扩散指数= $X1/X2$

[0038] 式2:扩散指数 $\geq -0.0042 \times X1 + 0.62$ 。

[0039] 外部添加剂具有对调色剂颗粒的嵌入率为不小于25%且不大于60%。

[0040] 根据本发明的研究,通过使用这种调色剂,不管使用环境都可以获得具有稳定的图像浓度和都没有起雾的良好的图像。此外,可以抑制清洁不良和废调色剂溢出的出现。

[0041] 认为清洁不良和废调色剂溢出的问题由下述起因引起。

[0042] 在长期耐久性试验中,调色剂承受来自通过刮板辊隙的摩擦的应力并且外部添加剂变成嵌入的,引起特征在于使如流动性等调色剂性质在耐久使用时在初期阶段和晚期阶段之间的显著差异的调色剂劣化。此外,在其中由于设备的小型化,使显影套筒的直径更小的情况下,容易形成过度充电的调色剂,这趋于使带电不均匀。

[0043] 不仅这趋于引起已知为非图像区域的“起雾”的图像缺陷,而且各种其他问题由于调色剂和其他构件之间的附着的增加而容易出现。例如,因为过度充电的调色剂残留在显影套筒上,图像浓度趋于降低。

[0044] 此外,如上所述,因为已经承受应力和随着在长期耐久性使用条件下的使用而劣

化的调色剂具有不良的流动性,在刮板辊隙内的调色剂循环恶化。这使全部调色剂的适当的摩擦带电困难,并且当在调色剂已经放置一段时间之后进行显影时,未转印的调色剂的量趋于增加。

[0045] 因为此时对感光构件的附着增加,所以过度充电的调色剂难以在清洁步骤中除去。因此,调色剂被清洁刮板忽略,并且趋于引起清洁不良。

[0046] 此外,当调色剂过度充电时,即使调色剂可以通过刮板良好地回收,调色剂也趋于在保持未转印的调色剂的容器(废调色剂容器)的入口附近紧紧压实。当这发生时,未转印的调色剂回收到废调色剂容器变得不可行,并且趋于引起本文称为“废调色剂溢出”的问题。

[0047] 这些问题在其中调色剂具有过度充电的趋势的低温低湿环境下尤其显著。

[0048] 为了避免引起这种问题,重要的是抑制调色剂劣化,以同时抑制调色剂过度充电以及还降低感光构件和调色剂之间的附着。

[0049] 为此,首先重要的是包括作为外部添加剂的二氧化硅细颗粒(所述二氧化硅细颗粒具有其一次颗粒的数均粒径(D1)为不小于5nm且不大于20nm),并且将二氧化硅细颗粒的覆盖率X1设定为不小于40.0表面积%且不大于75.0表面积%。另外,当理论覆盖率为X2时,重要的是控制扩散指数(=X1/X2)在特定范围内。

[0050] 二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径优选为不小于5nm且不大于15nm,和更优选不小于7nm且不大于15nm。覆盖率X1优选为不小于45.0表面积%且不大于70.0表面积%,和更优选不小于45.0表面积%且不大于68.0表面积%。

[0051] 此处,在覆盖率X1低于40.0表面积%时,未获得本发明预期的效果。大于75.0表面积%的覆盖率X1妨碍低温定影性。

[0052] 通过上述方式控制覆盖率X1和扩散指数,可以在调色剂于耐久性试验中长期使用的情况下大幅抑制调色剂劣化。

[0053] 二氧化硅细颗粒的一次粒径相对小。然而,在一次颗粒的数均粒径小于5nm时,二氧化硅细颗粒容易相互凝集,并且即使在调色剂颗粒的表面上,也趋于作为凝集体(agglomerates)存在。当二氧化硅细颗粒作为凝集体存在时,在耐久性试验中重复使用的情况下,调色剂颗粒之间的摩擦引起二氧化硅细颗粒破碎并且容易从调色剂颗粒的表面脱离。

[0054] 因此,即使二氧化硅细颗粒以在耐久性试验的早期使用期间的调节覆盖率X1这样的方式添加,二氧化硅细颗粒的覆盖率在耐久性试验的后期使用阶段中也降低。此外,因为这些颗粒以凝集体的形式存在,由于二氧化硅细颗粒之间的力,大量的二氧化硅细颗粒趋于变得埋藏于调色剂中。因此,调色剂性质在耐久性试验中的早期使用和试验中的后期使用之间很大不同,所以趋于引起调色剂劣化。

[0055] 在二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径大于20nm时,满足覆盖率X1的值要求添加大量的二氧化硅细颗粒。当这样做时,二氧化硅细颗粒趋于凝集,使扩散指数和嵌入率非常难以控制。

[0056] 在本发明中,通过同时控制覆盖率X1和扩散指数,二氧化硅细颗粒在调色剂颗粒的表面上可以均匀地高度扩散。

[0057] 在该情况下,因为二氧化硅细颗粒以接近于其一次颗粒的状态附着至调色剂颗粒

的表面,所以二氧化硅细颗粒甚至当进行耐久性试验时也不容易从调色剂颗粒的表面脱离。此外,因为它们不凝集,所以二氧化硅细颗粒相互接触的可能性降低,另外,还可以阻止二氧化硅细颗粒由于二氧化硅细颗粒之间的力而被容易地埋藏于调色剂颗粒中。

[0058] 在本发明中,还重要的是调色剂颗粒中外部添加剂的嵌入率为不小于25%且不大于60%。嵌入率优选为不小于30%且不大于55%。如上面所解释的,仅仅在控制覆盖率和扩散指数和诱发嵌入率在上述范围之内之后,可以降低感光构件和调色剂之间的附着。

[0059] 该原因尚不完全清楚,尽管本发明人对于该情况考虑如下。

[0060] 为了降低感光构件和调色剂之间的附着力,非常重要的是以无机细颗粒形式的外部添加剂存在于感光构件和调色剂颗粒之间。如上所述,通过使高度均匀分散的外部添加剂以某种特定的状态被嵌入,认为调色剂颗粒的表面状态变得更均匀。结果,当调色剂和感光构件接触时,存在于其间的外部添加剂的可能性可以最大化,推测能够使调色剂和感光构件之间的附着降低。

[0061] 例如,即使仅嵌入率在凝集体的状态下被控制,在凝集体中的某些部分的外部添加剂将完全被埋藏并且某些其他部分的外部添加剂无论如何都将不被埋藏地存在。

[0062] 未埋藏部分的外部添加剂应该在调色剂颗粒的表面上移动,外部添加剂不附着的调色剂的部分变得暴露且它们与感光构件直接接触的可能性增加。结果,不能降低感光构件和调色剂之间的附着。

[0063] 此外,即使如在本发明中,调色剂具有不小于给定的覆盖率和扩散指数在受控状态下,在其中外部添加剂嵌入率小于25%的情况下,当在耐久性试验中的使用期间剪切作用于调色剂时,外部添加剂也容易地脱离并且与感光构件直接接触的调色剂颗粒的区域显现。

[0064] 相反地,在其中外部添加剂嵌入率超过60%的情况下,调色剂循环趋于降低。一旦出现其中调色剂颗粒与感光构件直接接触的区域,调色剂不滚动且外部添加剂不能到达调色剂和感光构件之间,这可以使得调色剂难以从感光构件分离。

[0065] 后面将详细描述覆盖率和扩散指数。

[0066] 重要的是本发明调色剂包含作为无机细颗粒A的第2族元素钛酸盐的细颗粒如钛酸锶细颗粒,以及其一次颗粒的数均粒径在特定范围内。

[0067] 本发明人发现了与处于高度均匀分散状态的二氧化硅细颗粒一起添加具有在特定范围内的粒径的第2族元素钛酸盐的细颗粒,能够使第2族元素钛酸盐的细颗粒高度均匀地分散在调色剂颗粒的表面。结果,同时本发明人发现,通过第2族元素钛酸盐的细颗粒调色剂过度充电抑制效果可以充分地发挥。

[0068] 特别地,当二氧化硅细颗粒处于凝集体的状态时,二氧化硅细颗粒将例如,粘附至第2族元素钛酸盐的细颗粒的外周,使得难以充分地发挥调色剂过度充电抑制效果。如上所述,通过高度均匀地扩散两种无机细颗粒,第2族元素钛酸盐的细颗粒以高度均匀地扩散状态粘附至调色剂颗粒的表面,所以可以有效地抑制过度充电。因此,即使在使用更小直径的显影套筒和在使设备在耐久性试验中长期使用之后放置在低温低湿环境中之后形成图像时,也变得可以适当地给全部调色剂充电,所以未转印的调色剂的量趋于降低。

[0069] 在这种情况下,可以充分地表明过度充电抑制效果,并且可以抑制由于调色剂过度充电引起的问题。

[0070] 仅通过同时控制覆盖率、扩散指数还有外部添加剂用嵌入率,可以抑制调色剂劣化,同时抑制过度充电,此外降低感光构件和调色剂之间的附着,因而能够解决上述问题。

[0071] 在本发明中,重要的是添加的第2族元素钛酸盐的细颗粒具有其一次颗粒的数均粒径(D1)为不小于60nm且不大于200nm。其优选为不小于80nm且不大于150nm。在该范围内时,第2族元素钛酸盐的细颗粒以一次颗粒的形式容易粘附至调色剂颗粒的表面,因而使得更容易控制外部添加剂的嵌入率。此外,甚至在耐久性试验中,它们不容易脱离,能够容易获得过度充电抑制效果。

[0072] 在小于60nm时,未充分获得作为微载体(microcarrier)的带电调节效果。另一方面,在数均粒径大于200nm时,第2族元素钛酸盐的细颗粒容易从调色剂颗粒的表面脱离,并且不太可能获得充分的过度充电抑制效果。

[0073] 如在此使用的,“第2族元素”是指属于元素周期表的第2族的元素(典型元素)。第2族元素包括铍、镁、钙、锶、钡和镭。这些中,钙、锶、钡和镭也称为碱土金属。第2族元素钛酸盐的细颗粒的说明性实例包括钛酸铍细颗粒、钛酸镁细颗粒、钛酸钙细颗粒、钛酸锶细颗粒、钛酸钡细颗粒和钛酸镭细颗粒。这些中,优选钛酸锶细颗粒,这是由于它们优良的调色剂过度充电抑制效果。

[0074] 根据本发明的粘结剂树脂倾向于具有高的负带电性能。另一方面,因为该第2族元素钛酸盐具有相对弱的正带电性能,所以调色剂过度充电抑制效果是优良的。

[0075] 在其中钛酸锶细颗粒用作第2族元素钛酸盐的细颗粒的情况下,可以利用更优选的具有立方和/或长方体的颗粒形状并具有钙钛矿型结晶结构的钛酸锶细颗粒。

[0076] 具有立方和/或长方体的颗粒形状并具有钙钛矿型结晶结构的钛酸锶细颗粒主要在水性介质内而不通过烧结步骤来生产。出于该原因,容易控制均匀的粒径,使在本发明中的使用是期望的。即,可以以这种方式容易地控制为均匀的粒径的第2族元素钛酸盐的细颗粒更均匀地粘附至调色剂并且能够以难以脱离的状态残留在调色剂颗粒的表面上。

[0077] 可以通过x-射线衍射测量进行证实第2族元素钛酸盐的细颗粒的晶体结构为钙钛矿结构(由三种不同元素组成的面心立方晶格(face-centered cubic lattice))。

[0078] 在本发明的实践中,考虑到显影特性,还从能够控制由于环境引起的摩擦带电特征和摩擦带电量的观点,优选将第2族元素钛酸盐的细颗粒表面处理。

[0079] 表面处理剂的说明性实例包括处理剂如脂肪酸、脂肪酸金属盐和有机硅烷化合物。

[0080] 通过进行表面处理,在例如,为具有亲水性基团和疏水性基团的化合物的偶联剂的情况下,因为亲水性基团侧覆盖第2族元素钛酸盐细颗粒的表面和疏水性基团侧位于外侧,所以第2族元素钛酸盐的细颗粒经历疏水化处理。以这种方式,可以抑制由于环境引起的摩擦带电量的波动。在其中引入官能团如氨基和氟的偶联剂的情况下,容易实现摩擦带电量的控制并且可以更容易地表明本发明的有益效果。

[0081] 此外,在像上述一样的表面处理剂的情况下,假如表面处理在分子水平上发生,则第2族元素钛酸盐的细颗粒的形状基本上保持不变。这是完全更期望的,因为维持由于基本上立方或长方体形状引起的刮擦力(scraping force)。

[0082] 表面处理剂示例为钛酸类偶联剂、铝类偶联剂和硅烷类偶联剂。脂肪酸金属盐的实例包括硬脂酸锌、硬脂酸钠、硬脂酸钙、月桂酸锌、硬脂酸铝和硬脂酸镁。甚至在例如,为

脂肪酸的硬脂酸的情况下也可以获得类似的效果。

[0083] 处理方法示例为包括用于处理的表面处理剂溶解和分散于溶剂中、向其中添加第2族元素钛酸盐细颗粒和通过在搅拌下除去溶剂进行处理的湿法。另一示例性处理方法为包括偶联剂、脂肪酸金属盐和第2族元素钛酸盐细颗粒直接混合在一起并在搅拌下进行处理的干法。

[0084] 关于表面处理,没有必要完全处理和覆盖第2族元素钛酸盐的细颗粒;第2族元素钛酸盐细颗粒在本发明的期望效果是可得的范围可以保持暴露。即,表面处理可以不连续地形成。

[0085] 另外,优选第2族元素钛酸盐的细颗粒的游离率为不小于20%且不大于70%。游离率更优选为不小于30%且不大于60%。在游离率在该范围内时,细颗粒能够起到作为适当的微载体的功能并能够表明过度充电抑制效果。

[0086] 当游离率小于20%时,作为微载体的效果趋于不足,并且全部调色剂的均匀带电趋于困难。

[0087] 在其中游离率超过70%的情况下,过度充电抑制效果趋于不足,并且降低对设备的功能构件的附着的效果具有下降的趋势。

[0088] 随后将详细描述第2族元素钛酸盐的细颗粒的游离率的测量方法,尽管应当注意这是当细颗粒在水溶液中半强制地游离时的游离率。因为二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐的细颗粒均有助于上述外部添加剂嵌入率,所以第2族元素钛酸盐的细颗粒的游离率不直接涉及外部添加剂嵌入率。本发明人发现,相对于通过外部添加剂嵌入率,通过第2族元素钛酸盐的细颗粒的游离率更容易地控制通过第2族元素钛酸盐的细颗粒的过度充电抑制效果。

[0089] 这似乎是因为,探测直接作为微载体起作用的第2族元素钛酸盐细颗粒的粘附状态的游离率,(与有助于外部添加剂嵌入率的二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒的粘附状态相比较)与过度充电抑制效果更多地相关。

[0090] 此外,在本发明的实践中,为充分发挥上述作为微载体的作用和过度充电抑制效果,优选第2族元素钛酸盐细颗粒的含量为不小于0.1质量份且不大于1.0质量份的量,基于每100质量份调色剂颗粒。更优选不小于0.1质量份且不大于0.6质量份的量。

[0091] 即使当包括稍微大量的第2族元素钛酸盐细颗粒时,如果游离率高,充分的过度充电抑制效果也是难以发挥的。

[0092] 控制第2族元素钛酸盐细颗粒的游离率在上述范围内的方式包括例如,调节在外部添加和混合处理期间的动力和调节处理时间。游离率可以通过降低在外部添加和混合处理期间的动力或缩短处理时间来升高。游离率可以通过增加在外部添加和混合处理期间的动力或延长处理时间来降低。

[0093] 在本发明的实践中,如上所述,通过控制覆盖率和扩散指数,可以抑制调色剂劣化。通过说明的方式,当通过例如,增加调色剂负载在调色剂盒中的量增加打印页数时,这有时引起调色剂劣化。

[0094] 甚至在其中出现调色剂劣化的情况下,为适当地进行迄今已经描述的均匀带电和过度充电抑制,重要的是调色剂容易解聚以致甚至在耐久性试验中的使用后期对于各单个的颗粒也进行在刮板辊隙中的摩擦。

[0095] 即使当调色剂劣化时该调色剂也容易解聚为单个的颗粒的现象与上述覆盖率和扩散指数密切相关。

[0096] 接下来,本发明的调色剂中“二氧化硅细颗粒外部添加状态”具体如下。

[0097] 本发明的调色剂的特征在于如用x-射线光子电子分光计(ESCA分光计)确定的在调色剂颗粒的表面上的二氧化硅细颗粒的覆盖率X1为不小于40.0表面积%且不大于75.0表面积%。本发明的调色剂的特征还在于当二氧化硅细颗粒的理论覆盖率为X2时,由下式1限定的扩散指数满足下式2:

[0098] 式1:扩散指数=X1/X2

[0099] 式2:扩散指数 $\geq -0.0042 \times X1 + 0.62$ 。

[0100] 上述覆盖率X1可以由当调色剂通过ESCA测量时的元素硅的检测强度相对于当二氧化硅细颗粒单独测量时的元素硅的检测强度的比例来计算。该覆盖率X1指示出调色剂颗粒的表面积实际上被二氧化硅细颗粒覆盖的比例。

[0101] 当覆盖率X1为不小于40.0表面积%且不大于75.0表面积%时,调色剂的流动性和带电性能在贯穿耐久性试验中的使用中可以控制在良好的状态。当覆盖率X1小于40.0表面积%时,随后描述的调色剂解聚的容易度不足以实现。出于该原因,依赖于评价条件和环境,调色剂容易劣化和流动性恶化。

[0102] 二氧化硅细颗粒的理论覆盖率X2使用例如,基于每100质量份调色剂颗粒的二氧化硅细颗粒的质量份数和二氧化硅细颗粒的直径由下式(4)计算。这指示出调色剂颗粒表面的表面积理论上可以被覆盖的比例。

[0103] 式4:理论覆盖率X2(表面积%) = $3^{1/2} / (2\pi) \times (dt/da) \times (\rho_t/\rho_a) \times C \times 100$

