



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I502293 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：102104006

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl. : G03G9/107 (2006.01)

G03G9/113 (2006.01)

G03G9/083 (2006.01)

G03G9/087 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/01 日本

2012-019518

(71)申請人：佳能股份有限公司 (日本) CANON KABUSHIKI KAISHA (JP)

日本

(72)發明人：佐野智久 SANO, TOMOHISA (JP) ; 馬籠道久 MAGOME, MICHIHISA (JP) ; 長谷川雄介 HASEGAWA, YUSUKE (JP) ; 大森淳彥 OHMORI, ATSUHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 200815248A

US 4433042

審查人員：謝祥暉

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：10 共 98 頁

(54)名稱

磁性調色劑

MAGNETIC TONER

(57)摘要

一種磁性調色劑，包括：含有黏合劑樹脂及磁體之磁性調色劑粒子；及存在於該磁性調色劑粒子表面上且不為磁性氧化鐵之無機微粒子及存在該磁性調色劑粒子表面上之磁性氧化鐵粒子，其中該存在於磁性調色劑粒子之表面上的無機微粒子含有金屬氧化物微粒子，該金屬氧化物微粒子含有氧化矽微粒子，及隨意地含有氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子，且該氧化矽微粒子之含量相對於該氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子之總質量為至少 85 質量%；當覆蓋率 A(%) 為磁性調色劑粒子之表面被無機微粒子覆蓋之覆蓋率及覆蓋率 B(%) 為磁性調色劑粒子之表面被固定至該磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子覆蓋的覆蓋率時，覆蓋率 A 及 B/A 符合規定範圍；及存在於該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子相對於該磁性調色劑之總量計為至少 0.10 質量% 至不超過 5.00 質量%。

A magnetic toner includes: magnetic toner particles containing a binder resin and a magnetic body; and inorganic fine particles that are present on the surface of the magnetic toner particles and are not a magnetic iron oxide and magnetic iron oxide particles that are present on the surface of the magnetic toner particles, wherein the inorganic fine particles present on the surface of the magnetic toner particles contain metal oxide fine particles, the metal oxide fine particles containing silica fine particles, and optionally containing titania fine particles and alumina fine particles, and a content of the silica fine particles being at least 85 mass% with respect to a total mass of the silica fine particles, the titania fine particles and the alumina fine particles; when a coverage ratio A(%) is a coverage ratio of the magnetic toner particles' surface by the inorganic fine particles and a coverage ratio B(%) is a coverage ratio of the magnetic toner particles' surface by the inorganic fine particles that are fixed to the magnetic toner particles' surface, the coverage ratio A and B/A satisfy prescribed ranges; and the magnetic iron oxide particles present on the magnetic toner particles' surface are

I502293

**TW I502293 B**

from at least 0.10 mass% to not more than 5.00 mass% with respect to the total amount of the magnetic toner.

## 發明摘要

※申請案號：102104006

※申請日：102年02月01日

※IPC分類：

G03G 9/07 (2005.01)  
 9/13 (2005.01)  
 9/83 (2005.01)  
 9/87 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

磁性調色劑

Magnetic toner

【中文】

一種磁性調色劑，包括：含有黏合劑樹脂及磁體之磁性調色劑粒子；及存在於該磁性調色劑粒子表面上且不為磁性氧化鐵之無機微粒子及存在該磁性調色劑粒子表面上之磁性氧化鐵粒子，其中該存在於磁性調色劑粒子之表面上的無機微粒子含有金屬氧化物微粒子，該金屬氧化物微粒子含有氧化矽微粒子，及隨意地含有氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子，且該氧化矽微粒子之含量相對於該氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子之總質量為至少 85 質量%；當覆蓋率 A(%)為磁性調色劑粒子之表面被無機微粒子覆蓋之覆蓋率及覆蓋率 B(%)為磁性調色劑粒子之表面被固定至該磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子覆蓋的覆蓋率時，覆蓋率 A 及 B/A 符合規定範圍；及存在該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子相對於該磁性調色劑之總量計為至少 0.10 質量%至不超過 5.00 質量%。

## 【英文】

A magnetic toner includes: magnetic toner particles containing a binder resin and a magnetic body; and inorganic fine particles that are present on the surface of the magnetic toner particles and are not a magnetic iron oxide and magnetic iron oxide particles that are present on the surface of the magnetic toner particles, wherein the inorganic fine particles present on the surface of the magnetic toner particles contain metal oxide fine particles, the metal oxide fine particles containing silica fine particles, and optionally containing titania fine particles and alumina fine particles, and a content of the silica fine particles being at least 85 mass% with respect to a total mass of the silica fine particles, the titania fine particles and the alumina fine particles; when a coverage ratio A(%) is a coverage ratio of the magnetic toner particles' surface by the inorganic fine particles and a coverage ratio B(%) is a coverage ratio of the magnetic toner particles' surface by the inorganic fine particles that are fixed to the magnetic toner particles' surface, the coverage ratio A and B/A satisfy prescribed ranges; and the magnetic iron oxide particles present on the magnetic toner particles' surface are from at least 0.10 mass% to not more than 5.00 mass% with respect to the total amount of the magnetic toner.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 發明專利說明書

## 【發明名稱】（中文/英文）

磁性調色劑

Magnetic toner

## 【技術領域】

[0001] 本發明關於一種用於使用例如電子照像法之記錄方法的磁性調色劑。

## 【先前技術】

[0002] 已知許多方法執行電子照像。使用一般水準之光導電材料，藉由各種方法在具有靜電潛像之構件（下文亦稱為「光敏性構件」）上形成靜電潛像。然後，藉由使用調色劑使該靜電潛像顯影而製成可見影像；視情況需要，將該調色劑影像轉移至記錄介質（諸如紙）；且藉由例如施加熱或壓力而將該調色劑影像固定在該記錄介質上而獲得複製物件。例如，影印機及印表機為使用此種電子照像製程的成像設備。

先前，印表機及影印機係以網路連接，且此等印表機經常擔任為很多人列印的工作。然而，近年來其使用方式已日益多樣化，例如個人電腦（PC）及印表機亦位在辦公室及辦公室之正常環境外，即，在高溫高濕環境或低溫低濕環境中，以及藉由列印影像來完成工作或活動的狀態亦增加。因此，極需要較小尺寸、高耐久性、及適應各式各樣

範圍環境之能力的印表機。

爲了小型化及高耐久性，較佳使用磁性調色劑（下文亦簡稱爲調色劑）之磁性單組分顯影製程。當更詳細考慮環境適應力時，環境因素當中，濕度本身代表對於電子照像技術具有重大影響的因素。濕度造成顯影步驟中之品質變化，原因在於其對於調色劑電荷之量及分布具有影響，同時其亦對於轉移步驟具有重大影響。

更詳細考慮與轉移步驟有關之問題，轉移瑕疵係當轉移期間存在問題時所實現的影像瑕疵之實例。在該轉移步驟中，在具有靜電潛像之構件上之調色劑係受到轉移偏壓且藉由靜電吸引力而轉移至記錄介質上。此時，調色劑可能留在該具有靜電潛像之構件上而不發生轉移，且該調色劑層可能於轉移期間發生干擾，因此可能在該影像上產生瑕疵及不均勻。此等稱爲轉移瑕疵。放電現象（此係因在該具有靜電潛像之構件與該轉移材料之間施加大偏壓而可在該具有靜電潛像之構件與該轉移材料之間發生）係造成轉移瑕疵的原因。當發生放電時，調色劑成爲反轉組分而不維持電荷之原有量，且發生再轉移至該具有靜電潛像之構件。因此，留在該具有靜電潛像之構件上的調色劑增加，影像可能受到干擾且可能形成白色空隙。

爲了改善轉移性，迄今已追求經由外部添加磁體同時維持流動性之對策（專利文獻 1、專利文獻 2）。然而，在容易發生放電的高濕環境下效果不足。

另一方面，已揭示藉由將重點放在外部添加劑之釋離

而尋求解決問題的調色劑（參考專利文獻 3 及 4），但在該等情況下調色劑轉移性再次被視為不足。

此外，專利文獻 5 教示藉由控制被外部添加劑覆蓋之調色劑基底粒子的總覆蓋率來安定顯影·轉移步驟，且實際上藉由控制特定規定之調色劑基底粒子之藉由計算所提供的理論覆蓋率而獲得特定效果。然而，藉由外部添加劑黏著之實際狀態與假設調色劑為球形所計算之值相當不同，且在高濕環境下理論覆蓋率對於該轉移性具有少許影響，此係前文所確定之問題，因此需要改良。

引用列表

專利文獻

[0003]

[PTL 1]日本專利申請案公開案 2000-214625 號

[PTL 2]日本專利申請案公開案 2005-37744 號

[PTL 3]日本專利申請案公開案 2001-117267 號

[PTL 4]日本專利公開案 3812890 號

[PTL 5]日本專利申請案公開案 2007-293043 號

## 【發明內容】

技術問題

[0004] 鑒於前文所指出針對先前技術的問題而致力於本發明，且提出可提供高影像密度且展現優異轉移性之磁性調色劑。

## [問題之解決方法]

[0005] 本發明關於一種磁性調色劑，其包含：包含黏合劑樹脂及磁體之磁性調色劑粒子；及

存在於該磁性調色劑粒子表面上且不為磁性氧化鐵之無機微粒子，及

存在於該磁性調色劑粒子表面上之磁性氧化鐵粒子，其中

該存在於磁性調色劑粒子表面上的無機微粒子包含金屬氧化物微粒子，

該金屬氧化物微粒子含有氧化矽微粒子，及隨意地含有氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子，且該氧化矽微粒子之含量相對於該氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子之總質量為至少 85 質量%，

其中

當覆蓋率 A (%) 為磁性調色劑粒子之表面被無機微粒子覆蓋之覆蓋率及覆蓋率 B (%) 為磁性調色劑粒子之表面被固定至該磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子覆蓋的覆蓋率時，

該磁性調色劑具有至少 45.0% 且不超過 70.0% 之覆蓋率 A，及至少 0.50 且不超過 0.85 之覆蓋率 B 對覆蓋率 A 之比 [覆蓋率 B / 覆蓋率 A]；且

其中

存在該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子相對於該磁性調色劑之總量計為至少 0.10 質量% 至不超過

5.00 質量%。

本發明之有利效果

[0006] 本發明可提供不論環境如何均可提供高影像密度且展現優異轉移性之磁性調色劑。

**【圖式簡單說明】**

[0007]

圖 1 為顯示介於具有靜電潛像之構件與記錄介質之間的磁性調色劑狀態之圖；

圖 2 為顯示一種電容器之模型的圖；

圖 3 為顯示氧化矽添加份數與覆蓋率之間的關係之實例的圖；

圖 4 為顯示氧化矽添加份數與覆蓋率之間的關係之實例的圖；

圖 5 為顯示覆蓋率與空隙比之間的關係之圖；

圖 6 為顯示可用於外部添加及混合無機微粒子之混合處理設備實例的示意圖；

圖 7 為顯示混合處理設備中所使用之攪拌構件的結構實例的示意圖；

圖 8 為顯示成像設備之實例的圖；

圖 9 為顯示超音波分散時間與覆蓋率之間的關係之實例的圖；及

圖 10 為顯示磁性氧化鐵粒子數量與吸收率之間的關

係之圖。

### 【實施方式】

[0008] 本發明之磁性調色劑為包含以下之磁性調色劑：含有黏合劑樹脂及磁體之磁性調色劑粒子；及

存在於該磁性調色劑粒子表面上且不為磁性氧化鐵之無機微粒子，及

存在於該磁性調色劑粒子表面上之磁性氧化鐵粒子，其中

該存在於磁性調色劑粒子之表面上的無機微粒子包含金屬氧化物微粒子，該金屬氧化物微粒子含有氧化矽微粒子，及隨意地含有氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子，且該氧化矽微粒子之含量相對於該氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子之總質量為至少 85 質量%，其中

當覆蓋率 A (%) 為磁性調色劑粒子之表面被無機微粒子覆蓋之覆蓋率及覆蓋率 B (%) 為磁性調色劑粒子之表面被固定至該磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子覆蓋的覆蓋率時，

該磁性調色劑具有至少 45.0% 且不超過 70.0% 之覆蓋率 A，及至少 0.50 且不超過 0.85 之覆蓋率 B 對覆蓋率 A 之比 [覆蓋率 B/覆蓋率 A]；且其中

存在該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子相對於該磁性調色劑之總量計為至少 0.10 質量% 至不超過 5.00 質量%。

介於具有靜電潛像之構件與記錄介質之間的磁性調色劑之狀態係示於圖 1。圖 1 中，磁性調色劑帶負電荷且對該轉移材料施加正偏壓。當該磁性調色劑層之狀態如圖 1 所示時，於轉移期間因許多空隙而容易發生放電。此外，一般認為亦發生沿著該磁性調色劑層表面移動之沿面放電。當放電發生且該磁性調色劑接收大電流時，該磁性調色劑容易因其上之電荷破壞而變成反轉組分，且最終發生該記錄介質上之磁性調色劑回到該具有靜電潛像之構件上的「再轉移」。例如，當於輸出實心黑色影像期間經常發生再轉移時，轉移瑕疵變明顯，且最終產生不均勻影像。

因此，必須抑制在空隙發生之放電及沿著該磁性調色劑層移動之沿面放電二者，以防止轉移瑕疵。

關於在空隙發生之放電，必須減少該磁性調色劑層中之空隙本身。考慮空隙時，若磁性調色劑緊密堆積，則空隙自然減少。為了導致此現象，必須藉由儘可能消除作用於磁性調色劑之間的力來減少聚集引發之偏差。此處，中介磁性調色劑聚集之力被視為是[1]非靜電力，即凡得瓦力，及[2]靜電力。

首先，關於[1]凡得瓦力，在平板與粒子之間產生之凡得瓦力（F）係由以下公式顯示。

$$F = H \times D/12Z^2$$

此處，H 為 Hamaker 氏常數，D 為粒子之直徑，及 Z 為介於粒子與平板之間的距離。

關於 Z，通常保持使得在大距離下發揮作用之吸引力

及在非常小距離下發揮作用之斥力，且由於  $Z$  與磁性調色劑粒子表面之狀態無關，其係視為常數。

根據前述等式，凡得瓦力 ( $F$ ) 係與和該平板接觸之粒子的直徑成比例。當此應用於磁性調色劑表面時，與該平板接觸之無機微粒子因粒度較小，故其凡得瓦力 ( $F$ ) 小於與該平板接觸之磁性調色劑。即，根據粒子與平板模型考慮粒子對粒子之情況時，經由無機微粒子中介接觸的情況之粒子間操作的凡得瓦力比磁性調色劑粒子之間直接接觸的情況小。

此外，關於靜電 [2]，該靜電可被視為反射力 (reflection force)。已知反射力通常與粒子電荷 ( $q$ ) 的平方成正比且與距離的平方成反比。

當考慮磁性調色劑帶電時，磁性調色劑粒子之表面所保持的電荷被視為佔該磁性調色劑上之電荷總量的大多數。換言之，磁性調色劑粒子表面而非無機微粒子攜帶電荷。因此，反射力隨著距磁性調色劑粒子之表面的距離增加而降低，凡得瓦力亦如此，因而經由無機微粒子中介接觸的情況之反射力比磁性調色劑粒子之間直接接觸的情況小。

磁性調色劑粒子係彼此直接接觸或經由無機微粒子中介接觸係取決於塗覆該磁性調色劑粒子之表面之無機微粒子的數量，即取決於被無機微粒子覆蓋之覆蓋率。然後必須考慮在磁性調色劑粒子之表面上的無機微粒子之覆蓋率。一般認為，磁性調色劑粒子之間直接接觸的機會在被

無機微粒子覆蓋之覆蓋率高之下減少，此使得磁性調色劑更難與其本身聚集。另一方面，當無機微粒子展現低覆蓋率時，因磁性調色劑粒子之間的接觸而容易發生聚集，且因磁性調色劑層內出現偏差之故而產生空隙且無法防止放電。

另一方面，關於被無機微粒子覆蓋的覆蓋率，可使用例如專利文獻 5 中所述之等式導出理論覆蓋率，其中假設無機微粒子與磁性調色劑為球形。然而，亦有許多無機微粒子及/或磁性調色劑不為球形之實例，此外，該無機微粒子通常可以聚集狀態存在該磁性調色劑粒子表面。因此，使用所表示之技術導出的理論覆蓋率與轉移性無密切關係。

繼續進行下文詳細發明，因此本發明人以掃描式電子顯微鏡（SEM）進行磁性調色劑表面之觀察，且測定磁性調色劑粒子之表面被無機微粒子實際覆蓋之比例，即覆蓋率。

作為實例，針對將不同量之氧化矽微粒子（每 100 質量份磁性調色劑粒子之氧化矽添加份數）添加至藉由粉碎法所提供且體積平均粒徑（ $D_v$ ）為 8.0  $\mu\text{m}$  之磁性調色劑粒子（磁體含量為 43.5 質量%）所製備的混合物測定理論覆蓋率與實際覆蓋率（參考圖 3 及 4）。使用體積平均粒徑（ $D_v$ ）為 15 nm 之氧化矽微粒子作為該氧化矽微粒子。為了計算理論覆蓋率，使用 2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  作為氧化矽微粒子之真實比重；使用 1.65  $\text{g}/\text{cm}^3$  作為磁性調色劑之真實比

重；及假設氧化矽微粒子與磁性調色劑粒子分別為粒徑為 15 nm 及 8.0  $\mu\text{m}$  之單分散粒子。

如圖 3 所示，當氧化矽微粒子之添加量增加時，理論覆蓋率超過 100%。另一方面，藉由實際觀察所獲得之覆蓋率隨氧化矽微粒子之添加量而變化，但不超過 100%。此係因氧化矽微粒子係某種程度地以聚集體形式存在磁性調色劑表面，或因氧化矽粒子不為球形的重大影響所致。

此外，根據本發明人之研究，發現即使在添加相同量之氧化矽微粒子下，該覆蓋率隨著外部添加技術而變化。即，不可能只從氧化矽微粒子之添加量來測定覆蓋率（參考圖 4）。此處，外部添加條件 A 係指使用圖 6 所示之設備在 1.0 W/g 下混合處理為時 5 分鐘。外部添加條件 B 係指使用 FM10C Henschel 混合機（得自 Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.）以 4000 rpm 混合之處理為時 2 分鐘。

基於前文所提供之理由，本發明人使用藉由磁性調色劑表面之 SEM 觀察所獲得之無機微粒子覆蓋率。

關於已對此點之描述，一般以為磁性調色劑層中之空隙可藉由提高被無機微粒子覆蓋之覆蓋率來抑制磁性調色劑粒子之間的聚集而減少。因此，研究磁性調色劑中被無機微粒子覆蓋之覆蓋率及空隙比。

為了測定空隙比，首先將磁性調色劑引入已知容量及質量之杯中，至少部分根據該容量引入磁性調色劑，且藉由敲擊規定次數而使該磁性調色劑成為密實狀態。之後，

移除超過該容量之磁性調色劑，且測量該密實磁性調色劑之每單位體積密度。可由此計算磁性調色劑層之空隙比。

該測量係對於具有不同覆蓋率之個別磁性調色劑進行。覆蓋率與空隙比之間的關係係示於圖 5。由該程序所測定之空隙比被視為與位於具有靜電潛像之構件和記錄介質之間的磁性調色劑層之狀態相關，且如圖 5 清楚表示，在被無機微粒子覆蓋之覆蓋率較高情況下顯示較小之空隙比。

[0009] 即使令該等空隙不存在，也未能阻止沿著該磁性調色劑層表面之沿面放電，尤其是相當難阻止易於發生放電之環境下的轉移瑕疵。

進一步考慮該放電，令 C 為圖 2 中之電容器模型中介於電極間的介電質，則 C 係由以下公式求出。

$$C = \epsilon S/d$$

(S 表示單一電極板之面積，d 表示介於電極板之間的距離，而  $\epsilon$  表示介於電極板之間的介電質之介電常數。)

當在電極之間施加大電場且圖 2 中之介電質具有低電容時，該等電極之間產生放電。根據前文提供之公式，該電容與材料之介電常數成比例。因此，可預期放電頻率在具有高電容之材料的情況中將會降低。根據這點，本發明人對於高電容材料進行重點研究，結果發現當磁性氧化鐵粒子存在表面時呈現顯著效果。一般認為此係因為沿著該磁性調色劑層表面移動之沿面放電因高電容磁性氧化鐵粒子存在表面上而受到抑制。

[0010] 當本發明人根據前述結果進行重點研究時，關於磁性調色劑粒子之表面被無機微粒子覆蓋之覆蓋率，令覆蓋率 A 為至少 45.0% 且控制上述 B/A，且藉由令存在該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子相對於該磁性調色劑之總量計為至少 0.10 質量% 至不超過 5.00 質量%，轉移性可獲得改善。其原因被視為如下。

