(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104024951 B
(45)授权公告日 2017.05.24

(21)申请号 201280065309.8
(22)申请日 2012.12.26
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104024951 A
(43)申请公布日 2014.09.03
(30)优先权数据
2011-286202 2011.12.27 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/084291 2012.12.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/100187 EN 2013.07.04
(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 马笼道久 长谷川雄介 道上正
(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 9/083(2006.01)
G03G 9/08(2006.01)
(56)对比文件
US 5066558 A,1991.11.19,
JP 昭57-93352 A,1982.06.10,
JP 昭63-74070 A,1988.04.04,
CN 101147100 A,2008.03.19,
JP 特开2005-91488 A,2005.04.07,
JP 特开2008-15248 A,2008.01.24,
JP 特开平6-250546 A,1994.09.09,
JP 平4-81771 A,1992.03.16,
审查员 王小燕

权利要求书1页 说明书37页 附图8页

(54)发明名称

磁性调色剂

(57)摘要

磁性调色剂包括含有粘结剂树脂和磁性体的磁性调色剂颗粒和存在于磁性调色剂颗粒表面上的无机细颗粒，其中存在于磁性调色剂颗粒表面上的无机细颗粒包含金属氧化物细颗粒，金属氧化物细颗粒含有二氧化硅细颗粒，和任选含有二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒，并且相对于二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒的总质量，二氧化硅细颗粒的含量为至少85质量%，其中：当覆盖率A(%)是无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率和覆盖率B(%)是固着至磁性调色剂颗粒的表面的无机细颗粒对磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率时，磁性调色剂具有在特定范围内的覆盖率A、覆盖率A的变化系数、覆盖率B与覆盖率A的比值和压缩率。

CN 104024951 B

1.一种磁性调色剂，其包含含有粘结剂树脂和磁性体的磁性调色剂颗粒，和存在于所述磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒，其特征在于：

存在于所述磁性调色剂颗粒的表面上的所述无机细颗粒含有二氧化硅细颗粒，和任选地含有二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒，并且相对于所述二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒的总质量，所述二氧化硅细颗粒的含量为至少85质量%，

其中：

当以%计的覆盖率A是所述无机细颗粒对所述磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率和以%计的覆盖率B是固着至所述磁性调色剂颗粒的表面的无机细颗粒对所述磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率时，所述磁性调色剂具有：

i)覆盖率A为至少45.0%且不大于70.0%和覆盖率A的变化系数为小于10.0%，

ii)覆盖率B与覆盖率A的比值，即覆盖率B/覆盖率A为至少0.50且不大于0.85，和

iii)由下式(1)得到的压缩率为至少38%且不大于42%：

式(1)：压缩率(%)＝{1－(堆积密度/振实密度)}×100。

2.根据权利要求1所述的磁性调色剂，其中所述磁性调色剂的平均圆形度为至少0.935且不大于0.955。

3.根据权利要求1或2所述的磁性调色剂，其中所述磁性调色剂的重均粒径D4与数均粒径D1的比值D4/D1为不大于1.30。

4.根据权利要求1或2所述的磁性调色剂，其中在79.6kA/m的磁场下，所述磁性调色剂的残余磁化强度σr与磁化强度σs的比值σr/σs为不大于0.09。

磁性调色剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于使用例如电子照相法的记录方法的磁性调色剂。

背景技术

[0002] 已知用于实施电子照相的许多方法。在一般水平下，使用光导电性材料，通过各种方法在静电图像承载构件(以下也称为"感光构件")上形成静电潜像。然后，通过用调色剂将该潜像显影，制得可见图像；根据需要，将调色剂图像转印至记录介质如纸；并通过例如施加热或压力将记录介质上的调色剂图像定影，而得到复印制品。例如，复印机和打印机是使用此类电子照相程序的图像形成设备。

[0003] 近年来，这些打印机和复印机从模拟转变成数字，并且虽然对优异的潜像再现性和高分辨率存在强烈的需求，但同时对尺寸小型化也存在强烈需求，特别是打印机。

[0004] 以前，打印机连接到网络中，此类打印机经常接受来自许多人的打印任务；然而，近几年中，还大量需要其中PC和打印机位于个人桌面上的局部打印。这使得必须缩小打印机占据的空间，并对打印机小型化存在强烈需求。

[0005] 在此，当仔细考虑打印机小型化时，可以理解，主要缩小定影单元的尺寸和缩小显影装置(盒)的尺寸将能有效地实现尺寸小型化。特别是，后者占打印机体积的相当大部分，因而可推断缩小显影装置的尺寸对缩小打印机的尺寸是必要的。

[0006] 当在此文中考虑显影系统时，双组分显影系统和单组分显影系统可利用为打印机显影系统；然而，对于尺寸缩小，磁性单组分显影系统是最好的。这是因为它们不使用诸如载体或调色剂涂布辊的组件。

[0007] 当在磁性单组分显影系统的情况下考虑尺寸缩小时，缩小静电潜像承载构件的直径和调色剂承载构件的直径是有效的；然而，缩小这些直径也引起问题。

[0008] 这些问题之一是称为"重影"的现象，其中在图像中出现浓度不均匀。以下提供"重影"的简要描述。

[0009] 显影通过将由调色剂承载构件承载的调色剂转印到静电潜像上来进行。在此期间，将新鲜的调色剂供给至调色剂承载构件表面上已经消耗调色剂(对应于图像部的区域)的区域，而未消耗的调色剂残留在没有调色剂消耗的区域(对应于非图像部的区域)。结果，在新鲜提供的调色剂(以下称为供给的调色剂)与残存的调色剂(以下称为残余调色剂)之间产生带电量的差异。具体地说，新鲜供给的调色剂具有相对较低的带电量，而残存的调色剂具有相对较高的带电量。由于这种差异产生重影(参见图1)。

[0010] 这种残余调色剂与供给的调色剂之间带电量的差异是由残余调色剂进行带电的次数造成的，且增长至较大的值，与此相对应，供给的调色剂进行带电一次，即穿过调节刮板和调色剂承载构件之间的接触部(以下称为接触部)。

[0011] 此外，小直径调色剂承载构件是指所述调色剂承载构件将具有大的曲度，导致调节刮板与调色剂承载构件之间的接触部的面积减少且调色剂电荷缓慢上升。这导致供给的调色剂与残余调色剂之间的带电量的较大差异，并使重影恶化。

[0012] 已尝试通过控制调色剂的流动性来改进前述问题。这些包括，例如，调节聚集度(专利文献1)和控制调色剂的压缩率(专利文献2)。然而，当调色剂承载构件如上所述由于与调节刮板的接触部的面积小而具有小直径时，所述效果是不够的。此外，因为调节刮板通常具有与调色剂相反的带电性，所以调色剂最后粘附至调节刮板且不能获得均匀的带电。结果，重影的改进不令人满意，需要另外的改进。

[0013] 另一方面，为了解决与外部添加剂有关的问题，已经公开特别集中于外部添加剂游离的调色剂(参见，例如，专利文献3和4)。在这些情况下，同样没有充分地解决调色剂的带电性。

[0014] 此外，专利文献5教导通过控制外部添加剂对调色剂基础颗粒的总覆盖率来使显影·转印步骤稳定化，并且通过控制某种规定的调色剂基础颗粒的经计算获得的理论覆盖率，实际上获得了某种效果。然而，外部添加剂的实际粘结状态与假定调色剂是球体所计算出的值显著不同，并且理论覆盖率与上述重影问题无关，必需加以改进。

[0015] [引用列表]

[0016] [专利文献]

[0017] [专利文献1]日本专利申请公开号2003-43738

[0018] [专利文献2]日本专利申请公开号2001-356516

[0019] [专利文献3]日本专利申请公开号3001-117267

[0020] [专利文献4]日本专利公开号3,812,890

[0021] [专利文献5]日本专利申请公开号2007-293043

发明内容

[0022] 发明要解决的问题

[0023] 考虑到现有技术的上述问题，进行本发明，其目标是提供能够产生具有高图像浓度且无重影的图像的调色剂。

[0024] 用于解决问题的方案

[0025] 因此，本发明是一种磁性调色剂，其包含含有粘结剂树脂和磁性体的磁性调色剂颗粒以及存在于所述磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒，其中：

[0026] 存在于所述磁性调色剂颗粒的表面上的所述无机细颗粒包含金属氧化物细颗粒，

[0027] 所述金属氧化物细颗粒含有二氧化硅细颗粒，和任选地含有二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒，并且相对于所述二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒的总质量，所述二氧化硅细颗粒的含量为至少85质量％，其中；

[0028] 当覆盖率A(％)是所述无机细颗粒对所述磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率和覆盖率B(％)是固着至所述磁性调色剂颗粒的表面的无机细颗粒对所述磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率时，所述磁性调色剂具有：

[0029] i)覆盖率A为至少45.0％且不大于70.0％和覆盖率A的变化系数为小于10.0％，

[0030] ii)覆盖率B与覆盖率A的比值[覆盖率B/覆盖率A]为至少0.50且不大于0.85，和

[0031] iii)由下式(1)得到的压缩率为至少38％且不大于42％：

[0032] 式(1)：压缩率(％)＝{1－(堆积密度/振实密度)}×100。

[0033] 发明的效果

[0034] 本发明可提供能够产生具有高图像浓度且无重影的图像的调色剂。

附图说明

[0035] 图1是重影的概念图；

[0036] 图2是在调节刮板与调色剂承载构件之间接触部中的调色剂行为的示意图；

[0037] 图3是示出外部添加剂的量与外部添加剂覆盖率之间的关系的图。

[0038] 图4是示出外部添加剂的量与外部添加剂覆盖率之间的关系的图。

[0039] 图5是示出覆盖率与静摩擦系数之间的关系的图；

[0040] 图6是示出可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；

[0041] 图7是示出用于混合处理设备的搅拌构件的结构的实例的示意图；

[0042] 图8是示出图像形成设备的实例的图；和

[0043] 图9是示出超声波分散时间与覆盖率之间的关系的实例的图。

具体实施方式

[0044] 以下详细描述本发明。

[0045] 本发明涉及磁性调色剂，其包含含有粘结剂树脂和磁性体的磁性调色剂颗粒以及存在于所述磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒，其中：