[0104] 其中,da:二氧化硅细颗粒的数均粒径(nm)(D1)

[0105] dt:调色剂的重均粒径(D4)

[0106] ρ_a :二氧化硅细颗粒的真比重

[0107] ρ_t :调色剂的真比重

[0108] C:二氧化硅细颗粒的质量/调色剂的质量(=二氧化硅细颗粒的质量份数/(二氧化硅细颗粒的质量份数+100))

[0109] (随后描述的调色剂中的二氧化硅细颗粒的含量用作C。)

[0110] 外部添加剂嵌入率由下式计算。

[0111] 式5:外部添加剂嵌入率(%) = $100 - (B_t - B_m) / B_r \times 100$

[0112] 其中,B_t:调色剂的BET

[0113] B_m:调色剂颗粒的BET

[0114] B_r:当外部添加剂单独添加至调色剂时出现的BET理论值

[0115] (BET,这里是指通过使用氮吸附的BET法测量的比表面积(m²/g))

[0116] 式6:B_r = [(外部添加剂1的BET(B1) × 外部添加剂1的质量份数/100) + (外部添加剂2的BET(B2) × 外部添加剂2的质量份数/100) + ... ((外部添加剂n的BET(Bn) × 外部添加剂n的质量份数/100))

[0117] (例如,当二氧化硅细颗粒和钛酸锶细颗粒用作外部添加剂时,对于外部添加剂1和2使用它们的各BET和质量份数。)

[0118] 通过使用氮吸附的BET法测量的外部添加剂的比表面积的测量根据JISZ 8830

(2001) 进行。稍后将描述测量设备。

[0119] 下面描述上式1中示出的扩散指数的物理意义。

[0120] 扩散指数表示测量的覆盖率 X_1 和理论覆盖率 X_2 之间的分歧。该分歧的程度认为指示出有多少二氧化硅的细颗粒从调色剂颗粒的表面沿垂直方向堆叠两层或三层。理想情况下扩散指数为1,但这是其中覆盖率 X_1 与理论覆盖率 X_2 一致的情况,并且是其中无论如何都不存在堆叠为两层或多层的二氧化硅细颗粒的状态。另一方面,当二氧化硅细颗粒作为凝集体存在于调色剂颗粒的表面上时,在测量的覆盖率和理论覆盖率之间出现分歧,导致较小的扩散指数。因此,扩散指数也可以说指示了作为凝集体存在的二氧化硅细颗粒的量。

[0121] 在本发明中,重要的是扩散指数在上式2示出的范围内,该范围认为是大于常规制造的调色剂的范围。大的扩散指数指示出在调色剂颗粒的表面的二氧化硅细颗粒中,作为凝集体存在的量小,而作为一次颗粒存在的量大。如上所述,扩散指数的上限是1。

[0122] 本发明人发现了在其中覆盖率 X_1 和式2中示出的扩散指数的范围均满足的情况下,可以大幅改进在施加压力下的调色剂解聚的容易度。

[0123] 至今,了解到调色剂解聚的容易度可以借助于通过增加使用具有纳米尺寸的粒径的外部添加剂而升高覆盖率 X_1 来进一步增强。另一方面,从本发明人的研究中变得很明显的是:在通过具有相同覆盖率 X_1 但是扩散指数不同的调色剂测量解聚的容易度时,引起调色剂解聚的容易度的差异。另外,发现了当在施加压力的同时测量解聚的容易度时,可以观察到甚至更显著的差异。

[0124] 特别地,本发明人认为是在施加压力下的调色剂解聚的容易度进一步反映在刮板辊隙中的调色剂行为。因此,本发明人认为,为更严格地控制在施加压力下调色剂的解聚的容易度,除了覆盖率 X_1 之外,扩散指数也是非常重要的。

[0125] 当覆盖率 X_1 和式2中示出的扩散指数的范围均满足时调色剂具有良好的解聚的容易度的原因还不是很清楚,但本发明人推测如下。

[0126] 起因认为是,当调色剂存在于窄的高压地方如刮板辊隙时,调色剂颗粒容易进入“咬合(interlocked)”状态以致存在于其表面上的外部添加剂的颗粒不相互碰撞。此时,当许多二氧化硅细颗粒作为凝集体存在时,咬合的影响变得太大,使得难以快速分离调色剂颗粒。

[0127] 特别地,当调色剂已经劣化时,二氧化硅细颗粒最终埋藏于调色剂颗粒的表面上,降低调色剂流动性。此时,作为未埋藏的凝集体存在的二氧化硅细颗粒之间咬合的影响变得更大,推测阻碍调色剂解聚的容易度。

[0128] 在本发明的调色剂中,因为许多二氧化硅细颗粒作为一次颗粒存在,即使当调色剂已经劣化时,也不容易引起调色剂颗粒之间的咬合,并且调色剂当通过刮板辊隙摩擦时非常快速解聚为单个的颗粒。即,变得可以显著地改进调色剂解聚的容易度,而调色剂解聚的容易度简单地通过常规控制覆盖率 X_1 难以实现。

[0129] 因此,在常规调色剂的情况下,在承受应力之后已经劣化的调色剂具有不良的在刮板辊隙内的循环性,使得对于所有调色剂都难以适当地摩擦带电,以致未转印的调色剂的量趋于变大。然而,在本发明调色剂中,解决了该问题。

[0130] 即,在本发明的调色剂中,在抑制劣化的同时,即使当发生劣化时,因为可以维持调色剂解聚的容易度,同时,与例如,显影刮板和显影套筒的附着力降低,所以调色剂在刮

板辊隙内循环良好。

[0131] 结果,所有调色剂适当地充电,使得可以大幅改进与非均匀充电和过度充电相关的问题。

[0132] 本发明中的扩散指数的边界线,在覆盖率X1为不小于40.0表面积%且不大于75.0表面积%的范围内的情况下,是覆盖率X1作为变量的函数。该函数从其中当覆盖率X1和扩散指数通过改变例如,二氧化硅细颗粒和外部添加条件获得时,调色剂在施加压力下容易且充分地解聚的现象而经验地获得。

[0133] 图2为绘出当具有优选变化的覆盖率X1的调色剂通过使用三种不同的外部添加和混合条件且改变二氧化硅细颗粒的添加量来制造时在覆盖率X1和扩散指数之间的关系图。在该图中绘出的调色剂中,发现对于在满足式2的区域中绘出的调色剂充分改进在施加压力下调色剂解聚的容易度。

[0134] 扩散指数依赖于覆盖率X1的原因还不是很清楚,,但本发明人推测如下。为改进在施加压力下调色剂解聚的容易度,优选二氧化硅细颗粒作为二次颗粒存在的量小,尽管覆盖率X1的影响也不是微不足道的。随着覆盖率X1增加,调色剂解聚逐渐变得更容易,所以二氧化硅细颗粒作为二次颗粒存在的容许量增加。以这种方式,扩散指数的边界线认为变成覆盖率X1作为变量的函数。即,覆盖率X1和扩散指数之间存在相互关系,如上所述,控制与覆盖率X1一致的扩散指数的重要性已经实验地确定。

[0135] 当扩散指数在下面示出的式3的范围中时,二氧化硅细颗粒作为凝集体存在的量增加,不能容易地抑制调色剂劣化且充分地改进调色剂解聚的容易度是困难的。结果,本发明的预期效果不能充分实现。

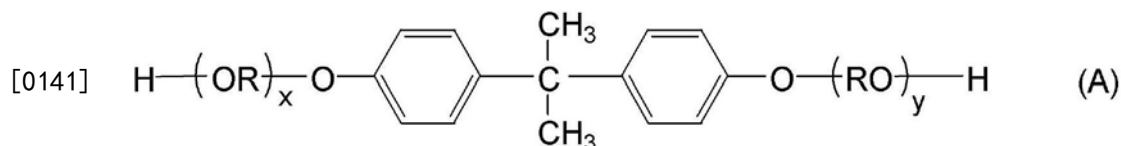
[0136] 式3: 扩散指数 $< -0.0042 \times X1 + 0.62$

[0137] 如上面所解释的,本发明人想到甚至在低温低湿环境中也可以抑制清洁不良和废调色剂溢出的出现的原因,与包括覆盖率、扩散指数和嵌入率的外部添加状态的控制效果、和由特定第2族元素钛酸盐的细颗粒引起的效果的相关。

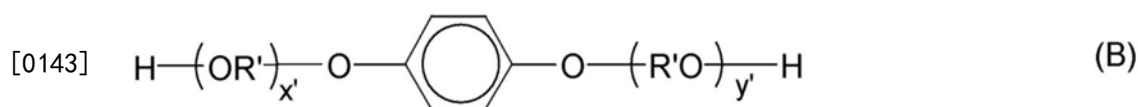
[0138] 可以用于本发明的粘结剂树脂包括乙烯基树脂、聚酯树脂、环氧树脂和聚氨酯树脂。这些常规已知的树脂可以没有特别限制的使用。这些中,从充电性能和定影性能二者的观点,优选包括聚酯树脂或乙烯基树脂。

[0139] 下面描述聚酯树脂的示例性聚合性单体和该树脂的组成。

[0140] 二价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、二乙二醇、三乙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇和氢化双酚A; 下式(A)的双酚及其衍生物



[0142] (其中R为亚乙基或亚丙基; x和y各自为 ≥ 0 的整数,条件是x+y的平均值为0-10); 下式(B)的二醇



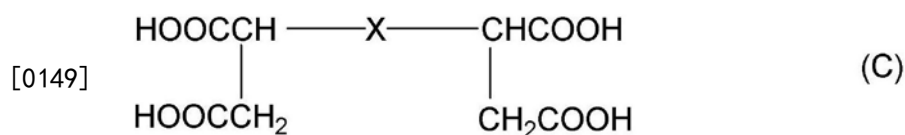
[0144] (其中R' 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}}{\text{C}}}-$ 或 $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ x' 和 y' 为 ≥ 0 的整数,条件是 $x' + y'$ 的平均值为 0-10)。

[0145] 二价酸组分示例为下述二羧酸和它们的衍生物:苯二羧酸类如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸和邻苯二甲酸酐及其酸酐和低级烷基酯;烷基二羧酸如琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸及其酸酐和低级烷基酯;烯基琥珀酸类和烷基琥珀酸类如正十二烯基琥珀酸和正十二烷基琥珀酸及其酸酐和低级烷基酯;和不饱和二羧酸如富马酸、马来酸、柠康酸和衣康酸及其酸酐和低级烷基酯。

[0146] 起到作为交联组分的功能的具有 3 个以上官能度的醇组分和具有 3 个以上官能度的酸组分可以单独或组合使用。

[0147] 具有 3 个以上官能度的多元醇组分的说明性实例包括山梨糖醇、1,2,3,6-己四醇、1,4-脱水山梨醇、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、甘油、2-甲基丙三醇、2-甲基-1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和 1,3,5-三羟基苯。

[0148] 可以用于本发明的具有 3 个以上官能度的多元羧酸组分的说明性实例包括下述多羧酸及其衍生物:偏苯三酸、均苯四酸、1,2,4-苯三羧酸、1,2,5-苯三羧酸、2,5,7-萘三羧酸、1,2,4-萘三羧酸、1,2,4-丁烷三羧酸、1,2,5-己烷三羧酸、1,3-二羧基-2-甲基-2-亚甲基羧基丙烷、四(亚甲基羧基)甲烷、1,2,7,8-辛烷四羧酸和 Empol® 三聚酸(trimer acids), 以及其酸酐和低级烷基酯;下式的四羧酸



[0150] (其中 X 为 C_{5-30} 具有一个以上的碳数为 3 以上的侧链的亚烷基或亚烯基), 以及其酸酐和低级烷基酯。

[0151] 醇组分的含量典型地为 40-60mol%, 和优选 45-55mol%。酸组分的含量典型地为 60-40mol%, 和优选 55-45mol%。

[0152] 这种聚酯树脂通常可以通过通常已知的缩聚来获得。

[0153] 粘结剂树脂可以包括乙烯基树脂。

[0154] 用于生产乙烯基树脂的聚合性单体(乙烯基单体)的实例包括下述:

[0155] 苯乙烯和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;烯键式不饱和单烯烃如乙烯、丙烯、丁烯和异丁烯;不饱和多烯如丁二烯和异戊二烯;卤代乙烯基(halogenated vinyls)如氯乙烯、偏二氯乙烯、溴乙烯和氟乙烯;乙烯基酯如乙酸乙烯酯、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-乙基己酯、甲基丙烯酸十八烷基酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸二甲基氨乙酯和甲基丙烯酸二乙基氨乙酯;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-乙基己酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸1-氯乙酯和丙烯酸苯酯；乙烯基醚类如乙烯基甲基醚、乙烯基乙基醚和乙烯基异丁基醚；乙烯基酮类如乙烯基甲基酮、乙烯基己基酮和甲基异丙烯基酮；N-乙烯基化合物如N-乙烯基吡咯、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡啶和N-乙烯基吡咯烷酮；乙烯基萘类和丙烯酸或甲基丙烯酸衍生物如丙烯腈、甲基丙烯腈和丙烯酰胺。

[0156] 额外的实例包括下述含羧基的单体：不饱和二元酸如马来酸、柠康酸、衣康酸、烯基琥珀酸、富马酸和中康酸；不饱和二元酸酐如马来酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐和烯基琥珀酸酐；不饱和二元酸的半酯，如马来酸的甲基半酯、马来酸的乙基半酯、马来酸的丁基半酯、柠康酸的甲基半酯、柠康酸的乙基半酯、柠康酸的丁基半酯、衣康酸的甲基半酯、烯基琥珀酸的甲基半酯、富马酸的甲基半酯和中康酸的甲基半酯；不饱和二元酸酯如马来酸二甲酯和富马酸二甲酯； α, β -不饱和酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸和肉桂酸； α, β -不饱和酸酐如巴豆酸酐和肉桂酸酐，以及这种 α, β -不饱和酸和低级脂肪酸的酸酐；还有烯基丙二酸、烯基戊二酸和烯基己二酸，以及其酸酐和单酯。

[0157] 进一步的实例包括下述含羟基单体：丙烯酸酯类和甲基丙烯酸酯类如丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯和甲基丙烯酸2-羟丙酯；还有4-(1-羟基-1-甲基丁基)苯乙烯和4-(1-羟基-1-甲基己基)苯乙烯。

[0158] 在本发明的调色剂中，当做粘结剂树脂的乙烯基树脂可以具有通过具有2个以上的乙烯基的交联剂交联的交联结构。可以用于这种情况的交联剂的说明性实例包括芳香族二乙烯基化合物如二乙烯基苯和二乙烯基萘；通过烷基链结合的二丙烯酸酯类化合物，如乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯和其中丙烯酸酯用甲基丙烯酸酯代替的任何上述化合物；通过含醚键的烷基链结合的二丙烯酸酯类化合物，如二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇#400二丙烯酸酯、聚乙二醇#600二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯和其中丙烯酸酯用甲基丙烯酸酯代替的任何上述化合物；通过含芳族基团和醚键的链结合的二丙烯酸酯类化合物，如聚氧乙烯(2)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯、聚氧乙烯(4)-2,2-双(4-羟基苯基)丙烷二丙烯酸酯和其中丙烯酸酯用甲基丙烯酸酯代替的任何上述化合物；和聚酯类二丙烯酸酯类化合物，如在商品名MANDA下购自Nippon Kayaku Co., Ltd.的那些。

[0159] 多官能交联剂的说明性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、低聚酯丙烯酸酯、其中丙烯酸酯用甲基丙烯酸酯代替的任何这些化合物；和三烯丙基氰尿酸酯和偏苯三酸三烯丙酯。

[0160] 这些交联剂可以以通常0.01-10质量份，和优选0.03-5质量份的量来使用，基于每100质量份除了交联剂之外的单体组分。

[0161] 这些交联单体中，从定影性能和耐污损性的观点，优选用于粘结剂树脂的那些包括芳香族二乙烯基化合物(特别是二乙烯基苯)和通过具有芳族基团和醚键的链结合的二丙烯酸酯类化合物。

[0162] 可以用于作为粘结剂树脂的乙烯基树脂的生产中的聚合引发剂的说明性实例包括2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、二甲基-2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮双(1-环己

烷甲腈)、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4,4-三甲基戊烷)、2-苯基偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧基戊腈、2,2-偶氮双(2-甲基丙烷),过氧化酮类如过氧化甲基乙基酮、过氧化乙酰丙酮和过氧化环己酮,2,2-双(叔丁基过氧化)丁烷、叔丁基过氧化氢、枯烯过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、二叔丁基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物、二枯基过氧化物、 α,α' -双(叔丁基过氧化异丙基)苯、异丁基过氧化物、过氧化辛酰、过氧化癸酰、过氧化月桂酰、过氧化3,5,5-三甲基己酰、过氧化苯甲酰、过氧化间三甲苯酰(m-triaryl peroxide)、二异丙基过氧化二碳酸酯、过氧化二碳酸二-2-乙基己酯、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化碳酸二-2-乙氧基乙酯、过氧化二碳酸二甲氧基异丙酯、过氧化碳酸二(3-甲基-3-甲氧基丁基)酯、过氧化乙酰基环己基磺酰、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新癸酸叔丁酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、过氧化月桂酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧化异丙基碳酸酯、过氧化间苯二甲酸二-叔丁酯、叔丁基过氧化烯丙基碳酸酯、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化六氢对苯二甲酸二叔丁酯(di-t-butyl peroxyhexahydroterephthalate)和过氧化壬二酸二叔丁酯。

[0163] 从容易实现低温定影性和贮存性二者的观点,根据本发明的粘结剂树脂具有玻璃化转变温度(Tg)通常为不小于45℃且不大于70℃,和优选不小于50℃且不大于70℃。