首先，關於覆蓋率 A，如上述，較高覆蓋率導致磁性調色劑層之空隙比較低。因此，一般認為當覆蓋率 A 為至少 45% 時，該存在具有靜電潛像之構件與記錄介質之間的磁性調色劑層內之空隙減少，於空隙發生之放電隨之受到抑制。另一方面，該無機微粒子必須大量添加以使覆蓋率 A 高於 70.0%，但即使此處可設計外部添加法，但容易產生因釋離之無機微粒子所造成的影像瑕疵（例如，垂直條紋），因此其不受歡迎。

另一方面，當被無機微粒子覆蓋之覆蓋率 A 小於 45.0% 時，最終發生大空隙比，且轉移性未改善。該覆蓋率 A 較佳為至少 45.0% 至不超過 65.0%。

[0011] 此外，B/A 為至少 0.50 至不超過 0.85。B/A 為至少 0.50 至不超過 0.85 意指存在特定程度之固定至該磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子，此外無機微粒子亦呈現使得能發生與磁性調色劑分離之狀態。考慮到存在介於具有靜電潛像之構件與記錄介質之間的磁性調色劑層，該磁性調色劑層係處於已施加特定程度壓力的狀態。此處，一般認為即使已施加特定程度之壓力，因存在固定至

該磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子及存在能與該磁性調色劑粒子獨立活動的無機微粒子之故，該磁性調色劑可自由旋轉。據信，此係釋離無機微粒子相對於固定至該磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子滑動而產生似軸承效果所致。基於此因素，本發明磁性調色劑處於該磁性調色劑層中之空隙比容易呈現較小值且即使施加壓力時該磁性調色劑仍可能自由旋轉的狀態，因此經由進一步緊密堆積，可最大程度地減少介於具有靜電潛像之構件與記錄介質之間的磁性調色劑層中之空隙。B/A 較佳為至少 0.55 至不超過 0.80。

[0012] 本發明磁性調色劑中，存在該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子為至少 0.10 質量%至不超過 5.00 質量%（以相對於該磁性調色劑之總量表示）。除了如上述控制覆蓋率 A 及 B/A 之外，當至少 0.10 質量%之磁性氧化鐵粒子存在該磁性調色劑粒子之表面時，沿著該磁性調色劑層表面之沿面放電實質上受到抑制，且轉移性顯著改善。另一方面，當磁性氧化鐵粒子含量超過 5.00 質量%時，則存在過量磁性氧化鐵粒子，該等構件受到釋離之磁性氧化鐵粒子磨損且因例如產生白色條紋之而使實心黑色影像之影像密度實質降低。當磁性氧化鐵粒子含量低於 0.10 質量%時，沿面放電未受到抑制，且轉移瑕疵顯著惡化。該磁性氧化鐵粒子含量較佳為至少 0.30 質量%至不超過 5.00 質量%。

關於已對此點之描述，本發明磁性調色劑藉由減少位

在介於具有靜電潛像之構件與記錄介質之間的磁性調色劑層中之空隙及藉由將規定量之磁性氧化鐵粒子放置於該磁性調色劑粒子之表面上而可有效抑制轉移期間之沿面放電及空隙處的放電，因此可提供轉移性之實質改善。

[0013] 此外，本發明中覆蓋率 A 之變異係數較佳不超過 10.0%。關於已對此點之描述，覆蓋率 A 與磁性調色劑層之空隙比相關。覆蓋率 A 之變異係數不超過 10.0%意指介於磁性調色劑粒子之間與磁性調色劑粒子內之覆蓋率 A 均非常均勻。較均勻之覆蓋率 A 使得能發展上述軸承效果且粒子間之變異小。因此，介於具有靜電潛像之構件與記錄介質之間的磁性調色劑層將均勻緊密堆積，因而將有利地減少空隙。覆蓋率 A 之變異係數更佳為不超過 8.0%。

此外，使覆蓋率 A 之變異係數為 10.0%或更低之技術並無特定限制，但較佳係使用下述外部添加設備及技術，此可導致金屬氧化物微粒子（例如氧化矽微粒子）在磁性調色劑粒子表面上的散布程度高。

[0014] 本發明磁性調色劑較佳係於 100 kHz 之頻率與 40°C 之溫度下的之介電常數  $\epsilon'$  為至少 40.0 pF/m。此處指定 100 kHz 之頻率作為測量介電常數  $\epsilon'$  的基準原因在於其係進行磁性調色劑之介電常數  $\epsilon'$  的安定測量的有利頻率。此外，假定 40°C 之溫度為印表機連續使用期間該印表機內部已加熱之溫度。

一般認為當介電常數  $\epsilon'$  為至少 40.0 pF/m 時轉移性進

一步改善的原因如下。如前述，必須抑制轉移期間之放電以提高轉移性。在該推測下，於電容器中，電極係具有靜電潛像之構件與記錄介質，而磁性調色劑層為介電質，當介電質之電容提高時，阻礙放電發生。根據該電容之公式，介電質之介電常數較高提供較高電容。因此，一般認為當磁性調色劑層之介電常數  $\epsilon'$  提高時，電容亦提高，且轉移性因放電發生減損而獲得改善。因此，本發明中該磁性調色劑之介電常數  $\epsilon'$  較佳為至少 40.0 pF/m。介電常數  $\epsilon'$  更佳為至少 43.0 pF/m 至不超過 50.0 pF/m。

可藉由調整磁體之添加量而使介電常數  $\epsilon'$  在上述範圍內。

[0015] 本發明之磁性調色劑較佳具有至少 0.935 至不超過 0.955 之平均圓度。至少 0.935 至不超過 0.955 之平均圓度意指該磁性調色劑為不規則形且存在不均勻。通常，較高平均圓度導致該磁性調色劑之流動性較高。當此處再考慮凡得瓦力時， $D$  為磁性調色劑之粒徑，且實際上亦被視為與平板接觸之區域的曲率半徑。因此，具備較小曲率半徑之不規則調色劑容易提供較小凡得瓦力，且本發明人認為可更有利地表現本發明效果。藉由調整製造磁性調色劑之方法及藉由調整製造條件，可將該平均圓度調整至指定範圍。

[0016] 本發明之磁性調色劑的黏合劑樹脂之實例可為：乙烯樹脂、聚酯樹脂等，但對其無特定限制，且可使用目前已知之樹脂。

具體而言，可使用例如下列者：聚苯乙烯；苯乙烯共聚物，諸如苯乙烯-丙烯共聚物、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸辛酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸丁酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸辛酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯共聚物、苯乙烯-順丁烯二酸共聚物、及苯乙烯-順丁烯二酸酯共聚物；聚丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸酯；及聚乙酸乙烯酯。可使用該等實例中之單一者，或可併用複數者。根據前述，從顯影特性及固定性能觀點來看，以苯乙烯共聚物及聚酯樹脂為佳。

[0017] 本發明之磁性調色劑的玻璃轉化溫度（ $T_g$ ）較佳為至少  $40^\circ\text{C}$  至不超過  $70^\circ\text{C}$ 。當該磁性調色劑之玻璃轉化溫度為至少  $40^\circ\text{C}$  至不超過  $70^\circ\text{C}$  時，可加強儲存安定性及耐久性，同時維持有利固定性能。

[0018] 較佳係在本發明磁性調色劑中添加電荷控制劑。

有機金屬錯合物化合物與螯合劑化合物可作為帶負電荷之電荷劑，且其實例可為單偶氮金屬錯合物化合物；乙醯丙酮金屬錯合物化合物；及芳族羥基羧酸及芳族二羧酸之金屬錯合物化合物。市售產品之特定實例為 Spilon Black TRH、T-77 及 T-95（Hodogaya Chemical Co., Ltd.），以及 BONTRON（註冊商標）S-34、S-44、S-

54、E-84、E-88 及 E-89 (Orient Chemical Industries Co., Ltd.)。

可使用該等電荷控制劑中之單一者，或可併用二或多者。從磁性調色劑帶電荷量之觀點來看，所使用之電荷控制劑以每 100 質量份黏合劑樹脂表示，較佳為 0.1 至 10.0 質量份，更佳為 0.1 至 5.0 質量份。

[0019] 本發明之磁性調色劑視需要亦可加入釋離劑以改善固定性能。可使用任何已知釋離劑作為該釋離劑。特定實例為石油蠟，例如，石蠟、微晶蠟及石蠟脂，及其衍生物；褐煤蠟及其衍生物；藉由費雪-闕 (Fischer-Tropsch) 法提供之烴蠟及其衍生物；聚烯烴蠟，其典型代表為聚乙烯及聚丙烯，及其衍生物；天然蠟，例如巴西棕櫚蠟及堪地里拉蠟 (candelilla wax)，及其衍生物；以及酯蠟。此處，衍生物包括氧化產物、具有乙烯基單體之嵌段共聚物及接枝改質。此外，酯蠟可為單官能性酯蠟或多官能性酯蠟，例如最主要為二官能性酯蠟，但亦可能為四官能性或六官能性酯蠟。

當本發明磁性調色劑中使用釋離劑時，其含量以每 100 質量份黏合劑樹脂計較佳為至少 0.5 質量份至不超過 10 質量份。當該釋離劑含量在指定範圍內時，可加強固定性能同時不損及該磁性調色劑的儲存安定性。

該釋離劑可藉由例如在樹脂製造期間將該樹脂溶解於溶劑中，升高該樹脂溶液之溫度，且在攪拌下進行添加及混合之方法，或藉由在調色劑製造期間於熔融捏合時進行

添加之方法而加入該黏合劑樹脂中。

在釋離劑上使用微差掃描熱量計 (DSC) 測得之最大吸熱峰值的尖峰溫度 (下文亦稱為熔點) 較佳為至少 60°C 至不超過 140°C, 更佳為至少 70°C 至不超過 130°C。當最大吸熱峰值之尖峰溫度 (熔點) 為至少 60°C 至不超過 140°C 時, 該磁性調色劑在固定期間容易塑化, 且增強固定性能。此亦較佳的原因係, 即使在長期儲存期間其亦可防止出現滲出。

本發明中, 釋離劑之最大吸熱峰值的尖峰溫度係根據 ASTM D3418-82 使用「Q1000」微差掃描熱量計 (TA Instruments, Inc.) 測量。使用鈮及鋅之熔點進行該儀器偵測區段之溫度校正, 同時使用鈮之熔合熱校正熱量。

更明確地說, 精確秤出大約 10 mg 之樣本, 且將之引入鋁盤上。在 30 至 200°C 之測量溫度範圍中以 10°C/min 之溫度上升速率進行測量, 並使用空鋁盤作為參考。就該測量而言, 將溫度升高至 200°C, 然後以 10°C/min 令溫度降至 30°C, 之後再次以 10°C/min 將溫度升高。從 DSC 曲線該第二次溫度上升步驟中的 30 至 200°C 之溫度範圍中測得釋離劑之最大吸熱峰值的尖峰溫度。

[0020] 本發明之磁性調色劑含有在磁性調色劑粒子內部的磁體, 且額外含有在該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子。此處, 該磁性氧化鐵粒子係藉由外部添加至該磁性調色劑粒子而置於該磁性調色劑粒子之表面上。

存在該磁性調色劑粒子內部之磁體的實例可為鐵之氧化物，諸如磁鐵礦、磁赤鐵礦、鐵氧磁體等；金屬，諸如鐵、鈷及鎳；及該等金屬與諸如以下金屬之混合物：鋁、銅、鎂、錫、鋅、銻、鈣、錳、硒、鈦、鎢及鈳。

就施加 79.6 kA/m 之磁體的磁特徵而言，矯頑力 ( $H_c$ ) 較佳為 1.6 至 12.0 kA/m。磁化強度 ( $\sigma_s$ ) 較佳為 30 至 90 Am<sup>2</sup>/kg，更佳為 40 至 80 Am<sup>2</sup>/kg。殘留磁化 ( $\sigma_r$ ) 較佳為 1.0 至 10.0 Am<sup>2</sup>/kg，更佳為 1.5 至 8.0 Am<sup>2</sup>/kg。

可使用任何形狀作為磁體之形狀，但以至少四面之多面體為佳，以八面體更佳。

另一方面，存在該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子可為例如與存在該磁性調色劑粒子內部之磁體類似的物質。磁性氧化鐵粒子之形狀之實例可為：八面體、六面體、球形、針狀、鱗片狀等，然而可使用任何形狀，以至少四面之多面體為佳，且以八面體更佳。

該磁體之原粒子的數量平均粒徑 ( $D_1$ ) 較佳不超過 0.50  $\mu\text{m}$  且更佳為 0.05  $\mu\text{m}$  至 0.30  $\mu\text{m}$ 。

該磁性氧化鐵粒子之原粒子 (primary particle) 的數量平均粒徑 ( $D_1$ ) 較佳為至少 0.05  $\mu\text{m}$  至不超過 0.30  $\mu\text{m}$ ，原因係此可促進外部添加步驟中以原粒子狀態均勻附著於該磁性調色劑粒子之表面，且往往減少霧化 (fogging)。以至少 0.10  $\mu\text{m}$  至不超過 0.30  $\mu\text{m}$  為更佳。

此外，就施加 79.6 kA/m 之磁性氧化鐵粒子的磁特徵

而言，以 1.6 至 25.0 kA/m 之矯頑力 ( $H_c$ ) 為佳，原因在於此往往提高顯影性能。以 15.0 至 25.0 kA/m 更佳。磁化強度 ( $\sigma_s$ ) 較佳為 30 至 90 Am<sup>2</sup>/kg，更佳為 40 至 80 Am<sup>2</sup>/kg；而殘留磁化 ( $\sigma_r$ ) 較佳為 1.0 至 10.0 Am<sup>2</sup>/kg，更佳為 1.5 至 8.0 Am<sup>2</sup>/kg。

本發明之磁性調色劑較佳含有至少 35 質量%至不超過 50 質量%之在磁性調色劑粒子內部的磁體，更佳含有至少 40 質量%至不超過 50 質量%。

當該磁體含量少於 35 質量%時，對於顯影套筒內之磁鐵輓的磁吸引力降低，且霧化可能加劇。另一方面，當磁體含量超過 50 質量%時，密度可因顯影性能下降而降低。

磁性調色劑粒子內部之磁體含量可在去除存在表面上之磁體之後，使用例如得自 PerkinElmer Inc.之 Q5000IR TGA 熱分析儀測量。關於測量方法，在氮氛圍下以 25°C/分鐘之溫度上升速率將磁性調色劑從常溫加熱至 900°C：將 100 至 750°C 之質量損失係由從磁性調色劑減去磁體所提供的部分，剩餘質量為該磁體之數量。

另一方面，測量存在該磁性調色劑粒子之表面之磁性氧化鐵粒子量的方法於下文說明。

本發明中，該磁體及該磁性氧化鐵粒子之上述磁特徵係使用 VSM P-1-10 振動樣本磁力計 (Toei Industry Co., Ltd.) 在 25°C 之室溫且外部磁場為 79.6 kA/m 下測量。

[0021] 本發明之磁性調色劑於該磁性調色劑粒子之

表面上含有無機微粒子，該無機微粒子不為磁性氧化鐵。存在磁性調色劑粒子之表面上之無機微粒子的實例可為氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子，且該無機微粒子亦可適宜地在其表面上執行疏水處理之後使用。

關鍵係存在本發明磁性調色劑之表面上的無機微粒子含有至少一種選自由氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子所組成之群組的金屬氧化微粒子，且至少 85 質量%該金屬氧化物微粒子為氧化矽微粒子。較佳係至少 90 質量%該金屬氧化物微粒子為氧化矽微粒子。

其原因係，氧化矽微粒子不只提供關於賦予帶電荷性能與流動性之最佳平衡，從降低該磁性調色劑之間的聚集力之觀點來看亦相當優異。

氧化矽微粒子從降低該調色劑間之聚集力的觀點來看相當優異的原因並不完全清楚，但假設此可能係先前所述關於氧化矽微粒子之間的滑動表現之軸承效果的實質操作所致。

此外，氧化矽微粒子較佳為固定至磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子之主要組分。明確地說，固定至磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子較佳含有至少一種選自由氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子所組成之群組的金屬氧化微粒子，其中氧化矽微粒子為該等金屬氧化物微粒子的至少 80 質量%。氧化矽微粒子更佳為至少 90 質量%。基於前文所討論之相同原因假設：氧化矽微粒子從賦予帶電性能與流動性之觀點來看為最佳，因此發生磁性

調色劑電荷最初迅速增加。結果係可獲得霧化減少及高影像密度，其為極佳之情況。

此處，可調整無機微粒子之添加時機與數量，以使氧化矽微粒子佔存在磁性調色劑粒子之表面上之金屬氧化物微粒子的至少 85 質量%，以及使氧化矽微粒子相對於固定在磁性調色劑粒子之表面上之金屬氧化物粒子為至少 80 質量%。

存在之無機微粒子的數量可使用下述定量該無機微粒子之方法來檢驗。

[0022] 本發明中，於無機微粒子中之原粒子的數量平均粒徑（D1）較佳為至少 5 nm 至不超過 50 nm，更佳為至少 10 nm 至不超過 35 nm。

使該無機微粒子中之原粒子的數量平均粒徑（D1）在指定範圍內使得更容易控制覆蓋率 A 及 B/A，及有助於產生上述軸承效果及降低附著力之效果。當原粒子數量平均粒徑（D1）小於 5 nm 時，無機微粒子易於彼此聚集，獲得大 B/A 值成為問題，且覆蓋率 A 之變異係數亦易於成為較大值。另一方面，當原粒子數量平均粒徑（D1）超過 50 nm 時，即使添加大量無機微粒子，覆蓋率 A 仍偏低；此外，由於無機微粒子變得難以固定在磁性調色劑粒子，故 B/A 往往具有較低值。即，當原粒子數量平均粒徑（D1）大於 50 nm 時，難以獲得上述空隙比降低效果及軸承效果。

[0023] 較佳係在本發明中所使用的無機微粒子上進

行疏水處理，尤佳係無機微粒子係經疏水性處理成根據甲醇滴定測試測量具有至少 40% 且更佳為至少 50% 之疏水性。

進行疏水處理之方法可以使用例如有機矽化合物、聚矽氧油、長鏈脂肪酸等進行處理的方法為例。

有機矽化合物之實例可為六甲基二矽氮烷、三甲基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、三甲基氯矽烷、二甲基二氯矽烷、甲基三氯矽烷、二甲基乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷，及六甲基二矽氧烷。可使用該等有機矽化合物中之單一者，或可使用二或多者之混合物。

聚矽氧油之實例可為二甲基聚矽氧油、甲苯基聚矽氧油、經  $\alpha$ -甲基苯乙烯改質之聚矽氧油、氯苯基聚矽氧油及經氟改質之聚矽氧油。

$C_{10-22}$  脂肪酸適於作為長鏈脂肪酸，且該長鏈脂肪酸可為直鏈脂肪酸或支鏈脂肪酸。可使用飽和脂肪酸或不飽和脂肪酸。

前述者當中， $C_{10-22}$  直鏈飽和脂肪酸極佳，原因在於其容易提供無機微粒子之表面的均勻處理。

該等直鏈飽和脂肪酸之實例可為癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕櫚酸、硬脂酸、花生酸及蘿酸。

對於本發明中所使用之無機微粒子而言，已經聚矽氧油處理之無機微粒子為佳，且以經有機矽化合物及聚矽氧油處理之無機微粒子更佳。此使得可能適宜控制疏水性。

以聚矽氧油處理無機微粒子之方法的實例可為使用混合機（諸如 Henschel 混合機）將聚矽氧油與已經有機矽化合物處理的無機微粒子直接混合的方法，或將聚矽氧油噴灑在無機微粒子上之方法。其他實例為將聚矽氧油溶解或分散在適當溶劑中；然後加入無機微粒子並混合之；且移除該溶劑之方法。

為了獲得良好疏水性，用於該處理之聚矽氧油的數量以每 100 質量份無機微粒子表示較佳為至少 1 質量份至不超過 40 質量份，更佳為至少 3 質量份至不超過 35 質量份。

為了賦予磁性調色劑優異之流動性，本發明所使用之氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子具有以根據氮吸附進行之 BET 方法測量較佳至少  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  至不超過  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  且更佳為至少  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  至不超過  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  之比表面積（BET 比表面積）。

藉由根據氮吸附之 BET 方法的比表面積（BET 比表面積）之測量係根據 JIS Z8830（2001）進行。使用採用藉由恆定體積技術之氣體吸附的「TriStar300（Shimadzu Corporation）自動比表面積·孔分布分析儀」作為測量儀器。