[0046] 存在于所述磁性调色剂颗粒的表面上的所述无机细颗粒包含金属氧化物细颗粒，

[0047] 所述金属氧化物细颗粒含有二氧化硅细颗粒，和任选地含有二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒，并且相对于所述二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒的总质量，所述二氧化硅细颗粒的含量为至少85质量％，其中：

[0048] 当覆盖率A(％)是所述无机细颗粒对所述磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率和覆盖率B(％)是固着至所述磁性调色剂颗粒的表面的无机细颗粒对所述磁性调色剂颗粒的表面的覆盖率时，所述磁性调色剂具有：

[0049] i)覆盖率A为至少45.0％且不大于70.0％和覆盖率A的变化系数为小于10.0％，

[0050] ii)覆盖率B与覆盖率A的比值[覆盖率B/覆盖率A]为至少0.50且不大于0.85，和

[0051] iii)由下式(1)得到的压缩率为至少38％且不大于42％：

[0052] 式(1)：压缩率(％)＝{1－(堆积密度/振实密度)}×100。

[0053] 首先，图2中示出了接触部中的磁性调色剂的行为。通过调色剂承载构件102输送磁性调色剂，并且在所述接触部中，所述磁性调色剂由于经所述调色剂承载构件输送而受力，且由于来自调节刮板103的压力而受力。由于调色剂承载构件表面上凹凸的影响，所述磁性调色剂被输送同时被翻转并进行搅拌。由于磁性调色剂在接触部中翻转，所述磁性调色剂与调节刮板或调色剂承载构件接触，并受到摩擦。由此使所述磁性调色剂带电，然后带有电荷。

[0054] 然而，接近调节刮板的磁性调色剂，因为其相对远离调色剂承载构件的表面上的凹凸，因而较少受到其影响且较不容易进行翻转。因此，接近调节刮板的磁性调色剂倾向于简单地进行如此输送。

[0055] 此外，由于磁性调色剂的摩擦带电，所述调节刮板通常具有与磁性调色剂相反的

带电性，于是静电力在磁性调色剂与调节刮板之间起作用，并且认为，接近调节刮板的磁性调色剂处于抗推挤(jostling)的状态。

[0056] 特别是，当要进行磁性调色剂的快速带电时，在磁性调色剂和调节刮板之间产生较大的静电力。结果，磁性调色剂将更容易粘附至调节刮板上，于是抑制接近调节刮板的磁性调色剂的翻转。

[0057] 在该状态下容易阻止磁性调色剂的带电，并且还出现具有低带电量的磁性调色剂，损害对重影的改进。

[0058] 因此，当磁性调色剂在接触部中发生优异的翻转时，则可使大量磁性调色剂在穿过所述接触部的过程中与调节刮板接触。此外，认为，通过已接触调节刮板或调色剂承载构件的磁性调色剂的自由旋转产生很好的摩擦带电，结果获得优异的磁性调色剂带电的初始升高且减少重影。

[0059] 在此，当考虑粘附至阻止磁性调色剂在接触部中的翻转的调节刮板时，必须考虑在磁性调色剂与调节刮板之间产生的力。对于这些力，可考虑下述：[1]非静电力，即范德华力，和[2]静电力(静电附着力)，即镜像力。

[0060] 首先考虑[1]范德华力，平板与颗粒之间产生的范德华力(F)由下述表示。

[0061] $F=H\times D/12Z^2$

[0062] 在此，H是Hamaker常数，D是颗粒的直径，和Z是颗粒与平板之间的距离。

[0063] 对于Z，通常认为吸引力在距离大时起作用，排斥力在距离很小时起作用，并且由于其与磁性调色剂颗粒表面的状态无关，因此Z被当作是常数。

[0064] 根据上述方程式，范德华力(F)与接触平板的颗粒的直径成比例。当将此应用到磁性调色剂表面时，估计出具有较小的粒径的无机细颗粒与平板接触的范德华力(F)小于磁性调色剂颗粒与平板接触的范德华力。即，当考虑范德华力时，经由用作外部添加剂的无机细颗粒接触的与磁性调色剂的范德华力被认为小于磁性调色剂颗粒与调节刮板直接接触的情况。

[0065] 此外，虽然存在静电附着力，但静电附着力也可视为镜像力。已知镜像力与颗粒电荷(q)的平方成正比，而与距离的平方成反比。

[0066] 当考虑磁性调色剂的带电时，认为所述磁性调色剂颗粒的表面带有电荷，而不是无机细颗粒。因此，认为镜像力随磁性调色剂颗粒表面与平板(在此为调节刮板)之间的距离增加较大而下降。

[0067] 在此，当再次集中于所述磁性调色剂表面时，认为，当磁性调色剂颗粒通过无机细颗粒的中介与平板接触时，镜像力由于磁性调色剂颗粒表面与平板之间产生距离而降低。

[0068] 如之前所述，通过使无机细颗粒存在于磁性调色剂颗粒表面上和使磁性调色剂与调节刮板在无机细颗粒插入其间的情况下接触，降低在磁性调色剂与调节刮板之间产生的范德华力和镜像力，即降低所述磁性调色剂与调节刮板之间的附着力。

[0069] 磁性调色剂颗粒是与调节刮板直接接触还是经无机细颗粒的中介与其接触，取决于覆盖磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒的量，即取决于无机细颗粒的覆盖率。因此，必须考虑无机细颗粒对磁性调色剂颗粒表面的覆盖率。认为，磁性调色剂颗粒与调节刮板之间直接接触的机会在无机细颗粒的覆盖率高时减少，这使得磁性调色剂更难以粘附至调节刮板。另一方面，在无机细颗粒的覆盖率低时，磁性调色剂容易粘附至调节刮板，于是阻止磁

性调色剂在接触部中的翻转。

[0070] 关于作为外部添加剂的无机细颗粒的覆盖率，假设无机细颗粒和磁性调色剂具有球形形状，可使用例如专利文献5中描述的方程式来计算理论覆盖率。然而，还存在无机细颗粒和/或磁性调色剂不具有球形形状的许多情况，此外，无机细颗粒也可能以聚集状态存在于磁性调色剂颗粒表面。结果，使用所述技术得出的理论覆盖率与重影不相关。

[0071] 因此，本发明人用扫描电子显微镜(SEM)对磁性调色剂表面进行观察，并测定无机细颗粒对磁性调色剂颗粒表面实际覆盖的覆盖率。

[0072] 作为一个实例，对通过将不同量的二氧化硅细颗粒(添加至100质量份磁性调色剂颗粒的二氧化硅的份数)添加至用磨碎法而具有8.0μm体积平均粒径(Dv)的磁性调色剂颗粒(磁性体含量为43.5质量%)来制备的混合物，测定理论覆盖率和实际覆盖率(参见图3和4)。使用体积平均粒径(Dv)为15nm的二氧化硅细颗粒作为二氧化硅细颗粒。为了计算理论覆盖率，使用2.2g/cm^{3}作为二氧化硅细颗粒的真比重；使用1.65g/cm^{3}作为磁性调色剂的真比重；和分别假定具有15nm和8.0μm粒径的单分散颗粒作为二氧化硅细颗粒和磁性调色剂颗粒。

[0073] 如图3所示，随着二氧化硅细颗粒的添加量增大，所述理论覆盖率超过100%。另一方面，通过实际观察得到的覆盖率随二氧化硅细颗粒的添加量而变化，但不超过100%。这是由于二氧化硅细颗粒作为聚集体在磁性调色剂颗粒表面上存在至某种程度，或由于二氧化硅细颗粒不是球形有很大影响。

[0074] 此外，根据本发明人的研究，发现，即使在相同的二氧化硅细颗粒添加量时，覆盖率也随外部添加技术而改变(参见图4)。即，不可能仅从二氧化硅细颗粒的添加量来测定覆盖率。在此，外部添加条件A是指使用图6所示设备，在1.0W/g下混合5分钟的处理时间。外部添加条件B是指使用FM10C亨舍尔混合机(来自Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)，在4000rpm下混合2分钟的处理时间。

[0075] 基于以上提供的理由，本发明人使用通过SEM观察磁性调色剂表面得到的无机细颗粒覆盖率。

[0076] 此外，如以上已经指出的，认为可通过提高无机细颗粒的覆盖率来降低对构件的附着力。因此，对于对构件的附着力和无机细颗粒的覆盖率进行试验。

[0077] 在此，通过测定铝基板与具有不同的二氧化硅细颗粒的覆盖率的球形聚苯乙烯颗粒之间的静摩擦系数，间接推断对磁性调色剂的覆盖率和与构件的附着力之间的关系。

[0078] 具体地说，使用具有不同的二氧化硅细颗粒的覆盖率(通过SEM观察磁性调色剂表面测定的覆盖率)的球形聚苯乙烯颗粒(重均粒径(D4)＝7.5μm)，测定覆盖率与静摩擦系数之间的关系。

[0079] 更具体地说，将已经添加二氧化硅细颗粒的球形聚苯乙烯颗粒按压在铝基板上。将所述基板左右移动，同时改变按压的压力，并由得到的应力计算静摩擦系数。对各不同覆盖率的球形聚苯乙烯颗粒进行试验，所得到的覆盖率与静摩擦系数之间的关系显示在图5中。

[0080] 通过前述技术测定的静摩擦系数被认为与在球形聚苯乙烯颗粒与基板之间起作用的范德华力和镜像力之和有关。根据图5，可以理解，呈现静摩擦系数随二氧化硅细颗粒的覆盖率增大而下降的趋势。即，推断具有高的无机细颗粒覆盖率的磁性调色剂也具有低

的对构件的附着力。

[0081] 当本发明人根据前述结果进行了广泛的研究时，通过使覆盖率A为至少45.0％且不大于70.0％，覆盖率A的变化系数小于10.0％，并且覆盖率B与覆盖率A的比值[B/A]为至少0.50且不大于0.85，其中覆盖率A(％)是所述无机细颗粒对所述磁性调色剂颗粒表面的覆盖率和覆盖率B(％)是固着至所述磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒的覆盖率；通过使存在于所述磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒含有至少一种选自由二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒组成的组的金属氧化物细颗粒，并且使至少85质量％的所述金属氧化物细颗粒是二氧化硅细颗粒；和使所述磁性调色剂的压缩率为至少38％且不大于42％，可显著减少重影。其理由如下。