[0164] 如果Tg低于45℃,贮存性趋于恶化。另一方面,如果Tg高于70℃,低温定影性趋于恶化。

[0165] 本发明的调色剂颗粒包括着色剂。可以有利地用于本发明的着色剂包括下述的那些。

[0166] 适合作为青色着色剂的有机颜料和有机染料的实例包括铜酞菁类化合物及其衍生物,蒽醌类化合物和碱性染料色淀化合物。

[0167] 适合作为品红色着色剂的有机颜料和有机染料的实例包括缩合偶氮化合物、二酮基吡咯并吡咯类化合物、蒽醌类和喹吖啶酮类化合物、碱性染料色淀化合物、萘酚类化合物、苯并咪唑酮类化合物、硫靛类化合物和茈类化合物。

[0168] 适合作为黄色着色剂的有机颜料和有机染料的实例包括缩合偶氮类化合物、异吲哚啉酮类化合物、蒽醌类化合物、偶氮金属配合物、次甲基化合物和烯丙基酰胺类化合物。

[0169] 示例性黑色着色剂包括炭黑或通过使用上述黄色着色剂、上述品红色着色剂和上述青色着色剂来混色以得到黑色的那些。

[0170] 在使用着色剂的情况下,优选着色的添加量为不小于1质量份且不大于20质量份,基于每100质量份聚合性单体或粘结剂树脂。

[0171] 本发明的调色剂颗粒还可以包括磁性材料。本发明中,磁性材料也可以起到着色剂的作用。

[0172] 用于本发明的磁性材料的说明性实例包括铁氧化物如磁铁矿、磁赤铁矿和铁素体;金属如铁、钴或镍,以及这些金属与金属如铝、钴、铜、铅、镁、锡、锌、铈、铍、镉、钙、锰、硒、钛、钨和钒的合金或混合物。

[0173] 这些磁性材料具有数均粒径为不大于2 μm ,和优选0.05-0.5 μm 。在施加795.8kA/m下的磁性如下:矫顽力,1.6-12.0kA/m;饱和磁化强度,50-200Am²/kg(优选50-100Am²/kg);残余磁化强度,2-20Am²/kg。

[0174] 本发明调色剂中磁性材料的含量通常为不小于35质量%且不大于50质量%,和优

选不小于40质量%且不大于50质量%。

[0175] 在小于35质量%时,与在显影套筒内的磁体辊的磁吸引力降低,结果是起雾趋于恶化。

[0176] 另一方面,在大于50质量%时,显影性能降低,结果是浓度趋于下降。

[0177] 在调色剂内的磁性材料的含量的测量可以使用购自Perkin-Elmer的热分析仪(TGA-7)来进行。测量方法包括将调色剂在升温速率25°C/min下在氮气氛中从室温加热至900°C、测量在100-750°C间隔的质量损失作为从调色剂中扣除磁性材料之后留下的组分的质量和将剩余质量看作磁性材料的量。

[0178] 用于本发明调色剂的磁性材料可以通过例如下述方法来生产。包含氢氧化亚铁的水溶液通过向亚铁盐水溶液添加相对于铁组分的当量以上的碱如氢氧化钠来制备。向所得水溶液中吹气同时维持溶液的pH在7以上,并且在氢氧化亚铁上进行氧化反应同时加温水溶液至不小于70°C,由此首先生产变为磁性氧化铁的核的籽晶。

[0179] 接下来,将包含基于碱的先前添加量的约一当量硫酸亚铁的水溶液添加至含籽晶的浆料状液体中。在吹气和维持液体的pH在5-10的同时使氢氧化亚铁反应进行,由此使磁性氧化亚铁生长作为核的籽晶。通过选择此时期望的pH、反应温度和搅拌条件,可以控制磁性材料的形状和磁性。随着氧化反应进行,液体的pH移向酸性侧,尽管优选阻止液体的pH下落低于5。通过根据常例过滤、洗涤和干燥所得磁性材料,可以获得磁性粉末。

[0180] 在本发明的实践中,当调色剂通过聚合方法生产时,磁性材料的表面的疏水化处理是高度期望的。在其中干法用于表面处理的情况下,对洗涤、过滤和干燥过的磁性材料进行偶联剂处理。在湿法用于表面处理的情况下,氧化反应完成之后,将干燥的材料再分散并且进行偶联处理。可选地,氧化反应完成之后,将通过洗涤和过滤获得的氧化材料不经干燥而再分散在另一水性介质中并且进行偶联处理。更准确地说,偶联处理通过彻底搅拌再分散液同时添加硅烷偶联剂然后水解后升温、或者通过调节水解后分散液的pH至碱性范围来进行。这些中,从均匀的表面处理的观点,氧化反应完成之后,优选通过接着过滤和洗涤之后使体系原样保持为浆料而没有任何干燥地进行表面处理。

[0181] 在表面处理磁性材料即在水性介质中用偶联剂处理磁性材料的湿法中,首先,磁性材料作为一次颗粒彻底分散在水性介质内并且用搅拌叶片等搅拌以阻止其沉降或凝集。接下来,期望量的偶联剂倾倒入分散液中并且表面处理在水解偶联剂的同时进行。更优选此时在搅拌下在使用设备如针磨机(pinmill)或线磨机(line mill)等以实现彻底的分散以致不发生凝集的同时进行表面处理。

[0182] 这里,“水性介质”是指其中水为首要组分的介质。实例包括水本身、添加少量表面活性剂的水、添加pH调节剂的水和添加有机溶剂的水。表面活性剂优选为非离子表面活性剂如聚乙烯醇。表面活性剂优选以相对于水的0.1-5.0质量%的量添加。pH调节剂示例为无机酸如盐酸。有机溶剂示例为醇。

[0183] 可以用于本发明中的磁性材料的表面处理的示例性偶联剂包括硅烷偶联剂和钛偶联剂。甚至更优选使用下式(I)的硅烷偶联剂:

[0184] R_mSiY_n (I)

[0185] (其中R为烷氧基;m为1-3的整数;Y为官能团如烷基、乙烯基、环氧基或(甲基)丙烯酰基;和n为1-3的整数,条件是m+n=4)。

[0186] 上述式(I)的硅烷偶联剂的示例性实例包括乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、β-(3,4-环氧化环己基)乙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、γ-环氧丙氧丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-氨丙基三乙氧基硅烷、N-苯基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷、γ-甲基丙酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、正己基三甲氧基硅烷、正辛基三甲氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、正癸基三甲氧基硅烷、羟基丙基三甲氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷和正十八烷基三甲氧基硅烷。

[0187] 这些中,从赋予高疏水性至磁性材料的观点,优选下式(II)的烷基三烷氧基硅烷偶联剂的使用。

[0188] $C_pH_{2p+1}-Si-(OC_qH_{2q+1})_3$ (II)

[0189] (其中p为2-20的整数,q为1-3的整数)。

[0190] 当上式(II)中的p为2以上时,疏水性更容易赋予至磁性材料。当p为20以下时,更容易抑制磁性材料的颗粒之间的聚结。此外,当q为3以下时,硅烷偶联剂的反应性容易改进,这是期望的。优选使用其中式(II)中的p为2-20的整数和q为1-3的整数的烷基三烷氧基硅烷偶联剂。

[0191] 当使用上述硅烷偶联剂时,单独用一种这样的硅烷偶联剂或组合用多种这样的硅烷偶联剂的处理是可行的。当组合使用多种硅烷偶联剂时,可以用各偶联剂单独地进行处理,或者可以同时用所有的偶联剂进行处理。

[0192] 用于处理的偶联剂的全部量优选为0.9-3.0质量份,基于每100质量份磁性材料。重要的是根据诸如磁性材料的表面积和偶联剂的反应性等因素调节处理剂的量。

[0193] 电荷控制剂可以添加至本发明的调色剂。本发明调色剂的带电性能可以为正或负的。然而,因为粘结剂树脂本身具有高负带电性能,所以优选调色剂为带负电调色剂。

[0194] 有效的用于负带电的示例性电荷控制剂包括有机金属配合物和螯合化合物。这些的说明性实例包括单偶氮金属配合物;乙酰丙酮金属配合物;金属配合物和金属盐,以及酸酐,酯和酚衍生物如芳族羟基羧酸和芳族二羧酸双酚类。

[0195] 优选的用于负带电的电荷控制剂包括Spilon Black TRH、T-77和T-95(Hodogaya Chemical Co.,Ltd.)以及Bontron®S-34、S-44、S-54、E-84、E-88和E-89(Orient Chemical Industries Co.,Ltd.)。

[0196] 用于正带电的电荷控制剂的说明性实例包括苯胺黑和使用例如脂肪酸金属盐获得的其改性产物;季铵盐如三丁基苄基铵1-羟基-4-萘磺酸盐(tributylbenzylammonium 1-hydroxy-4-naphthsulfonate)和四丁基铵四氟硼酸盐,以及鎓盐如其类似物的鎓盐,还有这些的色淀颜料;三苯甲烷染料及其色淀颜料(有色淀剂如磷钨酸、磷钼酸、磷钨钼酸、单宁酸、月桂酸、没食子酸、铁氰酸和氰亚铁化合物(ferrocyan compounds));高级脂肪酸的金属盐;二有机锡氧化物如二丁基氧化锡、二辛基氧化锡和二环己基氧化锡;和有机锡硼酸盐如二丁基硼酸锡、二辛基硼酸锡和二环己基硼酸锡。这些可以单独使用或者可以组合使用两种以上。

[0197] 用于正带电的电荷控制剂的优选实例包括TP-302和TP-415(Hodogaya Chemical

Co.,Ltd.), **Bontron**®N-01、N-04、N-07和P-51 (Orient Chemical Industries Co.,Ltd.) 以及Copy Blue PR (Clariant)。

[0198] 这些金属配合物化合物可以单独使用或者可以组合使用两种以上。从调色剂带电量的观点,其中使用这些电荷控制剂的量优选为0.1-5.0质量份,基于每100质量份粘结剂树脂。

[0199] 在本发明的实践中,从易于在调色剂中分散和高脱模性的观点,可以优选使用烃蜡如低分子量聚乙烯、低分子量聚丙烯、微晶蜡和石蜡。如果需要,也可以并用少量的一种、两种或多种蜡。实例包括脂肪族烃蜡的氧化物,如氧化聚乙烯蜡及其嵌段共聚物;主要由脂肪酸酯构成的蜡,如巴西棕榈蜡、沙索蜡和褐煤酸酯蜡;和部分或完全脱氧的脂肪酸酯,如脱氧巴西棕榈蜡。额外的实例包括饱和直链脂肪酸,如棕榈酸、硬脂酸和褐煤酸;不饱和脂肪酸,如巴西烯酸,桐酸和十八碳四烯酸;饱和醇如硬脂醇、芳烷基醇、山萘醇、巴西棕榈醇、蜡醇和蜂花醇;长链烷基醇;多元醇如山梨糖醇;脂肪酸酰胺,如亚油酰胺、油酰胺和月桂酰胺;饱和脂肪酸双酰胺如亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双癸酰胺、亚乙基双月桂酰胺和六亚甲基双硬脂酰胺;不饱和脂肪酸酰胺,如亚乙基双油酰胺、六亚甲基双油酰胺、N,N'-二油基己二酰胺和N,N'-二油基癸二酰胺;芳香族双酰胺如间二甲苯双硬脂酰胺(m-xylenebisstearamide)和N,N'-二硬脂基间苯二甲酰胺;脂肪酸金属盐(通常已知为金属皂的那些)如硬脂酸钙、月桂酸钙、硬脂酸锌和硬脂酸镁;通过将乙烯基单体如苯乙烯或丙烯酸接枝到脂肪族烃蜡上获得的蜡;用多元醇部分酯化的脂肪酸如山萘酸单甘油酯;和通过例如植物类油的氢化获得的含羟基的甲基酯化合物。

[0200] 作为在使用示差扫描量热仪(DSC)的测量中升温期间的最大吸热峰定义的蜡的熔点优选为70-140℃,和更优选90-135℃。当熔点小于70℃时,调色剂粘度趋于降低并趋于容易引起调色剂对静电潜像-承载构件的熔融粘着。另一方面,当熔点高于140℃时,低温定影性趋于恶化。

[0201] 如在此使用的,蜡的“熔点”通过使用DSC(示差扫描量热仪)-7(Perkin-Elmer)根据ASTM D3418-82的测量来确定。精确称量5-20mg,和优选10mg的量的测量试样。

[0202] 将该试样放在铝盘中,并且使用参照用空铝盘,在标准温度和湿度下的测量在30-200℃的测量温度范围内在升温速率10℃/min下进行。因为在40-100℃的温度范围中的最大吸热峰在第二次升温步骤中获得,所以此时的温度用作蜡熔点。

[0203] 虽然取决于调色剂生产方法,但蜡的量通常为1-40质量份,和优选2-30质量份,基于每100质量份粘结剂树脂。

[0204] 用于本发明的二氧化硅细颗粒最优选为通过卤化硅的气相氧化生产的细颗粒,称为干法二氧化硅或气相法二氧化硅。例如,在利用四氯化硅气体在氧气和氢气中的热解氧化反应的生产法中,基本反应方案如下。

[0205] $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$

[0206] 在该生产步骤中,通过与卤化硅一起使用另外的金属卤化物如氯化铝或氯化钛,还可以获得二氧化硅与另外的金属氧化物的复合细颗粒。这种复合细颗粒可以用于本发明。

[0207] 在本发明中的二氧化硅细颗粒具有粒径以致一次颗粒的数均粒径(D1)为不小于5nm且不大于20nm,优选不小于5nm且不大于15nm,和更优选不小于7nm且不大于15nm。通过

设定二氧化硅细颗粒的粒径在上述范围内,在外部添加和混合处理期间,调色剂颗粒和二氧化硅细颗粒之间的碰撞频率容易变得比二氧化硅细颗粒之中的碰撞频率高,因而促进控制覆盖率X1、扩散指数和外部添加剂嵌入率。

[0208] 稍后在该说明书中描述用于本发明测量二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径(D1)的方法。

[0209] 优选通过这种卤化硅的气相氧化生产的二氧化硅细颗粒为其中表面已经过疏水化处理的处理过的二氧化硅细颗粒。尤其优选这种处理过的二氧化硅细颗粒为通过处理二氧化硅细颗粒以致如通过甲醇滴定试验测量的疏水化程度显示在30-80的范围内的值获得的那些。

[0210] 疏水化处理的方法示例为使用与二氧化硅细颗粒反应或物理吸附至二氧化硅细颗粒的有机硅化合物和/或硅油的化学处理的方法。优选的方法的实例为用有机硅化合物化学处理通过卤化硅的气相氧化生产的二氧化硅细颗粒的方法。

[0211] 有机硅化合物的说明性实例包括六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、三甲基氯硅烷、三甲基乙氧基硅烷、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、三有机甲硅烷基硫醇、三甲基甲硅烷基硫醇、三有机甲硅烷基丙烯酸酯类、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、1,3-二乙基四甲基二硅氧烷、1,3-二苯基四甲基二硅氧烷和每分子具有2-12个硅氧烷单元且各自在位于分子端的单元的硅上具有1个羟基的二甲基聚硅氧烷。这些可以单独或作为两种以上的混合物来使用。

[0212] 也可以单独或组合使用具有氨基团的硅烷偶联剂如氨丙基三甲氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、二甲基氨丙基三甲氧基硅烷、二乙基氨丙基三甲氧基硅烷、二丙基氨丙基三甲氧基硅烷、二丁基氨丙基三甲氧基硅烷、单丁基氨丙基三甲氧基硅烷、二辛基氨丙基二甲氧基硅烷、二丁基氨丙基二甲氧基硅烷、二丁基氨丙基单甲氧基硅烷、二甲基氨基苯基三乙氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基- γ -丙基苯基胺和三甲氧基甲硅烷基- γ -丙基苄基胺。优选的硅烷偶联剂包括六甲基二硅氮烷(HMDS)。

[0213] 上述硅油优选为具有在25℃下的粘度为0.5-10,000mm²/S,更优选1-1,000mm²/S,和甚至更优选10-200mm²/S的硅油。具体实例包括二甲基硅油、甲基苯基硅油、 α -甲基苯乙烯改性的硅油、氯苯基硅油和氟改性的硅油。

[0214] 硅油处理方法示例为其中硅烷偶联剂处理过的二氧化硅细颗粒和硅油使用混合机如亨舍尔混合机直接混合的方法;其中将硅油喷雾至当做基底的二氧化硅细颗粒上的方法;和其中硅油溶解或分散在适合的溶剂中、之后添加二氧化硅细颗粒、进行混合和除去溶剂的方法。

[0215] 硅油处理之后,更优选通过在惰性气体中加热二氧化硅至不小于200℃(并优选不小于250℃)使硅油处理过的二氧化硅细颗粒的表面涂层稳定化。

[0216] 硅油处理量通常为1-40质量份,和优选3-35质量份,基于每100质量份二氧化硅细颗粒。在上述范围中,容易获得良好的疏水性。

[0217] 为了赋予良好的流动性至调色剂,用于本发明的二氧化硅细颗粒具有如通过使用氮吸附的BET法测量的比表面积为不小于20m²/g且不大于350m²/g,和更优选不小于25m²/g

且不大于 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。对于在该范围内的二氧化硅细颗粒优选进行上述疏水化处理。

[0218] 下面将描述二氧化硅细颗粒和其他外部添加剂的通过使用氮吸附的BET法的比面积的测量方法。

[0219] 用于本发明的二氧化硅细颗粒具有堆积密度优选为不小于 15g/L 且不大于 50g/L ，和更优选不小于 20g/L 且不大于 40g/L 。通过使二氧化硅细颗粒的堆积密度落入该范围内，二氧化硅细颗粒耐紧紧压实并且在颗粒之间存在有充足的空气，以致堆积密度非常低。结果，调色剂颗粒耐紧紧压实，能够使调色剂劣化的速度大幅降低。

[0220] 控制二氧化硅细颗粒的堆积密度在上述范围内的方式的实例包括改变用于二氧化硅细颗粒的基材二氧化硅的粒径、调整在上述疏水化处理前、后或期间进行的粉碎处理的强度和调节例如硅油处理量。通过降低基材二氧化硅的粒径，所得二氧化硅细颗粒的BET比表面积变大并且可以使更多的空气存在于颗粒之间，能够使堆积密度降低。此外，通过进行粉碎处理，可以将二氧化硅细颗粒中包括的相对大的凝集体破碎为相对小的二次颗粒，能够使堆积密度降低。