無機微粒子之添加量以每 100 質量份磁性調色劑粒子表示較佳為至少 1.5 質量份至不超過 3.0 質量份無機微粒子，更佳為至少 1.5 質量份至不超過 2.6 質量份，又更佳為至少 1.8 質量份至不超過 2.6 質量份。

從促進適當控制覆蓋率  $A$  及  $B/A$  之觀點以及從影像密度及霧化觀點來看，將無機微粒子之添加量設定在指定範圍內亦較佳。即使可設計外部添加設備及外部添加方法，但無機微粒子之添加量超過 3.0 質量份引起無機微粒子釋離並促成例如影像上之條紋的外觀。

除了上述無機微粒子之外，可在本發明磁性調色劑中添加原粒子數量平均粒徑 ( $D1$ ) 為至少 80 nm 至不超過 3  $\mu\text{m}$  之粒子。例如，潤滑劑（如氟樹脂粉末、硬脂酸鋅粉末或聚偏二氟乙烯粉末）；拋光劑（如氧化鈾粉末、碳化矽粉末或鈦酸鋁粉末）；或間隔粒子（諸如氧化矽及樹脂粒子）可以不影響本發明效果之少量添加。

[0024] 用於製造本發明磁性調色劑之方法實例係於下文提出，但無意限制其製造方法。

本發明磁性調色劑可藉由能調整覆蓋率  $A$  及  $B/A$  及較佳具有可調整平均圓度之步驟同時其他製造步驟無特定限制的任何已知方法來製造。

下列方法為此種製造方法的適宜實例。首先，使用混合機（諸如 Henschel 混合機）或球磨機將黏合劑樹脂及磁體及視需要之其他原料（例如釋離劑及電荷控制劑）徹底混合，然後使用經加熱捏合設備（諸如輥、捏合機或擠出機）將之熔融、處理及捏合以使該等樹脂彼此相容。

將獲得之經熔融且捏合材料冷卻並凝固，然後粗粉碎、細粉碎且分級，且外部添加外部添加劑（例如無機微粒子及磁性氧化鐵粒子）並混合至所得之磁性調色劑粒

子，以獲得磁性調色劑。

此處所使用之混合機實例可為 Henschel 混合機 (Mitsui Mining Co., Ltd.) ; Supermixer (Kawata Mfg. Co., Ltd.) ; Ribocone (Okawara Corporation) ; Nauta 混合機、Turbulizer 及 Cyclomix (Hosokawa Micron Corporation) ; Spiral Pin 混合機 (Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd.) ; Loedige 混合機 (Matsubo Corporation) ; 及 Nobilta (Hosokawa Micron Corporation) 。

上述捏合設備之實例可為 KRC Kneader (Kurimoto, Ltd.) ; Buss Ko-Kneader (Buss Corp.) ; TEM 擠出機 (Toshiba Machine Co., Ltd.) ; TEX 雙螺桿捏合機 (The Japan Steel Works, Ltd.) ; PCM Kneader (Ikegai Ironworks Corporation) ; 三輥磨機、混合輥磨機、捏合機 (Inoue Manufacturing Co., Ltd.) ; Kneadex (Mitsui Mining Co., Ltd.) ; MS 型壓力捏合機及 Kneader-Ruder (Moriyama Mfg. Co., Ltd.) ; 及 Banbury 混合機 (Kobe Steel, Ltd.) 。

上述粉碎機之實例可為 Counter Jet Mill、Micron Jet 及 Inomizer (Hosokawa Micron Corporation) ; IDS 碾磨機及 PJM Jet Mill (Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.) ; Cross Jet Mill (Kurimoto, Ltd.) ; Ulmax (Nisso Engineering Co., Ltd.) ; SK Jet-O-Mill (Seishin Enterprise Co., Ltd.) ; Krypton (Kawasaki Heavy

Industries, Ltd.) ; Turbo Mill ( Turbo Kogyo Co., Ltd.) ; 及 Super Rotor ( Nisshin Engineering Inc. ) 。

前述者當中，可藉由調整使用 Turbo Mill 進行微粉碎化期間的排氣溫度而控制平均圓度。較低排氣溫度（例如不超過 40°C）提供較小之平均圓度值，而較高排氣溫度（例如約 50°C）提供較高之平均圓度值。

上述分級器之實例可為 Classiel、Micron Classifier 及 Spedic Classifier ( Seishin Enterprise Co., Ltd. ) ; Turbo Classifier ( Nisshin Engineering Inc. ) ; Micron Separator、Turboplex ( ATP ) 及 TSP Separator ( Hosokawa Micron Corporation ) ; Elbow Jet ( Nittetsu Mining Co., Ltd. ) ; Dispersion Separator ( Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd. ) ; 及 YM Microcut ( Yasukawa Shoji Co., Ltd. ) 。

可用以篩選粗粒子的篩選裝置的實例可為 Ultrasonic ( Koei Sangyo Co., Ltd. )、Rezona Sieve 及 Gyro-Sifter ( Tokuju Corporation )、Vibrasonic System ( Dalton Co., Ltd. )、Soniclean ( Sintokogio, Ltd. )、Turbo Screener ( Turbo Kogyo Co., Ltd. )、Microsifter ( Makino Mfg. Co., Ltd. ) 以及圓形振動篩。

[0025] 已知之混合處理設備（例如上述之混合機）可用於外部添加及混合無機微粒子；然而從使能容易控制覆蓋率  $A$ 、 $B/A$  及覆蓋率  $A$  之變異係數的觀點來看，以圖 6 所示之設備為佳。此外，實施磁性氧化鐵粒子之外部添

加及混合的混合處理設備亦較佳。

圖 6 為顯示可用以進行外部添加及混合本發明所使用之無機微粒子的混合處理設備的實例之示意圖。

因該混合處理設備具有在窄間隙區域中對磁性調色劑粒子及無機微粒子施加剪力的結構，其容易造成無機微粒子固定於磁性調色劑粒子之表面。

此外，如下述，由於促進磁性調色劑粒子及無機微粒子在旋轉構件之軸向上的循環，及由於在固定顯影之前徹底及均勻混合之故，覆蓋率  $A$ 、 $B/A$  及覆蓋率  $A$  之變異係數容易控制在對本發明較佳之範圍內。

另一方面，圖 7 為顯示上述混合處理設備中所使用之攪拌構件的結構實例之示意圖。

下文係使用圖 6 及 7 來說明無機微粒子之外部添加及混合程序。

進行無機微粒子之外部添加及混合的混合處理設備具有旋轉構件 2，其表面上配置至少複數個攪拌構件 3；驅動構件 8，其驅動該旋轉構件的旋轉；及主罩殼 1，其係配置成與攪拌構件 3 具有間隔。

重要的是介於主罩殼 1 之內周圍與攪拌構件 3 之間的空隙（間隙）維持恆定且非常小，以對磁性調色劑粒子施加均勻剪力且促進無機微粒子固定至磁性調色劑粒子之表面。

該設備中之主罩殼 1 之內周圍直徑為不超過旋轉構件 2 之外周圍直徑的兩倍。圖 6 中，顯示主罩殼 1 之內周圍

直徑為旋轉構件 2 之外周圍直徑的 1.7 倍（該旋轉構件 2 減去攪拌構件 3 所提供之筒直徑）之實例。當主罩殼 1 之內周圍直徑不超過旋轉構件 2 之外周圍直徑的兩倍時，由於力作用在磁性調色劑粒子上之處理空間受到適當限制，故衝擊力令人滿意地施加於磁性調色劑粒子。

此外，重要的是上述間隙係根據該主罩殼之大小而做調整。從對磁性調色劑粒子施加適當剪力之觀點來看，重要的是該間隙可製成爲主罩殼 1 之內周圍直徑的約至少 1% 至不超過 5%。明確地說，當主罩殼 1 之內周圍直徑爲大約 130 mm 時，間隙較佳係製成大約至少 2 mm 至不超過 5 mm；當主罩殼 1 之內周圍直徑爲約 800 mm 時，間隙較佳係製成大約至少 10 mm 至不超過 30 mm。

在本發明中無機微粒子之外部添加及混合程序中，無機微粒子混合及外部添加至磁性調色劑粒子之表面係使用混合處理設備藉由驅動構件 8 來旋轉該旋轉構件 2 且攪拌並混合已引入該混合處理設備之磁性調色劑粒子與無機微粒子來進行。

如圖 7 所示，該複數個攪拌構件 3 之至少一部分係形成爲前向輸送攪拌構件 3a，其伴隨著旋轉構件 2 之旋轉而以沿著該旋轉構件之軸向的一個方向輸送磁性調色劑粒子及無機微粒子。此外，該複數個攪拌構件 3 之至少一部分係形成爲反向輸送攪拌構件 3b，其伴隨旋轉構件 2 之旋轉而以沿著該旋轉構件之軸向的另一方向送回該磁性調色劑粒子及無機微粒子。

此處，當原料入口 5 及產物排出口 6 係配置在主罩殼 1 的兩端，如圖 6，從原料入口 5 朝向產物排出口 6 之方向（朝圖 6 右側之方向）為「前向方向」。

即，如圖 7 所示，前向輸送攪拌構件 3a 之面係傾斜，以便以前向方向（13）輸送磁性調色劑粒子。另一方面，反向輸送攪拌構件 3b 之面係傾斜，以便以反向方向（12）輸送磁性調色劑粒子及無機微粒子。

藉由此做法，進行將無機微粒子外部添加至磁性調色劑粒子之表面且混合之，同時重複進行以「前向方向」（13）輸送及以「反向方向」輸送（12）。

此外，關於攪拌構件 3a、3b，複數個以該旋轉構件 2 之周圍方向中的間隔配置的構件形成一組。在圖 7 所示之實例中，兩個彼此間隔  $180^\circ$  之構件在旋轉構件 2 上形成一組攪拌構件 3a、3b，但較大構件數可形成一組，諸如三個間隔  $120^\circ$  之構件或四個間隔  $90^\circ$  之構件。

在圖 7 所示之實例中，以相等間隔形成總共 12 個攪拌構件 3a、3b。

此外，圖 7 中之 D 表示攪拌構件之寬度，及 d 表示代表攪拌構件之重疊部分的距離。圖 7 中，當從造成以前向方向及反向方向有效率輸送磁性調色劑粒子及無機微粒子之觀點來看，D 較佳係約為旋轉構件 2 之長度的至少 20% 至不超過 30% 之寬度。圖 7 顯示 D 為 23% 之實例。此外，關於攪拌構件 3a 及 3b，當以與攪拌構件 3a 一端之位置垂直的方向劃延長線時，較佳係存在該攪拌構件與攪拌構件

3b 之特定重疊部分 d。此係用以有效率施加剪力至磁性調色劑粒子。從剪力之施加觀點來看，該 d 較佳為 D 的至少 10% 至不超過 30%。

除了圖 7 所示之形狀外，只要磁性調色劑粒子可以前向方向及反向方向輸送且保留間隙，葉片形狀可為具有彎曲表面之形狀或遠端葉片元件係藉由棒狀臂連接至旋轉構件 2 之槳狀結構。

以下茲參考圖 6 及 7 所示之設備的示意圖更詳細說明本發明。

圖 6 所示之設備具有旋轉構件 2，其具有至少複數個配置在表面上之攪拌構件 3；驅動構件 8，其驅動該旋轉構件 2 之旋轉；及主罩殼 1，其係配置形成具有攪拌構件 3；及套管 4 的間隔，熱傳介質可在其中流動且其位於該主罩殼 1 內部及位在該旋轉構件之端表面 10。

此外，圖 6 所示之設備具有原料入口 5，其係形成於主罩殼 1 之上側，用於引入磁性調色劑粒子及無機微粒子，及產物排出口 6，其係形成於該主罩殼 1 之下側，用於將已經歷外部添加及混合程序的磁性調色劑粒子從主罩殼 1 排至外部。

圖 6 所示之設備亦具有插入該原料入口 5 之原料入口內件 16，及插入該產物排出口 6 之產物排出口內件 17。

本發明中，原料入口內件 16 係先從原料入口 5 移除，且磁性調色劑粒子係從該原料入口 5 引入處理空間 9。然後，無機微粒子係從原料入口 5 引入該處理空間

9，且插入原料入口內件 16。隨後藉由驅動構件 8 旋轉該旋轉構件 2（11 代表旋轉方向），從而當藉由配置在該旋轉構件 2 之表面上的複數個攪拌構件 3 攪拌及混合時，使引入之待處理材料進行外部添加及混合程序。

引入順序亦可為先經由原料入口 5 引入無機微粒子，然後經由原料入口 5 引入磁性調色劑粒子。此外，可使用混合機（諸如 Henschel 混合機）事先混合磁性調色劑粒子及無機微粒子，然後該混合物可經由圖 6 所示之設備的原料入口 5 引入。

更明確地說，關於外部添加及混合程序，就獲得本發明所指定之覆蓋率  $A$ 、 $B/A$  及覆蓋率  $A$  之變異係數方面而言，較佳係將驅動構件 8 之功率控制在至少  $0.2 \text{ W/g}$  至不超過  $2.0 \text{ W/g}$ 。將驅動構件 8 之功率控制在至少  $0.6 \text{ W/g}$  至不超過  $1.6 \text{ W/g}$  更佳。

當該功率低於  $0.2 \text{ W/g}$  時，難以獲得高覆蓋率  $A$ ，且  $B/A$  往往太低。另一方面，當超過  $2.0 \text{ W/g}$  時， $B/A$  往往太高。

處理時間無特定限制，但較佳為至少 3 分鐘至不超過 10 分鐘。當處理時間短於 3 分鐘時， $B/A$  往往很低，且易於發生大覆蓋率  $A$  之變異係數。另一方面，當處理時間超過 10 分鐘時， $B/A$  反而往往很高，且設備內之溫度動輒上升。

外部添加及混合期間之攪拌構件的旋轉速率不受特定限制，然而就圖 6 所示之設備而言，當設備中之處理空間

9 的容積為  $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  時，攪拌構件之 rpm（當攪拌構件 3 之形狀如圖 7 所示時）較佳為至少 1000 rpm 至不超過 3000 rpm。在至少 1000 rpm 至不超過 3000 rpm 下容易獲得本發明指定之覆蓋率 A、B/A 及覆蓋率 A 之變異係數。

本發明之尤佳處理方法在外部添加及混合程序步驟之前具有預混合步驟。插入預混合步驟獲致無機微粒子非常均勻分散在磁性調色劑粒子之表面上，因此容易獲得高覆蓋率 A 及容易降低覆蓋率 A 之變異係數。

更明確地說，預混合處理條件較佳係驅動構件之功率為至少 0.06 W/g 至不超過 0.20 W/g，且處理時間為至少 0.5 分鐘至不超過 1.5 分鐘。當預混合處理條件之負載功率低於 0.06 W/g 或處理時間短於 0.5 分鐘時，於該預混合中難以獲得令人滿意的均勻混合。另一方面，當預混合處理條件之負載功率高於 0.20 W/g 或處理時間長於 1.5 分鐘時，無機微粒子可能在獲致令人滿意之均勻混合之前已固定於磁性調色劑粒子之表面上。

該外部添加及混合完成之後，移除產物排出口 6 中之產物排出口內件 17，且藉由驅動構件 8 旋轉旋轉構件 2 以從該產物排出口 6 排出磁性調色劑。視需要，可使用網篩或篩（例如圓形振動網篩）從所獲得之磁性調色劑分離出粗粒子等，以獲得磁性調色劑。

[0026] 下文茲參考圖 8 明確說明可有利地使用本發明磁性調色劑之成像設備的實例。圖 8 中，100 為具有靜

電潛像之構件（下文亦稱為光敏性構件），及尤其是配置在其周圍的下列各者：充電構件（下文亦稱為充電輥）117、具有攜帶調色劑構件 102 之顯影裝置 140、轉移構件（下文亦稱為轉移充電輥）114、清潔器 116、固定單元 126 及套準調節輥（register roller）124。該具有靜電潛像之構件 100 係藉由充電構件 117 而帶電。藉由對該具有靜電潛像之構件 100 照射來自雷射產生器 121 的雷射光而進行曝光，以形成對應於所要之影像的靜電潛像。藉由具有單組分調色劑之顯影裝置 140 顯影在該具有靜電潛像之構件 100 上之靜電潛像以提供調色劑影像，且藉由以間隔著轉移材料方式與該具有靜電潛像之構件接觸的轉移構件 114 將該調色劑影像轉移至該轉移材料上。將該具有調色劑影像之轉移材料輸送至固定單元 126，且進行固定至該轉移材料。此外，某種程度殘留在該具有靜電潛像之構件上的調色劑係藉由清潔刀片刮除且儲存在清潔器 116 中。

[0027] 下文說明測量本發明所論及之各種性質的方法。

#### <計算覆蓋率 A>

藉由使用 Image-Pro Plus 5.0 版影像分析軟體（Nippon Roper Kabushiki Kaisha）來計算本發明中之覆蓋率 A，磁性調色劑表面之影像係使用 Hitachi 之 S-4800 超高解析度場發射掃描式電子顯微鏡（Hitachi High-

Technologies Corporation) 拍攝。使用 S-4800 獲取影像的條件如下。

### (1) 試樣製備

在試樣短棒 (15 mm × 6 mm 鋁試樣短棒) 上將導電糊塗布成薄層，且將磁性調色劑噴灑於其上。另外進行吹風以從該試樣短棒移除過多之磁性調色劑並進行徹底乾燥。將該試樣短棒放置在試樣固持器中，且以試樣高度尺將該試樣短棒高度調整 36 mm。

### (2) 設定使用 S-4800 觀察之條件

使用 S-4800 藉由反向散射電子成像所獲得之影像來計算覆蓋率 A。因使用反向散射電子影像時無機微粒子帶電少於二次電子影像之情況，故可極為精確地測量覆蓋率 A。

將液態氮引至位在 S-4800 外殼中之防污染阱的邊緣，且使之靜置 30 分鐘。啟動 S-4800 之「PC-SEM」並進行閃光（清潔為為電子源之 FE 尖端）。點擊螢幕上該控制面板中的加速電壓顯示區，並按下 [flashing] 鍵以開啓閃光執行對話。確認閃光強度為 2 並執行。確認閃光所致之發射電流為 20 至 40  $\mu\text{A}$ 。將該試樣固持器插入 S-4800 外殼之試樣室中。按下控制面板上的 [home] 以將該試樣固持器轉移至觀察位置。

點擊該加速電壓顯示區以開啓 HV 設定對話，並將加

速電壓設定為[0.8 kV]且將發射電流設定為[20  $\mu$ A]。在操作面板之[base]欄標中，將信號選擇設為[SE]；為 SE 偵測器選擇[upper (U)]及[+BSE]；及將選擇框中之[L.A. 100]選擇至[+BSE]右側以進入使用反向散射電子影像觀察模式。類似地，在操作面板之[base]欄標中，將光電系統條件方塊的探針電流設為[Normal]；將聚焦模式設為[UHR]；及將 WD 設為[3.0 mm]。按下控制面板之加速電壓顯示區中的[ON]鍵並施加加速電壓。

### (3) 計算磁性調色劑之數量平均粒徑 (D1)

藉由在控制面板之倍率指示器區中拖曳而將倍率設為 5000X (5k)。轉動操作面板上之[COARSE]聚焦鈕且進行已獲得某種程度聚焦之孔徑校準的調整。點擊控制面板中之[Align]且顯示校準對話及選擇[beam]。藉由轉動操作面板上之 STIGMA/校準鈕 (X, Y) 而將所顯示之光束遷移至同心圓中心。然後一次一格地選擇[孔徑]及轉動 STIGMA/校準鈕 (X, Y) 與調整以停止影像之移動或最小化該移動。關閉孔徑對話並使用自動聚焦來聚焦。藉由再重複該操作兩次來聚焦。

之後，藉由在 300 個磁性調色劑粒子下測量粒子直徑來測定數量平均粒徑 (D1)。當觀察磁性調色劑粒子時，取個別粒子之粒徑為最大直徑。

### (4) 聚焦調整

就具有於 (3) 中所獲得之數量平均粒徑 ( $D1$ )  $\pm 0.1$   $\mu\text{m}$  的粒子而言，在將最大直徑之中心調整至測量螢幕之中心的情況下，在控制面板之倍率指示區內拖曳以將倍率設為 10000X (10k)。轉動操作面板上之[COARSE]聚焦鈕且進行已獲得某種程度聚焦之孔徑校準的調整。點擊控制面板中之[Align]且顯示校準對話及選擇[beam]。藉由轉動操作面板上之 STIGMA/校準鈕 (X, Y) 而將所顯示之光束遷移至同心圓中心。然後一次一格地選擇[孔徑]及轉動 STIGMA/校準鈕 (X, Y) 與調整以停止影像之移動或最小化該移動。關閉孔徑對話並使用自動聚焦來聚焦。然後將倍率設為 50000X (50k)；如上述使用聚焦鈕及 STIGMA/校準鈕進行聚焦調整；及使用自動聚焦再次聚焦。重複該操作來聚焦。此處，由於在觀察平面具有大傾斜角時該覆蓋率測量之精確性易於降低，藉由在聚焦調整期間選擇整體觀察平面係同時聚焦的方式而選擇該表面中具有最小傾斜來進行分析。