[0082] 首先，关于覆盖率A，如上所述，对构件的附着力随覆盖率增大而降低。因此，当覆盖率A为至少45％时，认为降低对调节刮板的附着力，于是抑制粘附。另一方面，为了使覆盖率A大于70.0％，必须大量添加无机细颗粒，但即使在此可建议外部添加法，也产生由游离的无机细颗粒引起的图象缺陷例如纵向条纹，因而这是不利的。此外，当覆盖率A小于45.0％时，则在磁性调色剂与调节刮板之间存在大的附着力，磁性调色剂的翻转变得不足，无法减少重影。

[0083] 覆盖率A更优选为至少45.0％且不大于65.0％。

[0084] 重要的是覆盖率A的变化系数小于10.0％。规定覆盖率A的变化系数小于10.0％是指在磁性调色剂颗粒之间和磁性调色剂颗粒内的覆盖率A是非常均匀的。更均匀的覆盖率A使得对调节刮板的附着力更均匀，并提供调色剂在接触部中更好的翻转，因此是非常优选的。

[0085] 对用于使覆盖率A的变化系数达到小于10.0％的技术没有特别的限制，但优选使用以下描述的外部添加设备和技术进行调节，其能够引起金属氧化物细颗粒如二氧化硅细颗粒在磁性调色剂颗粒表面上高度扩散(spreading)。

[0086] 该覆盖率A的变化系数更优选小于或等于8.0％。

[0087] 同样重要的是，磁性调色剂的压缩率为至少38％且不大于42％。对于磁性调色剂的压缩率为至少38％且不大于42％的这个规定是指磁性调色剂是抗压缩的。此类磁性调色剂在调节刮板与调色剂承载构件之间的接触部中是抗压缩的，认为即使在接触部中也能够保持优异的流动性。对调节刮板的低附着力与在该接触部中保持优异流动性的能力之间的协同效应提供磁性调色剂在接触部中非常好的翻转(循环)。因此，在本发明中，磁性调色剂的压缩率必须为至少38％且不大于42％。

[0088] 当该压缩率大于42％时，磁性调色剂在接触部中压缩，不能获得良好的流动性。因此，损害磁性调色剂在接触部中的翻转(循环)，并且没有改进重影。

[0089] 另一方面，当压缩率小于38％时，认为所述磁性调色剂即使在接触部中也不进行压缩，于是获得很好的流动性。然而，因为流动性太好，所以认为损害力(即来自调节刮板的压力和来自调色剂承载构件的输送力)施加至磁性调色剂，并损害磁性调色剂在接触部中发生翻转。结果，残余调色剂与供给的调色剂之间的带电量的差异无法消除，并且没有改进重影。

[0090] 磁性调色剂的压缩率可通过例如磁性调色剂的平均圆形度和粒径分布以及脱模剂的添加量来控制在上述范围内。

[0091] 该磁性调色剂的压缩率优选为至少39％且不大于42％。

[0092] 本发明的磁性调色剂具有至少0.50且不大于0.85的覆盖率B(％)与覆盖率A(％)的比值[B/A]，所述覆盖率B(％)是固着至所述磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒的覆盖率。这被认为能够使附着在充电构件如调节刮板表面上的磁性调色剂优异的自由旋转。

[0093] 规定B/A为至少0.50且不大于0.85是指，存在一定程度的固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒，此外还存在处于能够发生与磁性调色剂颗粒分离的状态下的无机细颗粒。

[0094] 在此，再次查看接触部，在接触部中施加压力，即使是如同本发明中具有小磁性调色剂压缩率的容易松散的磁性调色剂，也认为倾向于损害所述磁性调色剂的自由旋转。

[0095] 然而，即使对于已经施加一定量压力的状态，也认为磁性调色剂可通过存在固着至所述磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒和通过还存在能够发生与所述磁性调色剂颗粒分离的无机细颗粒而进行自由旋转。这被认为是由于通过可游离的无机细颗粒相对于固着的无机细颗粒的滑动而产生类似轴承的效果。因为该原因，本发明的磁性调色剂具有小的对构件如调节刮板的附着力，并以磁性调色剂可进行自由旋转的状态驻留，已接触调节刮板的磁性调色剂部分具有非常好的摩擦带电性。

[0096] 如之前所述，本发明的磁性调色剂显示出磁性调色剂在接触部中优异的翻转(循环)和已接触调节刮板的磁性调色剂的优异自由旋转，并且因为这些原因，其充电中的初始升高是均匀且非常快速的。

[0097] 结果，消除残余调色剂与供给的调色剂之间的带电量的差异，并且显著减少重影。

[0098] 已发现，当固着的无机细颗粒和容易游离的无机细颗粒二者都是具有约不大于50nm的一次颗粒数均粒径(D1)的较小的无机细颗粒时，最大限度地获得该轴承效果和上述附着力降低的效果。因此，集中于不大于50nm的无机细颗粒，计算覆盖率A和覆盖率B。

[0099] B/A优选为不少于0.55且不大于0.80。

[0100] 该覆盖率A、覆盖率B和覆盖率B与覆盖率A的比值[B/A]可通过如下所述的方法测定。

[0101] 本发明的磁性调色剂的重均粒径(D4)优选为至少3.0μm且不大于12.0μm，更优选为至少4.0μm且不大于10.0μm。当重均粒径为至少3.0μm且不大于12.0μm时，获得优异的流动性，并且可使潜像如实地显影。因此可获得具有优异点再现性的图像。

[0102] 本发明的磁性调色剂具有优选不大于1.30、更优选不大于1.25的重均粒径(D4)与数均粒径(D1)的比值[D4/D1]。规定D4/D1不大于1.30意味着磁性调色剂具有尖锐的粒度分布。如之前所述，本发明的磁性调色剂具有至少0.50且不大于0.85的B/A，并且由于无机细颗粒能够在游离状态下移动，因而即使在接触部中受到压力时也能够进行自由旋转。然而，当考虑向磁性调色剂施加压力时，认为磁性调色剂接受的压力在所述磁性调色剂具有不同尺寸时显示出大的颗粒与颗粒间的偏差。在这种情况下，容易损害接受大的压力的磁性调色剂的自由旋转，结果存在不充分表现本发明的效果的倾向。因此，为了使单个磁性调色剂颗粒接受的压力恒定和提供磁性调色剂很好的自由旋转，D4/D1优选为不大于1.30。

[0103] 该D4/D1可通过选择磁性调色剂的生产方法和调节生产条件来调节到上述范围内。

[0104] 本发明的磁性调色剂的平均圆形度优选为至少0.935且不大于0.955，更优选至少

0.938且不大于0.950。规定平均圆形度为至少0.935且不大于0.955意味着，磁性调色剂的形状不规则并且存在凹凸。

[0105] 一般来说，认为较高的平均圆形度提供调色剂较高的流动性，并且有利于调色剂在接触部中翻转。然而，除无机细颗粒的高覆盖率之外，本发明的主要目标是降低磁性调色剂与调节刮板之间的附着力。

[0106] 在这点上再次考虑范德华力(F)，以上提及的调色剂粒径D是考虑因素，但实际与平板接触的区域的曲率半径也是考虑因素。因此，本发明人认为，具有小曲率半径的不规则形状的调色剂容易提供较小的范德华力，并且支持非常好地实现本发明的效果。因此，本发明中的调色剂的平均圆形度优选为至少0.935至不大于0.955。

[0107] 本发明的磁性调色剂的平均圆形度可通过选择磁性调色剂的生产方法和调节生产条件来调节到上述范围内。

[0108] 用于本发明中磁性调色剂的粘结剂树脂可示例为乙烯基树脂、聚酯树脂等，但对其没有特别的限制，可使用至今已知的树脂。

[0109] 具体的说，例如可使用下述：聚苯乙烯；苯乙烯共聚物如苯乙烯-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-异戊二烯共聚物、苯乙烯-马来酸共聚物和苯乙烯马来酸酯共聚物；聚丙烯酸酯；聚甲基丙烯酸酯；和聚醋酸乙烯酯。可单独使用这些之一，或可组合使用多种。前述之中，从显影特性和定影性的观点，优选苯乙烯共聚物和聚酯树脂。

[0110] 本发明的磁性调色剂的玻璃化转变温度(Tg)优选为至少40℃且不大于70℃。当磁性调色剂的玻璃化转变温度为至少40℃且不大于70℃时，可提高贮存稳定性和耐久性，同时保持有利的定影性。

[0111] 优选将电荷控制剂添加到本发明的磁性调色剂中。

[0112] 有机金属配位化合物和螯合化合物可有效地作为用于负带电的电荷控制剂，其可示例为单偶氮-金属配位化合物；乙酰丙酮-金属配位化合物；和芳族羟基羧酸和芳族二羧酸的金属配位化合物。可商购获得的产品的具体实例是Spilon Black TRH、T-77和T-95(Hodogaya Chemical,Ltd.)以及BONTRON(注册商标)S-34、S-44、S-54、E-84、E-88和E-89(Orient Chemical Industries Co.,Ltd.)。

[0113] 可单独使用这些电荷控制剂中的一种，或可组合使用两种以上。从磁性调色剂的带电量的观点考虑，以每100质量份所述粘结剂树脂计，优选使用0.1至10.0质量份、更优选0.1至5.0质量份的这些电荷控制剂。

[0114] 本发明的磁性调色剂根据需要还可包括脱模剂，以改进定影性。任何已知的脱模剂可用作该脱模剂。具体实例是石油蜡，例如石蜡、微晶蜡、矿脂和它们的衍生物；褐煤蜡和它们的衍生物；由费-托法提供的烃蜡和它们的衍生物；以聚乙烯和聚丙烯为代表的聚烯烃蜡，和它们的衍生物；天然蜡，例如巴西棕榈蜡和小烛树蜡，和它们的衍生物；和酯蜡。在此，衍生物包括氧化产物、与乙烯基单体的嵌段共聚物，以及接枝改性物。此外，酯蜡可以是单官能酯蜡或多官能酯蜡，例如最显著的是双官能酯蜡，但也可以是四官能或六官能的酯蜡。