[0221] 这里，基于每100质量份调色剂颗粒的二氧化硅细颗粒的添加量优选为不小于0.3质量份且不大于2.0质量份，和更优选不小于0.3质量份且不大于1.5质量份。

[0222] 通过使二氧化硅细颗粒的添加量落入上述范围，覆盖率、扩散指数和外部添加剂嵌入率的适当控制是容易的。

[0223] 如果添加大于2.0质量份的二氧化硅细颗粒，则二氧化硅细颗粒容易聚集，结果是趋于变得难以实现期望的扩散指数等。

[0224] 已知的混合处理设备可以用作用于外部添加和混合上述二氧化硅细颗粒的混合处理设备。然而，从能够容易地控制覆盖率X1、扩散指数和外部添加剂嵌入率的观点，优选图3中示出的相似的设备。

[0225] 图3为示出当外部添加和混合用于本发明的无机细颗粒(二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐的细颗粒)时可以使用的混合处理设备的实例的示意图。

[0226] 因为该混合处理设备是以剪切在窄间隙的区域中作用于调色剂颗粒和无机细颗粒这样的方式构造的，所以在从二次颗粒破碎为一次颗粒的同时无机细颗粒可以粘附至调色剂颗粒的表面。通过将无机细颗粒破碎为一次颗粒，可以将覆盖率X1、扩散指数和外部添加剂嵌入率容易地控制在优选范围内。

[0227] 另外，如稍后所解释的，调色剂颗粒和无机细颗粒容易沿旋转构件的轴向循环，使它们在附着发生之前彻底和均匀地混合，因而促进控制覆盖率X1、扩散指数和外部添加剂嵌入率在本发明优选的范围内。

[0228] 已知的混合处理设备(例如，亨舍尔混合机)可以用于本发明中。从更容易地控制本发明中的外部添加状态的观点，优选图3中示出的设备。

[0229] 即，图3中示出的相似的设备具有能够容易地使剪切作用于调色剂的构造，在处理的短时间内促进控制覆盖率X1、扩散指数和外部添加剂嵌入率。

[0230] 图4为示出用于上述混合处理设备的搅拌构件的构造的实例的示意图。下面结合图3和4描述用于上述无机细颗粒的外部添加和混合步骤。

[0231] 外部添加且混合上述无机细颗粒的混合处理设备具有至少具有设置在其表面上的多个搅拌构件3的旋转构件2、旋转地驱动旋转构件的驱动单元8和以机壳1和搅拌构件3

之间存在空隙这样的方式设置的机壳1。

[0232] 机壳1的内周部和搅拌构件3之间的空隙(间隙)优选保持非常小且恒定以便均匀地施加剪切至调色剂颗粒并能够在从二次颗粒破碎为一次颗粒的同时使无机细颗粒容易地附着至调色剂颗粒的表面。

[0233] 此外,在该设备中,机壳1的内周部的直径为不大于旋转构件2的外周部的直径的2倍。图3示出机壳1的内周部的直径为旋转构件2的外周部的直径(即,从旋转构件2中排除搅拌构件3的圆筒体的直径)的1.7倍的情况。通过使机壳1的内周部的直径为不大于旋转构件2的外周部的直径的2倍,适当地限定其中力作用于调色剂颗粒的处理空间,使充分的冲击力施加至作为二次颗粒存在的无机细颗粒。

[0234] 优选根据机壳的尺寸调节间隙。通过设定间隙为不小于约1%且不大于约5%的机壳1的内周部的直径,可以将充分的剪切施加至无机细颗粒。具体地,当机壳1的内周部的直径为约130mm时,间隙应当设定为不小于约2mm且不大于约5mm。当机壳1的内周部的直径为约800mm时,间隙应当设定为不小于约10mm且不大于约30mm。

[0235] 在本发明的无机细颗粒外部添加和混合步骤期间使用混合处理设备时,驱动单元8使旋转构件2旋转,搅拌和混合已经装入混合处理设备的调色剂颗粒和无机细颗粒,由此进行无机细颗粒到调色剂颗粒的表面上面的外部添加和混合处理。

[0236] 如图4所示,多个搅拌构件3的至少一些成型为向前输送搅拌构件3a,以致随着旋转构件2的旋转,调色剂颗粒和无机细颗粒沿旋转构件的一个轴向输送。另外,多个搅拌构件3的至少一些成型为向后输送搅拌构件3b,以致随着旋转构件2的旋转,调色剂颗粒和无机细颗粒沿旋转构件的另一个轴向输送。

[0237] 这里,如图3所示,当原料投入口5和产品排出口6设置在机壳1两端时,“向前方向”是指从原料投入口5朝向产品排出口6的方向(图3中的向右方向)。

[0238] 即,如图4所示,倾斜向前输送搅拌构件3a的表面以沿向前方向(13)输送调色剂颗粒,并且倾斜向后输送搅拌构件3b的表面以沿向后方向(12)输送调色剂颗粒和无机细颗粒。

[0239] 以这种方式,通过重复进行沿“向前方向”(13)的输送和沿“向后方向”(12)的输送,进行无机细颗粒到调色剂颗粒的表面上面的外部添加和混合处理。

[0240] 搅拌构件3a和3b作为一组形成,各组由沿旋转构件2的周向间隔地排列的多个搅拌构件组成。在图4中示出的实例中,搅拌构件3a和3b作为相互间隔180°位于旋转构件2上的两个搅拌构件的一组形成,尽管更多数量的搅拌构件可以类似地形成一组如120°间隔的三个搅拌构件或90°间隔的四个搅拌构件。

[0241] 在图4所示的实例中,搅拌构件3a和3b作为总计12个搅拌构件等间隔地形成。

[0242] 图4中,D表示搅拌构件的宽度和d为指示搅拌构件重叠的区域的间距。从沿正向和反向有效地输送调色剂颗粒和无机细颗粒的观点,优选宽度D为不小于约20%且不大于约30%的图4中的旋转构件2的长度。图4示出其中这为23%的实例。另外,搅拌构件3a和搅拌构件3b应该相互重叠;更具体地,当从向前输送搅拌构件3a的一端垂直地延伸线时,优选在搅拌构件3a和3b之间存在某种程度的垂直重叠部分d。这使得剪切可以有效地作用于作为二次颗粒存在的无机细颗粒。优选具有D:d比例为不小于10%且不大于30%以用于施加剪切。

[0243] 除了图4中示出的形状之外,只要调色剂颗粒可以沿正向和反向输送并且保留间隙,搅拌构件形状还可以为具有曲面的形状或其中末端刮板元件通过棒状臂连接至旋转构件2的浆状结构。

[0244] 与图3和4中示出的设备的示意图相结合下面将更详细地描述本发明。

[0245] 图3中示出的设备包括至少具有设置在其表面上的多个搅拌构件3的旋转构件2、旋转地驱动旋转构件2的驱动单元8和以机壳1和搅拌构件3之间存在空隙这样的方式设置的机壳1。另外,所述设备具有设置在机壳1的内侧上和在其旋转构件的一端的侧壁10上的冷却和加热介质能够流动的夹套4。

[0246] 图3中示出的设备也具有在机壳1的顶部形成的用于引入调色剂颗粒和无机细颗粒的原料投入口5和机壳1的底部形成的用于从机壳1排出已经过外部添加和混合处理的调色剂至外部的产品排出口6二者。

[0247] 图3中示出的设备额外地具有插入原料投入口5的原料投入口内件(inner piece)16和插入产品排出口6的产品排出口内件17。

[0248] 本发明中,首先,原料投入口内件16从原料投入口5移除,并将调色剂颗粒从原料投入口5装入处理空间9。接下来,将无机细颗粒从原料投入口5装入处理空间9,并且插入原料投入口内件16。然后旋转构件2通过驱动单元8旋转(沿旋转方向11),由此在通过设置在旋转构件2的表面上的多个搅拌构件3搅拌和混合的同时将装入的材料进行外部添加和混合处理。

[0249] 装入次序可以从原料投入口5装入无机细颗粒开始,接着是从原料投入口5装入调色剂颗粒。可选地,调色剂颗粒和无机细颗粒可以使用混合设备如亨舍尔混合机预先混合在一起,之后所得混合物可以从图3中示出的设备的原料投入口5装入。

[0250] 在本发明的实践中,可以进行其中调色剂颗粒与二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒二者全部混合在一起、之后添加更多的二氧化硅细颗粒且混合于其间的两阶段混合。从促进覆盖率X1、扩散指数和外部添加剂嵌入率的控制的观点,两阶段混合是有利的。

[0251] 鉴于特定的外部添加和混合处理条件,优选控制驱动单元8的动力为不小于0.2W/g且不大于2.0W/g以获得在本发明中规定的覆盖率X1、扩散指数和外部添加剂嵌入率。更优选控制驱动单元8的动力为不小于0.6W/g且不大于1.6W/g。

[0252] 当动力低于0.2W/g时,实现高的覆盖率X1是困难的并且扩散指数具有太低的趋势。另一方面,当动力高于2.0W/g时,扩散指数变高并且存在太多的外部添加剂将要被嵌入在调色剂颗粒上的趋势。

[0253] 处理时间,尽管不特别限定,但优选为不小于3分钟且不大于10分钟。在处理时间短于3分钟时,覆盖率X1和扩散指数具有变低的趋势。

[0254] 在外部添加和混合期间搅拌构件的转速不特别限制。然而,在其中图3中示出的处理空间9的容积为 $2.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 的设备中,当搅拌构件3为图4中示出的形状时,优选搅拌构件具有转速为不小于800rpm且不大于3,000rpm。在转速不小于800rpm且不大于3,000rpm时,本发明中规定的覆盖率X1、扩散指数和外部添加剂嵌入率可以容易地实现。

[0255] 此外,在本发明中,尤其优选的处理方法为在外部添加和混合处理操作之前提供预混合步骤。通过添加预混合步骤,二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒高度均匀地

分散在调色剂颗粒的表面上,使得容易实现高覆盖率X1还有高扩散指数。

[0256] 更具体地,鉴于预混合处理条件,优选设定驱动单元8的动力为不小于0.06W/g且不大于0.20W/g,并且设定处理时间为不小于0.5分钟且不大于1.5分钟。如果预混合处理条件设定为低于0.06W/g的负载动力或短于0.5分钟的处理时间,难以实现关于预混合充分均匀的混合。另一方面,如果预混合处理条件设定为高于0.20W/g的负载动力或长于1.5分钟的处理时间,二氧化硅细颗粒可能在进行充分均匀混合之前最终粘着至调色剂颗粒的表面。

[0257] 关于在预混合处理中搅拌构件的转速,在其中图3中示出的处理空间9的容积为 $2.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 的设备中,当搅拌构件3为图4中示出的形状时,优选搅拌构件具有转速为不小于50rpm且不大于500rpm。在该范围内,本发明中规定的覆盖率X1和扩散指数容易获得。

[0258] 外部添加和混合处理完成之后,移除在产品排出口6的内件17,并且调色剂通过使得驱动单元8将旋转构件2旋转而从产品排出口6排出。如果必要,将粗颗粒等用筛子如圆振动筛从所得调色剂中分离,由此得到最终的调色剂。

[0259] 本发明的调色剂颗粒的生产方法不特别限定;可以使用已知的方法。通过粉碎的生产是可行的,尽管所得调色剂颗粒通常为不规则形状。因此,为获得物性一平均圆形度不小于0.960,优选进行实行机械、热或某种特定处理。因而有利的是本发明的调色剂颗粒通过分散聚合法、缔合聚集法(association aggregation method)、溶解悬浮法或悬浮聚合法等在水性介质内生产。尤其优选悬浮聚合法,因为容易实现期望的物性。本发明的调色剂颗粒可以通过将包含聚合性单体和着色剂的聚合性单体组合物分散在水性介质中以进行造粒,然后使包含在造粒后的颗粒内的聚合性单体聚合来获得。用于该目的的聚合单体可以为上述作为粘结剂树脂材料的聚合单体。从显影性能和定影性能之间的平衡的观点,本发明的调色剂具有典型地为不小于 $5.0 \mu\text{m}$ 且不大于 $10.0 \mu\text{m}$,和优选为不小于 $6.0 \mu\text{m}$ 且不大于 $9.0 \mu\text{m}$ 的重均粒径(D4)。

[0260] 在本发明中,调色剂颗粒的平均圆形度优选为不小于0.960且不大于0.990,和更优选不小于0.970且不大于0.985。当调色剂颗粒的平均圆形度为不小于0.960时,调色剂形状具有球形或近乎球形形状,能够容易地获得优良的流动性和均匀的摩擦带电性能。这是期望的,因为甚至在耐久性试验后期阶段中也容易维持高显影性能。此外,优选具有高平均圆形度的调色剂颗粒,因为在上述无机细颗粒的外部添加和混合处理中,覆盖率X1、扩散指数和外部添加剂嵌入率更容易地控制在本发明的范围内。还从当向其施加压力时调色剂解聚的容易度的观点,期望高平均圆形度,原因在于不容易引起由于调色剂颗粒的表面轮廓引起的咬合效果,能够使解聚的容易度进一步增强。当调色剂颗粒在上述水性介质中生产时,控制平均圆形度在上述范围内是容易的。当使用粉碎时,通过进行热球形化处理或表面改性和细颗粒除去,控制在上述范围内是可行的。

[0261] 在通过粉碎法生产的情况下,粘结剂树脂和着色剂还有如果需要的其他添加剂如脱模剂在混合机如亨舍尔混合机或球磨机中彻底地混合。然后混合物使用热混合设备如热辊磨机、捏合机或挤出机熔融捏合以便分散或溶解调色剂材料。这接着是冷却和凝固,然后粉碎,之后进行分级和如果需要的表面处理,得到调色剂颗粒。关于分级和表面处理的次序,这些步骤可以以任一顺序进行。在分级步骤中,因为有关生产效率的原因,优选使用多级分级机。

[0262] 上述粉碎可以通过使用已知的粉碎设备如机械冲击磨机或喷磨机的方法来进行。为获得具有在本发明中优选的平均圆形度的调色剂颗粒,期望在还施加热度的情况下进行粉碎,或者进行其中施加辅助的机械冲击力的处理。可选地,可以利用其中细粉碎的(和如果需要,分级的)调色剂颗粒分散在热水中的热水浴法,或者其中调色剂颗粒通过热气流的方法。

[0263] 用于施加机械冲击力的方法示例为使用来自Kawasaki Heavy Industries,Ltd.的Kryptron System或来自Turbo Kogyo Co.的Turbo Mill的方法。其他实例包括如在设备如来自Hosokawa Micron Corporation的机械熔合体系(Mechanofusion system)和来自Nara Machinery Co.,Ltd.的Nara杂化体系(Hybridization System)的情况下,对调色剂颗粒以压缩力或摩擦力等的方式施加机械冲击力的方法。

[0264] 在悬浮聚合法中,首先,聚合性单体组合物通过将聚合性单体和着色剂还有当需要时的添加剂如聚合引发剂、交联剂和电荷控制剂均匀溶解或分散来获得。使用适合的搅拌机,聚合性单体组合物分散在包含分散稳定剂的连续相(例如,水相)中,同时进行聚合反应,由此得到期望粒径的调色剂颗粒。在通过该悬浮聚合法生产的调色剂颗粒(随后也称为“聚合的调色剂颗粒”)中,单个的调色剂颗粒的形状是基本上完全均匀的球形。结果,容易获得满足本发明中优选条件的具有不小于0.960的平均圆形度的调色剂颗粒。另外,因为这些调色剂颗粒具有相对均匀的电荷量分布,所以可以期盼它们提供改进的图像品质。

[0265] 组成聚合性单体组合物的聚合性单体示例为上述乙烯基单体,虽然使用其他已知的聚合性单体也是可行的。这些中,从调色剂的显影特性和耐久性的观点,优选以本身或与其他聚合性单体的混合物使用苯乙烯或苯乙烯衍生物。

[0266] 在本发明的实践中,用于上述悬浮聚合法的聚合性引发剂优选为具有在聚合反应时的半衰期为不小于0.5小时且不大于30.0小时的引发剂。聚合引发剂的添加量优选为不小于0.5质量份且不大于20.0质量份,基于每100质量份聚合性单体。

[0267] 聚合引发剂的优选实例包括上述那些,还有偶氮或重氮类聚合引发剂和过氧化物类聚合引发剂。

[0268] 在上述悬浮聚合法中,上述交联剂可以在聚合反应期间添加。优选的添加量为不小于0.1质量份且不大于10.0质量份,基于每100质量份聚合性单体。

[0269] 如在此使用的,优选交联剂主要的为具有两个以上的聚合性双键的化合物。如上所述,实例包括芳香族二乙烯基化合物、具有两个双键的羧酸酯、二乙烯基化合物和具有三个以上的乙烯基的化合物。这些可以单独或作为其两种以上的混合物使用。

[0270] 下面详细描述通过悬浮聚合生产调色剂颗粒,尽管本发明不限于这方面。首先,将通过适当地一起添加上述聚合性单体和着色剂等、然后用分散机如均化器、球磨机或超声波分散机均匀地溶解或分散这些成分而制备的聚合性单体组合物悬浮在包含分散稳定剂的水性介质中并且造粒。当此时使用分散机如高速搅拌机或超声波分散机以在单一步骤中实现期望的调色剂粒度时,所得调色剂颗粒具有窄的粒径。关于聚合引发剂的添加时机,这种添加可以与其他添加剂添加至聚合性单体同时进行,或者可以就在水性介质中悬浮之前进行混合。可选地,还可以在造粒之后即刻和在聚合反应开始前添加溶解于聚合性单体或溶剂中的聚合引发剂。