#### (5) 影像擷取

使用 ABC 模式進行亮度調整，拍攝大小為  $640 \times 480$  個像素之像片並儲存。使用該影像檔進行下述分析。針對每個磁性調色劑粒子拍攝一張像片且獲得至少 30 個磁性調色劑粒子之影像。

#### (6) 影像分析

本發明中，覆蓋率 A 係使用以下所述之分析軟體並藉由對上述製程所獲得之影像進行二元化處理來計算。當此步驟完成時，將上述單一影像分成 12 個方塊並分析每一者。然而，當某一分區內存在粒徑大於或等於 50 nm 之無機微粒子時，不對該分區進行覆蓋率 A 之計算。

使用 Image-Pro Plus 5.0 版影像分析軟體之分析條件如下。

軟體：Image-ProPlus5.1J

從工具列中之「測量(measurement)」選擇「計數/大小(count/size)」，然後選擇「選項(option)」，且設定二元化條件。選擇物件擷取選項中之 8 鍵接，且設定平滑至 0。此外，不選擇初步篩選、填滿空隙及包絡，且將「排除邊界線(exclusion of boundary line)」設為「無(none)」。從工具列中之「測量(measurement)」選擇「測量項目(measurement items)」，並對區域篩選範圍輸入 2 至  $10^7$ 。

藉由標記出方塊區來計算覆蓋率。此處，將該區之面積(C)製成 24000 至 26000 個像素。自動二元化係藉由「處理(processing)」-二元化進行，且計算無氧化矽區之總面積(D)。

使用下列公式從方塊區之面積 C 及無氧化矽區之總面積 D 來計算覆蓋率 a。

$$\text{覆蓋率 } a (\%) = 100 - (D/C \times 100)$$

如上述，對至少 30 個磁性調色劑粒子進行覆蓋率 a

之計算。取所有獲得之數據的平均值作為本發明之覆蓋率 A。

[0028] <覆蓋率 A 之變異係數>

本發明中係如下測定覆蓋率 A 之變異係數。覆蓋率 A 之變異係數係使用下列公式，令  $\sigma(A)$  為上述覆蓋率 A 之計算中所使用之所有覆蓋率數據的標準差而獲得。

$$\text{變異係數 (\%)} = \{\sigma(A) / A\} \times 100$$

[0029] <計算覆蓋率 B>

覆蓋率 B 係藉由先移除磁性調色劑表面上之未固定無機微粒子，然後如下進行與計算覆蓋率 A 相同之製程來計算。

(1) 移除未固定無機微粒子

如下述移除未固定無機微粒子。本發明人研究且設定移除條件以期徹底移除埋入調色劑表面之無機微粒子以外之無機微粒子。

作為實例，圖 9 顯示使用圖 6 所示之設備並以三種不同外部添加濃度使覆蓋率 A 為 46% 之磁性調色劑的介於超音波分散時間與超音波分散後所計算之覆蓋率之間的關係。圖 9 係使用與上述覆蓋率 A 之計算相同的製程來計算而構成，磁性調色劑之覆蓋率係藉由下述方法以超音波分散來移除無機微粒子然後予以乾燥而提供。

圖 9 說明覆蓋率降低與藉由超音波分散移除無機微粒子有關聯，且對於所有外部添加濃度而言，藉由超音波分散 20 分鐘使覆蓋率達到大約恆定值。基於此點，超音波分散 30 分鐘被視為提供徹底移除埋入調色劑表面之無機微粒子以外的無機微粒子，從而將所獲得之覆蓋率定義為覆蓋率 B。

更詳細地考慮，將 16.0 g 之水及 4.0 g 之 Contaminon N (得自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 之中性洗滌劑，產品編號 037-10361) 引入 30 mL 之小玻璃瓶且徹底混合之。將 1.50 g 之磁性調色劑引入所形成之溶液，且藉由在底部施加磁鐵而使磁性調色劑完全沉沒。之後，使該磁鐵在周圍移動以將磁性調色劑調節至該溶液且移除氣泡。

將 UH-50 超音波振盪器之尖端 (得自 SMT Co., Ltd.，所使用之尖端為鈦合金尖端，且尖端直徑  $\phi$  為 6 mm) 插入，使其在小瓶中央並位在離該小瓶底部 5 mm 之高度，且藉由超音波分散來移除無機微粒子。在施加超音波 30 分鐘之後，移出整體磁性調色劑量並予以乾燥。在此期間，儘可能施加較少之熱，同時在不超過 30°C 下進行真空乾燥。

## (2) 計算覆蓋率 B

在如上述乾燥之後，如上述覆蓋率 A 般計算該磁性調色劑之覆蓋率，獲得覆蓋率 B。

[0030] <測量無機微粒子之原粒子的數量平均粒徑之方法>

從使用 Hitachi 之 S-4800 超高解析度場發射掃描式電子顯微鏡 (Hitachi High-Technologies Corporation) 拍攝的磁性調色劑表面上之無機微粒子影像來計算無機微粒子之原粒子之數量平均粒徑。使用 S-4800 獲取影像的條件如下。

進行與前文「計算覆蓋率 A」中所述之相同步驟 (1) 至 (3)；聚焦係藉由如 (4) 在 50000X 倍率之磁性調色劑表面下進行聚焦調整來進行；然後使用 ABC 模式來調整亮度。接著將倍率改爲 100000X；如 (4) 使用聚焦鈕及 STIGMA/校準鈕進行聚焦調整；及使用自動聚焦來聚焦。重複該聚焦調整程序以獲致 100000X 聚焦。

之後，對於在磁性調色劑表面上之至少 300 個無機微粒子測量粒徑，且測定數量平均粒徑 (D1)。此處，因無機微粒子亦呈聚集體形式存在，故在聚集體上所測定之最大直徑可視爲原粒子，且採用所獲得之最大直徑的算術平均獲得原粒子數量平均粒徑 (D1)。

[0031] <無機微粒子之定量方法>

(1) 測定磁性調色劑中之氧化矽微粒子含量 (標準添加方法)

將 3 g 磁性調色劑引入直徑爲 30 mm 之鋁環中，且使

用 10 噸之壓力製粒。藉由波長色散 X 射線螢光分析 (XRF) 來測定矽 (Si) 濃度 (Si 濃度-1)。測量條件較佳係針對所使用之 XRF 儀器最佳化，且一系列中之所有濃度測量係使用相同條件進行。以相對於磁性調色劑為 1.0 質量%的量將原粒子數量平均粒徑為 12 nm 的氧化矽微粒子添加至該磁性調色劑，且以咖啡磨粉機進行混合。

對於此時摻合的氧化矽微粒子而言，可使用原粒子數量平均粒徑為至少 5 nm 至不超過 50 nm 之氧化矽微粒子而不影響該測定。

混合之後，如上述進行製粒，亦如上述測定 Si 濃度 (Si 濃度-2)。使用相同製程，亦對於相對於磁性調色劑添加 2.0 質量%及 3.0 質量%之氧化矽微粒子並混合該氧化矽微粒子所製備的樣本測量 Si 濃度 (Si 濃度-3、Si 濃度-4)。根據標準添加方法之磁性調色劑中的氧化矽含量 (質量%) 係使用 Si 濃度-1 至-4 來計算。

磁性調色劑中之氧化鈦含量 (質量%) 及磁性調色劑中之氧化鋁含量 (質量%) 係使用標準添加方法及如上述氧化矽含量之測定的相同製程來測定。即，就氧化鈦含量 (質量%) 而言，添加原粒子數量平均粒徑為至少 5 nm 至不超過 50 nm 之氧化鈦粒子並混合之，且藉由測定鈦 (Ti) 濃度來進行該測定。就氧化鋁含量 (質量%) 而言，添加原粒子數量平均粒徑為至少 5 nm 至不超過 50 nm 之氧化鋁微粒子並混合之，且藉由測定鋁 (Al) 濃度來進行該測定。

## (2) 從磁性調色劑分離無機微粒子

使用精密天平將 5 g 磁性調色劑秤至一帶蓋之 200-mL 塑膠杯中；添加 100 mL 甲醇；及使用超音波分散器進行分散 5 分鐘。使用釹磁鐵保留磁性調色劑並丟棄上澄液。使用甲醇分散並丟棄上澄液之程序係進行三次，接著添加 100 mL 之 10% NaOH 及數滴「Contaminon N」（用於清潔精密測量儀器且包含非離子界面活性劑、陰離子界面活性劑及有機填充劑之 10 質量%中性 pH 7 的水溶液，得自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.），輕度混合，然後靜置 24 小時。接著使用釹磁鐵再分離。此時以蒸餾水重複清洗，直到不殘留 NaOH 為止。使用真空乾燥機徹底乾燥所收集的粒子，獲得粒子 A。外部添加之氧化矽微粒子係藉由該程序而溶解並移除。由於氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子難溶於 10% NaOH 中，故彼等可留在粒子 A 中。

## (3) 測量粒子 A 中之 Si 濃度

將 3 g 粒子 A 引入直徑為 30 mm 之鋁環中；使用 10 噸之壓力製粒；且藉由波長色散 XRF 測定 Si 濃度（Si 濃度-5）。使用 Si 濃度-5 及測定磁性調色劑中之氧化矽含量中所使用的 Si 濃度-1 至-4 來計算粒子 A 中之氧化矽含量（質量%）。

## (4) 從磁性調色劑分離磁體

將 100 mL 之四氫呋喃添加至 5 g 之粒子 A 中並徹底混合，接著進行超音波分散 10 分鐘。使用磁鐵保留該磁體並丟棄上澄液。進行該程序 5 次以獲得粒子 B。該程序可幾乎完全去除該磁體外部之有機組分，例如樹脂。然而，因該樹脂中之四氫呋喃不可溶物質可仍然存在，由該程序所提供之粒子 B 較佳係加熱至 800°C 以燒掉該殘留有機組分，且在加熱之後所獲得之粒子 C 約為存在該磁性調色劑之磁體。

粒子 C 之質量測量獲得該磁性調色劑中之磁體含量 W (質量%)。為了校正因磁體氧化所致之增量，將粒子 C 之質量乘以 0.9666 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ )。

## (5) 測量經分離磁體中之 Ti 濃度與 Al 濃度

Ti 及 Al 可作為雜質或添加劑存在磁體中。藉由波長色散 XRF 中之 FP 定量可偵測屬於該磁體之 Ti 及 Al 的數量。將偵測之 Ti 及 Al 的數量轉化成氧化鈦及氧化鋁，然後計算該磁體中之氧化鈦含量及氧化鋁含量。

外部添加之氧化矽微粒子的數量、外部添加之氧化鈦微粒子的數量及外部添加之氧化鋁微粒子的數量係藉由將前述製程所獲得之定量值代入下列公式來計算。

外部添加之氧化矽微粒子的數量 (質量%) = 磁性調色劑中之氧化矽含量 (質量%) - 粒子 A 中之氧化矽含量 (質量%)

外部添加之氧化鈦微粒子的數量（質量%）=磁性調色劑中之氧化鈦含量（質量%）- {磁體中之氧化鈦含量（質量%）×磁體含量 W/100}

外部添加之氧化鋁微粒子的數量（質量%）=磁性調色劑中之氧化鋁含量（質量%）- {磁體中之氧化鋁含量（質量%）×磁體含量 W/100}

（6）針對固定至磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子計算選自由氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子所組成之群組的金屬氧化微粒子中的氧化矽微粒子之比例

在進行用於計算覆蓋率 B 之方法中的「移除未固定之無機微粒子」製程之後且乾燥該調色劑之後，可藉由進行如上述方法（1）至（5）中相同製程來計算金屬氧化物微粒子中之氧化矽微粒子的比例。

[0032] <測量磁性調色劑之重量平均粒徑（D4）及數量平均粒徑（D1）的方法>

磁性調色劑之重量平均粒徑（D4）及數量平均粒徑（D1）係如下計算。所使用之測量儀器為「Coulter Counter Multisizer 3」（註冊商標，得自 Beckman Coulter, Inc.），其為根據孔電阻原理操作且配備有 100 μm 孔徑管之精密粒度分布測量儀器。設定測量條件並使用隨附之專用軟體（即，「Beckman Coulter Multisizer 3 Version 3.51」（得自 Beckman Coulter, Inc.））分析測量

數據。測量係在有效測量通道數為 25000 個通道下進行。

用於測量之電解質水溶液係將特殊等級之氯化鈉溶解於離子交換水中以提供約 1 質量%之濃度來製備，例如可使用「ISOTON II」（得自 Beckman Coulter, Inc.）。

專用軟體在測量與分析之前係經如下組態。

在該專用軟體之「修改標準操作方法（SOM）（modify the standard operating method（SOM）」螢幕中，控制模式中的總計數係設為 50000 個粒子；測量次數係設為 1 次；且 Kd 值係設為使用「標準粒子 10.0  $\mu\text{m}$ （standard particle 10.0  $\mu\text{m}$ ）」所獲得之值（得自 Beckman Coulter, Inc.）。臨限值及雜訊水準係藉由按下「臨限值/雜訊水準測量鍵（threshold value/noise level measurement button）」而自動設定。此外，將電池設為 1600  $\mu\text{A}$ ；將增益設為 2；將電解質設為 ISOTON II；及對「測量後孔徑管沖洗（post-measurement aperture tube flush）」輸入檢查。

在該專用軟體之「設定脈衝至粒徑之轉換（setting conversion from pulses to particle diameter）」中，將區間間隔（bin interval）設為對數粒徑；將粒徑區間（particle diameter bin）設為 256 個粒徑區間；且將粒徑範圍設為 2  $\mu\text{m}$  至 60  $\mu\text{m}$ 。

明確之測量製程如下。

（1）將大約 200 mL 之上述電解質水溶液引入欲與 Multisizer 3 併用的 250-mL 圓底玻璃燒杯，且將該燒杯置

於樣本架，並且使用攪拌棒以每秒 24 轉進行逆時鐘攪拌。該孔徑管內之污染及氣泡已事先藉由該專用軟體之「孔徑沖洗 (aperture flush)」功能予以去除。

(2) 將大約 30 mL 之上述電解質水溶液引入 100-mL 平底玻璃燒杯。於其中添加約 0.3 mL 之稀釋物作為分散劑，該稀釋物係藉由以離子交換水將「Contaminon N」(用於清潔精密測量儀器且包含非離子界面活性劑、陰離子界面活性劑及有機填充劑之 10 質量%中性 pH 7 的水溶液，得自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 稀釋大約 3 倍 (質量) 所製備。

(3) 製備「Ultrasonic Dispersion System Tetora 150」(Nikkaki Bios Co., Ltd.)，其係電輸出為 120 W 且配備有經配置以使相位移  $180^\circ$  之兩個振盪器之超音波分散器 (振盪頻率 = 50 kHz)。將大約 3.3 L 之離子交換水引入該超音波分散器之水槽且將大約 2 mL 之 Contaminon N 添加至該水槽。

(4) 將 (2) 中所述之燒杯置入位於超音波分散器上之燒杯固持器，且啟動該超音波分散器。調整該燒杯之高度以使該燒杯內之電解質水溶液的表面共振狀態最大化。

(5) 於使用超音波照射根據 (4) 設定之該燒杯內之電解質水溶液同時，將大約 10 mg 之調色劑分成小份添加至該電解質水溶液且進行分散。該超音波分散處理再持續進行 60 秒。在超音波分散期間視情況將水槽中之水溫控制為至少  $10^\circ\text{C}$  且不超過  $40^\circ\text{C}$ 。

(6) 使用吸管將於(5)中所製備之含有經分散調色劑的電解質水溶液滴入放置於如(1)所述之樣本架中的圓底燒杯，且調整以提供約5%之測量濃度。然後進行測量直到所測量之粒子數達到50000為止。

(7) 藉由先前所提及之儀器所提供的軟體分析測量數據，且計算重量平均粒徑(D4)及數量平均粒徑(D1)。當使用該專用軟體設定圖形/體積%時，在「分析/體積統計值(算術平均)(analysis/volumetric statistical value (arithmetic average))」螢幕上之「平均直徑(average diameter)」為重量平均粒徑(D4)，而當使用該專用軟體設定圖形/數量%時，在「分析/數量統計值(算術平均)(analysis/numerical statistical value (arithmetic average))」螢幕上之「平均直徑(average diameter)」為數量平均粒徑(D1)。

#### [0033] <測量磁性調色劑之平均圓度的方法>

磁性調色劑之平均圓度係根據「FPIA-3000」(Sysmex Corporation)(流動型粒子影像分析儀)且使用來自校正程序之測量及分析條件測量。

明確之測量方法如下。首先，將大約20 mL之已事先移除固態雜質等的離子交換水置入玻璃容器。於其中添加約0.2 mL之稀釋物作為分散劑，該稀釋物係藉由以離子交換水將「Contaminon N」(用於清潔精密測量儀器且包含非離子界面活性劑、陰離子界面活性劑及有機填充劑之

10 質量%中性 pH 7 的洗滌劑，得自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 稀釋大約 3 倍 (質量) 所製備。將大約 0.02 g 之測量樣本亦加入，且使用超音波分散器進行分散處理 2 分鐘，以提供用於進行測量的分散液。於該處理期間視需要進行冷卻，以提供至少 10°C 且不超過 40°C 之分散液溫度。此處所使用之超音波分散器為振盪頻率為 50 kHz 且電輸出為 150 W 的桌上型超音波清潔器/分散器 (例如，得自 Velvo-Clear Co., Ltd. 之「VS-150」)；將規定量之離子交換水引入水槽且將大約 2 mL 之上述 Contaminon N 亦添加於該水槽。

使用先前提及之流動型粒子影像分析儀 (裝配有標準物鏡 (10X)) 進行該測量，且使用 Particle Sheath「PSE-900A」(Sysmex Corporation) 作為鞘液 (sheath solution)。將根據上述製程製備之分散液引入該流動型粒子影像分析儀，且根據 HPF 測量模式中之總計數模式根據磁性調色劑中之 3000 個。以粒子分析期間設為 85% 之二元化臨限值及所分析之粒徑限制為圓等效直徑為至少 1.985  $\mu\text{m}$  至小於 39.69  $\mu\text{m}$  來測定磁性調色劑之平均圓度。

就該測量而言，在開始測量之前，使用參考乳膠粒子 (例如以離子交換水稀釋之得自 Duke Scientific 的「RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A」) 進行自動焦點調整。之後，較佳係在開始測量之後每兩小時進行一次焦點調整。

本發明中，所使用之流動型粒子影像分析儀已經 Sysmex Corporation 校正，且已由 Sysmex Corporation 發布校正證明。在與接受校正證明時相同之測量及分析條件下進行該等測量，但所分析之粒徑限制為圓等效直徑為至少 1.985  $\mu\text{m}$  至小於 39.69  $\mu\text{m}$ 。

該「FPIA-3000」流動型粒子影像分析儀（Sysmex Corporation）使用以拍攝流動粒子之靜止影像並進行影像分析為基礎的測量原理。藉由樣本吸取注射器將添加至樣本室之樣本輸送至平鞘流單元（sheath flow cell）。輸送至該平鞘流單元之樣本係被鞘液夾住以形成平流。通過該平鞘流單元之樣本係曝露於間隔為 1/60 秒之頻閃光，如此使得能拍攝該流動粒子之靜止影像。此外，由於發生平流，故在聚焦條件下拍攝像片。使用 CCD 相機拍攝粒子影像；以 512  $\times$  512 個像素（0.37  $\times$  0.37  $\mu\text{m}$ /像素）之影像處理解析度對該拍攝之影像進行影像處理；對於每一粒子影像進行輪廓清晰化；及尤其是測量該粒子影像上之突出面積 S 及周長 L。

然後使用該面積 S 及周長 L 來測量圓等效直徑及圓度。圓等效直徑係具有與該粒子影像之突出面積相同面積的圓之直徑。圓度係定義為將從圓等效直徑所測得之圓的圓周除以粒子之突出影像的周長所提供之值，且係使用下列公式計算。

$$\text{圓度} = 2 \times (\pi \times S)^{1/2} / L$$

當粒子影像為圓時，圓度為 1.000，且該圓度值隨著

粒子影像周緣的不規則度增加而降低。計算每一個粒子之圓度之後，在 0.200 至 1.000 之圓度範圍中分出 800 份；計算所獲得之圓度的算術平均值；且使用該值作為平均圓度。