[0115] 当在本发明的磁性调色剂中使用脱模剂时，其含量相对于每100质量份所述粘结

剂树脂优选为至少0.5质量份且不大于10质量份。当脱模剂含量在所指出的范围内时，在不损害磁性调色剂的贮存稳定性的同时，提高定影性。

[0116] 脱模剂可通过例如下述方法加入粘结剂树脂中：在树脂制备期间，将所述树脂溶解于溶剂中，升高树脂溶液的温度，在搅拌的同时进行添加和混合的方法；或在磁性调色剂制备过程中的熔融捏合期间进行添加的方法。

[0117] 使用差示扫描量热仪(DSC)测定的所述脱模剂的最大吸热峰的峰值温度(以下也称作熔点)优选为至少60℃且不大于140℃，更优选至少70℃且不大于130℃。当所述最大吸热峰的峰值温度(熔点)为至少60℃且不大于140℃时，磁性调色剂在定影期间容易塑化，并提高定影性。这也是优选的，因为甚至在长期贮存期间，其也起到阻止出现脱模剂迁出的作用。

[0118] 在本发明中脱模剂的最大吸热峰的峰值温度是根据ASTM D3418-82、使用"Q1000"差示扫描量热仪(TA Instruments,Inc)测定。使用铟和锌的熔点，进行仪器检测部分的温度校正，同时使用铟的熔化热来校正热量。

[0119] 具体地，精确称出约10mg测量样品，并将其引入铝盘中。使用空的铝盘作为参比，在30至200℃的测量温度范围内，以10℃/min的升温速度进行测量。对于测量，以10℃/min将温度升高至200℃，然后降低至30℃，此后以10℃/min再次升高。根据该第二次温度升高步骤的30至200℃温度范围内的DSC曲线测定脱模剂的最大吸热峰的峰值温度。

[0120] 存在于本发明的磁性调色剂中的磁性体可示例为铁氧化物如磁铁矿、磁赤铁矿、铁素体等；金属如铁、钴和镍；以及这些金属与金属如铝、铜、镁、锡、锌、铍、钙、锰、硒、钛、钨和钒的合金和混合物。

[0121] 该磁性体的一次颗粒的数均粒径(D1)优选不大于0.50μm，更优选为0.05μm至0.30μm。

[0122] 该磁性体在施加79.6kA/m下具有下述磁特性：优选1.6至12.0kA/m的矫顽力(H_c)；优选30至90Am^2/kg、更优选40至80Am^2/kg的磁化强度(σs)；和优选1至10Am^2/kg、更优选1.5至8Am^2/kg的残余磁化强度(σr)。

[0123] 本发明的磁性调色剂优选含有至少35质量%且不大于50质量%的所述磁性体，更优选含有至少40质量%至不大于50质量%。

[0124] 当所述磁性调色剂中的磁性体含量小于35质量%时，对调色剂承载构件内的磁力辊的磁吸力下降并且容易产生起雾。另一方面，当磁性体含量超过50质量%时，浓度可能由于显影性的下降而降低。

[0125] 磁性调色剂中的磁性体的含量可使用来自PerkinElmer Inc的Q5000IR TGA热分析仪来测定。关于测量方法，将磁性调色剂在氮气气氛中以25℃/分钟的升温速度从常温加热至900℃；将100至750℃的质量损失作为从磁性调色剂减去磁性体所得到的组分，并将剩余质量作为磁性体的量。

[0126] 本发明的磁性调色剂在79.6kA/m的磁场下具有优选不大于0.09、更优选不大于0.06的残余磁化强度(σr)与磁化强度(σs)的比值[$\sigma r/\sigma s$]。规定小的$\sigma r/\sigma s$意味着磁性调色剂显示出小的残余磁化强度。在此，当考虑磁性单组分显影系统时，在存在于调色剂承载构件中的多极磁铁的作用下，磁性调色剂被调色剂承载构件捕获或释放。当[$\sigma r/\sigma s$]具有小的值时，释放的磁性调色剂(已从调色剂承载构件脱离的磁性调色剂)是抗磁性聚结的。当其

在再捕获极(recapture pole)附着至调色剂承载构件并进入接触部时，此类磁性调色剂不进行磁性聚结，结果可适当进行调色剂的量的控制，并且在调色剂承载构件上的磁性调色剂的量是稳定的。因此，使接触部中的磁性调色剂的量稳定化，并且如之前所述，获得磁性调色剂在接触部中很好的翻转，并且电荷量的分布变得非常尖锐。结果，不仅改进重影，而且可获得具有高图像浓度和很少起雾的图像，这是非常优选的。

[0127] [σr/σs]可通过调节存在于磁性调色剂中的磁性体的粒径和形状和通过调节磁性体制备期间添加的添加剂来调节到以上指出的范围内。具体地说，通过将例如二氧化硅或磷添加至磁性体，可保持高的σs，并可降低σr。此外，σr随着磁性体表面积降低而下降，而与八面体相比，球形的σr也较小，其中几乎没有磁各向异性。可通过前述组合来获得非常低的σr，因此[σr/σs]可控制在不大于0.09。

[0128] 在本发明中，磁性调色剂和磁性体的磁化强度(σs)和残余磁化强度(σr)是在25℃室温和79.6kA/m的外部磁场下，使用VSM P-1-10振动样品磁力计(Toei Industry Co., Ltd.)测定的。在79.6kA/m的外部磁场下测量磁性调色剂的磁特性的理由如下：安装在调色剂承载构件中的磁辊的显影极的磁力通常约为79.6kA/m(1000奥斯特)，因而可通过测量79.6kA/m外部磁场下的残余磁化强度来理解所述显影区域中的调色剂行为。

[0129] 本发明的磁性调色剂含有在磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒。

[0130] 存在于磁性调色剂颗粒表面上的无机细颗粒可示例为二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒，并且也可有利地使用在其表面上进行疏水化处理后的这些无机细颗粒。

[0131] 关键的是，存在于本发明的磁性调色剂颗粒的表面上的无机细颗粒含有选自由二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒组成的组的至少一种金属氧化物细颗粒，并且至少85质量％的金属氧化物细颗粒是二氧化硅细颗粒。优选至少90质量％的金属氧化物细颗粒是二氧化硅细颗粒。其理由是二氧化硅细颗粒不仅提供关于赋予带电性和流动性的最佳平衡，而且从降低磁性调色剂之间的聚集力的观点，也是优异的。

[0132] 从降低磁性调色剂之间的聚集力的观点，二氧化硅细颗粒是优异的原因并不完全清楚，但推测其可能是由于关于二氧化硅细颗粒之间滑动性，之前描述的轴承效果发挥了显著作用。

[0133] 此外，二氧化硅细颗粒优选是固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒的主要成分。具体地说，固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒优选含有选自由二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒组成的组的至少一种金属氧化物细颗粒，其中二氧化硅细颗粒为这些金属氧化物细颗粒的至少80质量％。所述二氧化硅细颗粒更优选为至少90质量％。推测其由于与如上所述的相同原因：从赋予带电性和流动性的观点，二氧化硅细颗粒是最佳的，因此发生磁性调色剂带电的快速初始增加。结果可获得起雾减少和高的图像浓度，这是非常优选的。

[0134] 在此，为了使二氧化硅细颗粒达到在磁性调色剂颗粒表面上存在的金属氧化物细颗粒的至少85质量％和达到相对于固着至磁性调色剂颗粒表面的金属氧化物颗粒为至少80质量％，可调节所述无机细颗粒的添加时机和添加量。

[0135] 无机细颗粒的存在量可使用以下描述的用于定量无机细颗粒的方法来检验。

[0136] 在本发明中，无机细颗粒中的一次颗粒的数均粒径(D1)优选为至少5nm且不大于

50nm，更优选为至少10nm且不大于35nm。使无机细颗粒的一次颗粒的数均粒径(D1)落入所指出的范围内，使得更容易控制覆盖率A和B/A。当一次颗粒的数均粒径(D1)小于5nm时，无机细颗粒倾向于彼此聚集，获得大的B/A值成为问题，并且覆盖率A的变化系数也倾向于呈现大的值。另一方面，当一次颗粒的数均粒径(D1)超过50nm时，即使大量添加无机细颗粒，覆盖率A也倾向于小；此外，因为无机细颗粒变得难以固着至磁性调色剂颗粒，所以B/A也将倾向于具有低的值。即，当一次颗粒的数均粒径(D1)大于50nm时，难以获得上述附着力降低的效果和轴承效果。

[0137] 优选对用于本发明的无机细颗粒进行疏水化处理，并且特别优选将无机细颗粒已经疏水化处理至根据甲醇滴定试验测定的至少40％、更优选至少50％的疏水度。

[0138] 进行疏水性处理的方法可示例为用例如有机硅化合物、硅油、长链脂肪酸等进行处理的方法。

[0139] 有机硅化合物可示例为六甲基二硅氮烷、三甲基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、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和六甲基二硅氧烷。可使用这些中的单独一种，或可使用两种以上的混合物。

[0140] 所述硅油可示例为二甲基硅油、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。

[0141] C_{10-22}脂肪酸适合用作长链脂肪酸，长链脂肪酸可以是直链脂肪酸或支链脂肪酸。可使用饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸。

[0142] 前述之中，非常优选C_{10-22}直链饱和脂肪酸，因为它们容易提供对无机细颗粒表面的均匀处理。

[0143] 这些直链饱和脂肪酸可示例为癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸和山萮酸。优选已用硅油处理过的无机细颗粒作为用于本发明的无机细颗粒，并且更优选用有机硅化合物和硅油处理的无机细颗粒。这使得可以有利地控制疏水度。

[0144] 用硅油处理无机细颗粒的方法可示例为使用混合机如亨舍尔混合机，将硅油与已用有机硅化合物处理过的无机细颗粒直接混合的方法，和将硅油喷射到无机细颗粒上的方法。另一实例是将硅油溶解或分散在适合的溶剂中，然后添加并混合无机细颗粒，并除去溶剂的方法。