[0271] 造粒之后,可以使用普通的搅拌机进行搅拌至维持颗粒状态和防止颗粒漂浮和沉

降的程度。

[0272] 已知的表面活性剂、有机分散剂或无机分散剂可以用作分散稳定剂。这些中,优选使用无机分散剂,因为这种分散剂不容易引起有害的超细粉末,它们的立体位阻提供分散稳定性,结果是即使当反应温度改变时稳定性也不容易破坏,并且容易清洁且趋于不具有对调色剂颗粒的不利影响。这种无机分散剂的说明性实例包括磷酸的多价金属盐,如磷酸三钙、磷酸镁、磷酸铝、磷酸锌和羟磷灰石;碳酸盐如碳酸钙和碳酸镁;无机盐如硅酸钙、硫酸钙和硫酸钡;和无机化合物如氢氧化钙、氢氧化镁和氢氧化铝。

[0273] 这些无机分散剂的使用量可以为不小于0.20质量份且不大于20.00质量份,基于每100质量份聚合性单体。可以单独使用上述分散稳定剂或者可以组合使用多种分散稳定剂。另外,可以伴随使用不小于0.0001质量份且不大于0.1000质量份表面活性剂,基于每100质量份聚合性单体。

[0274] 在关于上述聚合性单体的聚合反应中,聚合温度设定为不小于40℃,通常为不小于50℃且不大于90℃。

[0275] 在聚合性单体的聚合完成之后,调色剂颗粒通过将所得聚合物颗粒通过已知的方法过滤、洗涤和干燥来获得。外部添加当做无机细颗粒的二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒并且与这些调色剂颗粒混合,由此沉积在调色剂颗粒的表面上,得到本发明的调色剂。

[0276] 在生产方法中还可以包括分级步骤(在混合无机细颗粒之前),由此除去调色剂颗粒中包括的粗粉末和细粉末。

[0277] 接下来,在参照图1的同时详细描述能够有利地使用本发明的调色剂的图像形成设备的实例。图1示出静电潜像承载构件(下文也称为“感光构件”)100和设置其外周的充电构件(充电辊)117、具有调色剂承载构件102的显影装置140、转印构件(转印充电辊)114、废调色剂容器116、定影单元126和拾取辊124。静电潜像承载构件100通过充电辊117而静电地充电。接下来,通过使用向静电潜像承载构件100上发出激光光的激光发生器121进行曝光,结果形成对应于目标图像的静电潜像。静电潜像承载构件100上的静电潜像用单组份调色剂通过显影装置140显影,得到调色剂图像。然后调色剂图像通过其中借助于转印材料与静电潜像承载构件接触的转印辊114而转印至转印材料上。将调色剂图像已经放在上面的转印材料输送至定影单元126,其中将调色剂图像定影在转印材料上。残留在静电潜像承载构件上的调色剂部分用清洁刮板刮除并被保持在废调色剂容器116中。

[0278] 接下来,描述涉及本发明的各种性质的测量方法。

[0279] <二氧化硅细颗粒的定量方法>

[0280] (1) 调色剂中的二氧化硅细颗粒含量的确定(标准添加法)

[0281] 调色剂(3g)添加至30-mm直径的铝环,并且在10公吨的施加压力下生产球粒。硅(Si)的强度通过波长分散型荧光x-射线分析(XRF)测量(Si强度-1)。对于测量条件其为在使用的XRF单元中优化的条件就是足够的了,虽然一系列的强度测量完全在相同条件下进行。具有12nm的数均粒径的由一次颗粒组成的二氧化硅细颗粒以相对于调色剂为1.0质量%的量添加,并且使用咖啡磨机进行混合。

[0282] 混合之后,以与上述相同的方式进行制粒,之后Si的强度如上所述确定(Si强度-2)。另外,还确定通过进行与添加和混合相对于调色剂为2.0质量%或3.0质量%的二氧化

硅细颗粒的类似的操作获得的试样的Si强度(Si强度-3、Si强度-4)。使用Si强度-1至Si强度-4值,调色剂中的二氧化硅含量(质量%)通过标准添加法计算。

[0283] (2) 从调色剂中分离二氧化硅细颗粒

[0284] 在其中调色剂包含磁性材料的情况下,二氧化硅细颗粒的确定通过下述步骤来进行。

[0285] 使用精密天平,将5g调色剂称量出放入200-mL具有盖子的塑料杯,之后添加100mL甲醇并且在超声波分散机中实现分散5分钟。在用钕磁体吸住调色剂之后,丢弃上清液。在甲醇中分散和丢弃上清液的操作重复3次。然后,添加并轻轻混合100mL 10%NaOH和几滴Contaminon N(用于清洗精密分析仪器中性(pH 7)清洁剂的10质量%水溶液,其包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂;购自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.),之后将混合物静置24小时。接下来,使用钕磁体再次进行分离。此时重复灌入蒸馏水以致NaOH不残留下来。回收的颗粒用真空干燥器彻底地干燥,得到颗粒A。添加的二氧化硅细颗粒通过前述操作溶解并除去。

[0286] (3) 颗粒A中Si强度的测量

[0287] 3g颗粒A放入30-mm直径的铝环,并且在10公吨的压力下形成球粒。硅强度(Si强度-5)通过对球粒的波长分散型荧光x-射线分析(XRF)确定。在颗粒A内的二氧化硅含量(质量%)使用Si强度-5还使用用于确定调色剂中的二氧化硅含量的Si强度-1至Si强度-4值来计算。

[0288] (4) 从调色剂中分离磁性材料

[0289] 在将100mL四氢呋喃添加至5g颗粒A和彻底混合之后,超声波分散进行10分钟。磁性颗粒用磁体吸住并丢弃上清液。这些操作重复5次,得到颗粒B。以这种方式,除了磁性材料之外,可以除去几乎所有的树脂和其他有机组分。然而,因为存在在树脂内的四氢呋喃不溶性组分残留下来的可能性,所以优选将从上述操作获得的颗粒B加热至800℃以便燃烧掉任何残留的有机组分。在这种加热之后获得的颗粒C可以相当地接近调色剂中包括的磁性材料。

[0290] 通过测量颗粒C的质量,可以获得在调色剂内的磁性材料含量W(质量%)。此时,为纠正由于磁性材料的氧化而引起的质量的增加,颗粒C的质量乘以0.9666($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$)。二氧化硅细颗粒的外部添加量通过在下式中代入各检测值来计算。

[0291] 二氧化硅细颗粒的外部添加量(质量%) = 调色剂中二氧化硅含量(质量%) - 颗粒A中二氧化硅含量(质量%)

[0292] <第2族元素钛酸盐细颗粒的定量方法>

[0293] 第2族元素钛酸盐细颗粒的定量确定可以以与上述定量确定二氧化硅细颗粒的方法相同的方式通过标准添加法来进行。

[0294] 例如,当钛酸锶细颗粒用作第2族元素钛酸盐细颗粒时,通过使用借助于使用具有120nm的数均粒径的钛酸锶细颗粒的波长分散型荧光x-射线分析(XRF)获得的Sr强度,定量确定是可行的。

[0295] 如果其他第2族元素钛酸盐的细颗粒包括在调色剂中,通过以与上述相同的方式使用相同种类的第2族元素钛酸盐细颗粒的标准添加法和在XRF中适当地选择目标元素,定量确定是可行的。

[0296] <覆盖率X1的测量方法>

[0297] 在调色剂颗粒的表面的二氧化硅细颗粒的覆盖率X1如下计算。

[0298] 调色剂颗粒的表面的元素分析使用下述测量设备在示出的条件下进行。

[0299] 测量设备:Quantum 2000 (商品名,来自Ulvac-Phi, Inc.)

[0300] X-射线源:单色Al K α

[0301] X-射线设定:100 μ m直径 (25W (15KV))

[0302] 光电子出射角(Photoelectron take-off angle):45°

[0303] 中和条件:中和枪和离子枪的联合使用

[0304] 分析区域:300 \times 200 μ m

[0305] 通能(Pass energy):58.70eV

[0306] 步长(Step size):1.25eV

[0307] 分析软件:Multipak (PHI)

[0308] 这里,C 1s (B.E.280-295eV)、O 1s (B.E.525-540eV)和Si 2p (B.E.95-113eV)峰用于计算元素Si的检测值。这里所得元素Si检测值被标为“Y1”。

[0309] 接下来,如在上述调色剂颗粒的表面的元素分析中,二氧化硅细颗粒的元素分析单独地进行,并且这里所得元素Si的检测值被标为“Y2”。

[0310] 本发明中,在调色剂颗粒的表面的二氧化硅细颗粒的覆盖率X1通过使用上述值Y1和Y2的下式来定义。

[0311] 覆盖率X1 (表面积%) = $Y1/Y2 \times 100$

[0312] 为改进该测量的精确度,优选2次以上地进行测量Y1和Y2。

[0313] 当确定检测值Y2时,测量最好使用以外部添加而使用的二氧化硅细颗粒(如果它们对于该使用是可行的)来进行。

[0314] 在其中已经从调色剂颗粒的表面分离的二氧化硅细颗粒用作测量试样的情况下,二氧化硅细颗粒从调色剂颗粒的分离通过下述过程进行。

[0315] 1) 在磁性调色剂的情况下

[0316] 首先,分散介质通过将6mL Contaminon N(用于清洗精密分析仪器的中性(pH 7)清洁剂的10质量%水溶液,其包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂;购自Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)添加至100mL离子交换水来创建。然后5g调色剂添加至该分散介质并且在超声波分散机中进行分散5分钟。接下来,该分散液安置在KM Shaker (型号V.SX,来自Iwaki Industry Co., Ltd.)中并在350rpm下来回振荡20分钟。然后使用钕磁体来聚起上清液以拘束(hold back)调色剂颗粒。将该上清液干燥,由此收集二氧化硅细颗粒。在其中足量的二氧化硅细颗粒不能由此收集的情况下,重复进行这些操作。

[0317] 当已经添加除了二氧化硅细颗粒之外的外部添加剂时,也可以通过该方法收集除了二氧化硅细颗粒之外的外部添加剂。在这种情况下,最好是通过离心分离等从已经收集到的外部添加剂中分离出二氧化硅细颗粒。

[0318] 2) 在非磁性调色剂的情况下

[0319] 蔗糖糖浆通过将160g蔗糖(Kishida Kagaku)添加至100mL离子交换水并且在热水浴中溶解糖来制备。分散液通过将31g蔗糖糖浆和6mL Contaminon N放入离心管中来制备。1g调色剂添加至该分散液,并且调色剂的块用抹刀等破碎。

[0320] 离心管在350rpm下在上述振荡器中来回振荡20分钟。在振荡之后,将溶液转移至Swing Rotor离心机用50-mL玻璃管并且在离心机中在3,500rpm下离心30分钟。在离心之后的玻璃管中,调色剂存在于最上层和二氧化硅细颗粒存在于当做底层的水溶液一侧。聚起当做底层的水溶液并进行离心,由此分离蔗糖和二氧化硅细颗粒,并收集二氧化硅细颗粒。在重复进行离心和如有需要彻底地进行分离之后,将分散液干燥和收集二氧化硅细颗粒。

[0321] 如在磁性调色剂的情况下,如果已经添加了除了二氧化硅细颗粒之外的外部添加剂,则收集除了二氧化硅细颗粒之外的外部添加剂。二氧化硅细颗粒从已经收集到的外部添加剂中通过离心分离等由此分离出。

[0322] <调色剂的重均粒径(D4)的测量方法>

[0323] 调色剂颗粒的重均粒径(D4)如下计算(也以与调色剂颗粒的情况中相同的方式进行计算)。测量设备是基于孔电阻法并装配有100- μm 口管的精密粒径分布测量设备(Coulter Counter Multisizer 3[®],由Beckman Coulter制造)。设备所附属的专用软件(Beckman Coulter Multisizer 3, Version 3.51(来自Beckman Coulter))用于设定测量条件和分析测量数据。在下述有效测量通道数:25000的情况下进行测量。

[0324] 用于测量中的电解水溶液为通过将氯化钠(保证试剂级)溶解于离子交换水中至浓度为约1质量%获得的电解水溶液。例如,可以利用ISOTON II(来自Beckman Coulter, Inc.)。

[0325] 在进行测量和分析之前,对专用软件进行下述设定。

[0326] 在专用软件的“标准操作方法(SOM)的变更界面”中,选择控制模式列表并将总计数设定为50,000个颗粒,运行次数设定为1次,并将Kd值设定为使用“10.0 μm 标准颗粒”(Beckman Coulter)获得的值。按压“阈值和噪音水平测量按钮”自动地设定阈值/噪音水平。将电流设定为1,600 μA ,增益(gain)设定为2,将电解液设定为ISOTON II,并且将复选标记放在“在测量后冲洗口管”。

[0327] 在专用软件的“从脉冲至粒径的转化的设定界面”中,将元件间隔(bin Spacing)设定为“对数粒径”,将尺寸元件数设定为“256”,并将粒径范围设定为“2 μm -60 μm ”。

[0328] 具体测量方法如下。

[0329] (1)将约200ml上述电解水溶液放入Multisizer 3用的250-mL圆底玻璃烧杯中,并将该烧杯安置在样品台中,用搅拌器棒在每秒24转的速度下进行逆时针搅拌。然后使用专用软件的“口冲洗(aperture flush)”功能从口管中除去污垢和气泡。

[0330] (2)将约30mL电解水溶液放入100-mL平底玻璃烧杯中。将约0.3mL通过用离子交换水约三重量倍稀释分散剂“Contaminon N”(用于清洗精密分析仪器的中性(pH 7)清洁剂的10质量%水溶液,其包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂;购自Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)获得的稀释液添加至其中。

[0331] (3)准备使用具有电输出为120W、装备有在50kHz下震荡且相位偏移180°而构造的两个振荡器的Tetora 150超声分散体系(Nikkaki Bios)。将约3.3L离子交换水放入该体系的水槽中,并将约2ml的Contaminon N添加至该槽中。

[0332] (4)将上述(2)中准备的烧杯安置在超声波分散体系的烧杯固定孔中,并且操作该体系。以使在烧杯中电解水溶液的液面的共振状态为最大化这样的方式调节烧杯的高度位置。

[0333] (5) 在将上述(4)中的烧杯中的电解水溶液进行超声波照射时,将约10mg调色剂以一次少量地添加于上述电解水溶液中以实现分散。然后超声波分散处理继续60秒,同时适当地调节操作,以便水槽中的水温度为不小于10℃且不大于40℃。

[0334] (6) 使用移液管,进行上述(5)中的具有分散于其中的调色剂的电解水溶液滴入上述(1)中的安置在样品台中的圆底烧杯中,并且调节测量浓度为约5%。接下来,持续测量直到测量颗粒的数量达到50000个。

[0335] (7) 使用附属有Multisizer 3系统的专用软件进行测量数据的分析,并计算重均粒径(D4)。当在专用软件程序中选择“图/体积%”时,在“分析/体积统计值(累积平均)”图像平面上的“平均粒径”是重均粒径(D4)。

[0336] <二氧化硅细颗粒和第2族钛酸盐细颗粒的一次颗粒的数均粒径(D1)的测量方法>

[0337] 二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒的一次颗粒的数均粒径由通过日立S-4800超高分辨率场发射扫描电子显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation)捕获的调色剂颗粒表面上的二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒的图像来计算。S-4800的图像捕获条件如下。

[0338] (1) 试样制备

[0339] 将导电性糊剂轻轻地散布在显微镜载物台(铝测量台15mm×6mm)上,并且将调色剂吹到上面。然后向调色剂吹气,从台上除去多余的调色剂并充分干燥糊剂。接下来,将台安置在试样保持器上,并且用试样高度量规调整台的高度至36mm。

[0340] (2) 设定S-4800观察条件

[0341] 二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒的一次颗粒的数均粒径使用由S-4800观察反散射电子图像(backscattered electron image)获得的图像来计算。与二次电子图像相比,在反散射电子图像中,出现较少的颗粒过度充电,结果是可以精确地测量粒径。

[0342] 将液氮倾倒入安装在S-4800的机架的防污染阱(anti-contamination trap)中直至溢流的点,并且使显微镜放置30分钟。接下来,启动S-4800的PC-SEM软件并进行冲洗(清洁作为电子源的FE芯片)。然后点击屏幕上的控制面板中的加速电压指示器部分,按压[冲洗]按钮并且打开冲洗执行对话框。在复选冲洗强度为2之后执行冲洗。确认由于冲洗引起的发射电流为20-40μA。将试样保持器插入S-4800机架上的试样室中。按压控制面板上的[原点],并且将试样保持器移动至检测位置。

[0343] 点击加速电压指示器并打开HV选择对话框,然后加速电压设定为“0.8kV”和发射电流设定为“20μA”。在操作面板的[基本]列表中,信号选择设定为“SE”,选择[上(U)]和[+BSE]作为SE检测器,并且在[+BSE]右方的选择框中选择“L.A.100”,从而设定显微镜的检测模式为反散射电子图像。此外,在操作面板的[基本]列表中,电子光学系统条件块的探针电流设定为“正常(Normal)”,聚焦模式设定为“UHR”和WD设定为“3.0mm”。通过按压控制面板的加速电压指示器中的“ON”按钮来施加加速电压。

[0344] (3) 二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒的一次颗粒的数均粒径(D1)的计算

[0345] 拖动控制面板上的放大倍率指示器并且设定放大倍率为100,000X(100k)。转动操作面板上的聚焦旋钮“Coarse”,并且一旦图像或多或少聚焦就进行光圈对准(aperture alignment)的调节。点击控制面板中的“Align”从而显示对准对话框,并且选择“光束

(beam)”。转动操作面板上的“Stigma/Alignment”旋钮(X,Y)从而使要显示的光束移动至同心圆的中心。接下来,选择“光圈(aperture)”,并且一次转动一下“Stigma/Alignment”旋钮(X,Y),调焦它们从而图像移动停止或最小化。关闭光圈对话框,并且使用自动对焦来调节焦点。重复该操作2次以上来调节焦点。