[0034] <測量存在磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子數量>

使用下列方法測量存在磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子數量。

將 19.0 g 水及 1.0 g Contaminon N (得自 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.之中性洗滌劑，產品編號 037-10361) 引入 30 mL 之小玻璃瓶且徹底混合之。將 1.00 g 磁性調色劑引入所形成溶液，且使磁鐵接近底部表面，並使磁性調色劑完全沉降。接著，移動該磁性調色劑以消除氣泡並使該磁性調色劑與該溶液緊密接觸。

將 UH-50 超音波振盪器之尖端 (得自 SMT Co., Ltd.，所使用之尖端為鈦合金尖端，且尖端直徑  $\phi$  為 6 mm) 插入，使其在小瓶中央並位在離該小瓶底部 5 mm 之高度，且藉由超音波分散使該磁性氧化鐵粒子脫離該磁性調色劑粒子之表面。

在施加超音波 30 分鐘之後，使用得自 Advantec 之濾紙編號 5C 來過濾整體溶液。然後以 30 mL 水清洗該濾紙上的磁性調色劑 3 次，並保留整體濾液，包括該清洗水。此時，使用磁鐵僅去除存在該濾液之粒子當中對磁力有反

應之組分並予以乾燥。所獲得之組分為存在該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子。

將 30.0 g 10% 氫氨酸加至該經乾燥組分，然後靜置 3 天以使該經乾燥組分完全溶解。將該氫氨酸溶液稀釋 10X，且將填充該稀釋物的石英單元置於「MPS2000」分光光度計（Shimadzu Corporation）中，且使保持該狀態 10 分鐘以等候透射率之變化平息。經過 10 分鐘後，測量於 338 nm 之測量波長下的透射率。

圖 10 所示之相關係於本發明人在不同添加量之原粒子數量平均粒徑為 0.20 至 0.30  $\mu\text{m}$  的磁性氧化鐵粒子下進行上述實驗時所獲得。存在磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子數量係根據該數據測定。

#### [0035] <測量磁性調色劑之介電常數 $\epsilon'$ 的方法>

磁性調色劑之介電特徵係藉由以下方法測量。

秤出 1 g 磁性調色劑且使之接受 20 kPa 負荷 1 分鐘，以模製成直徑為 25 mm 且厚度為  $1.5 \pm 0.5$  mm 之碟形測量試樣。

將該測量試樣安裝在配備有直徑為 25 mm 之介電常數測量工具（電極）的 ARES（TA Instruments, Inc.）中。當在測量溫度為 40°C 下施加 250  $\text{g}/\text{cm}^2$  之負荷時，使用 4284A Precision LCR 計（Hewlett-Packard Company）測量於 100 kHz 及 40°C 溫度下之複合介電常數，並從該複合介電常數之測量值計算介電常數  $\epsilon'$ 。

## [實施例]

[0036] 經由以下所提供之實施例及對照實例將更詳細說明本發明，但本發明絕不受限於該等實例。除非另外明確指定，否則實例及對照實例中之%及份數在各例中均以質量為基準。

## &lt;磁性氧化鐵粒子 1 之製造實例&gt;

含有氫氧化亞鐵之水溶液係藉由將氫氧化鈉溶液（相對於鐵為 1.1 當量）混入硫酸亞鐵之水溶液而製備。使該水溶液之 pH 為 8.0，且在 85°C 下於吹入空氣同時進行氧化反應，以製備含有種晶之漿體。

然後添加硫酸亞鐵水溶液以提供相對於該漿體中之起始鹼（氫氧化鈉中之鈉組分）的量為 1.0 當量，且於吹入空氣同時進行氧化反應並使該漿體維持在 pH 12.8，以獲得含有磁性氧化鐵之漿體。將該漿體予以過濾、清洗、乾燥及研磨，以獲得原粒子數量平均粒徑（D1）為 0.20  $\mu\text{m}$ ，且就 79.6 kA/m（1000 奧斯特）之磁場而言，磁化強度為 65.9  $\text{Am}^2/\text{kg}$  且殘留磁化為 7.3  $\text{Am}^2/\text{kg}$  之具有八面體結構的磁性氧化鐵粒子 1。磁性氧化鐵粒子 1 之性質係示於表 1。

## [0037] &lt;磁性氧化鐵粒子 2 之製造實例&gt;

含有氫氧化亞鐵之水溶液係藉由在硫酸亞鐵之水溶液

中混合下列各者而製備：相對於鐵為 1.1 當量之氫氧化鈉溶液，及其數量提供相對於該鐵為 1.20 質量%之矽的  $\text{SiO}_2$ 。使該水溶液之 pH 為 8.0，且在  $85^\circ\text{C}$  下於吹入空氣同時進行氧化反應，以製備含有種晶之漿體。

然後添加硫酸亞鐵水溶液以提供相對於該漿體中之起始鹼（氫氧化鈉中之鈉組分）的量為 1.0 當量，且於吹入空氣同時進行氧化反應並使該漿體維持在 pH 8.5，以獲得含有磁性氧化鐵之漿體。將該漿體予以過濾、清洗、乾燥及研磨，以獲得原粒子數量平均粒徑（D1）為  $0.22\ \mu\text{m}$ ，且就  $79.6\ \text{kA/m}$ （1000 奧斯特）之磁場而言，磁化強度為  $66.1\ \text{Am}^2/\text{kg}$  且殘留磁化為  $5.9\ \text{Am}^2/\text{kg}$  之具有球形結構的磁性氧化鐵粒子 2。磁性氧化鐵粒子 2 之性質係示於表 1。

#### [0038] <磁性氧化鐵粒子 3 至 6 之製造實例>

藉由改變磁性氧化鐵粒子 2 之製造中的吹入空氣之量、反應溫度、反應時間來進行製造，而獲得原粒子數量平均粒徑（D1）為  $0.14\ \mu\text{m}$ 、 $0.30\ \mu\text{m}$ 、 $0.07\ \mu\text{m}$  及  $0.35\ \mu\text{m}$  之磁性氧化鐵粒子 3、4、5 及 6。磁性氧化鐵粒子 3 至 6 之性質係示表 1。

#### [0039]



將所形成之熔融捏合材料冷卻；使用切碎機將經冷卻之熔融捏合材料粗粉碎；使用以 25 kg/hr 之進料速率且空氣溫度係經調整以提供 38°C 之排氣溫度的 Turbo Mill T-250 (Turbo Kogyo Co., Ltd.) 將形成之粗粉碎材料細粉碎；及使用 Coanda 效果為基礎之多部分分級器來進行分級，以獲得重量平均粒徑 (D4) 為 8.4  $\mu\text{m}$  之磁性調色劑粒子 1。關於磁性調色劑粒子 1 之製造條件及物理性質係示於表 2。

#### <製造磁性調色劑粒子 2>

以與磁性調色劑粒子 1 之製造相同方式進行，但用於細粉碎之設備改成噴射磨機粉碎器而獲得磁性調色劑粒子 2。關於磁性調色劑粒子 2 之製造條件及物理性質係示於表 2。

#### <製造磁性調色劑粒子 3>

以與磁性調色劑粒子 1 之製造相同方式進行，但將磁性調色劑粒子 1 之製造中所使用的 Turbo Mill T-250 之排氣溫度控制在略高於 44°C，以向上調整磁性調色劑粒子之平均圓度，而獲得磁性調色劑粒子 3。關於磁性調色劑粒子 3 之製造條件及物理性質係示於表 2。

#### <製造磁性調色劑粒子 4>

如磁性調色劑粒子 1 之製造般進行，但將磁性調色劑

粒子 1 之製造中的磁性氧化鐵粒子 1 之添加量改成 75 質量份，而獲得磁性調色劑粒子 4。關於磁性調色劑粒子 4 之製造條件及物理性質係示於表 2。

#### [0041] <製造磁性調色劑粒子 5>

如磁性調色劑粒子 2 之製造般進行，但將磁性調色劑粒子 2 之製造中所使用的苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物 1（苯乙烯/丙烯酸正丁酯莫耳比=78:22，玻璃轉化溫度（ $T_g$ ）= 58°C，尖峰分子量=8500）改成苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物 2（苯乙烯/丙烯酸正丁酯莫耳比=78:22，玻璃轉化溫度（ $T_g$ ）= 57°C，尖峰分子量=6500），且將磁性氧化鐵粒子 1 之添加量改成 75 質量份，而獲得磁性調色劑粒子 5。關於磁性調色劑粒子 5 之製造條件及物理性質係示於表 2。

#### <製造磁性調色劑粒子 6>

如磁性調色劑粒子 3 之製造般進行，但將磁性調色劑粒子 3 之製造中的磁性氧化鐵粒子 1 的添加量改成 75 質量份，且將 Turbo Mill T-250 之排氣溫度控制在甚至高於 48°C 來向上調整該磁性調色劑粒子的平均圓度，而獲得磁性調色劑粒子 6。關於磁性調色劑粒子 6 之製造條件及物理性質係示於表 2。

#### <製造磁性調色劑粒子 7>

如磁性調色劑粒子 2 之製造般進行，但將磁性調色劑粒子 2 之製造中的磁性氧化鐵粒子 1 之添加量改成 60 質量份，而獲得磁性調色劑粒子 7。關於磁性調色劑粒子 7 之製造條件及物理性質係示於表 2。

#### [0042] <製造磁性調色劑粒子 8>

將 100 質量份之磁性調色劑粒子 1 及 0.5 質量份於磁性調色劑 1 製造實例的外部添加及混合程序所使用的氧化矽微粒子 1 引入 FM10C 混合機 (Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.)，且以 3000 rpm 進行混合與攪拌 2 分鐘。

然後使用 Meteorainbow (Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.) 對該經混合與攪拌之材料進行表面改質，該 Meteorainbow 為使用熱風鼓風進行磁性調色劑粒子之表面改質的裝置。表面改質條件為起始材料進料速率為 2 kg/hr，熱風流率為 700 L/min，及熱風射出溫度為 300°C。磁性調色劑粒子 8 係藉由進行該熱風處理獲得。磁性調色劑粒子 8 之製造條件及性質係示於表 2。

#### <製造磁性調色劑粒子 9>

以與磁性調色劑粒子 8 之製造相同方式進行，但將磁性調色劑粒子 8 之製造中所添加的氧化矽微粒子 1 之添加量改成 1.5 質量份，而獲得磁性調色劑粒子 9。關於磁性調色劑粒子 9 之製造條件及物理性質係示於表 2。

#### <製造磁性調色劑粒子 10>

如磁性調色劑粒子 9 之製造般進行，但將磁性調色劑粒子 9 之製造中所添加的氧化矽微粒子 1 之添加量改成 2.0 質量份，而獲得磁性調色劑粒子 10。關於磁性調色劑粒子 10 之製造條件及物理性質係示於表 2。

#### <製造磁性調色劑粒子 11>

如磁性調色劑粒子 2 之製造般進行，但將磁性調色劑粒子 2 之製造中的磁性氧化鐵粒子 1 之添加量改成 80 質量份，而獲得磁性調色劑粒子 11。關於磁性調色劑粒子 11 之製造條件及物理性質係示於表 2。

[0043]

[表 2]

	樹脂	磁體	磁性氧化鐵粒子之添加量 [質量份]	粉碎設備	粉碎期間之排氣溫度	表面改質	平均圓度	介電常數 (pF/m)
磁性調色劑粒子 1	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	95	Turbo Mill	38°C	無	0.946	46
磁性調色劑粒子 2	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	95	Jet Mill	-	無	0.935	46
磁性調色劑粒子 3	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	95	Turbo Mill	44°C	無	0.955	46
磁性調色劑粒子 4	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	75	Turbo Mill	38°C	無	0.946	40
磁性調色劑粒子 5	St/nBA 共聚合物2	磁性氧化鐵粒子1	75	Jet Mill	-	無	0.932	40
磁性調色劑粒子 6	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	75	Turbo Mill	48°C	無	0.957	40
磁性調色劑粒子 7	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	60	Jet Mill	-	無	0.932	39
磁性調色劑粒子 8	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	95	Turbo Mill	38°C	有	0.971	46
磁性調色劑粒子 9	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	95	Turbo Mill	38°C	有	0.971	46
磁性調色劑粒子 10	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	95	Turbo Mill	38°C	有	0.970	46
磁性調色劑粒子 11	St/nBA 共聚合物1	磁性氧化鐵粒子1	80	Jet Mill	-	無	0.931	43

## [0044] &lt;磁性調色劑 1 製造實例&gt;

使用圖 6 所示之設備，在磁性調色劑粒子 1 上進行外部添加及混合程序。

該實例中，圖 6 所示之設備的主罩殼 1 之內周圍直徑為 130 mm；所使用之設備具有  $2.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  之容積作為處理空間 9；驅動構件 8 之額定功率為 5.5 kW；且攪拌構件 3 具有圖 7 所提供之形狀。圖 7 中介於攪拌構件 3a 與攪拌構件 3b 之間的重疊寬度 d 相對於攪拌構件 3 之最大寬度 D 為 0.25D，且介於攪拌構件 3 與主罩殼 1 之內周圍之間間隙為 3.0 mm。

將 100 質量份之磁性調色劑粒子 1、2.00 質量份之氧化矽微粒子 1 及 0.50 質量份之磁性氧化鐵粒子 1 引入具有上述設備結構之圖 6 所示的設備。氧化矽微粒子 1 係藉由使用 10 質量份之六甲基二矽氮烷然後使用 10 質量份之二甲基聚矽氧油處理 100 質量份之 BET 為  $130 \text{ m}^2/\text{g}$  且原粒子數量平均粒徑 (D1) 為 16 nm 之氧化矽所獲得。

在引入之後及在外部添加程序之前進行預混合，以均勻混合該磁性調色劑粒子及氧化矽微粒子。預混合條件如下：驅動構件 8 功率為 0.1 W/g (驅動構件 8 旋轉速率為 150 rpm) 且處理時間為 1 分鐘。

當預混合一結束即進行外部添加及混合程序。關於外部添加及混合程序之條件，處理時間為 5 分鐘，攪拌構件 3 之最外端的周邊速度係經調整以提供 1.0 W/g 之恆定驅動構件 8 功率 (驅動構件 8 旋轉速率為 1800 rpm)。外部

添加及混合程序之條件係示於表 3。

在外部添加及混合程序之後，使用配備有直徑為 500 mm 且孔徑為 75  $\mu\text{m}$  之圓形振動網篩來移除粗粒子等，以獲得磁性調色劑 1。當使用掃描式電子顯微鏡放大且觀察磁性調色劑 1，且測量該磁性調色劑表面上之氧化矽微粒子的原粒子之數量平均粒徑時，獲得 18 nm 之值。外部添加條件及磁性調色劑 1 之性質係分別示於表 3 及表 4。

#### [0045] <磁性調色劑 2 製造實例>

將 100 質量份之磁性調色劑粒子 1 及 2.00 質量份之氧化矽微粒子 2 引入具有磁性調色劑 1 製造實例中所使用之外部添加設備的圖 6 所示之設備。氧化矽微粒子 2 係藉由使用 10 質量份之六甲基二矽氮烷然後使用 10 質量份之二甲基聚矽氧油處理 100 質量份之 BET 為 200  $\text{m}^2/\text{g}$  且原粒子數量平均粒徑 (D1) 為 12 nm 之氧化矽所獲得。

在引入之後及在外部添加程序之前進行預混合，以均勻混合該磁性調色劑粒子及氧化矽微粒子。預混合條件如下：驅動構件 8 功率為 0.1 W/g (驅動構件 8 旋轉速率為 150 rpm) 且處理時間為 1 分鐘。

當預混合一結束即進行外部添加及混合程序。關於外部添加及混合程序之條件，處理時間為 5 分鐘，攪拌構件 3 之最外端的周邊速度係經調整以提供 1.0 W/g 之恆定驅動構件 8 功率 (驅動構件 8 旋轉速率為 1800 rpm)。外部添加及混合程序之條件係示於表 3。

在外部添加及混合程序之後，添加 0.50 質量份之磁性氧化鐵粒子 1，且使用 FM10C 混合機（Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.）以 3000 rpm 進行混合 3 分鐘。

接著使用配備有直徑為 500 mm 且孔徑為 75  $\mu\text{m}$  之圓形振動網篩來移除粗粒子等，以獲得磁性調色劑 2。磁性調色劑 2 之外部添加條件係示於表 3，且磁性調色劑 2 之性質係示於表 4。

#### [0046] <磁性調色劑 3 製造實例>

磁性調色劑 3 係依照與磁性調色劑 1 製造實例相同之製程，但使用氧化矽微粒子 2 代替氧化矽微粒子 1 而獲得。氧化矽微粒子 2 係藉由進行與氧化矽微粒子 1 相同之表面處理，但氧化矽之 BET 比表面積為 200  $\text{m}^2/\text{g}$  且原粒子數量平均粒徑（D1）為 12 nm 而獲得。當使用掃描式電子顯微鏡放大且觀察磁性調色劑 3，且測量該磁性調色劑表面上之氧化矽微粒子的原粒子之數量平均粒徑時，獲得 14 nm 之值。外部添加條件及磁性調色劑 3 之性質係分別示於表 3 及表 4。

#### [0047] <磁性調色劑 4 製造實例>

磁性調色劑 4 係依照與磁性調色劑 1 製造實例相同之製程，但使用氧化矽微粒子 3 代替氧化矽微粒子 1 而獲得。氧化矽微粒子 3 係藉由進行與氧化矽微粒子 1 相同之

表面處理，但氧化矽之 BET 比表面積為  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  且原粒子數量平均粒徑 (D1) 為  $25 \text{ nm}$  而獲得。當使用掃描式電子顯微鏡放大且觀察磁性調色劑 4，且測量該磁性調色劑表面上之氧化矽微粒子的原粒子之數量平均粒徑時，獲得  $28 \text{ nm}$  之值。外部添加條件及磁性調色劑 4 之性質係分別示於表 3 及表 4。

[0048] <磁性調色劑 5 至 9 及 14 至 46 製造實例及對照磁性調色劑 1 至 19 及 21 至 40 製造實例>

磁性調色劑粒子 5 至 9 及 14 至 46 及對照磁性調色劑粒子 1 至 19 及 21 至 40 係使用磁性調色劑 1 製造實例中之表 3 所示的磁性調色劑粒子代替磁性調色劑粒子 1，且藉由使用表 3 所示之外部添加調和物、外部添加設備及外部添加條件進行個別外部添加處理而獲得。該等磁性調色劑之性質係示於表 4。

使用銳鈦礦氧化鈦微粒子[BET 比表面積： $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ，原粒子數量平均粒徑 (D1)： $15 \text{ nm}$ ，經 12 質量%之異丁基三甲氧基矽烷處理]作為表 3 中所指之氧化鈦微粒子，且使用氧化鋁微粒子[BET 比表面積： $70 \text{ m}^2/\text{g}$ ，原粒子數量平均粒徑 (D1)： $17 \text{ nm}$ ，經 10 質量%之異丁基三甲氧基矽烷處理]作為表 3 中所指之氧化鋁微粒子。

表 3 提供除了氧化矽微粒子以外之氧化矽微粒子對氧化鈦微粒子及/或氧化鋁微粒子之添加的比例 (質量%)。就對照磁性調色劑 15 至 19 而言，未進行預混合且在引入

之後立即進行外部添加及混合程序。表 3 中所指之混成器 (hybridizer) 為 Hybridizer Model 1 (Nara Machinery Co., Ltd.)，且表 3 中所指之 Henschel 混合機為 FM10C (Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co., Ltd.)。

[0049] <磁性調色劑 10 製造實例>

根據下列製程使用與磁性調色劑 1 製造實例相同之設備結構 (圖 6 中之設備) 來進行外部添加及混合程序。

將磁性調色劑 1 製造實例中添加之氧化矽微粒子 1 (2.00 質量份) 改為氧化矽微粒子 1 (1.70 質量份) 及氧化鈦微粒子 (0.30 質量份)。

首先，將 100 質量份之磁性調色劑粒子 1、0.70 質量份之氧化矽微粒子 1、0.30 質量份之氧化鈦微粒子及 0.50 質量份之磁性氧化鐵粒子 1 引入，然後進行與磁性調色劑 1 製造實例相同之預混合。

當預混合一結束即進行外部添加及混合程序，處理係進行 2 分鐘之處理時間，同時調整攪拌構件 3 之最外端的周邊速度以提供 1.0 W/g 之恆定驅動構件 8 功率 (驅動構件 8 旋轉速率為 1800 rpm)，之後暫時停止該混合程序。然後進行剩餘之氧化矽微粒子 1 (相對於 100 質量份之磁性調色劑粒子為 1.00 質量份) 之補充引入，接著再次進行處理為時 3 分鐘，同時調整攪拌構件 3 之最外端的周邊速度以提供 1.0 W/g 之恆定驅動構件 8 功率 (驅動構件 8