[0145] 为了获得良好的疏水性，以每100质量份无机细颗粒计，用于处理的硅油的量优选为至少1质量份且不大于40质量份，更优选至少3质量份且不大于35质量份。

[0146] 为了赋予磁性调色剂优异的流动性，用于本发明的二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒具有优选至少20m^2/g且不大于350m^2/g、更优选至少25m^2/g且不大于300m^2/g的通过根据氮吸附的BET法测定的比表面积(BET比表面积)。

[0147] 根据JIS Z8830(2001)进行通过根据氮吸附的BET法的比表面积(BET比表面积)的测量。将使用通过定容法的气体吸附法作为其测量程序的"TriStar300(Shimadzu Corporation)自动比表面积·孔分布分析仪"用作测量仪器。

[0148] 以每100质量份磁性调色剂颗粒计，无机细颗粒的添加量优选为至少1.5质量份且不大于3.0质量份的无机细颗粒，更优选至少1.5质量份且不大于2.6质量份，甚至更优选至少1.8质量份且不大于2.6质量份。

[0149] 从促进适当控制覆盖率A和B/A的观点以及从图像浓度和起雾的观点，也优选将无机细颗粒的添加量设定在所指出的范围内。

[0150] 无机细颗粒的添加量超过3.0质量份，即使可设计外部添加设备和外部添加法，也引起无机细颗粒的游离并促进出现例如在图像上的条纹。

[0151] 除上述无机细颗粒之外，可将一次颗粒的数均粒径(D1)为至少80nm且不大于3μm的颗粒添加到本发明的磁性调色剂中。例如，也可以不影响本发明的效果的少量添加润滑剂如氟树脂粉末、硬脂酸锌粉末或聚偏二氟乙烯粉末；研磨剂如氧化铈粉末、碳化硅粉末或钛酸锶粉末；或间隔物颗粒如二氧化硅和树脂颗粒。

[0152] 以下提供本发明所述磁性调色剂的生产方法的实例，但并不意图将生产方法限于这些。

[0153] 本发明的磁性调色剂可通过能够调节覆盖率A、覆盖率A的变化系数和B/A且优选具有可调节平均圆形度和[D4/D1]的步骤的任何已知方法来生产，而对其它生产步骤没有特别的限制。

[0154] 下述方法是此类生产方法的有利实例。首先，使用混合机如亨舍尔混合机或球磨机，将粘结剂树脂和磁性体以及根据需要的其它原料如脱模剂和电荷控制剂充分混合，然后使用加热捏合设备如辊、捏合机或挤出机熔融、加工和捏合，以使树脂彼此相容。

[0155] 将所得到的熔融和捏合的材料冷却并固化，然后粗粉碎，细粉碎，并分级，将外部添加剂如无机细颗粒外部添加并混合到所得到的磁性调色剂颗粒中，以得到磁性调色剂。

[0156] 在此使用的混合机可示例为亨舍尔混合机(Mitsui Mining Co.,Ltd.)；高速混合机(Kawata Mfg.Co.,Ltd.)；Ribocone(Okawara Corporation)；诺塔混合机，湍流增强器(Turbulizer)和Cyclomix(Hosokawa Micron Corporation)；螺旋杆式混合机(Spiral Pin Mixer)(Pacific Machinery&Engineering Co.,Ltd.)；Loedige混合机(Matsubo Corporation)；和Nobilta(Hosokawa Micron Corporation)。

[0157] 上述的捏合设备可示例为KRC捏合机(Kurimoto,Ltd.)；Buss Ko-捏合机(Buss Corp.)；TEM挤出机(Toshiba Machine Co.,Ltd.)；TEX双螺杆捏合机(The Japan Steel Works,Ltd.)；PCM捏合机(Ikegai Ironworks Corporation)；三辊磨机、混合辊磨机、捏合机(Inoue Manufacturing Co.,Ltd.)；Kneadex(Mitsui Mining Co.,Ltd.)；MS型加压捏合机和Kneader-Ruder(Moriyama Mfg.Co.,Ltd.)；和班伯里混炼机(Kobe Steel,Ltd.)。

[0158] 上述的粉碎机可示例为反喷气磨(Counter Jet Mill)、Micron Jet和Inomizer(Hosokawa Micron Corporation)；IDS型磨机和PJM喷射式磨机(Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.)；交叉喷射式磨机(Kurimoto,Ltd.)；Ulmax(Nisso Engineering Co.,Ltd.)；SK Jet-O-Mill(Seishin Enterprise Co.,Ltd.)；Kryptron(Kawasaki Heavy Industries,Ltd.)；涡轮研磨机(Turbo Kogyo Co.,Ltd.)；和Super Rotor(Nisshin Engineering Inc.)。

[0159] 前述之中，可通过在使用涡轮研磨机的微粉碎期间调节排气温度来控制平均圆形度。较低的排气温度(例如，不超过40℃)提供较小的平均圆形度值，而较高的排气温度(例如，约50℃)提供较高的平均圆形度值。

[0160] 上述的分级机可示例为Classiel、Micron分级机和Spedic分级机(Seishin Enterprise Co.,Ltd.)；涡轮分级机(Nisshin Engineering Inc.)；微分离机、Turboplex

(ATP)和TSP分离机(Hosokawa Micron Corporation);Elbow Jet(Nittetsu Mining Co.,Ltd.);分散分离机(Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.);和YM Microcut(Yasukawa Shoji Co.,Ltd.)。

[0161] 可用于筛选粗颗粒的筛选装置可示例为Ultrasonic(Koei Sangyo Co.,Ltd.)、Rezona Sieve和Gyro-Sifter(Tokuju Corporation)、粉末振动筛系统(Vibrasonic System)(Dalton Co.,Ltd.)、Soniclean(Sintokogio,Ltd.)、涡轮筛选机(Turbo Kogyo Co.,Ltd.)、Microsifter(Makino Mfg.Co.,Ltd.)和圆形振动筛。

[0162] 前述之中,优选调节细粉和粗粉的量以调节[D4/D1],并且这可示例为其中使用Elbow Jet进行分级的方法。具体的说,可通过降低细粉的量来降低[D4/D1]。

[0163] 已知的混合处理设备如上述混合机可用于所述无机细颗粒的外部添加和混合;然而,从能够容易控制覆盖率A、B/A和覆盖率A的变化系数的观点,优选如图6所示的设备。

[0164] 图6是示出可用于进行本发明使用的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。

[0165] 该混合处理设备容易使无机细颗粒固着至磁性调色剂颗粒表面,因为其具有在狭窄间隙部内向磁性调色剂颗粒和无机细颗粒施加剪切的结构。

[0166] 此外,如下所述,因为促进磁性调色剂颗粒和无机细颗粒沿旋转构件的轴向循环和因为在固着进行之前促进充分且均匀的混合,因而容易将覆盖率A、B/A和覆盖率A的变化系数控制在本发明优选的范围内。

[0167] 另一方面,图7是示出用于上述混合处理设备的搅拌构件的结构的实例的示意图。

[0168] 下面利用图6和7描述无机细颗粒的外部添加和混合过程。

[0169] 进行无机细颗粒的外部添加和混合的该混合处理设备具有在其表面上设置至少多个搅拌构件3的旋转构件2;驱动旋转构件旋转的驱动构件8;和设置为与搅拌构件3具有间隙的主体外壳1。

[0170] 重要的是,主体外壳1的内周部与搅拌构件3之间的间隙(空隙)保持不变且非常小,以向磁性调色剂颗粒施加均匀的剪切并促进无机细颗粒固着至磁性调色剂颗粒表面。

[0171] 在该设备中,主体外壳1的内周部直径不大于旋转构件2的外周部直径的两倍。在图6中,示出如下实例,其中主体外壳1的内周部直径是旋转构件2的外周部直径(从旋转构件2减去搅拌构件3而得到的主体部直径)的1.7倍。当主体外壳1的内周部直径不大于旋转构件2外周部直径的两倍时,令人满意地使冲击力施加到磁性调色剂颗粒上,因为其中力作用于磁性调色剂颗粒的处理空间得到适当限制。

[0172] 此外,重要的是根据主体外壳的尺寸调节上述间隙。从向磁性调色剂颗粒施加足够剪切的观点来看,重要的是使得所述间隙为主体外壳1内周部直径的约至少1%且不大于5%。具体地说,当主体外壳1的内周部直径为约130mm时,优选使得间隙为约至少2mm且不大于5mm;当主体外壳1的内周部直径为约800mm时,优选使得间隙约为至少10mm且不大于30mm。

[0173] 在本发明的无机细颗粒的外部添加和混合过程中,使用所述混合处理设备,通过驱动构件8使旋转构件2旋转,并搅拌和混合已引入所述混合处理设备中的磁性调色剂颗粒和无机细颗粒,进行无机细颗粒向磁性调色剂颗粒表面的混合和外部添加。

[0174] 如图7所示,多个搅拌构件3的至少一部分形成向前输送用搅拌构件3a,所述向前

输送用搅拌构件3a伴随旋转构件2的旋转，沿所述旋转构件的轴向以一个方向输送磁性调色剂颗粒和无机细颗粒。此外，所述多个搅拌构件3的至少一部分形成向后输送用搅拌构件3b，所述向后输送用搅拌构件3b伴随旋转构件2的旋转，使磁性调色剂颗粒和无机细颗粒沿旋转构件的轴向以另一个方向返回。

[0175] 在此，如图6所示，当在主体外壳1的两端部设置原料入口5和产物排出口6时，从原料入口5朝向产物排出口6的方向(图6中向右的方向)为"正方向"。

[0176] 即，如图7所示，使向前输送用搅拌构件3a的板面倾斜，以沿向前方向(13)输送磁性调色剂颗粒和无机细颗粒。另一方面，使向后输送搅拌构件3b的板面倾斜，以沿向后方向(12)输送磁性调色剂颗粒和无机细颗粒。