[0346] 接下来,测量调色剂颗粒表面上的二氧化硅不小于300个细颗粒和第2族元素钛酸盐的300个细颗粒的粒径,并且确定平均粒径。这里,因为一些二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒作为凝集体存在,所以二氧化硅细颗粒和第2族元素钛酸盐细颗粒的一次颗粒的数均粒径(D1)通过确定可以证实为一次颗粒的最大颗粒直径并计算由此获得的最大直径的算术平均值来获得。

[0347] <调色剂颗粒的平均圆形度的测量方法>

[0348] 调色剂颗粒的平均圆形度用FPIA-3000 (Sysmex Corporation) 流式颗粒图像分析仪在由校准工作时的测量和分析条件下来测量。

[0349] 测量方法如下。首先,将约20mL从中已预先除去固体杂质的离子交换水放入玻璃容器。接下来,将约0.2ml通过用离子交换水约三质量倍稀释“Contaminon N”(用于清洗精密分析仪的中性(pH 7)清洁剂的10质量%水溶液,其包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂;购自WakoPure Chemical Industries,Ltd.)制备的稀释液添加至分散液中。然后添加约0.02g测量试样并使用超声波分散机进行分散处理2分钟,由此形成测量用分散液。此时将该分散液适当地冷却至不小于10℃且不大于40℃的温度。使用具有50kHz的振荡频率和150W的电输出的桌式超声波清洗器/分散机(例如,VS-150,来自Velvo-Clear)作为超声波分散机,将给定量的离子交换水放入水槽并将约2mL Contaminon N添加至该槽中。

[0350] 使用装配有“UPlanApro”(放大倍率,10X;数值孔径(numerical aperture),0.40)作为物镜并使用颗粒鞘(Particle Sheath)“PSE-900A”(Sysmex Corporation)作为鞘试剂的上述流式颗粒图像分析仪进行测量。将根据上述过程制备的分散液引入流式颗粒图像分析仪,并且在HPF测量模式时,以总计数模式测量3,000个调色剂颗粒。接下来,将在颗粒分析期间的二值化阈值设定为85%并将分析的粒径限定为不小于1.985 μm 且小于39.69 μm 的圆当量直径来确定调色剂颗粒的平均圆形度。

[0351] 在实施测量时,在测量开始前,使用标准胶乳颗粒(例如,来自Duke Scientific的“Research and Test Particles:Latex Microsphere Suspensions 5200A”使用离子交换水的稀释液)进行自动焦点调节。其后,优选从测量开始起每2小时进行焦点调节。

[0352] 在本发明中,使用流式颗粒图像分析仪,该流式颗粒图像分析仪已由Sysmex进行校准工作并收到由Sysmex Corporation颁发的校准证书。除了要分析的粒径限定为不小于1.985 μm 且小于39.69 μm 的圆当量直径之外,在与收到校准证书时的测量和分析条件下进行测量。

[0353] 在FPIA-3000 (Sysmex Corporation) 流式颗粒图像分析仪中采用的测量原理为捕获流动颗粒作为静止图像并进行图像分析。将已添加至试样室的试样进给至具有试样抽取注射器的扁平鞘流动池。进给至扁平鞘流动池的试样被夹持在鞘试剂之间,形成扁平流。通过扁平鞘流动池的试样用频闪光(strobe light)以1/60-秒间隔照射,能够使流动颗粒捕获为静止图像。因为流是扁平化的,图像以聚焦的状态被捕获。颗粒图像用CCD照相机捕获,

并且捕获到的图像为在 512×512 像素图像处理分辨率(每像素 $0.37 \mu\text{m} \times 0.37 \mu\text{m}$)下处理的图像,之后对各颗粒图像进行轮廓提取,并且计算颗粒图像的投影面积S和周长L等。

[0354] 接下来,使用上述表面积S和周长L确定圆当量直径和圆形度。这里,“圆当量直径”是指具有与颗粒图像的投影表面积相同的表面积的圆的直径。“圆形度”定义为通过将由圆当量直径计算的圆的周长除以颗粒投影图像的周长获得的值,并如下计算。

[0355] 圆形度 $= 2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$

[0356] 当颗粒图像是圆形的时,圆形度为1.000。随着颗粒图像的圆周的不均匀程度变大,圆形度值变得越小。在计算各颗粒的圆形度之后,将0.200-1.000的圆形度范围除以800一值,并计算所得圆形度的算术平均值。将由此获得的值作为平均圆形度处理。

[0357] <二氧化硅细颗粒的堆积密度的测量方法>

[0358] 二氧化硅细颗粒的堆积密度通过缓慢添加已经放在一张纸上的测量试样至100-mL量筒直至圆筒含有100mL试样、确定在添加试样前后量筒的质量的差值并使用下式计算堆积密度来测量。当添加试样至量筒时,注意避免轻敲或以其他方式扰动纸张。

[0359] 堆积密度(g/L) = (当已经装入100mL时的质量(g)) / 0.1

[0360] <调色剂和二氧化硅细颗粒的真比重的测量方法>

[0361] 调色剂和二氧化硅细颗粒的真比重使用干式自动密度计-自动比重计(autopycnometer)(Yuasa Ionics)来测量。测量条件如下。

[0362] 池:SM池(10mL)

[0363] 试样质量:约2.0g(调色剂)、0.05g(二氧化硅细颗粒)

[0364] 该测量方法基于气相置换法测量固体和液体的真比重。如使用液相置换法,这基于阿基米德原理。然而,因为气体(氦气)用作置换介质,所以对于非常小的孔的精确度高。

[0365] <第2族元素钛酸盐细颗粒的游离率的测量方法>

[0366] 试样准备

[0367] 游离前调色剂:在随后描述的工作例中生产的各种调色剂原样直接使用。

[0368] 游离后调色剂:20g Contaminon N(用于清洗精密分析仪的中性(pH 7)清洁剂,其包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂)的2-质量%水溶液称量放入50-mL小瓶中并且与1g调色剂混合。该混合物安置在KM Shaker(型号V.SX,来自Iwaki Industry Co.,Ltd.)中并且在50的速度设定下进行振荡30秒。接下来,调色剂和水溶液在离心机(在1,000rpm下5分钟)中分离,分离出上清液,并且沉淀出的调色剂真空干燥以硬化,得到试样。

[0369] 无外部添加剂的调色剂:如在此使用的,“无外部添加剂的调色剂”是指在该试验中已经除去能够从调色剂颗粒中游离的外部添加剂之后的调色剂状态。试样制备的方法包括将调色剂放入不溶解调色剂的溶剂如异丙醇中并且将其在超声波清洗机中进行10分钟的振荡。接下来,调色剂和溶剂在离心机(在1,000rpm下5分钟)中分离。分离出上清液,并且沉淀出的调色剂真空干燥以硬化,得到试样。

[0370] 对于这些在除去游离的外部添加剂前后的试样,游离量通过以下来确定:使用借助于波长分散型荧光x-射线分析(XRF)获得的目标元素(当钛酸锶细颗粒用作第2族元素钛酸盐细颗粒这为锶)的强度进行第2族元素钛酸盐细颗粒的定量确定。

[0371] (i) 使用的设备的实例

[0372] 3080X-射线荧光分光计 (Rigaku Denki)

[0373] 试样压机 (Maekawa Testing Machine Mfg.Co.,Ltd.)

[0374] (ii) 测量条件

[0375] 测量电位和电压:50kV、50-70mA

[0376] 2 θ 角:a

[0377] 结晶板 (Crystal plate):LiF

[0378] 测量时间:60秒

[0379] (iii) 从调色剂中计算游离率的方法

[0380] 首先,通过上述方法确定游离前调色剂、游离后调色剂和无外部添加剂的调色剂的元素强度。然后,基于下面示出的式子计算游离率。

[0381] 为了说明的方便,示出关于其中钛酸锶细颗粒用作第2族元素钛酸盐细颗粒和锶是目标元素的情况的式子。(通过根据第2族元素钛酸盐细颗粒的种类选择适当的目标元素,通过类似方法的计算是可行的。)

[0382] 钛酸锶游离颗粒的游离率=100-(游离后调色剂的元素Sr的强度-无外部添加剂的调色剂的元素Sr的强度)/(游离前调色剂的元素Sr的强度-无外部添加剂的调色剂的元素Sr的强度) \times 100

[0383] <调色剂、调色剂颗粒和外部添加剂的BET比表面积的测量>

[0384] 比表面积通过使用氮吸附的BET法的测量根据JIS Z8830(2001)来进行。使用的测量设备可以为例如,TriStar 3000,其为采用定容气体吸附作为测量方法的自动化的比表面积和孔隙度分析仪 (Shimadzu Corporation)。

[0385] 实施例

[0386] 下面借助于工作例和比较例更完全地描述本发明,但本发明绝不由此受限。除非另有声明,工作例和比较例中所有提及份和%均是基于质量的。

[0387] <磁性材料的制备的实施例>

[0388] (磁性材料1)

[0389] 包含氢氧化亚铁的水溶液通过在硫酸亚铁的水溶液中混合下述来制备:1.00-1.10当量的氢氧化钠溶液(基于元素铁)、对应于0.12质量%的量的P₂O₅(基于元素磷相对于元素铁)和对应于0.60质量%的量的SiO₂(基于元素硅相对于元素铁)。水溶液的pH设定至8.0并且在空气中吹的同时在85℃下进行氧化反应,由此制备包含籽晶的浆料。

[0390] 接下来,硫酸亚铁的水溶液以对应于相对于碱的初始量(氢氧化钠的钠组分)的0.90-1.20当量的量添加至该浆料。然后将浆料维持在pH 7.6并且使得在空气中吹的同时进行氧化反应,得到包含磁性氧化铁的浆料。接着过滤和洗涤,临时移除该含水浆料。此时,收集少量的含水试样并测量水含量。然后在不干燥的情况下将含水试样倾倒至另一水介质并搅拌,在循环的同时浆料用针磨机再分散于其中,并且再分散液的pH调节至约4.8。接下来,基于每100质量份磁性氧化铁(磁性氧化铁的量计算为通过将水含量从含水试样中减去得到的值)的1.7质量份正己基三甲氧基硅烷偶联剂在搅拌下添加,由此进行水解。然后充分地进行搅拌,分散液的pH设定至8.6,并且进行表面处理。由此生产的疏水性磁性材料用压滤机过滤并且用过量水冲洗,然后在100℃下干燥15分钟并在90℃下干燥30分钟。所得颗粒进行粉碎处理,得到具有体积平均粒径为0.23 μ m的磁性材料1。

[0391] (磁性材料2)

[0392] 除了不添加磷和以对应于0.40质量%的量(基于硅元素)混合SiO₂之外,浆料以与磁性材料1的制备中相同的方式制备。使得氧化反应以与磁性材料1的制备中相同的方式进行,由此得到包含磁性氧化铁的浆料。

[0393] 接着过滤、洗涤和干燥,所得颗粒进行粉碎处理,得到具有体积平均粒径为0.21μm的磁性材料2。

[0394] <聚酯树脂的制备的实施例>

[0395] 安装有冷凝器、搅拌器和氮气入口的反应器装有下列成分,并且反应在230℃下、在氮气流下进行10小时同时蒸馏掉形成的水。

• 双酚A 2-摩尔环氧丙烷加成物 75质量份

• 双酚A 3-摩尔环氧丙烷加成物 25质量份

[0396]

• 对苯二甲酸 110质量份

• 钛催化剂(二羟基二(三乙醇胺)钛) 0.25质量份

[0397] 接下来,反应在5-20mmHg的压力下进行。当酸值落到2mg KOH/g以下时,将系统冷却至180℃,添加8质量份偏苯三酸酐,并且反应在标准温度下在密闭条件下进行2小时。然后移除产物,冷却至室温并粉碎,得到聚酯树脂1。所得聚酯树脂1具有通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量的主峰分子量(main peak molecular weight) (Mp) 为9,500。

[0398] <调色剂颗粒生产例1>

[0399] 包含分散稳定剂的水性介质通过将450质量份0.1-M Na₃PO₄的水溶液倾倒至720质量份离子交换水并且加温至60℃,然后添加67.7质量份1.0-M CaCl₂的水溶液来获得。

• 苯乙烯 78.0质量份

• 丙烯酸正丁酯 22.0质量份

• 二乙烯基苯 0.6质量份

[0400] • 单偶氮染料的铁配合物(T-77: 来自Hodogaya Chemical Co., Ltd.)

2.0质量份

• 磁性材料1 90.0质量份

• 聚酯树脂1 3.0质量份

[0401] 聚合性单体组合物通过使用磨机(attritor) (Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery) 均匀分散和混合上述配方来获得。所得聚合性单体组合物加温至60℃并添加15.0质量份费托蜡(熔点,74℃;数均分子量Mn,500),混合并溶解,接着溶解7.0质量份过氧化二月桂酰作为聚合引发剂,得到调色剂组合物。

[0402] 将调色剂组合物倾倒至上述水性介质,然后在TK均质混合器(Tokushu Kika Kogyo KK) 中在60℃下和在氮气氛下以12,500rpm搅拌12分钟,由此造粒。接下来,反应使用

桨式搅拌叶片在搅拌下在74℃下进行6小时。

[0403] 反应完成之后,冷却悬浮液,添加盐酸并进行清洗,接着过滤和干燥,得到调色剂颗粒1。所得调色剂颗粒1的物性示于表1。

[0404] <调色剂颗粒生产例2和3>

[0405] 除了均质混合器的转速从12,500rpm分别降至10,500rpm和9,500rpm之外,进行与调色剂颗粒生产例1中相同的过程,由此生产调色剂颗粒2和3。所得调色剂颗粒2和3的物性示于表1。

[0406] <调色剂颗粒生产例4>

[0407]

- 苯乙烯-丙烯酸酯共聚物 100质量份

(苯乙烯与丙烯酸正丁酯的质量比= 78.0 : 22.0; 主峰分子量Mp, 10,000)

- 磁性材料2 90质量份

- 单偶氮染料的铁配合物(T-77: 来自Hodogaya Chemical Co., Ltd.)

2.0质量份

- 费托蜡 4质量份

[0408] (熔点,74℃;数均分子量Mn,500)

[0409] 上述配方在亨舍尔混合机中预混合,然后在加热至110℃双轴挤出机中熔融捏合。冷却的共混物在锤磨机中粗粉碎,得到粗粉碎的调色剂。该粗粉碎材料在机械磨机(来自Turbo Kogyo Co.的Turbo Mill;转子和定子表面涂布有含碳化铬的铬合金镀层(镀层厚度,150μm;表面硬度,HV 1050))中机械研磨(细粉碎)。然后通过利用柯恩达效应(Coanda effect)的多级分级机(弯头喷射分级机(elbow-jet classifier),由Nittetsu Mining Co.,Ltd.制造)将细粉碎材料分级来同时除去细材料和粗材料,由此得到调色剂颗粒A。

[0410] 对该调色剂颗粒A进行热球形化处理。热球形化处理使用表面熔合系统(Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.)进行。热球形化设备的操作条件如下设定:进给速度,5kg/hr;热气流温度C,260℃;热气流流量,6m³/min;冷气流温度E,5℃;冷气流流量,4m³/min;冷却气体的绝对水含量,3g/m³,吹风机气流流量,20m³/min;注入气体流量,1m³/min;扩散气体流量,0.3m³/min。

[0411] 通过在上述条件下的表面处理,获得具有重均粒径(D4)为8.2μm的调色剂颗粒4。由此得到的调色剂颗粒4的物性示于表1。

[0412] <调色剂颗粒生产例5>

[0413] 调色剂颗粒生产例4中获得的调色剂颗粒A使用表面改性设备(Faculty,由Hosokawa Micron制造)进行表面改性和细颗粒除去,由此得到调色剂颗粒5。使用Faculty表面改性设备的表面改性和细颗粒除去条件如下设定:分散转子的旋转速度设定为200m/sec,每一循环排出的细粉碎材料的量设定为6kg,表面改性时间(循环时间:从当完成原料进给直至排出阀开启的时间)设定为90秒。在调色剂颗粒排出时的温度为45℃。所得调色剂颗粒5的物性示于表1。当测量调色剂颗粒1-5的真密度时,全部为1.6g/cm³。

[0414] 表1:调色剂颗粒性质

[0415]

	D4 (μm)	平均圆形度 (-)	BET (m ² /g)
调色剂颗粒1	8.0	0.972	0.62
调色剂颗粒2	8.2	0.968	0.60
调色剂颗粒3	7.9	0.962	0.64
调色剂颗粒4	8.2	0.951	0.70
调色剂颗粒5	7.8	0.948	0.95

[0416] <二氧化硅细颗粒生产例1>

[0417] 将干的未处理的二氧化硅(平均一次粒径=9nm)装入安装有搅拌器的高压釜,并在通过搅拌实现的流化状态下加热至200℃。

[0418] 反应器的内部用氮气冲扫,接着密闭反应器,内部用基于每100质量份的干二氧化硅的25质量份六甲基二硅氮烷喷雾,并且在二氧化硅流化状态下进行硅烷化合物处理。在该反应持续60分钟之后,完成反应。反应完成之后,使高压釜减压,进行使用氮气流体的清洗,然后从疏水性二氧化硅中除去过量的六甲基二硅氮烷和副产物。

[0419] 另外,当搅拌反应器的内部时,喷雾基于每100质量份干式二氧化硅的10质量份二甲基硅油(粘度=100mm²/s)。在搅拌已经持续30分钟之后,温度在搅拌下升至300℃,搅拌持续另外的2小时,然后除去反应器内容物并且进行解聚处理,得到二氧化硅细颗粒1。二氧化硅细颗粒1的性质示于表2。

[0420] <二氧化硅细颗粒生产例2-8>

[0421] 除了改变使用的未处理的二氧化硅的粒径和适当调节解聚处理的强度之外,以与二氧化硅细颗粒生产例1中相同的方式获得二氧化硅细颗粒2-8。二氧化硅细颗粒2-8的性质示于表2。测量二氧化硅细颗粒1-8的真密度并且全部得出为2.2g/cm³。