旋轉速率為 1800 rpm)，如此提供 5 分鐘之總外部添加及混合處理時間。

在外部添加及混合程序之後，使用如磁性調色劑 1 製造實例之圓形振動網篩移除粗粒子等，以獲得磁性調色劑 10。外部添加條件及磁性調色劑 10 之物理性質係分別提供於表 3 及表 4。

#### [0050] <磁性調色劑 11 製造實例>

根據下列製程使用與磁性調色劑 1 製造實例相同之設備結構（圖 6 中之設備）來進行外部添加及混合程序。

將磁性調色劑 1 製造實例中添加之氧化矽微粒子 1（2.00 質量份）改為氧化矽微粒子 1（1.70 質量份）及氧化鈦微粒子（0.30 質量份）。

首先，將 100 質量份之磁性調色劑粒子 1、1.70 質量份之氧化矽微粒子 1 及 0.50 質量份之磁性氧化鐵粒子 1 引入，然後進行與磁性調色劑 1 製造實例相同之預混合。

當預混合一結束即進行外部添加及混合程序，處理係進行 2 分鐘之處理時間，同時調整攪拌構件 3 之最外端的周邊速度以提供 1.0 W/g 之恆定驅動構件 8 功率（驅動構件 8 旋轉速率為 1800 rpm），之後暫時停止該混合程序。然後進行剩餘之氧化鈦微粒子（相對於 100 質量份之磁性調色劑粒子為 0.30 質量份）之補充引入，接著再次進行處理為時 3 分鐘，同時調整攪拌構件 3 之最外端的周邊速度以提供 1.0 W/g 之恆定驅動構件 8 功率（驅動構件 8 旋

轉速率為 1800 rpm) ，如此提供 5 分鐘之總外部添加及混合處理時間。

在外部添加及混合程序之後，使用如磁性調色劑 1 製造實例之圓形振動網篩移除粗粒子等，以獲得磁性調色劑 11。外部添加條件及磁性調色劑 11 之性質係分別示於表 3 及表 4。

#### [0051] <磁性調色劑 12 製造實例>

如磁性調色劑粒子 1 之製造般進行，但將氧化矽微粒子 1 之添加量改成 1.80 質量份，而獲得磁性調色劑 12。當使用掃描式電子顯微鏡放大且觀察磁性調色劑 12，且測量該磁性調色劑表面上之氧化矽微粒子的原粒子之數量平均粒徑時，獲得 18 nm 之值。外部添加條件及磁性調色劑 12 之性質係分別示於表 3 及表 4。

#### <磁性調色劑 13 製造實例>

如磁性調色劑粒子 4 之製造般進行，但將氧化矽微粒子 3 之添加量改成 1.80 質量份，而獲得磁性調色劑 13。當使用掃描式電子顯微鏡放大且觀察磁性調色劑 13，且測量該磁性調色劑表面上之氧化矽微粒子的原粒子之數量平均粒徑時，獲得 28 nm 之值。磁性調色劑 13 之外部添加條件係示於表 3，且磁性調色劑 13 之性質係示於表 4。

#### <對照磁性調色劑 20 製造實例>

對照磁性調色劑 20 係依照與對照磁性調色劑 17 製造實例相同之製程，但使用氧化矽微粒子 4 (2.00 質量份) 代替氧化矽微粒子 1 (3.10 質量份) 而獲得。氧化矽微粒子 4 係藉由進行與氧化矽微粒子 1 相同之表面處理，但氧化矽之 BET 比表面積為  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  且原粒子數量平均粒徑 (D1) 為 51 nm 而獲得。當使用掃描式電子顯微鏡放大且觀察對照磁性調色劑 20，且測量該磁性調色劑表面上之氧化矽微粒子的原粒子之數量平均粒徑時，獲得 53 nm 之值。外部添加條件及對照磁性調色劑 20 之性質係分別示於表 3 及表 4。

[0052]

[表 3-1]

磁性 調色劑 編號	外部添加劑				無機 微粒子 中之 氧化矽 微粒子 含量 (質量%)	該固定 無機 微粒子 中之 氧化矽 微粒子 含量 (質量%)	無機微粒子等之外部添加條件			磁性 氧化矽 微粒子之 外部 添加 條件	
	無機微粒子 [質量份]		磁性氧化鐵粒子				混合條件	混合 時間	外部 添加 設備		
	氧化矽 微粒子	氧化鋁 微粒子	類型	添加量 [質量 份]							
1	磁性調色劑粒子 1	2.00		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
2	磁性調色劑粒子 1	2.00		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	B
3	磁性調色劑粒子 1	2.00		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
4	磁性調色劑粒子 1	2.00		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
5	磁性調色劑粒子 2	2.00		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
6	磁性調色劑粒子 3	2.00		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
7	磁性調色劑粒子 4	2.18		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
8	磁性調色劑粒子 1	1.70	0.30	磁性氧化鐵粒子 1	0.50	85	85	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
9	磁性調色劑粒子 1	1.70	0.16	磁性氧化鐵粒子 1	0.50	85	85	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
10	磁性調色劑粒子 1	1.70	0.30	磁性氧化鐵粒子 1	0.50	85	85	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
11	磁性調色劑粒子 1	1.70	0.30	磁性氧化鐵粒子 1	0.50	85	85	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
12	磁性調色劑粒子 1	1.80		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
13	磁性調色劑粒子 1	1.80		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
14	磁性調色劑粒子 1	1.50		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
15	磁性調色劑粒子 1	1.28	0.22	磁性氧化鐵粒子 1	0.50	85	85	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
16	磁性調色劑粒子 1	1.28	0.12	磁性氧化鐵粒子 1	0.50	85	85	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A
17	磁性調色劑粒子 1	2.60	0.10	磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	圖6	A

A : 與無機微粒子同時添加之外部添加

B : 於無機微粒子之外部添加之後使用Henschel混合機進行之外部添加

[表 3-2]

磁性調色劑編號	磁性調色劑粒子	外部添加劑				氧化矽微粒子含量(質量%)	該固定無機微粒子中之氧化矽微粒子含量(質量%)	無機微粒子等之外部添加條件			磁性氧化鐵粒子之外部添加條件
		無機微粒子[質量份]		磁性氧化鐵粒子				混合條件	混合時間	外部添加設備	
		氧化矽微粒子	氧化鈦微粒子	氧化鋁微粒子	類型						
18	磁性調色劑粒子 1	2.21	0.39		磁性氧化鐵粒子1	0.50	85	圖6	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	A
19	磁性調色劑粒子 1	2.21	0.21	0.18	磁性氧化鐵粒子1	0.50	85	圖6	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	A
20	磁性調色劑粒子 2	1.50			磁性氧化鐵粒子1	0.10	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
21	磁性調色劑粒子 3	1.50			磁性氧化鐵粒子1	5.00	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
22	磁性調色劑粒子 4	1.63			磁性氧化鐵粒子1	0.10	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
23	磁性調色劑粒子 4	1.63			磁性氧化鐵粒子1	5.00	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
24	磁性調色劑粒子 2	1.50			磁性氧化鐵粒子1	0.10	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
25	磁性調色劑粒子 3	1.50			磁性氧化鐵粒子1	5.00	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
26	磁性調色劑粒子 4	1.63			磁性氧化鐵粒子1	0.10	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
27	磁性調色劑粒子 4	1.63			磁性氧化鐵粒子1	5.00	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
28	磁性調色劑粒子 2	2.60			磁性氧化鐵粒子1	0.10	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
29	磁性調色劑粒子 3	2.60			磁性氧化鐵粒子1	5.00	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
30	磁性調色劑粒子 4	2.83			磁性氧化鐵粒子1	0.10	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
31	磁性調色劑粒子 4	2.83			磁性氧化鐵粒子1	5.00	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
32	磁性調色劑粒子 2	2.60			磁性氧化鐵粒子1	0.10	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
33	磁性調色劑粒子 3	2.60			磁性氧化鐵粒子1	5.00	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
34	磁性調色劑粒子 4	2.83			磁性氧化鐵粒子1	0.10	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
35	磁性調色劑粒子 4	2.83			磁性氧化鐵粒子1	5.00	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A

A：與無機微粒子同時添加之外部添加

B：於無機微粒子之外部添加之後使用Henschel混合機進行之外部添加

[表 3-3]

磁性調色劑編號	磁性調色劑粒子			外部添加劑			該固定無機微粒子中之氧化矽微粒子含量(質量%)	無機微粒子等之外部添加條件			磁性氧化鐵粒子之外部添加條件
	無機微粒子 [質量份]			磁性氧化鐵粒子				外部添加設備	混合條件	混合時間	
	氧化矽微粒子	氧化鈦微粒子	氧化鋁微粒子	類型	添加量 [質量份]	氧化矽微粒子含量(質量%)					
36	磁性調色劑粒子 2	2.60		磁性氧化鐵粒子 2	0.10	100	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
37	磁性調色劑粒子 4	2.83		磁性氧化鐵粒子 3	0.50	100	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
38	磁性調色劑粒子 4	2.83		磁性氧化鐵粒子 4	0.50	100	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
39	磁性調色劑粒子 4	2.83		磁性氧化鐵粒子 5	0.50	100	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
40	磁性調色劑粒子 4	2.83		磁性氧化鐵粒子 6	0.50	100	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
41	磁性調色劑粒子 5	2.18		磁性氧化鐵粒子 6	0.50	100	100	圖6	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	A
42	磁性調色劑粒子 6	2.18		磁性氧化鐵粒子 6	0.50	100	100	圖6	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	A
43	磁性調色劑粒子 11	2.09		磁性氧化鐵粒子 6	0.50	100	100	圖6	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	A
44	磁性調色劑粒子 7	2.23		磁性氧化鐵粒子 6	0.50	100	100	圖6	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	A
45	磁性調色劑粒子 7	2.31		磁性氧化鐵粒子 6	0.50	100	100	混成器	6000rpm	5分鐘	A
46	磁性調色劑粒子 7	2.31		磁性氧化鐵粒子 6	0.50	100	100	混成器	7000rpm	5分鐘	A

A：與無機微粒子同時添加之外部添加

B：於無機微粒子之外部添加之後使用Henschel混合機進行之外部添加

[表 3-4]

磁性調色劑編號	磁性調色劑粒子	外部添加劑				氧化矽微粒子含量(質量%)	該固定無機微粒子中之氧化矽微粒子含量(質量%)	無機微粒子等之外部添加條件			磁性氧化鐵粒子之外部添加條件
		無機微粒子[質量份]		磁性氧化鐵粒子				外部添加設備	混合條件	混合時間	
		氧化矽微粒子	氧化鈦微粒子	氧化鋁微粒子	類型						
1	磁性調色劑粒子 1	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機3000rpm	2分鐘	A	
2	磁性調色劑粒子 1	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機4000rpm	5分鐘	A	
3	磁性調色劑粒子 1	2.60			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機3000rpm	2分鐘	A	
4	磁性調色劑粒子 1	2.60			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機4000rpm	5分鐘	A	
5	磁性調色劑粒子 1	3.50			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機3000rpm	2分鐘	A	
6	磁性調色劑粒子 1	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	混合器	6000rpm	A	
7	磁性調色劑粒子 1	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	混合器	7000rpm	A	
8	磁性調色劑粒子 8	1.00			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機4000rpm	2分鐘	A	
9	磁性調色劑粒子 8	2.00			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機4000rpm	2分鐘	A	
10	磁性調色劑粒子 9	1.00			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機4000rpm	2分鐘	A	
11	磁性調色劑粒子 9	2.00			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機4000rpm	2分鐘	A	
12	磁性調色劑粒子 10	2.00			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	Henschel混合機4000rpm	2分鐘	A	
13	磁性調色劑粒子 1	1.60	0.40		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	80	圖6	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	A
14	磁性調色劑粒子 1	1.60	0.20		磁性氧化鐵粒子 1	0.50	80	圖6	1.0W/g(1800rpm)	5分鐘	A

A：與無機微粒子同時添加之外部添加

B：於無機微粒子之外部添加之後使用Henschel混合機進行之外部添加

[表 3-5]

磁性調色劑編號	外部添加劑				氧化矽 微粒子 含量 (質量%)	該固定 無機 微粒子 中之 氧化矽 微粒子 含量 (質量%)	無機微粒子等之外部添加條件			磁性 氧化矽 微粒子 之外部 添加 條件		
	無機微粒子 [質量份]		磁性氧化鐵粒子				外部 添加 設備	混合 條件	混合 時間			
	氧化矽 微粒子	氧化鈦 微粒子	氧化鋁 微粒子	類型							添加量 [質量 份]	
15	磁性調色劑粒子 1	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	無預混合 0.6W/g(1300rpm)	圖6	3分鐘	A
16	磁性調色劑粒子 1	1.20			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	無預混合 0.6W/g(1300rpm)	圖6	3分鐘	A
17	磁性調色劑粒子 1	3.10			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	無預混合 1.6W/g(2560rpm)	圖6	3分鐘	A
18	磁性調色劑粒子 1	2.60			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	無預混合 0.6W/g(1300rpm)	圖6	3分鐘	A
19	磁性調色劑粒子 1	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	無預混合 2.2W/g(3300rpm)	圖6	5分鐘	A
20	磁性調色劑粒子 1	2.00			磁性氧化鐵粒子 1	0.50	100	100	1.0W/g(1800rpm)	圖6	5分鐘	A
21	磁性調色劑粒子 2	2.00			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	100	1.0W/g(1800rpm)	圖6	5分鐘	A
22	磁性調色劑粒子 3	2.00			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	100	1.0W/g(1800rpm)	圖6	5分鐘	A
23	磁性調色劑粒子 4	2.18			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	100	1.0W/g(1800rpm)	圖6	5分鐘	A
24	磁性調色劑粒子 4	2.18			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	100	1.0W/g(1800rpm)	圖6	5分鐘	A

A：與無機微粒子同時添加之外部添加

B：於無機微粒子之外部添加之後使用Henschel混合機進行之外部添加

[表 3-6]

磁性 調色劑 編號	外部添加劑				氧化矽 微粒子 含量 (質量%)	該固定 無機 微粒子 中之 氧化矽 微粒子 含量 (質量%)	無機微粒子等之外部添加條件			磁性 氧化鐵 微粒子之 外部 添加 條件	
	無機微粒子 [質量份]		磁性氧化鐵微粒子				混合 條件	混合 時間			
	氧化矽 微粒子	氧化鈦 微粒子	氧化鋁 微粒子	類型					添加量 [質量 份]		
25	磁性調色劑粒子 2	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
26	磁性調色劑粒子 3	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
27	磁性調色劑粒子 4	1.63			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
28	磁性調色劑粒子 4	1.63			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
29	磁性調色劑粒子 2	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
30	磁性調色劑粒子 3	1.50			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
31	磁性調色劑粒子 4	1.63			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
32	磁性調色劑粒子 4	1.63			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
33	磁性調色劑粒子 2	2.60			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
34	磁性調色劑粒子 3	2.60			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
35	磁性調色劑粒子 4	2.83			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
36	磁性調色劑粒子 4	2.83			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	圖6	1.6W/g(2560rpm)	5分鐘	A
37	磁性調色劑粒子 2	2.60			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
38	磁性調色劑粒子 3	2.60			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
39	磁性調色劑粒子 4	2.83			磁性氧化鐵粒子 1	0.08	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A
40	磁性調色劑粒子 4	2.83			磁性氧化鐵粒子 1	5.10	100	圖6	0.6W/g(1300rpm)	5分鐘	A

A：與無機微粒子同時添加之外部添加

B：於無機微粒子之外部添加之後使用Henschel混合機進行之外部添加

[0053]

[表 4-1]

磁性 調色劑 編號	存在磁性 調色劑粒子之 表面上之磁性 氧化鐵粒子 (質量%)	覆蓋率 A (%)	B/A	覆蓋率A 之變異 係數(%)	介電 常數 $\epsilon'$ (pF/m)	平均 圓度
1	0.50	55.1	0.69	6.4	46.0	0.946
2	0.51	54.8	0.69	6.5	45.8	0.946
3	0.51	58.1	0.72	6.2	45.9	0.946
4	0.49	50.2	0.63	9.2	45.8	0.946
5	0.51	54.9	0.69	6.7	46.0	0.935
6	0.50	55.6	0.67	6.8	45.9	0.955
7	0.51	55.1	0.69	6.5	40.0	0.946
8	0.51	54.7	0.68	6.6	46.1	0.946
9	0.51	55.3	0.69	6.7	46.0	0.946
10	0.49	54.1	0.67	6.5	45.9	0.946
11	0.48	55.1	0.69	6.6	46.0	0.946
12	0.49	50.3	0.69	6.5	46.0	0.946
13	0.50	46.9	0.64	9.8	46.1	0.946
14	0.51	45.5	0.72	6.7	46.1	0.946
15	0.50	45.6	0.72	6.8	46.0	0.946
16	0.49	45.4	0.71	6.8	45.9	0.946
17	0.49	68.4	0.67	6.4	45.9	0.946
18	0.50	68.8	0.69	6.6	46.0	0.946
19	0.50	67.8	0.68	6.5	46.1	0.946
20	0.10	45.3	0.84	6.6	45.8	0.935
21	5.00	46.0	0.83	6.5	45.9	0.955
22	0.10	45.2	0.84	6.6	39.9	0.946
23	4.90	45.1	0.84	6.6	40.0	0.946
24	0.10	45.9	0.52	7.1	46.0	0.935
25	5.00	46.0	0.53	6.9	45.8	0.955
26	0.10	45.2	0.52	7.1	40.0	0.946
27	4.80	45.1	0.52	7.1	40.1	0.946
28	0.10	69.1	0.84	6.1	46.0	0.935
29	4.90	68.8	0.83	6.5	46.0	0.955
30	0.10	69.1	0.84	6.1	40.0	0.946
31	5.00	69.0	0.84	6.1	40.1	0.946
32	0.10	69.0	0.52	6.6	46.0	0.935
33	5.00	68.9	0.53	6.7	45.8	0.955
34	0.10	69.0	0.52	6.5	40.0	0.946
35	4.90	68.9	0.52	6.6	39.9	0.946
36	0.11	69.0	0.52	6.7	46.0	0.935
37	0.50	69.0	0.52	6.6	39.9	0.946
38	0.49	68.8	0.52	6.7	40.0	0.946
39	0.49	68.9	0.52	6.6	40.1	0.946
40	0.50	69.0	0.52	6.6	40.0	0.946
41	0.50	54.6	0.69	6.2	40.2	0.932
42	0.49	55.1	0.70	6.4	40.0	0.957
43	0.48	55.1	0.70	6.4	43.0	0.931
44	0.49	54.7	0.69	6.4	39.0	0.932
45	0.50	55.5	0.69	12.4	39.1	0.932
46	0.51	55.0	0.70	11.2	39.0	0.932

[表 4-2]

磁性 調色劑 編號	存在磁性 調色劑粒子之 表面上之磁性 氧化鐵粒子 (質量%)	覆蓋率 A (%)	B/A	覆蓋率A 之變異 係數(%)	介電 常數 $\epsilon'$ (pF/m)	平均 圓度
1	0.51	36.0	0.41	17.8	46.1	0.946
2	0.49	38.1	0.42	18.1	46.2	0.946
3	0.50	50.1	0.35	13.1	46.0	0.946
4	0.50	52.3	0.36	12.0	45.9	0.946
5	0.50	72.0	0.45	14.0	45.9	0.946
6	0.50	43.4	0.83	13.3	45.8	0.946
7	0.51	44.6	0.85	12.6	46.0	0.946
8	0.52	42.5	0.47	15.1	46.0	0.971
9	0.49	55.2	0.48	14.7	45.7	0.970
10	0.48	63.0	0.88	13.1	46.0	0.971
11	0.50	71.4	0.82	12.9	45.8	0.970
12	0.50	72.0	0.88	12.9	45.9	0.970
13	0.49	54.0	0.68	7.9	46.0	0.946
14	0.50	53.3	0.65	8.8	46.1	0.946
15	0.50	46.1	0.47	12.3	46.0	0.946
16	0.52	43.0	0.53	13.4	46.0	0.946
17	0.50	73.1	0.53	12.3	45.8	0.946
18	0.51	68.1	0.47	11.9	45.9	0.946
19	0.50	46.9	0.88	12.5	46.0	0.946
20	0.50	35.8	0.48	10.2	46.0	0.946
21	0.08	55.1	0.70	6.6	46.1	0.935
22	5.10	55.5	0.69	6.5	46.0	0.955
23	0.08	55.1	0.70	6.6	40.0	0.946
24	5.20	55.5	0.69	6.5	39.9	0.946
25	0.07	45.9	0.84	6.5	46.0	0.935
26	5.10	46.2	0.83	6.2	46.1	0.955
27	0.07	45.9	0.84	6.5	40.0	0.946
28	5.10	46.2	0.83	6.2	40.1	0.946
29	0.08	45.5	0.52	6.5	46.0	0.935
30	5.20	46.0	0.52	6.6	45.9	0.955
31	0.08	45.5	0.52	6.5	40.0	0.946
32	5.10	46.0	0.52	6.6	39.9	0.946
33	0.08	69.1	0.82	6.1	46.0	0.935
34	5.20	68.5	0.84	6.9	46.1	0.955
35	0.08	69.1	0.82	6.1	40.0	0.946
36	5.10	68.5	0.84	6.9	39.8	0.946
37	0.08	69.3	0.52	6.4	45.9	0.935
38	5.20	69.0	0.51	6.6	46.0	0.955
39	0.07	69.3	0.52	6.4	40.0	0.946
40	5.10	69.0	0.51	6.6	39.8	0.946