[0177] 通过这样做，进行向所述磁性调色剂颗粒的表面外部添加无机细颗粒并混合，同时重复地进行沿"向前方向"(13)的输送和沿"向后方向"(12)的输送。

[0178] 此外，关于搅拌构件3a、3b，沿旋转构件2的圆周方向以间隔设置的多个构件形成一组。在图7所示的实例中，彼此间隔180°的两个构件形成旋转构件2上的一组搅拌构件3a、3b，但更多数量的构件可形成一组，如间隔120°的三个或间隔90°的四个。

[0179] 在图7所示实例中，以等间隔形成总共十二个搅拌构件3a、3b。

[0180] 此外，图7中的D表示搅拌构件的宽度，d表示代表搅拌构件重叠部分的距离。在图7中，当从使得沿向前方向和向后方向有效输送磁性调色剂颗粒和无机细颗粒的观点考虑时，D优选是旋转构件2长度的约至少20％且不大于30％的宽度。图7示出其中D为23％的实例。此外，关于搅拌构件3a和3b，当从搅拌构件3a的端部位置沿垂直方向画延长线时，优选存在所述搅拌构件3a与搅拌构件3b的某个重叠部分d。这用来有效地向磁性调色剂颗粒施加剪切。从施加剪切的观点，该d优选是D的至少10％且不大于30％。

[0181] 除了图7所示形状之外，在磁性调色剂颗粒可沿向前方向和向后方向输送且保持间隙的范围内，叶片形状可以是具有弯曲表面的形状或其中前端叶片部分通过棒状臂连接至旋转构件2的桨叶结构。

[0182] 下面将参考图6和7中所示设备的示意图，更详细地描述本发明。

[0183] 图6所示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；驱动旋转构件2旋转的驱动构件8；设置为与搅拌构件3形成间隙的主体外壳1；和夹套4，其中传热介质可流动并且位于主体外壳1内侧和旋转构件的端部侧面10上。

[0184] 此外，图6所示设备具有原料入口5，其形成在主体外壳1的上侧以引入磁性调色剂颗粒和无机细颗粒，和产物排出口6，其形成在主体外壳1的下侧以从主体外壳1向外部排出已进行外部添加和混合处理的磁性调色剂。

[0185] 图6所示设备还具有插入原料入口5内的原料入口用内部件16和插入产物排出口6内的产物排出口用内部件17。

[0186] 在本发明中，首先从原料入口5除去原料入口用内部件16，将磁性调色剂颗粒从原料入口5引入处理空间9中。然后，将无机细颗粒从原料入口5引入处理空间9中并插入原料入口用内部件16。随后通过驱动构件8使旋转构件2旋转(11代表旋转方向)，并使由此引入的待处理的材料进行外部添加和混合处理，同时通过设置在旋转构件2表面上的多个搅拌构件3进行搅拌和混合。

[0187] 引入顺序也可以是通过原料入口5首先引入无机细颗粒，然后通过原料入口5引入

磁性调色剂颗粒。此外，磁性调色剂颗粒和无机细颗粒可使用混合机如亨舍尔混合机进行预先混合，然后可通过图6所示设备的原料入口5引入混合物。

[0188] 更具体地说，关于外部添加和混合处理的条件，就获得本发明所规定的覆盖率A、B/A和覆盖率A的变化系数而言，优选将驱动构件8的功率控制在至少0.2W/g且不大于2.0W/g。更优选将驱动构件8的功率控制在至少0.6W/g且不大于1.6W/g。

[0189] 当功率小于0.2W/g时，难以获得高的覆盖率A，并且B/A倾向于太低。另一方面，当超过2.0W/g时，B/A倾向于太高。

[0190] 对处理时间没有特别的限制，但优选至少3分钟且不大于10分钟。当处理时间短于3分钟时，B/A倾向于变低，并且倾向于出现大的覆盖率A的变化系数。另一方面，当处理时间超过10分钟时，B/A反之倾向于变高，并且所述设备内部的温度倾向于升高。

[0191] 对外部添加和混合期间搅拌构件的旋转速度没有特别的限制；然而，对于图6所示的设备，当所述设备中处理空间9的容积为$2.0\times10^{-3}m^3$时，当搅拌构件3的形状如图7所示时，搅拌构件的rpm优选为至少1000rpm且不大于3000rpm。在至少1000rpm且不大于3000rpm下，容易获得如本发明所规定的覆盖率A、B/A和覆盖率A的变化系数。

[0192] 本发明特别优选的处理方法在外部添加和混合处理步骤之前具有预混合步骤。安插预混合步骤实现无机细颗粒在磁性调色剂颗粒表面上的非常均匀的分散，结果容易获得高的覆盖率A，并且容易降低覆盖率A的变化系数。

[0193] 更具体地说，预混合处理条件优选为：驱动构件8的功率为至少0.06W/g且不大于0.20W/g，且处理时间为至少0.5分钟且不大于1.5分钟。当预混合处理条件的负载功率低于0.06W/g或处理时间短于0.5分钟时，难以在预混合中获得令人满意的均匀混合。另一方面，当预混合处理条件的负载功率高于0.20W/g或处理时间长于1.5分钟时，在获得令人满意的均匀混合之前，无机细颗粒就可能变得固着至磁性调色剂颗粒表面。

[0194] 在外部添加和混合处理完成后，除去所述产物排出口6中的产物排出口用内部件17，并通过驱动构件8使旋转构件2旋转，以将磁性调色剂从产物排出口6排出。根据需要，可使用网筛或筛子例如圆形振动筛将粗颗粒等从所得到的磁性调色剂分离，以获得磁性调色剂。

[0195] 参考图8，下面具体描述可有利地使用本发明的磁性调色剂的图像形成设备的实例。在图8中，100是静电潜像承载构件(以下也称为感光构件)，其中在其周围设置下述：充电构件(以下也称为充电辊)117、具有调色剂承载构件102的显影装置140、转印构件(以下也称为转印辊)114、清洁器116、定影单元126和定位辊124。所述静电潜像承载构件100通过充电构件117来带电。通过用来自激光发生器121的激光照射静电潜像承载构件100进行曝光(photoexposure)，以形成对应于目标图像的静电潜像。静电潜像承载构件100上的静电潜像通过显影装置140用单组分调色剂来显影以提供调色剂图像，并通过在转印材料插入静电潜像承载构件与转印辊114之间的情况下接触静电潜像承载构件的转印辊114，将调色剂图像转印到转印材料上。将承载调色剂图像的转印材料输送到定影单元126，并进行在转印材料上的定影。此外，通过清洁刮板将一定程度上残留在静电潜像承载构件上的调色剂刮掉，并贮存在清洁器116中。

[0196] 以下描述与根据本发明的调色剂有关的各种性质的测定方法。

[0197] <覆盖率A的计算>

[0198] 在本发明中，通过使用Image-Pro Plus ver.5.0图像分析软件(Nippon Roper Kabushiki Kaisha)，分析用Hitachi's S-4800超高分辨率场致发射扫描电子显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation)拍摄的磁性调色剂表面的图像，计算覆盖率A。用S-4800获取图像的条件如下。

[0199] (1)样品制备

[0200] 将导电糊剂在样品台(15mm×6mm铝样品台)上涂开成薄层，并在其上喷射磁性调色剂。另外进行用空气吹气，以从样品台除去过量的磁性调色剂并进行充分干燥。将样品台放置在样品支架中，并用样品高度计将样品台的高度调节至36mm。

[0201] (2)设定用S-4800观察的条件

[0202] 使用用S-4800背散射电子成像获得的图像来计算覆盖率A。使用背散射电子图像可在优异精度下测定覆盖率A，因为与二次电子图像的情况相比，无机细颗粒更少过度带电。

[0203] 将液氮导入至位于S-4800壳体的抗污染收集器溢满，并使其静置30分钟。起动S-4800的"PC-SEM"，并进行闪烁(flashing)(清洁作为电子源的FE前端)。点击屏幕上控制面板中的加速电压显示部，并按下[闪烁(flashing)]按钮以打开闪烁执行对话框。确认闪烁强度为2并执行。确认由于闪烁产生的发射电流为20至40μA。将样品支架插入S-4800壳体的样品室中。按下控制面板上的[原点(home)]，以将样品支架输送到观察位置。

[0204] 点击加速电压显示部，以打开HV设定对话框，并将加速电压设定为[0.8kV]，发射电流为[20μA]。在操作面板的[基本(base)]标签中，将信号选择设定为[SE]；对于SE检测器，选择[上(U)]和[+BSE]；并在[+BSE]右边的选择框中选择[L.A.100]，以进入使用背散射电子图像的观察模式中。类似地，在操作面板的[基本]标签中，将电子光学系统条件区块的探测电流设定为[正常(Normal)]；设定焦点模式为[UHR]；设定WD为[3.0mm]。按下控制面板的加速电压显示部中的[ON]按钮，施加加速电压。

[0205] (3)磁性调色剂的数均粒径(D1)的计算

[0206] 通过在控制面板的放大倍数指示部内拖曳，设定放大倍数为5000X(5k)。旋转操作面板上的[COARSE]焦点旋钮，进行已获得一定程度的聚焦的孔径校正的调节。点击控制面板中的[Align]，显示校准对话框，选择[光束(beam)]。通过旋转操作面板上的STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y)，将显示的光束移动至同心圆的圆心。然后选择[孔径(aperture)]，并一次一格旋转STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y)，调节以使图像的移动停止或使移动最小化。关闭孔径对话框，并用自动聚焦进行聚焦。通过重复该操作另外两次来聚焦。

[0207] 然后，通过测量300个磁性调色剂颗粒的粒径来测定数均粒径(D1)。当观察磁性调色剂颗粒时，将单个颗粒的粒径取为最大直径。

[0208] (4)焦点调节

[0209] 对于在(3)中获得的数均粒径(D1)为±0.1μm、最大直径的中心已调节至测定屏幕中心的颗粒，在控制面板的放大倍数指示部内拖曳以设定放大倍数为10000X(10k)。旋转操作面板上的[COARSE]聚焦旋钮，进行已获得一定程度的聚焦的孔径校正的调节。点击控制面板中的[Align]，显示校准对话框，选择[光束]。通过旋转操作面板上的STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y)，将显示的光束移动至同心圆的圆心。然后选择[孔径]，并一次一格地旋转STIGMA/ALIGNMENT旋钮(X,Y)，调节以使图像的移动停止或使移动最小化。关闭孔径对