[0422] 表2:二氧化硅细颗粒性质

[0423]

	一次颗粒的数均粒径D1 (nm)	BET (m ² /g)	堆积密度 (g/L)
二氧化硅细颗粒1	9	130	30
二氧化硅细颗粒2	5	200	48
二氧化硅细颗粒3	7	180	22
二氧化硅细颗粒4	15	80	38
二氧化硅细颗粒5	20	60	16
二氧化硅细颗粒6	9	130	10
二氧化硅细颗粒7	9	130	60
二氧化硅细颗粒8	25	50	15

[0424] <钛酸锶细颗粒生产例1-6>

[0425] 通过硫酸氧钛的水溶液水解获得的水合氧化钛用纯水洗涤直至滤液的电阻率变为2,200μS/cm。NaOH添加至该水合氧化钛浆料直至吸附的硫酸根作为SO₃的含量变为

0.24%。然后盐酸添加至水合氧化钛浆料,使pH为1.0并且产生二氧化钛溶胶分散液。NaOH添加至该二氧化钛溶胶分散液,使分散液的pH为6.0,并且通过用纯水倾析洗涤分散液直至上清液的电阻率变为120 μ S/cm。

[0426] 接下来,533g (0.6摩尔)由此获得的具有水含量为91%的偏钛酸(m-titanic acid)放入不锈钢反应器中并且向反应器中吹入氮气,之后将反应器放置20分钟,由此用氮气冲洗反应器内部。接下来,添加183.6g (0.66摩尔) $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (纯度,95.5%)并且还添加蒸馏水,由此制备包含0.3摩尔/L (SrTiO_3 基准)并具有 SrO/TiO_2 摩尔比为1.10的浆料。

[0427] 浆料的温度在氮气氛下升至90℃并且进行反应。反应之后,浆料冷却至40℃,在氮气氛中除去上清液并且通过添加2.5升纯水和倾析的2次重复操作进行洗涤,之后用布氏漏斗进行过滤。所得滤饼在露天在110℃下干燥4小时,由此得到钛酸锶细颗粒。

[0428] 接下来,100份钛酸锶细颗粒添加至作为脂肪酸金属盐的硬脂酸钠的水溶液(7份硬脂酸钠和100份水)。硫酸铝的水溶液在搅拌下滴加至其,使硬脂酸铝沉降出并且沉积在钛酸锶细颗粒的表面上由此生产用硬脂酸处理过的钛酸锶。另外,通过延长在将该浆料的温度升至90℃之后的反应时间,增加粒度,由此生产目标粒径的钛酸锶细颗粒1-6。钛酸锶细颗粒1-6的物性示于表3。

[0429] <钛酸锶细颗粒生产例7>

[0430] 碳酸锶(600g)和氧化钛(320g)在球磨机中干混8小时,然后过滤和干燥。该混合物在5kg/cm的压力下压实,然后在1100℃下预焙烧8小时。将焙烧的材料机械粉碎,得到具有数均粒径为500nm的钛酸锶细颗粒7。钛酸锶细颗粒7的性质示于表3。

[0431] 表3:钛酸锶细颗粒(表中的“ST细颗粒”)的性质

[0432]

	一次颗粒的数均粒径D1 (nm)	BET (m ² /g)
ST细颗粒1	120	8
ST细颗粒2	60	15
ST细颗粒3	82	11
ST细颗粒4	145	6
ST细颗粒5	194	4.5
ST细颗粒6	50	17
ST细颗粒7	500	5

[0433] <调色剂生产例1>

[0434] 使用图3中示出的设备,对调色剂颗粒生产例1中获得的调色剂颗粒1进行外部添加和混合处理。

[0435] 在该实施例中,使用如图3中示出的设备,即其中机壳1的内周部具有130mm的直径和处理空间9具有 $2.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 的容量,驱动单元8的额定功率设定为5.5kW和搅拌构件3的形状如图4所示的设备。另外,图4中的向前输送搅拌构件3a和向后输送搅拌构件3b的重叠宽度d设定为0.25D(相对于搅拌构件3的最大宽度D),以及搅拌构件3和机壳1的内周之间的间隙设定为3.0mm。

[0436] 具有上述构造的图3中示出的设备装有100质量份调色剂颗粒1、0.40质量份用硅油和硅烷偶联剂进行疏水化处理的二氧化硅细颗粒和0.30质量份钛酸锶细颗粒1。

[0437] 在调色剂颗粒、二氧化硅细颗粒和钛酸锆细颗粒已经装入设备之后,进行预混合以便将调色剂颗粒、二氧化硅细颗粒和钛酸锆细颗粒均匀地混合在一起。预混合条件如下:驱动单元8的动力设定为0.10W/g(驱动单元8的转速:150rpm),并且处理时间设定为1分钟。

[0438] 预混合完成之后,进行外部添加和混合处理。外部添加和混合处理条件如下:调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以便保持驱动单元8的动力恒定在0.60W/g(驱动单元8的转速,1,400rpm)下,并且处理时间设定为3分钟。

[0439] 接下来,添加额外的0.10质量份二氧化硅细颗粒(使总质量相对于调色剂颗粒为0.50质量份),调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以便保持驱动单元8的动力恒定在0.60W/g(驱动单元8的转速,1,400rpm)下,并且进行另外的2分钟的处理。

[0440] 外部添加和混合处理之后,粗颗粒用装配有具有500mm直径和75 μ m开口的筛的圆振动筛除去,由此得到调色剂1。用扫描电子显微镜放大并检测调色剂1,测量在调色剂颗粒的表面上的二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径并且得出为9nm。测量在调色剂颗粒的表面上的钛酸锆细颗粒的一次颗粒的数均粒径并且得出为120nm。调色剂1的外部添加条件和物性示于表4。

[0441] <根据本发明的调色剂2-30和比较调色剂1-12的生产>

[0442] 除了如表2、3和4中改变外部添加剂的种类和添加量、调色剂颗粒、外部添加设备和外部添加条件以外,进行与本发明的调色剂1的生产中相同的工序,由此得到调色剂2-30和比较调色剂1-12。所得调色剂用外部添加条件示于表4和5,和物性示于表6。

[0443] 这里,在利用亨舍尔混合机作为外部添加设备的情况下,采用FM10C亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery)。此外,在一些生产例中不进行预混合步骤。

[0444] 表4

[0445]

		外部添加设备	预混合条件	第一阶段外部添加条件			第二阶段外部添加条件	
				二氧化硅细颗粒的添加量 (质量份)	钛酸锶(ST)细颗粒的添加量 (质量份)	第一阶段外部添加条件	二氧化硅细颗粒的添加量 (质量份)	第二阶段外部添加条件
调色剂 1	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.1)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 2	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.2)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 3	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 4	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 5	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.2)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 6	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.2)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 7	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.1)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 8	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 4min	二氧化硅细颗粒 1 (0.1)	0.60W/g (1400rpm) · 1min
调色剂 9	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.06W/g(50rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.2)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 10	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.06W/g(50rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min

[0446]

调色剂 11	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 2(0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 12	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 3(0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 13	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 4(0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 14	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 5(0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 15	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 2 (0.4)	ST 细颗粒 1(0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 2 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 16	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 3 (0.4)	ST 细颗粒 1(0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 3 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 17	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 4 (0.4)	ST 细颗粒 1(0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 4 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 18	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 5 (0.4)	ST 细颗粒 1(0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 5 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 19	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1(0.6)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 20	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1(0.1)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 21	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1(1.0)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min
调色剂 22	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) · 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1(1.2)	0.60W/g (1400rpm) · 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) · 2min

[0447]

调色剂 23	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.06W/g(50rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1(1.2)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
调色剂 24	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.06W/g(50rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1(1.2)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
调色剂 25	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.06W/g(50rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.2)	ST 细颗粒 1(1.2)	1.00W/g (1800rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.5)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
调色剂 26	调色剂颗粒 1	图 3 设备	0.06W/g(50rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.2)	ST 细颗粒 1(1.2)	0.60W/g (1400rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.5)	0.60W/g (1400rpm) • 4min
调色剂 27	调色剂颗粒 2	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1(0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
调色剂 28	调色剂颗粒 3	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.4)	ST 细颗粒 1(0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
调色剂 29	调色剂颗粒 4	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.5)	ST 细颗粒 1(0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
调色剂 30	调色剂颗粒 5	图 3 设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒 1 (0.7)	ST 细颗粒 1(1.2)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒 1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min

[0448] 表5

[0449]

		外部添加设备	预混合条件	第一阶段外部添加条件			第二阶段外部添加条件	
				二氧化硅细颗粒的添加量 (质量份)	钛酸锶(ST)细颗粒的添加量 (质量份)	第一阶段外部添加条件	二氧化硅细颗粒的添加量 (质量份)	第二阶段外部添加条件
比较调色剂1	调色剂颗粒1	图3设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒1 (0.2)	ST细颗粒1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min	二氧化硅细颗粒1 (0.4)	0.60W/g (1400rpm) • 3min
比较调色剂2	调色剂颗粒1	图3设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒1 (0.4)	ST细颗粒1 (0.3)	0.80W/g (1600rpm) • 4min	二氧化硅细颗粒1 (0.2)	0.60W/g (1400rpm) • 1min
比较调色剂3	调色剂颗粒1	亨舍尔混合机	没有预混合	二氧化硅细颗粒1 (0.6)	ST细颗粒1 (0.3)	4000rpm • 3min	无	没有第二阶段外部添加
比较调色剂4	调色剂颗粒1	亨舍尔混合机	没有预混合	二氧化硅细颗粒1 (0.75)	ST细颗粒1 (0.3)	4000rpm • 3min	无	没有第二阶段外部添加
比较调色剂5	调色剂颗粒1	亨舍尔混合机	没有预混合	二氧化硅细颗粒2 (0.7)	ST细颗粒1 (0.3)	4000rpm • 3min	无	没有第二阶段外部添加
比较调色剂6	调色剂颗粒1	亨舍尔混合机	没有预混合	二氧化硅细颗粒5 (1.2)	ST细颗粒1 (0.3)	4000rpm • 3min	无	没有第二阶段外部添加
比较调色剂7	调色剂颗粒1	图3设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒1 (0.3)	ST细颗粒1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒1 (0.1)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
比较调色剂8	调色剂颗粒1	图3设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒8 (1.5)	ST细颗粒1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒8 (0.7)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
比较调色剂9	调色剂颗粒1	图3设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒1 (0.4)	ST细颗粒6 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
比较调色剂10	调色剂颗粒1	图3设备	0.10W/g (150rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒1 (0.4)	ST细颗粒7 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min
比较调色剂11	调色剂颗粒1	亨舍尔混合机	200rpm • 1min	二氧化硅细颗粒1 (0.4)	ST细颗粒1 (0.3)	4000rpm • 2min	二氧化硅细颗粒1 (0.3)	4000rpm • 1min
比较调色剂12	调色剂颗粒1	图3设备	0.30W/g (600rpm) • 1min	二氧化硅细颗粒1 (0.4)	ST细颗粒1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 3min	二氧化硅细颗粒1 (0.3)	0.60W/g (1400rpm) • 2min

[0450] 表6

[0451]

	调色剂 BET(m ² /g)	ST细颗粒的 游离率(%)	覆盖率 X1(%)	理论覆盖 率X2(%)	扩散指 数(-)	扩散指数 下限(-)	外部添加剂 嵌入率(%)
调色剂1	1.05	45	45	89	0.51	0.43	36
调色剂2	1.12	45	50	106	0.47	0.41	38
调色剂3	1.15	45	58	124	0.47	0.38	43
调色剂4	1.16	45	70	141	0.49	0.33	49
调色剂5	1.12	58	48	89	0.54	0.42	26
调色剂6	1.08	46	46	89	0.52	0.43	32
调色剂7	0.93	40	43	89	0.48	0.44	54
调色剂8	0.89	30	41	89	0.46	0.45	60
调色剂9	1.15	45	46	106	0.43	0.43	34
调色剂10	1.18	45	51	124	0.41	0.41	40
调色剂11	1.14	21	58	124	0.47	0.38	46
调色剂12	1.12	29	57	124	0.46	0.38	47
调色剂13	1.11	62	56	124	0.45	0.38	47
调色剂14	1.10	68	55	124	0.44	0.39	48
调色剂15	1.25	44	75	223	0.34	0.31	56
调色剂16	1.22	42	64	159	0.40	0.35	53
调色剂17	1.05	39	46	74	0.62	0.43	26
调色剂18	0.94	38	43	56	0.77	0.44	28
调色剂19	1.17	55	58	124	0.47	0.38	43
调色剂20	1.15	38	57	124	0.46	0.38	42
调色剂21	1.20	63	56	124	0.45	0.38	41
调色剂22	1.23	69	54	124	0.44	0.39	39
调色剂23	1.33	68	53	124	0.43	0.40	29
调色剂24	1.04	68	51	124	0.41	0.41	58
调色剂25	1.05	15	51	124	0.41	0.41	57

[0452]

调色剂26	1.03	75	51	124	0.41	0.41	59
调色剂27	1.18	45	54	127	0.43	0.39	38
调色剂28	1.20	45	51	122	0.42	0.41	40
调色剂29	1.20	50	60	145	0.41	0.37	53
调色剂30	1.80	72	65	172	0.38	0.35	39
比较调色剂1	1.25	58	52	106	0.49	0.40	22
比较调色剂2	0.92	32	48	106	0.45	0.42	63
比较调色剂3	1.01	32	43	106	0.40	0.44	51
比较调色剂4	1.19	44	51	133	0.38	0.41	43
比较调色剂5	1.25	44	70	223	0.31	0.33	56
比较调色剂6	0.95	40	41	95	0.43	0.45	56
比较调色剂7	1.00	43	37	71	0.52	0.46	30
比较调色剂8	1.10	38	40	138	0.29	0.45	56
比较调色剂9	1.15	22	56	124	0.45	0.38	45
比较调色剂10	1.13	68	54	124	0.44	0.39	44
比较调色剂11	1.25	35	42	124	0.34	0.44	33
比较调色剂12	1.15	32	46	124	0.37	0.43	43

[0453] 在上表中,“扩散指数下限(-)”是指式2中 $(-0.0042 \times X1 + 0.62)$ 的值。

[0454] <实施例1>

[0455] LBP-6300 (Canon Inc.) 用作图像形成设备,并且处理速度增加约1.5倍至300mm/sec。

[0456] 上述设备中14mm直径的显影套筒用具有10mm直径的显影套筒代替,24mm直径的感光构件用具有18mm直径的感光构件代替,并且新的显影套筒和感光构件各自装入调色剂盒中。另外,使用其中调色剂填充容量增加1.2-倍和清洁刮板接触压力降低至约1/2即3kgf/m的值的改造的盒。

[0457] 在其中已经安装小直径的显影套筒的图像形成设备中,可以通过增加处理速度来严格地评价由调色剂劣化引起的图像浓度和起雾。另外,使用小直径的感光构件,可以通过设定清洁刮板压力至低值来严格地评价清洁不良。

[0458] 使用该改造的设备和调色剂1,在高温高湿环境(32.5℃/80%RH)中进行其中以两页间断模式打印输出具有1%打印百分率的横线的8,000-页打印输出试验。

[0459] 结果,在耐久性试验前后,可以获得具有高浓度和在非图像区域中很少起雾的图像。评价结果示于表7。

[0460] 下面描述用于进行实施例和比较例中的各种评价的方法及本发明中采用的用于其的评级标准。

[0461] <图像浓度>

[0462] 图像浓度通过形成实黑图像区域,并且使用Macbeth浓度计(来自Macbeth)测量该实黑图像的浓度来评价。

[0463] 在耐久性试验中使用开始(第一阶段)时的实黑图像的反射浓度用评级标准示于下面。

[0464] A:非常好(不小于1.45)

[0465] B:良好(不小于1.40且小于1.45)

[0466] C:一般(不小于1.35且小于1.40)

[0467] D:差(小于1.35)

[0468] 在耐久性试验中使用的后半段的图像浓度用评级标准示于下面。

[0469] 在耐久性试验中使用开始时的实黑图像的反射浓度和在8,000-页耐久性试验中使用之后的实黑图像的反射浓度之间的差值越小,评级越好。

[0470] A:非常好(差值小于0.10)

[0471] B:良好(差值为不小于0.10且小于0.15)

[0472] C:一般(差值为不小于0.15且小于0.20)

[0473] D:差(差值为不小于0.20)

[0474] <起雾>

[0475] 输出实白图像,并且使用来自Tokyo Denshoku Co.,Ltd.的TC-6DS反射计来测量反射率。类似地测量在形成实白图像之前的转印纸(标准纸)的反射率。使用绿色滤波器。使用下式由在实白图像的输出前后的反射率计算出起雾。

[0476] 起雾(反射率)(%) = 标准纸的反射率(%) - 实白图像试样的反射率(%)

[0477] 起雾用评级标准示于下面。

[0478] A:非常好(小于1.0%)

[0479] B:良好(不小于1.0%且小于1.5%)

[0480] C:一般(不小于1.5%且小于2.5%)

[0481] D:差(不小于2.5%)

[0482] [清洁性能和废调色剂溢出的评价]

[0483] 为评价清洁性能,使用相同的改造的设备和改造的盒,该盒填充有新的调色剂1,并且在低温低湿环境(0℃、10%RH)中进行打印输出试验。

[0484] 首先,进行其中以一页间断模式打印输出具有2%打印百分率的横线的3,000-页打印输出试验。然后设备放置过夜,之后在第二天再次打印输出500页具有2%打印百分率的横线图像。