[0054] <實施例 1>

( 成像設備 )

成像設備為 LBP-3100 ( Canon, Inc. ) , 其配備有直徑為 10 mm 之攜帶調色劑構件 ; 該成像設備修改成連接

至外部電源，使得可修改其轉移偏壓。藉由高轉移偏壓促進放電，使得能嚴格評估轉移瑕疵。此外，在高濕環境下轉移性通常為困難的課題。使用該經修改之設備及磁性調色劑 1，在高溫高濕環境（32.5°C/80% RH）下，以一般轉移偏壓（0.5 kV），列印百分比為 2%之水平線的單張間歇模式進行 1500 張影像列印測試。在列印 1500 張之後，輸出實心黑色影像之單一系列印。隨後將轉移偏壓設為 1.5 kV，且輸出實心黑色影像。

另一方面，使用該經修改之設備及磁性調色劑 1，在常溫常濕環境（23.0°C/50% RH）下，以一般轉移偏壓（1 kV），列印百分比為 2%之水平線的單張間歇模式進行 1500 張影像列印測試。在列印 1500 張之後，輸出實心黑色影像之單一系列印。隨後將轉移偏壓設為 1.5 kV，且輸出實心黑色影像。

根據該等結果，在耐久性測試之前及之後，可獲得具有高影像密度、無轉移瑕疵以及非影像區域只呈現少許霧化之影像。評估結果係示於表 5。

[0055] 本發明實施例中所進行之評估中使用的評估方法及相關評分標準係於下文說明。

#### <影像密度>

就影像密度而言，使用 MacBeth 反射密度計 (MacBeth Corporation) 測量以一般轉移偏壓輸出之實心黑色影像的影像密度。將至少 1.45 之影像密度評為非常良好；至少

1.35 之影像密度評為良好；及至少 1.30 之影像密度評為實際可用水準。

[0056] <霧化>

輸出白色影像且使用得自 Tokyo Denshoku Co., Ltd. 之 REFLECTMETER MODEL TC-6DS 來測量其反射率。另一方面，亦在形成該白色影像之前於轉移紙（標準用紙）上同樣地測量反射率。使用綠色濾光片作為濾光片。使用下列公式，從輸出該白色影像之前的反射率與輸出該白色影像之後的反射率計算霧化。

霧化（反射率）（%）=標準用紙之反射率（%）-白色影像樣本之反射率（%）

評估霧化之評分標準如下。

- A：非常良好（小於 0.5%）
- B：良好（小於 1.0%但大於等於 0.5%）
- C：普通（小於 1.5%且大於等於 1.0%）
- D：不良（大於或等於 1.5%）

[0057] <轉移瑕疵>

目視評估上述轉移偏壓改為 1.5 kV 之實心黑色影像輸出。由於在高轉移偏壓下促進前述放電出現，因此可嚴格評估轉移性。

- A：非常良好（未產生轉移瑕疵）。
- B：存在一些影像密度不均勻，但從實際觀點來看該

影像不成問題。

C：在整體表面上看到影像密度不均勻，但從實際觀點來看該影像不成問題。

D：看到明顯的影像密度不均勻。從實際觀點來看該影像係不良的。

E：在實心黑色影像上看到白色空隙區域。從實際觀點來看該影像係不良的。

[0058] <實例 2 至 46>

如實施例 1 般進行影像輸出測試，但使用磁性調色劑 2 至 46。根據該等結果，所有磁性調色劑在前耐久性測試及後耐久性測試中均提供至少實際上不成問題水準之影像。評估結果係示於表 5。

[0059] <對照實例 1 至 40>

如實施例 1 般進行影像輸出測試，但使用對照磁性調色劑 1 至 40。評估結果係示於表 5。

[0060]

[表 5-1]

	磁性調色劑 編號	常溫常濕環境			高溫高濕環境		
		密度	霧化	轉移 瑕疵	密度	霧化	轉移 瑕疵
實施例 1	1	1.50	0.4	A	1.51	0.4	A
實施例 2	2	1.51	0.4	A	1.49	0.5	A
實施例 3	3	1.49	0.4	A	1.48	0.6	A
實施例 4	4	1.49	0.5	A	1.48	0.6	A
實施例 5	5	1.48	0.4	A	1.46	0.6	A
實施例 6	6	1.47	0.3	A	1.46	0.5	A
實施例 7	7	1.50	0.6	A	1.49	0.6	B
實施例 8	8	1.46	0.4	A	1.44	0.6	A
實施例 9	9	1.45	0.4	A	1.43	0.6	A
實施例 10	10	1.43	0.4	A	1.42	0.6	A
實施例 11	11	1.42	0.5	A	1.43	0.6	A
實施例 12	12	1.50	0.4	A	1.51	0.6	A
實施例 13	13	1.49	0.4	A	1.51	0.6	A
實施例 14	14	1.39	0.8	A	1.35	0.7	A
實施例 15	15	1.37	0.7	A	1.35	0.8	A
實施例 16	16	1.37	0.8	A	1.36	0.8	A
實施例 17	17	1.43	0.5	A	1.44	0.6	A
實施例 18	18	1.40	0.6	A	1.39	0.7	A
實施例 19	19	1.39	0.6	A	1.38	0.6	A
實施例 20	20	1.39	0.8	A	1.35	0.7	A
實施例 21	21	1.38	0.8	A	1.35	0.7	A
實施例 22	22	1.37	0.8	A	1.35	0.6	B
實施例 23	23	1.39	0.7	A	1.35	0.6	B
實施例 24	24	1.38	0.8	A	1.35	0.7	A
實施例 25	25	1.38	0.8	A	1.34	0.7	A
實施例 26	26	1.37	0.8	A	1.35	0.7	B
實施例 27	27	1.38	0.7	A	1.35	0.7	B
實施例 28	28	1.50	0.4	A	1.51	0.6	A
實施例 29	29	1.49	0.4	A	1.50	0.6	A
實施例 30	30	1.49	0.4	A	1.50	0.6	B
實施例 31	31	1.48	0.4	A	1.49	0.6	B
實施例 32	32	1.50	0.4	A	1.50	0.6	A
實施例 33	33	1.51	0.4	A	1.50	0.6	A
實施例 34	34	1.50	0.4	A	1.49	0.6	B
實施例 35	35	1.49	0.4	A	1.48	0.6	B
實施例 36	36	1.32	0.5	A	1.31	0.6	A
實施例 37	37	1.31	0.4	A	1.31	0.6	B
實施例 38	38	1.31	0.4	A	1.30	0.6	B
實施例 39	39	1.32	1.1	A	1.31	0.9	B
實施例 40	40	1.31	1.1	A	1.31	0.8	B
實施例 41	41	1.31	1.2	B	1.30	0.8	B
實施例 42	42	1.32	1.2	B	1.31	0.7	B
實施例 43	43	1.31	1.1	A	1.30	0.7	B
實施例 44	44	1.32	1.1	B	1.30	0.8	C
實施例 45	45	1.32	1.2	C	1.31	0.8	C
實施例 46	46	1.32	1.3	C	1.31	0.9	C

[0061]

[表 5-2]

	磁性調色劑 編號	常溫常濕環境			高溫高濕環境		
		密度	霧化	轉移 瑕疵	密度	霧化	轉移 瑕疵
對照實例 1	1	1.35	0.7	D	1.35	0.6	D
對照實例 2	2	1.33	0.8	D	1.35	0.7	D
對照實例 3	3	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
對照實例 4	4	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
對照實例 5	5	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
對照實例 6	6	1.35	0.7	C	1.35	0.7	D
對照實例 7	7	1.36	0.6	C	1.35	0.6	D
對照實例 8	8	1.35	0.6	D	1.34	0.6	E
對照實例 9	9	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
對照實例 10	10	1.36	0.6	D	1.34	0.7	D
對照實例 11	11	1.50	0.4	D	1.51	0.6	D
對照實例 12	12	1.50	0.4	D	1.51	0.6	E
對照實例 13	13	1.33	0.8	C	1.35	0.9	D
對照實例 14	14	1.32	0.8	C	1.35	0.8	D
對照實例 15	15	1.34	0.7	C	1.35	0.8	D
對照實例 16	16	1.34	0.6	C	1.34	0.7	D
對照實例 17	17	1.22	0.4	C	1.30	0.6	D
對照實例 18	18	1.50	0.4	C	1.51	0.6	D
對照實例 19	19	1.35	0.7	C	1.35	0.6	D
對照實例 20	20	1.40	0.4	D	1.39	0.6	D
對照實例 21	21	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
對照實例 22	22	1.25	0.2	C	1.32	0.3	A
對照實例 23	23	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
對照實例 24	24	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
對照實例 25	25	1.35	0.6	E	1.36	0.6	E
對照實例 26	26	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
對照實例 27	27	1.35	0.6	E	1.36	0.7	E
對照實例 28	28	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
對照實例 29	29	1.35	0.7	E	1.36	0.7	E
對照實例 30	30	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
對照實例 31	31	1.34	0.6	E	1.36	0.6	E
對照實例 32	32	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
對照實例 33	33	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
對照實例 34	34	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
對照實例 35	35	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
對照實例 36	36	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
對照實例 37	37	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
對照實例 38	38	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A
對照實例 39	39	1.50	0.4	E	1.51	0.6	E
對照實例 40	40	1.25	0.2	A	1.32	0.3	A

[0062] 雖然已參考範例具體實例說明本發明，但應瞭解本發明不侷限於所揭示之範例具體實例。以下申請專

利範圍應符合最廣義解釋以包括所有此等修改及等效結構及功能。

[0063] 本申請案主張於 2012 年 2 月 1 日提出申請之日本專利第 2012-019518 號的權益，該案係以全文引用的方式併入本文中。

### 【符號說明】

[0064]

- 1：主罩殼
- 2：旋轉構件
- 3，3a，3b：攪拌構件
- 4：套管
- 5：原料入口
- 6：產物排出口
- 7：中心軸
- 8：驅動構件
- 9：處理空間
- 10：旋轉構件之端表面
- 11：旋轉方向
- 12：反向方向
- 13：前向方向
- 16：原料入口內件
- 17：產物排出口內件
- d：顯示攪拌構件之重疊部分的距離

D：攪拌構件寬度

100：具有靜電潛像之構件（光敏性構件）

102：攜帶調色劑構件（顯影套筒）

103：顯影葉片

114：轉移構件（轉移輥）

116：清潔器

117：充電構件（充電輥）

121：雷射產生器（潛像形成工具，曝光設備）

123：雷射

124：套準調節輥

125：輸送帶

126：固定單元

140：顯影裝置

141：攪拌構件

## 申請專利範圍

1. 一種磁性調色劑，其包含：

包含黏合劑樹脂及磁體之磁性調色劑粒子；及

存在於該磁性調色劑粒子表面上且不為磁性氧化鐵之無機微粒子，及

存在於該磁性調色劑粒子表面上之磁性氧化鐵粒子，其中

該存在於磁性調色劑粒子表面上的無機微粒子包含金屬氧化物微粒子，

該金屬氧化物微粒子含有氧化矽微粒子，及隨意地含有氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子，且該氧化矽微粒子之含量相對於該氧化矽微粒子、氧化鈦微粒子及氧化鋁微粒子之總質量為至少 85 質量%，

其中

當覆蓋率 A (%) 為磁性調色劑粒子之表面被無機微粒子覆蓋之覆蓋率及覆蓋率 B (%) 為磁性調色劑粒子之表面被固定至該磁性調色劑粒子之表面的無機微粒子覆蓋的覆蓋率時，

該磁性調色劑具有至少 45.0% 且不超過 70.0% 之覆蓋率 A，及至少 0.50 且不超過 0.85 之覆蓋率 B 對覆蓋率 A 之比 [覆蓋率 B/覆蓋率 A]；且

其中

存在於該磁性調色劑粒子之表面上的磁性氧化鐵粒子相對於該磁性調色劑之總量計為至少 0.10 質量% 至不超過

5.00 質量%。

2.如申請專利範圍第 1 項之磁性調色劑，其中覆蓋率 A 之變異係數不超過 10.0%。

3.如申請專利範圍第 1 項之磁性調色劑，其中該磁性調色劑於 100 kHz 之頻率與 40°C 之溫度下的之介電常數  $\epsilon'$  為至少 40.0 pF/m。