话框，并使用自动聚焦进行聚焦。然后设定放大倍数为50000X(50k)；使用聚焦旋钮和STIGMA/ALIGNMENT旋钮如上进行焦点调节；和使用自动聚焦再聚焦。通过重复该操作来聚焦。在此，因为在观察平面具有大的倾斜角时，覆盖率测定的精度倾向于下降，所以通过在其中整个观察平面同时对焦的焦点调节期间进行选择，经选择该表面内最小的倾斜来进行分析。

[0210] (5)图像捕获

[0211] 使用ABC模式进行亮度调节，拍摄大小为640×480像素的照片并储存。使用该图像文件，进行以下描述的分析。对每个磁性调色剂颗粒拍摄一张照片，获得至少30个磁性调色剂颗粒的图像。

[0212] (6)图像分析

[0213] 在本发明中，使用以下所示的分析软件，通过使经上述程序获得的图像进行二值化处理来计算覆盖率A。当其完成时，将上述单个图像分成12个正方形，并对每个进行分析。然而，当在一个分割区内存在粒径大于或等于50nm的无机细颗粒时，不对该分割区进行覆盖率A的计算。

[0214] 使用Image-Pro Plus ver.5.0图像分析软件的分析条件如下。

[0215] 软件：Image-ProPlus5.1J

[0216] 从工具条中的"测量"选择"计数/尺寸"，然后是"选项"，并设定二值化条件。在目标提取选项中选择8个连接，并设置平滑化为0。此外，不选择预筛选、填充空隙和包络线(envelope)，并将"边界线除外"设定为"没有"。从工具条中的"测量"选择"测量项目"，并对面积筛选范围输入2至10^7。

[0217] 通过标出正方形区域来计算覆盖率。在此，使该区域的面积(C)设为24000至26000像素。通过"处理"-二值化进行自动二值化，计算不含二氧化硅区域的总面积(D)。

[0218] 使用下式，由正方形区域的面积C和不含二氧化硅区域的总面积D，计算覆盖率a。

[0219] 覆盖率a(%)＝100-(D/C×100)

[0220] 如上所述，对至少30个磁性调色剂颗粒进行覆盖率a计算。将所有得到的数据的平均值取为本发明的覆盖率A。

[0221] <覆盖率A的变化系数>

[0222] 在本发明中，如下测定覆盖率A的变化系数。使σ(A)为上述用于计算覆盖率A的所有覆盖率数据的标准偏差，使用下式得到覆盖率A的变化系数。

[0223] 变化系数(%)＝{σ(A)/A}×100

[0224] <覆盖率B的计算>

[0225] 通过首先除去磁性调色剂表面上未固着的无机细颗粒，然后如下进行与覆盖率A计算相同的程序，计算覆盖率B。

[0226] (1)未固着的无机细颗粒的除去

[0227] 如下所述除去未固着的无机细颗粒。本发明人研究，然后设定这些除去条件，以彻底除去除嵌入调色剂表面的那些以外的无机细颗粒。

[0228] 作为实例，对于使用图6所示设备在三个不同的外部添加强度下使覆盖率A达到46％的磁性调色剂，图9示出超声波分散时间与超声波分散后计算的覆盖率之间的关系。图9通过使用与如上所述覆盖率A的计算相同的程序，计算通过以下描述的方法经超声波分散

除去无机细颗粒然后干燥而提供的磁性调色剂的覆盖率而作成。

[0229] 图9证明覆盖率下降与通过超声波分散除去无机细颗粒有关，并且对于所有的外部添加强度，通过超声波分散20分钟使覆盖率达到大致恒定的值。基于此，超声波分散30分钟被视为提供对除嵌入调色剂表面的无机细颗粒以外的无机细颗粒的彻底除去，由此得到的覆盖率定义为覆盖率B。

[0230] 更详细地考虑，将16.0g水和4.0g Contaminon N(来自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.的中性洗涤剂，产品编号037-10361)引入30mL玻璃瓶并充分混合。将1.50g磁性调色剂引入所得到的溶液，并通过在底部施加磁铁，使磁性调色剂完全被浸没。此后，旋转移动所述磁铁，以使磁性调色剂适应所述溶液并除去气泡。

[0231] 插入UH-50超声波振荡器(来自SMT Co.,Ltd.，所使用的前端是前端直径Φ为6mm的钛合金前端)的前端，以使其位于所述瓶的中心并保持在距离所述瓶底部5mm的高度，通过超声波分散除去无机细颗粒。施加超声波30分钟后，移出全部量的磁性调色剂并干燥。在此期间，施加尽可能少的热，同时在不高于30℃下进行真空干燥。

[0232] (2)覆盖率B的计算

[0233] 在如上所述干燥之后，如同上述覆盖率A，计算调色剂的覆盖率，得到覆盖率B。

[0234] <无机细颗粒的一次颗粒的数均粒径的测量方法>

[0235] 无机细颗粒的一次颗粒的数均粒径从用Hitachi的S-4800超高分辨率场致发射扫描电子显微镜(Hitachi High-Technologies Corporation)拍摄的磁性调色剂表面的无机细颗粒图像来计算。用S-4800获取图像的条件如下。

[0236] 进行与上述"覆盖率A的计算"中相同的步骤(1)至(3)；通过如(4)中进行在磁性调色剂表面50000X的放大倍数下的焦点调节，进行聚焦；然后使用ABC模式调节亮度。然后使放大倍数达到100000X；如(4)中使用聚焦旋钮和STIGMA/ALIGNMENT旋钮进行焦点调节；并使用自动聚焦进行聚焦。重复焦点调节过程，以实现在100000X下的聚焦。

[0237] 然后，对磁性调色剂表面上至少300个无机细颗粒测量粒径，并测定数均粒径(D1)。在此，因为一些无机细颗粒也作为聚集体存在，因而测定可识别为一次颗粒的颗粒的最大直径，并通过将所得到的最大直径取算术平均值，得到一次颗粒的数均粒径(D1)。

[0238] <无机细颗粒的定量方法>

[0239] (1)磁性调色剂中二氧化硅细颗粒的含量的测定(标准添加法)

[0240] 将3g磁性调色剂引入直径为30mm的铝环中，并使用10吨的压力制备粒料。通过波长分散型X射线荧光分析(XRF)测定硅(Si)强度(Si强度-1)。优选优化使用的XRF仪器的测量条件，并使用相同条件进行所有的一系列强度测量。以相对于磁性调色剂为1.0质量%添加一次颗粒的数均粒径为12nm的二氧化硅细颗粒，并用咖啡磨碎机进行混合。

[0241] 对于此时混合的二氧化硅细颗粒，可使用一次颗粒的数均粒径为至少5nm且不大于50nm的二氧化硅细颗粒，而不影响该测定。

[0242] 混合后，如上所述进行制粒，并同样如上所述测定Si强度(Si强度-2)。使用相同的程序，对通过添加并以相对于磁性调色剂为2.0质量%和3.0质量%的二氧化硅细颗粒混合二氧化硅细颗粒而制备的样品，同样测定Si强度(Si强度-3，Si强度-4)。使用Si强度-1至-4，计算根据标准添加法的磁性调色剂中二氧化硅的含量(质量%)。

[0243] 使用标准添加法和与上述用于二氧化硅含量测定的相同的程序，测定磁性调色剂

中二氧化钛的含量(质量%)和磁性调色剂中氧化铝的含量(质量%)。即,对于二氧化钛的含量(质量%),添加并混合一次颗粒的数均粒径为至少5nm且不大于50nm的二氧化钛细颗粒,并可通过测定钛(Ti)强度进行测定。对于氧化铝的含量(质量%),添加并混合一次颗粒的数均粒径为至少5nm且不大于50nm的氧化铝细颗粒,并可通过测定铝(Al)强度进行测定。

[0244] (2)从磁性调色剂颗粒中分离无机细颗粒

[0245] 使用精密天平,称量5g磁性调色剂放入有盖的200mL塑料杯中;添加100mL甲醇;并使用超声波分散器进行分散5分钟。使用钕磁铁保留磁性调色剂,并丢弃上清液。进行用甲醇分散并丢弃上清液的过程三次,接着添加100mL的10%NaOH和几滴"Contaminon N"(用于清洁精密测量仪器的且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中性pH7洗涤剂的10质量%水溶液,来自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.),轻轻地混合,然后保持静止状态24小时。接着用钕磁铁进行再分离。此时进行用蒸馏水反复洗涤,直到没有残留NaOH。使用真空干燥器彻底干燥回收的颗粒,得到颗粒A。通过该过程溶解并除去外部添加的二氧化硅细颗粒。二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒会留存在颗粒A中,因为它们难溶于10%的NaOH中。

[0246] (3)颗粒A中Si强度的测量

[0247] 将3g颗粒A引入直径为30mm的铝环中;使用10吨的压力制造粒料;并通过波长分散型XRF测定Si强度(Si强度-5)。使用Si强度-5和用于测定磁性调色剂中二氧化硅含量的Si强度-1至-4,计算颗粒A中的二氧化硅含量(质量%)。

[0248] (4)从磁性调色剂中分离磁性体

[0249] 将100mL四氢呋喃添加至5g颗粒A,进行充分混合,然后超声波分散10分钟。用磁铁吸引磁性颗粒,并丢弃上清液。进行该过程5次,得到颗粒B。该过程可将有机组分如树脂几乎完全除去到磁性体外面。然而,因为所述树脂中四氢呋喃不溶物会残留,因而优选将通过该过程提供的颗粒B加热至800℃,以烧掉残留的有机组分,加热后得到的颗粒C大约是存在于磁性调色剂中的磁性体。

[0250] 测量颗粒C的质量,得到磁性调色剂中磁性体的含量W(质量%)。为了校正由于磁性体的氧化而产生的增量,将颗粒C的质量乘以0.9666($Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$)。

[0251] (5)分离的磁性体中的Ti强度和Al强度的测量

[0252] Ti和Al可作为杂质或添加剂存在于磁性体中。可通过在波长分散型XRF中的FP定量,检测可归属于磁性体的Ti和Al的量。将Ti和Al的检测量转换成二氧化钛和氧化铝,然后计算磁性体中的二氧化钛含量和氧化铝含量。