[0485] 接下来,打印输出10页实白图像并且评价清洁性能。

[0486] 另外,进行其中以两页间断模式打印输出5,000页具有2%打印百分率的横线,之后确定是否出现废调色剂溢出的试验。评价结果示于表7。

[0487] 通过在低温低湿环境(0℃、10%RH)中进行打印输出试验,调色剂容易过度充电,并且可以严格地评价清洁不良和废调色剂溢出。

[0488] <清洁不良>

[0489] 清洁性能的评价通过评级在实白图像上的污染程度和实白图像打印出之后在感光构件上的污染程度来进行。

[0490] A:结果是图像上清楚的、完全没有问题的画质,并且在感光构件上完全不存在任何污染的清洁性能。

[0491] B:结果是图像上完全没有问题的画质,但在感光构件上观察到轻微的污染的清洁性能。

[0492] C:不会造成实际问题的清洁性能。

[0493] D:结果是图像和感光构件的污染的不可接受的清洁性能。

[0494] <废调色剂溢出>

[0495] 废调色剂溢出的评价通过确定当在低温低湿环境(0℃、10%RH)中打印输出总计运行8,500页具有2%的打印百分率的横线图像时是否出现废调色剂溢出来进行。当废调色剂溢出出现时,这作为横线图像上的垂直条纹出现。结果,在调色剂1的情况下,没有废调色剂溢出出现并且直至结束都获得良好的图像。

[0496] 废调色剂溢出用评级标准示于下面。

[0497] A:没有废调色剂溢出。

[0498] B:引发轻微的废调色剂溢出,但耐久性试验持续并且自身出现恢复。

[0499] C:引发轻微的废调色剂溢出,但当调色剂盒稍微摇动时出现恢复。

[0500] D:引发废调色剂溢出,但即使当调色剂盒摇动时也不出现恢复。

[0501] <实施例2-30、比较例1-12>

[0502] 在实施例2-30中,除了使用调色剂2-30代替调色剂1以外,以与实施例1中相同的方式进行评价。类似地,在比较例1-12中,使用比较调色剂1-12进行评价。结果,在基本上所有的比较调色剂中,在耐久性试验使用的后半段期间的图像浓度恶化至不期望的水平。评价结果示于表7。

[0503] 表7

[0504]

		图像浓度 (耐久性试验的开始)	图像浓度(耐 久性试验的 后半段)	起雾	清洁 不良	废调色 剂溢出
实施例1	调色剂1	A (1.48)	A (0.06)	A (0.3)	A	A
实施例2	调色剂2	A (1.49)	A (0.05)	A (0.4)	A	A
实施例3	调色剂3	A (1.49)	A (0.05)	A (0.3)	A	A
实施例4	调色剂4	A (1.49)	A (0.05)	A (0.3)	A	A
实施例5	调色剂5	A (1.48)	A (0.06)	A (0.7)	A	A
实施例6	调色剂6	A (1.48)	A (0.06)	A (0.5)	A	A
实施例7	调色剂7	A (1.46)	A (0.08)	A (0.8)	A	A
实施例8	调色剂8	A (1.45)	A (0.09)	A (0.7)	B	A
实施例9	调色剂9	A (1.47)	A (0.09)	A (0.8)	A	A
实施例10	调色剂10	A (1.48)	A (0.08)	A (0.8)	A	A
实施例11	调色剂11	A (1.47)	A (0.08)	A (0.8)	A	A
实施例12	调色剂12	A (1.48)	A (0.06)	A (0.5)	A	A
实施例13	调色剂13	A (1.48)	A (0.05)	A (0.5)	A	A
实施例14	调色剂14	A (1.47)	A (0.08)	A (0.7)	A	A
实施例15	调色剂15	A (1.48)	A (0.09)	A (0.6)	A	A
实施例16	调色剂16	A (1.48)	A (0.06)	A (0.5)	A	A
实施例17	调色剂17	A (1.47)	A (0.06)	A (0.6)	A	A
实施例18	调色剂18	A (1.47)	A (0.09)	A (0.8)	A	A
实施例19	调色剂19	A (1.48)	A (0.05)	A (0.6)	A	A
实施例20	调色剂20	A (1.48)	A (0.06)	A (0.5)	A	A
实施例21	调色剂21	A (1.48)	A (0.08)	A (0.7)	A	A

[0505]

实施例22	调色剂22	A (1.47)	A (0.09)	A (0.9)	A	A
实施例23	调色剂23	A (1.47)	A (0.08)	B (1.3)	B	A
实施例24	调色剂24	A (1.46)	B (0.10)	B (1.4)	B	A
实施例25	调色剂25	A (1.46)	B (0.12)	C (1.6)	B	A
实施例26	调色剂26	A (1.45)	B (0.13)	C (1.8)	C	A
实施例27	调色剂27	A (1.45)	A (0.05)	A (0.4)	A	A
实施例28	调色剂28	A (1.45)	A (0.08)	A (0.8)	A	A
实施例29	调色剂29	B (1.44)	B (0.14)	C (1.9)	B	B
实施例30	调色剂30	B (1.42)	C (0.18)	C (1.8)	B	C
比较例1	比较调色剂1	A (1.45)	C (0.18)	C (1.9)	D	C
比较例2	比较调色剂2	A (1.46)	C (0.17)	D (2.3)	D	D
比较例3	比较调色剂3	A (1.45)	D (0.23)	C (1.8)	D	D
比较例4	比较调色剂4	A (1.45)	C (0.19)	B (1.4)	D	C
比较例5	比较调色剂5	A (1.46)	B (0.14)	D (2.2)	D	C
比较例6	比较调色剂6	B (1.44)	D (0.23)	C (1.9)	D	D
比较例7	比较调色剂7	B (1.43)	D (0.21)	C (1.6)	D	C
比较例8	比较调色剂8	B (1.43)	D (0.24)	C (1.8)	D	C
比较例9	比较调色剂9	B (1.44)	C (0.15)	D (2.5)	C	A
比较例10	比较调色剂10	C (1.39)	C (0.19)	C (1.9)	D	D
比较例11	比较调色剂11	B (1.43)	D (0.21)	B (1.4)	D	C
比较例12	比较调色剂12	A (1.46)	B (0.13)	B (1.2)	D	C

[0506] 虽然已经参考示例性实施方案描述了本发明,但是应理解本发明不限于公开的示例性实施方案。权利要求的范围应与最广泛的解释相一致,以便涵盖所有此类修改以及同等的结构和功能。

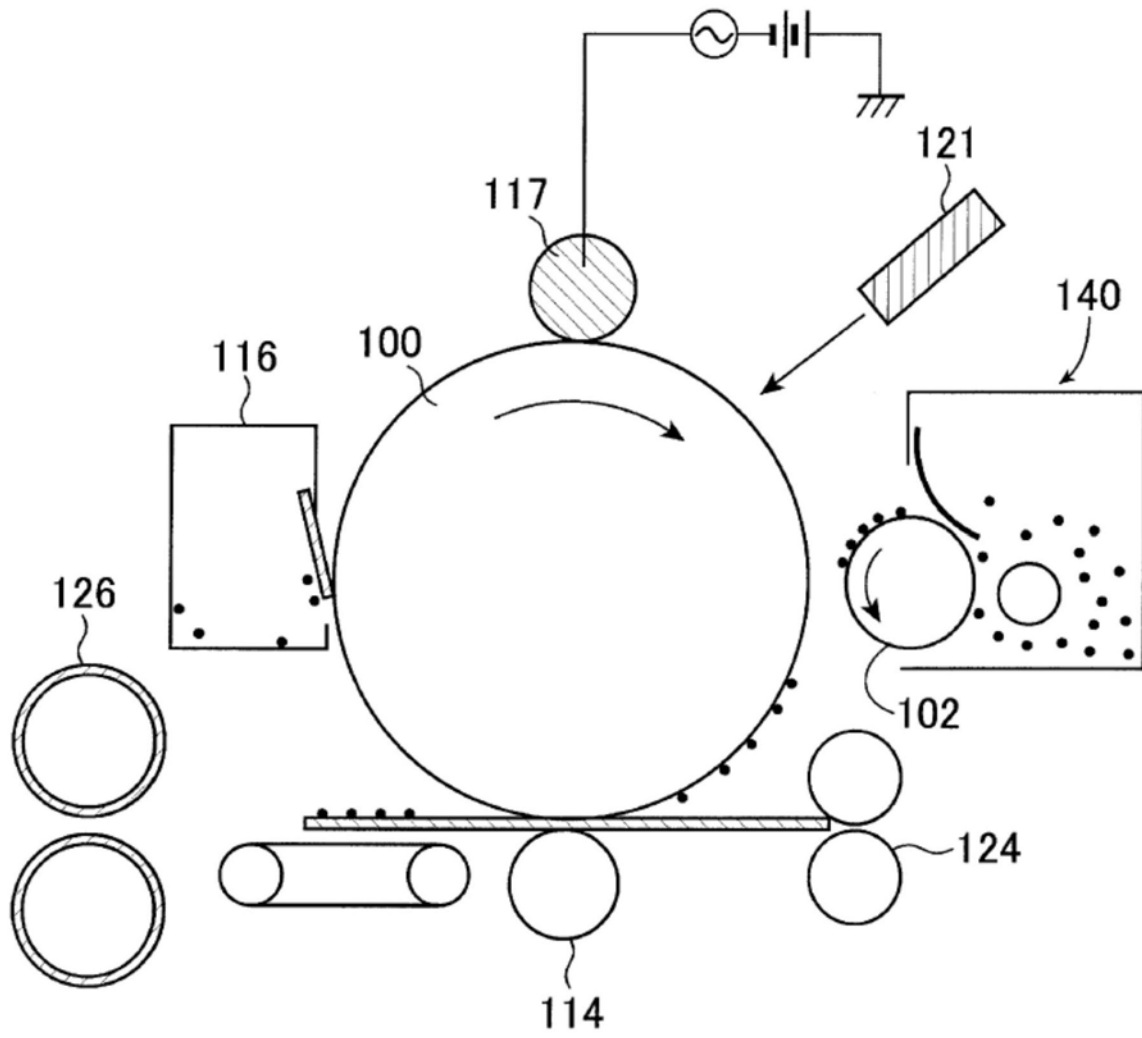


图1

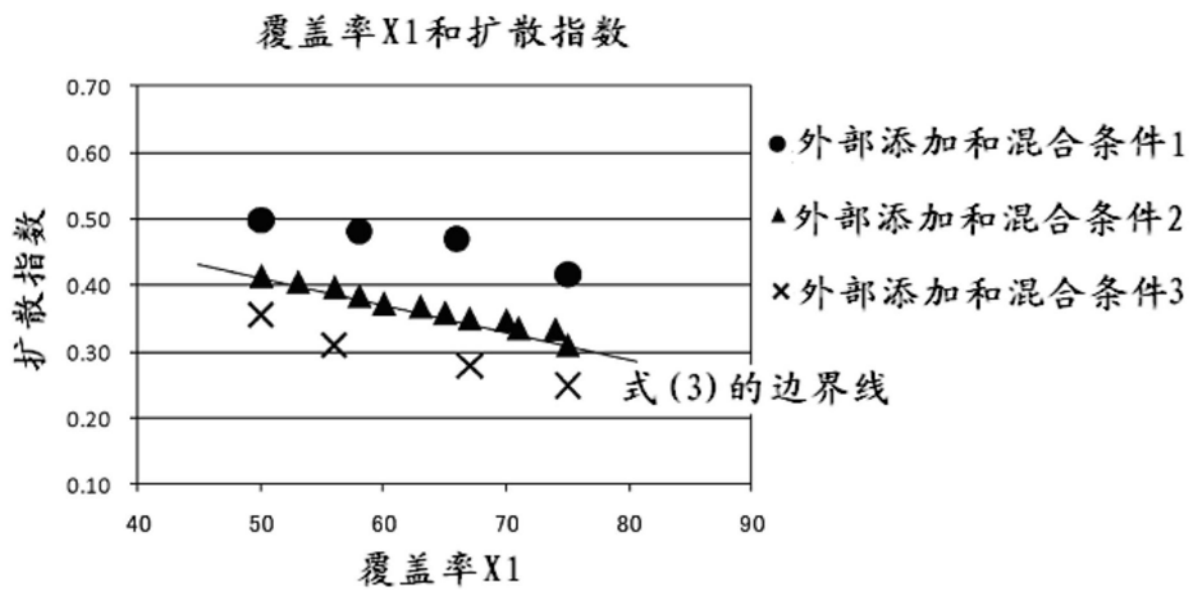


图2

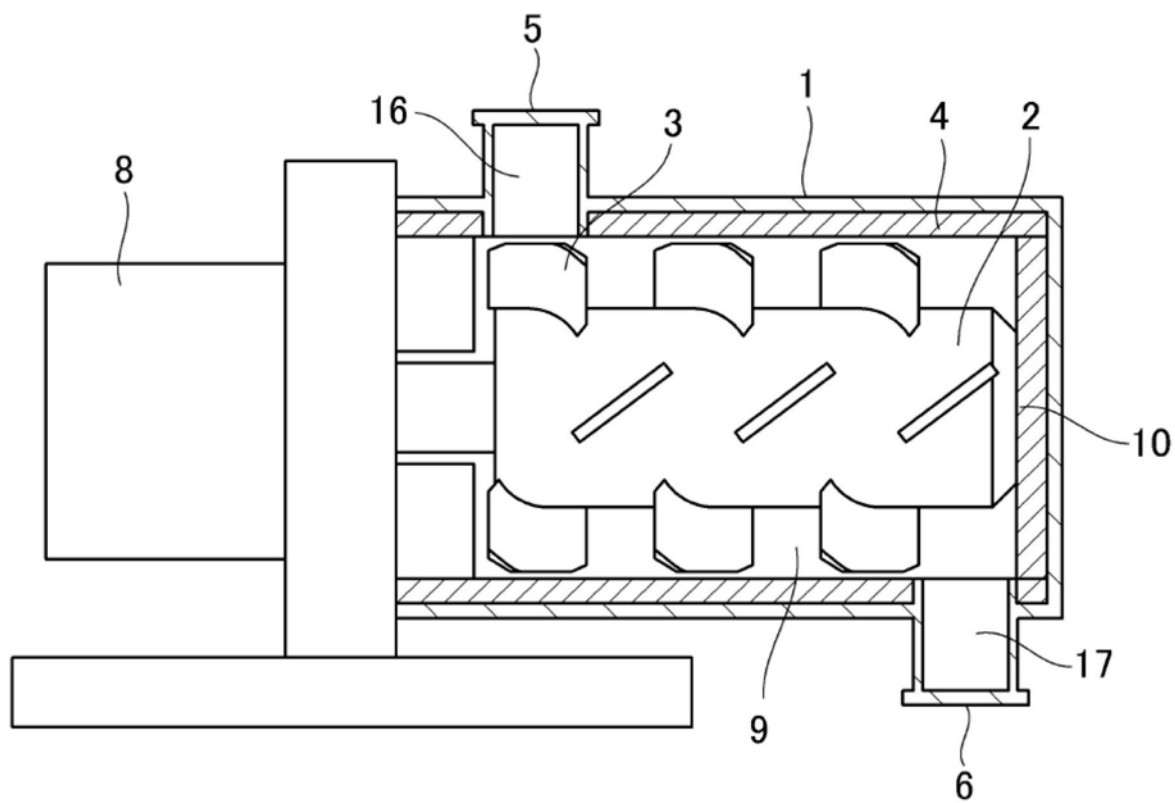


图3

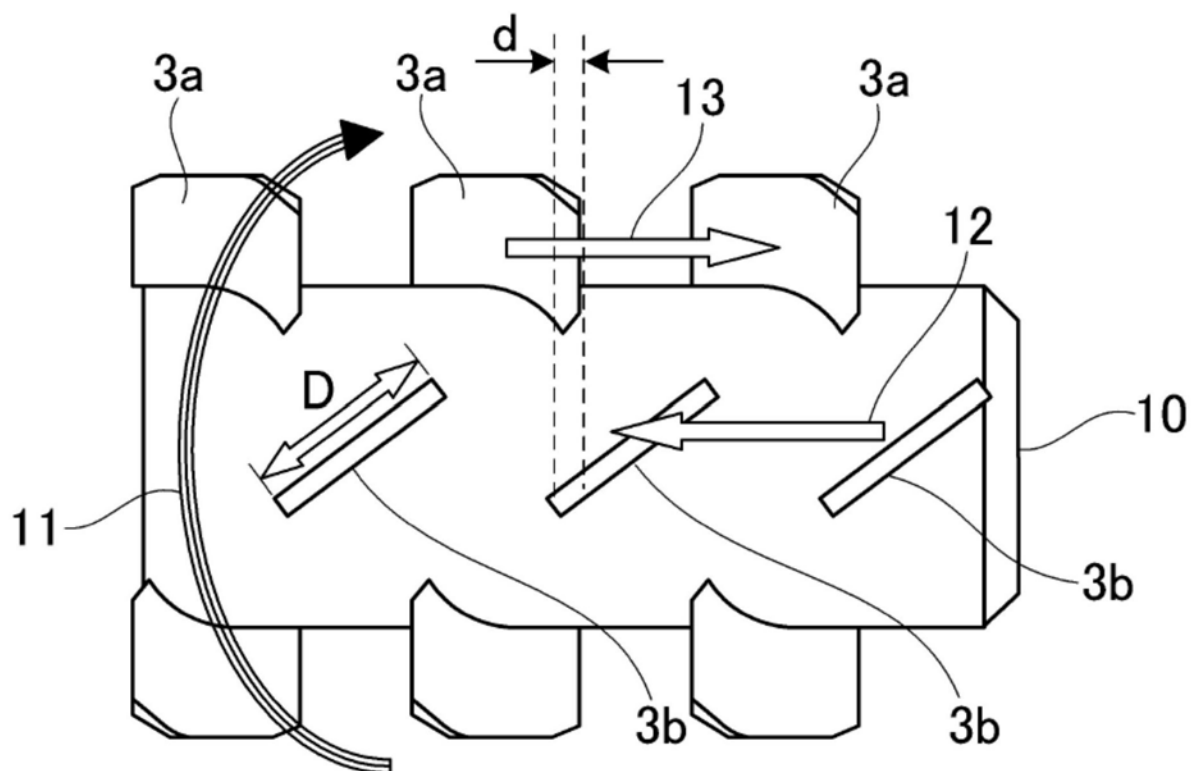


图4