# 圖式

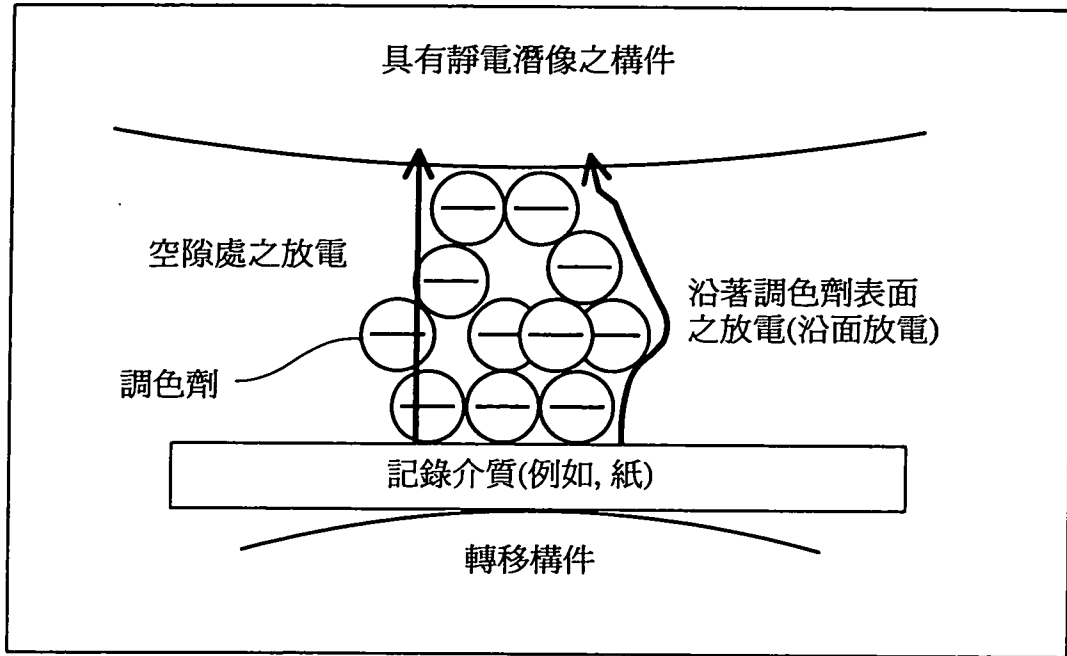


圖 1

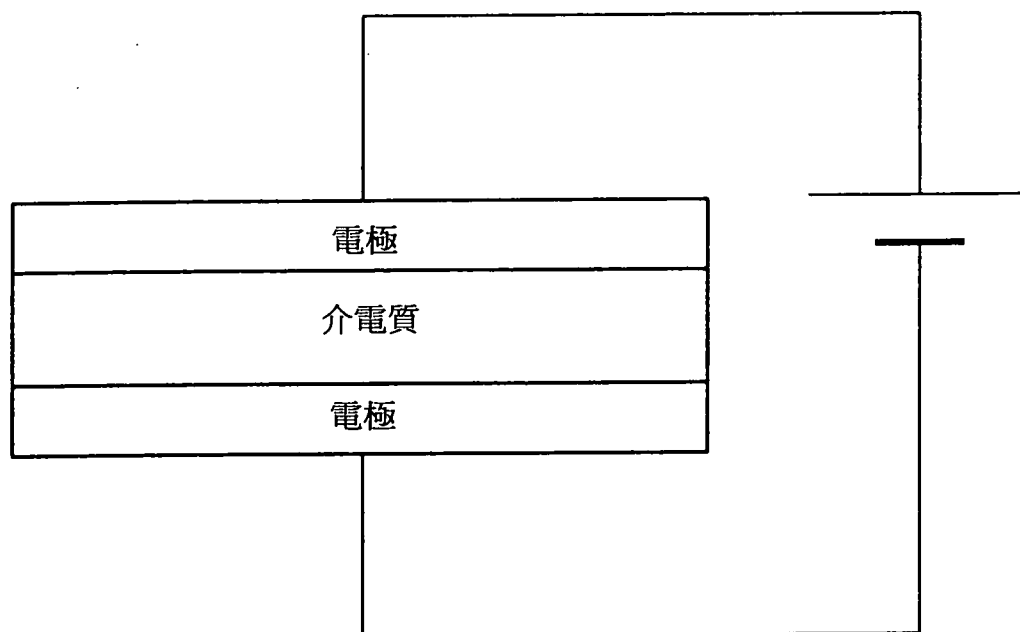


圖 2

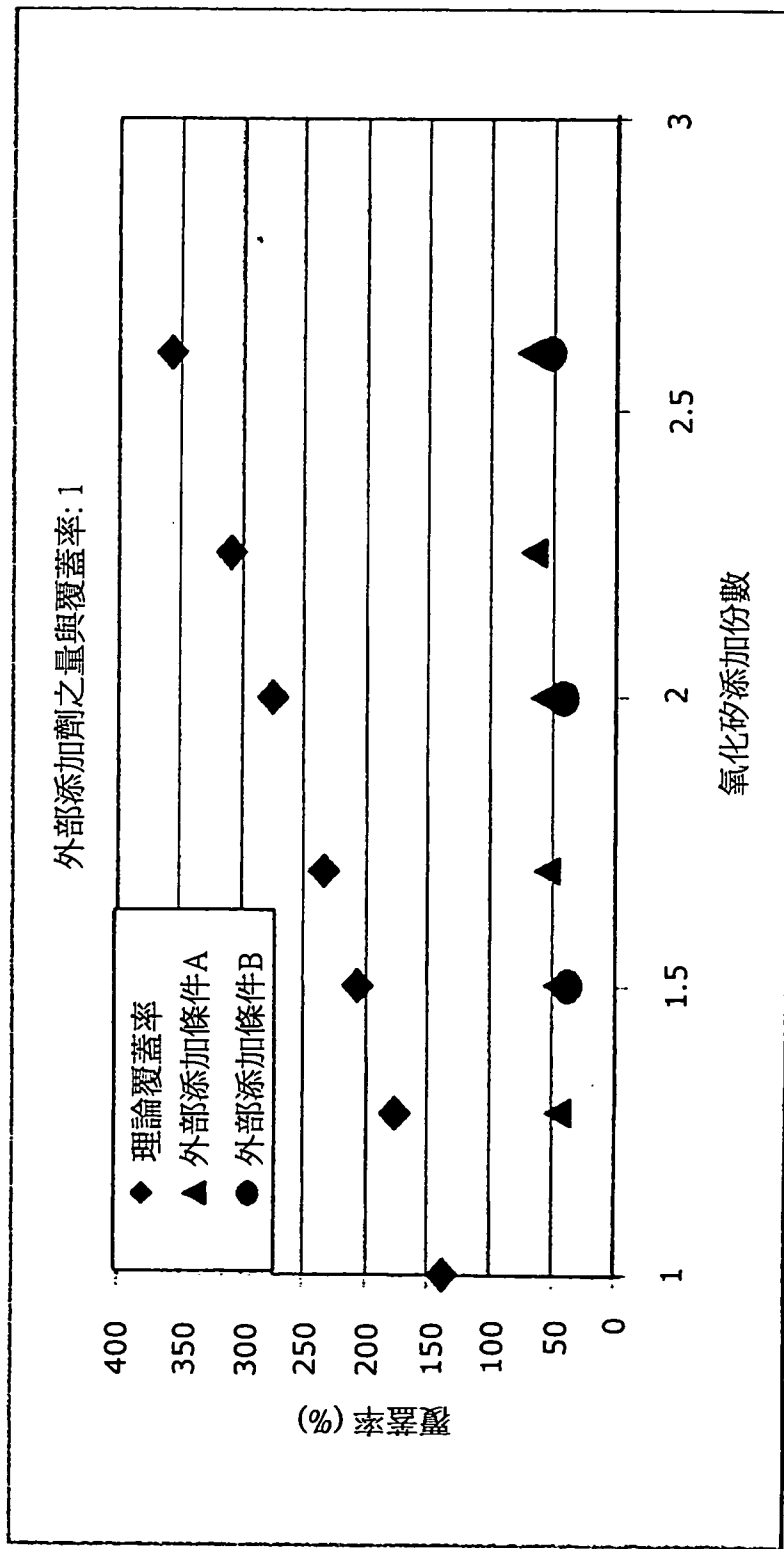


圖 3

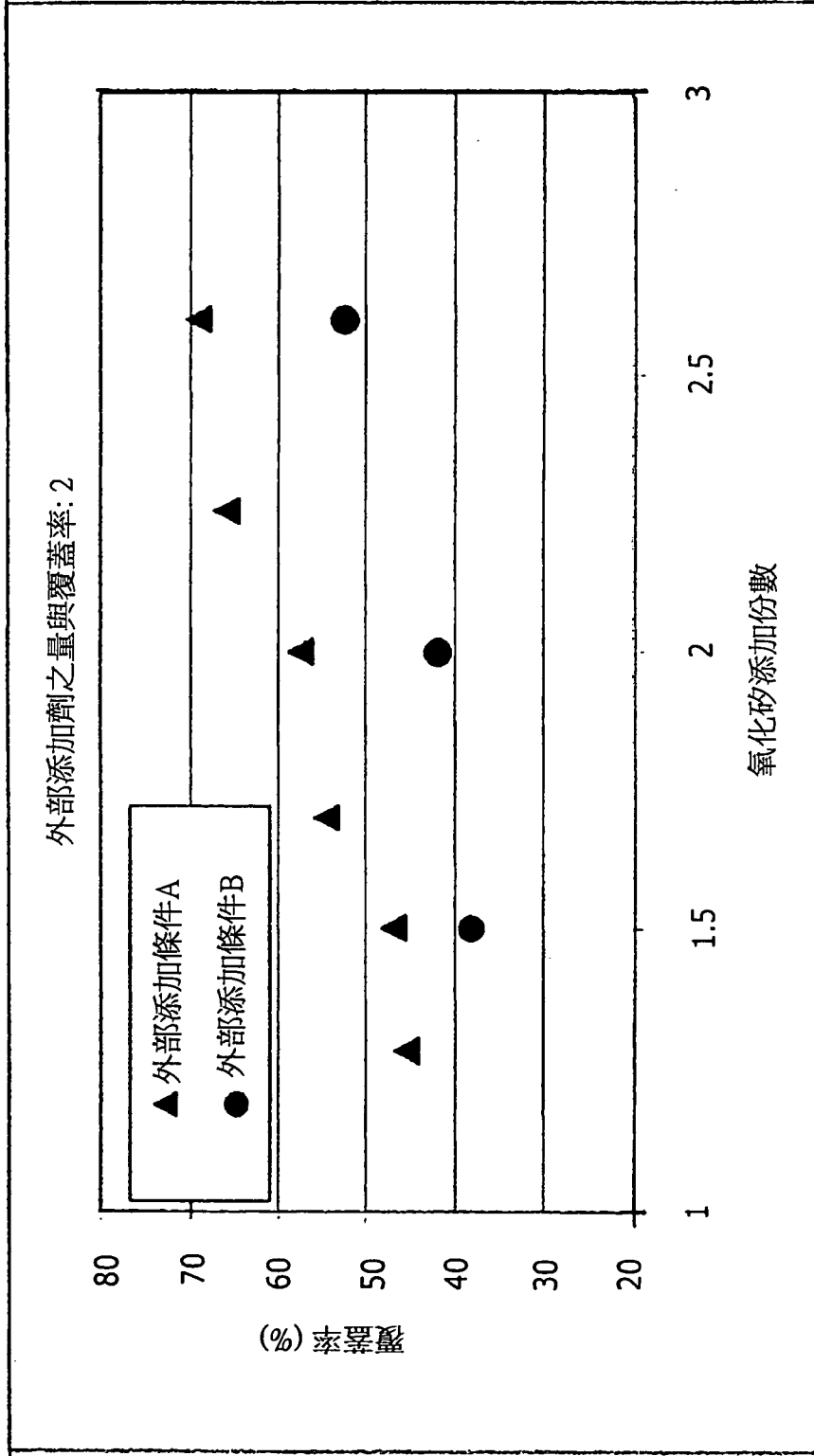


圖 4

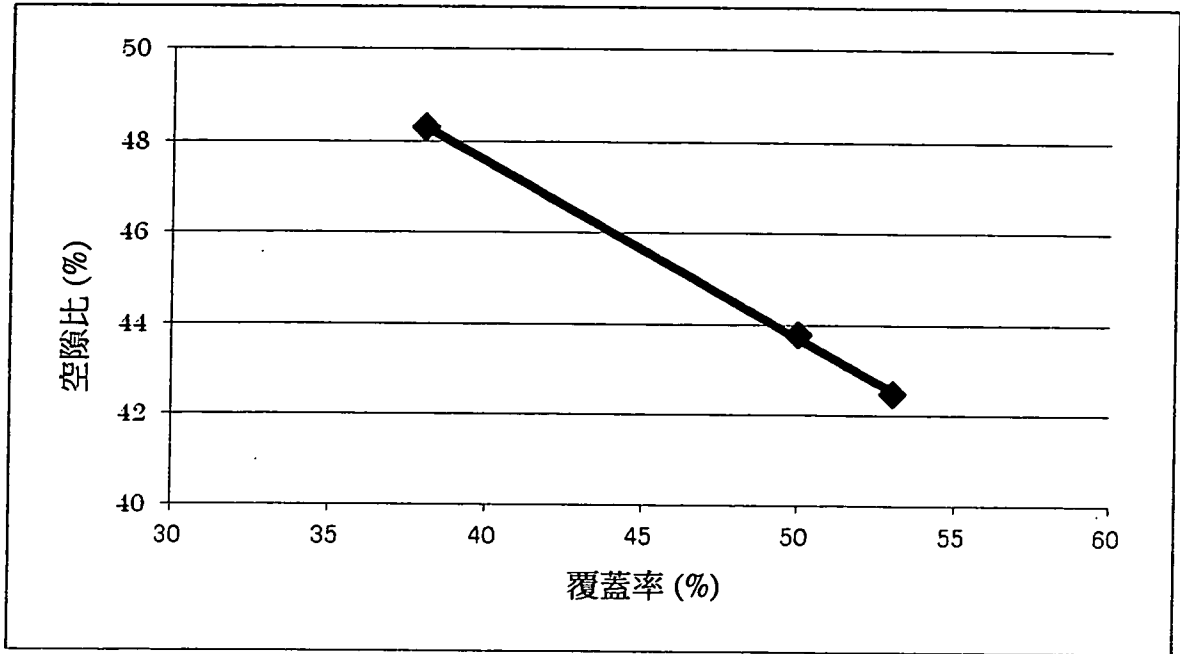


圖 5

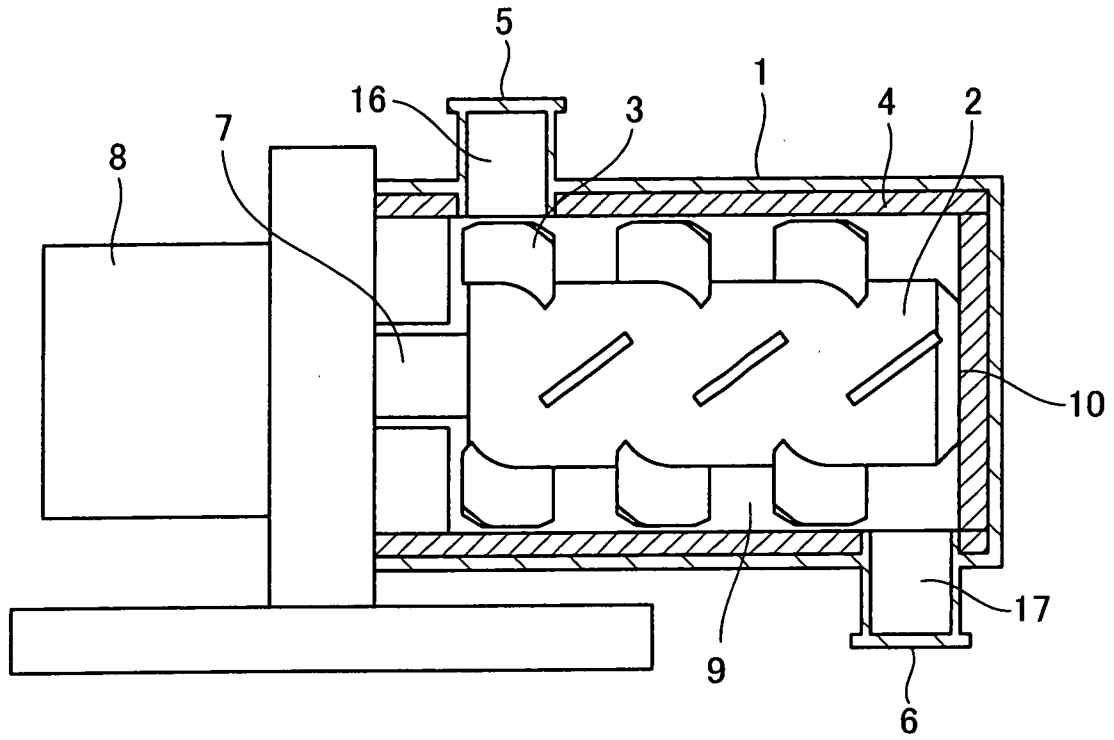


圖 6

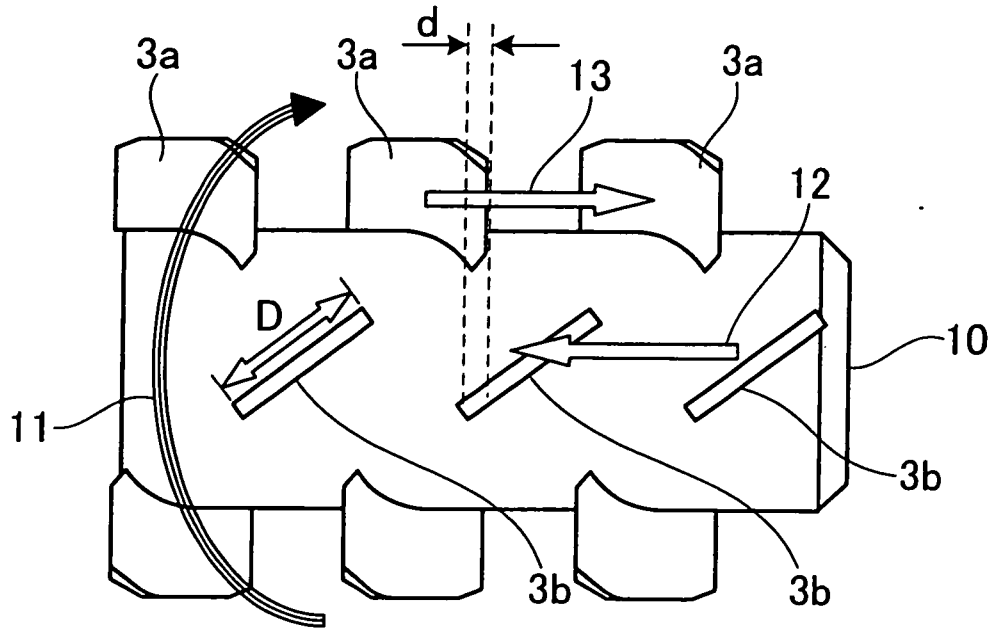


圖 7

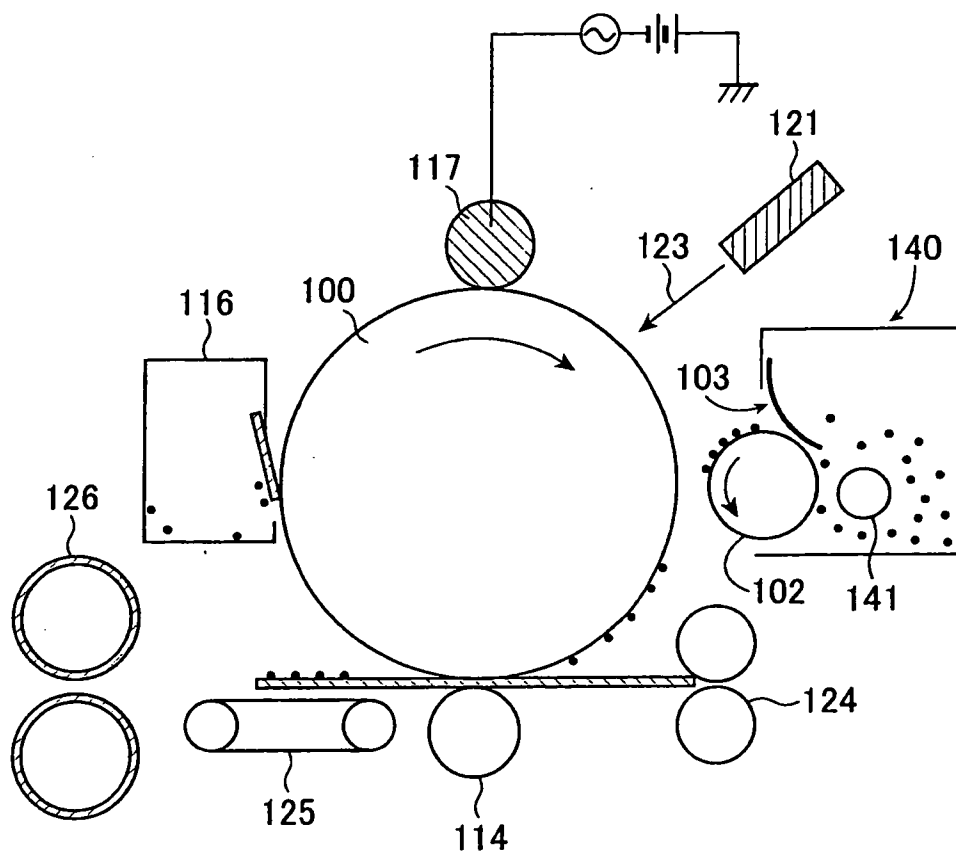


圖 8

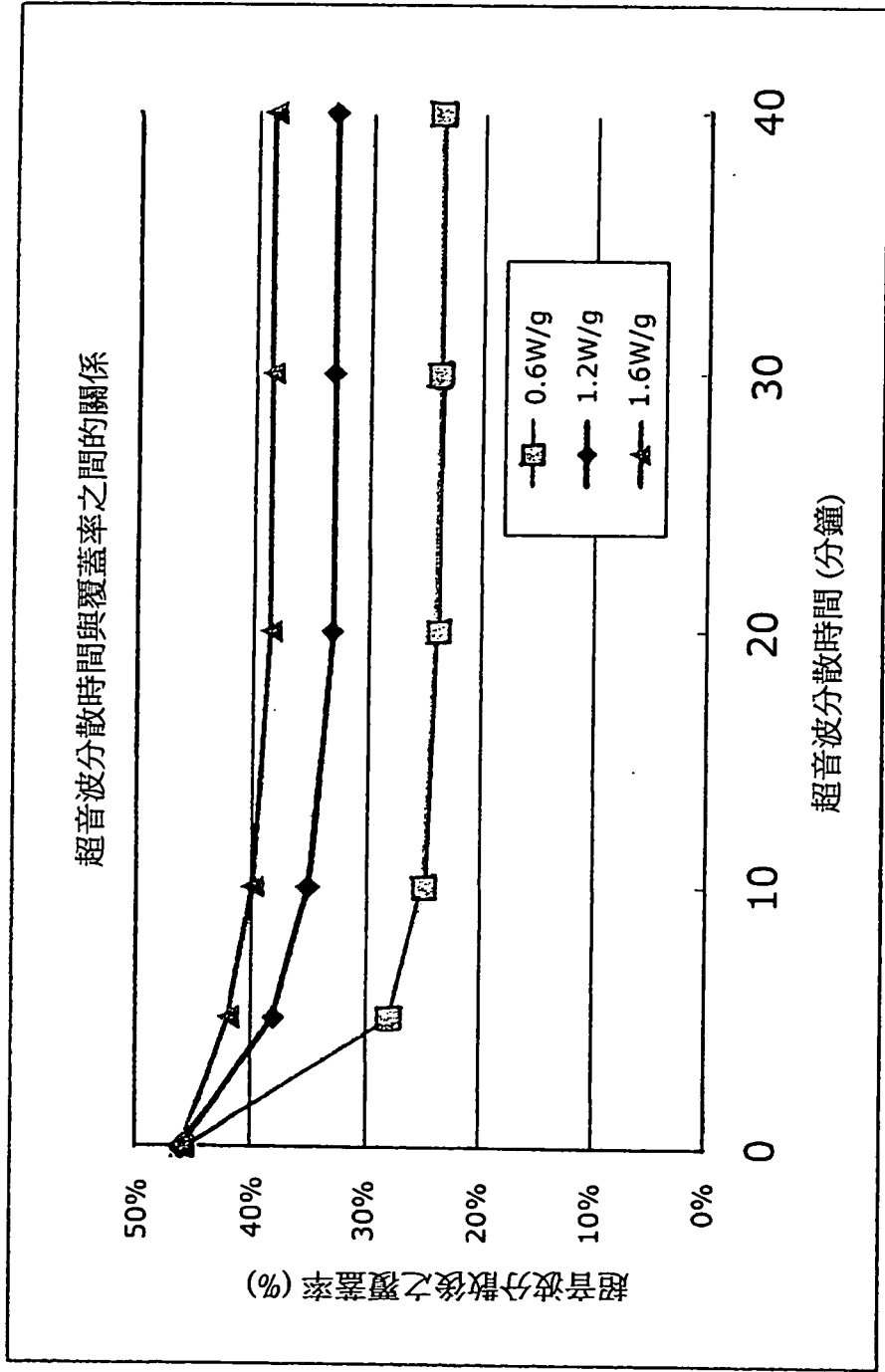


圖 9

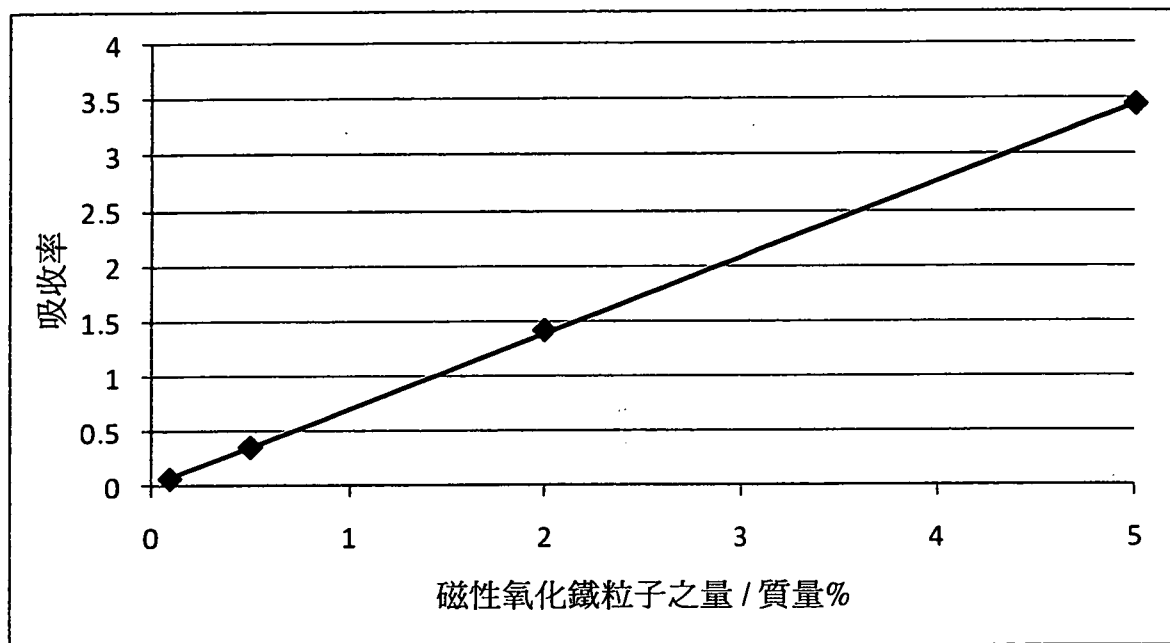


圖 10