[0253] 通过将通过前述程序获得的定量值代入下述公式,计算外部添加的二氧化硅细颗粒的量、外部添加的二氧化钛细颗粒的量和外部添加的氧化铝细颗粒的量。

[0254] 外部添加的二氧化硅细颗粒的量(质量%)=磁性调色剂中的二氧化硅含量(质量%)-颗粒A中的二氧化硅含量(质量%)

[0255] 外部添加的二氧化钛细颗粒的量(质量%)=磁性调色剂中的二氧化钛含量(质量%)-{磁性体中的二氧化钛含量(质量%)×磁性体含量W/100}

[0256] 外部添加的氧化铝细颗粒的量(质量%)=磁性调色剂中的氧化铝含量(质量%)-{磁性体中的氧化铝含量(质量%)×磁性体含量W/100}

[0257] (6)对于固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒,计算二氧化硅细颗粒在选自

由二氧化硅细颗粒、二氧化钛细颗粒和氧化铝细颗粒组成的组的金属氧化物细颗粒中的比例

[0258] 在进行用于计算覆盖率B的方法中的"除去未固着的无机细颗粒"程序和随后干燥调色剂之后，可通过进行与上述方法(1)至(5)中相同的程序计算二氧化硅细颗粒在金属氧化物细颗粒中的比例。

[0259] <磁性调色剂的重均粒径(D4)和粒数均径(D1)的测量方法>

[0260] 如下计算磁性调色剂的重均粒径(D4)和数均粒径(D1)。使用的测量仪器是根据孔电阻法原理操作并装备有100μm口管的精密粒度分布测量仪器"Coulter Counter Multisizer 3"(注册商标，来自Beckman Coulter,Inc.)。使用附带的专用软件，即"Beckman Coulter Multisizer 3Version 3.51"(来自Beckman Coulter,Inc.)，来设定测量条件并分析测量数据。在有效测量通道数为25000个通道下进行测量。

[0261] 通过将特级氯化钠溶解在离子交换水中以提供浓度为约1质量%来制备用于测量的电解质水溶液，例如可使用"ISOTON II"(来自Beckman Coulter,Inc.)。

[0262] 在测量和分析之前，如下设置所述专用软件。

[0263] 在所述专用软件的"改变标准操作方法(SOM)"屏幕中，将控制模式中的总计数设定为50000个颗粒；将测量次数设定为1次；Kd值设定为使用"标准颗粒10.0μm"(来自Beckman Coulter,Inc.)得到的值。通过按下"阈值/噪声水平测量按钮"自动设定临界值和噪声水平。此外，电流设定为1600μA；增益设定为2；电解质设定为ISOTON II；并勾选"测量后口管冲洗"。

[0264] 在所述专用软件的"设定从脉冲到粒径的变换"屏幕中，将元件间隔(bin interval)设定为对数粒径；将粒径元件设定为256个粒径元件；将粒径范围设定为2μm至60μm。

[0265] 具体测量程序如下。

[0266] (1)将约200mL上述电解质水溶液引入专用于Multisizer 3的250mL圆底玻璃烧杯中，并将其放置在样品架中，以每秒24转进行用搅拌棒逆时针方向搅拌。通过专用软件的"口管冲洗"功能已预先除去口管内的污染物和气泡。

[0267] (2)将约30mL上述电解质水溶液引入100mL平底玻璃烧杯中。向其中添加约0.3mL作为分散剂的通过用离子交换水稀释"Contaminon N"(用于清洁精密测量仪器的中性pH 7洗涤剂的10质量%水溶液，所述洗涤剂包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂，来自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)约三倍(质量)制得的稀释液。

[0268] (3)准备"Ultrasonic Dispersion System Tetora 150"(Nikkaki Bios Co.,Ltd.)；其是电输出为120W且装备有以相位移为180°配置的两个振荡器(振荡频率＝50kHz)的超声波分散器。将约3.3L离子交换水引入该超声波分散器的水槽，并将约2mL的Contaminon N添加至该水槽。

[0269] (4)将(2)中描述的烧杯放入在超声波分散器上的烧杯固定孔中，并启动超声波分散器。以使烧杯内的电解质水溶液的表面的共振状态为最大的方式，调节所述烧杯的高度。

[0270] (5)在用超声波照射根据(4)设置的烧杯内的电解质水溶液的同时，将约10mg调色剂以小等份添加至电解质水溶液中，并进行分散。继续超声波分散处理另外60秒。在超声波分散期间，适当地将水浴中的水温控制在至少10℃且不高于40℃。

[0271] (6)使用移液管，将在(5)中制备的含分散的调色剂的电解质水溶液滴入放置在如(1)中所述样品架中的圆底烧杯中，调节以提供约5%的测量浓度。然后进行测量，直到测量的颗粒数量达到50000个。

[0272] (7)通过仪器提供的之前提到的软件分析测量数据，计算重均粒径(D4)和数均粒径(D1)。当用专用软件设定图/体积%时，"分析/体积统计值(算术平均)"屏幕上的"平均直径"为重均粒径(D4)，当用专用软件设定图/数量%时，"分析/数量统计值(算术平均)"屏幕上的"平均直径"为数均粒径(D1)。

[0273] <磁性调色剂的平均圆形度的测量方法>

[0274] 用"FPIA-3000"(Sysmex Corporation)流式颗粒图像分析仪，使用来自校准过程的测量和分析条件，测量磁性调色剂的平均圆形度。

[0275] 具体测量方法如下。首先，将约20mL已预先除去固体杂质等的离子交换水加入玻璃容器中。向其中添加约0.2mL作为分散剂的通过用离子交换水稀释"Contaminon N"(用于清洁精密测量仪器的中性pH 7洗涤剂的10质量%水溶液，所述洗涤剂包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂，来自Wako Pure Chemical Industries,Ltd.)约三倍(质量)制得的稀释液。还添加约0.02g测量样品，并使用超声波分散器进行分散处理2分钟，以提供用于进行测量的分散液。在该处理期间适当地进行冷却，以提供至少10℃且不高于40℃的分散温度。在此使用的超声波分散器是振荡频率为50kHz且电输出为150W的台式超声波清洗器/分散器(例如，来自velvo-Clear Co.,Ltd.的"VS-150")；将预定量的离子交换水引入水槽中，还将约2mL上述Contaminon N添加至水槽中。

[0276] 将之前提到的流式颗粒图像分析仪(装有标准的物镜(10X))用于测量，将颗粒鞘(Particle Sheath)"PSE-900A"(Sysmex Corporation)用作鞘液。将根据上述程序制备的分散液引入流式颗粒图像分析仪，并根据HPF测量模式中的总计数模式，测量3000个磁性调色剂。在将颗粒分析期间的二值化阈值设定为85%，并将分析的粒径限制为圆当量直径为至少1.985μm且小于39.69μm的情况下，测定磁性调色剂的平均圆形度。

[0277] 对于该测量，在开始测量之前，使用标准胶乳颗粒(例如，来自Duke Scientific的"RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A"的用离子交换水的稀释液)进行自动焦点调节。然后，优选在开始测量后每两小时进行焦点调节。

[0278] 在本发明中，使用的流式颗粒图像分析仪已通过Sysmex Corporation校准，并已由Sysmex Corporation颁发校准证书。除了将分析的粒径限制为圆当量直径为至少1.985μm且小于39.69μm之外，在与收到校准证书时相同的测量和分析条件下进行测量。

[0279] "FPIA-3000"流式颗粒图像分析仪(Sysmex Corporation)利用基于拍摄流动颗粒的静止图像并进行图像分析的测量原理。将添加到样品室的样品通过样品抽吸注射器输送到扁平鞘流池中。送入扁平鞘流池的样品被鞘液夹置，形成扁平流。穿过平鞘流池的样品在1/60秒间隔下暴露于频闪光，从而能够拍摄流动颗粒的静止图像。此外，由于发生扁平流，所以在焦点对准的条件下拍摄照片。用CCD相机拍摄颗粒图像；将拍摄的图像在512×512像素(每像素0.37×0.37μm)的图像处理分辨率下进行图像处理；对每个颗粒图像进行轮廓界定；除了其它事项之外，对颗粒图像测量投影面积S和周长L。

[0280] 然后，使用该面积S和周长L测定圆当量直径和圆形度。圆当量直径是具有与颗粒图像的投影面积相同的面积的圆的直径。圆形度定义为通过将由圆当量直径确定的圆的周

长除以颗粒的投影图像的周长而得到的值，其使用下式来计算。

[0281] 圆形度＝2×(π×S)$^{1/2}$/L

[0282] 当颗粒图像是圆形时，圆形度是1.000；圆形度的值随着颗粒图像周围的凹凸程度增加而减小。在计算每个颗粒的圆形度后，将0.200至1.000的圆形度范围分成800段；计算所得到的圆形度的算术平均值；并使用该值作为平均圆形度。

[0283] <磁性调色剂的压缩率的测量方法>

[0284] 在本发明中，使用下式计算磁性调色剂的压缩率。

[0285] 压缩率(%)＝{1－(堆积密度/振实密度)}×100

[0286] 使用Powder Tester(Hosokawa Micron)，通过下述方法测定在此的堆积密度和振实密度。

[0287] 磁性调色剂通过孔径为608μm(24目)的网筛，进入直径为5.03cm且容量为100cm^{3}的圆筒形容器中，自顶部均匀供料30秒。调节此时的供料速率以使磁性调色剂在30秒内完全充满所述圆筒形容器。在30秒进料之后即刻，用刮板刮平所述圆筒形容器顶部的磁性调色剂，并测量圆筒形容器中磁性调色剂的质量，由磁性调色剂质量/100得到堆积密度(g/cm^3)。进行该程序5次，使用该算术平均值作为本发明中的堆积密度(g/cm^3)。

[0288] 测量堆积密度后即刻，安装圆筒状盖子；添加磁性调色剂至其上缘，并且在1.8cm的敲打高度下，进行180次敲打。一旦该步骤结束，就移除盖子，并用刮板刮平所述圆筒形容器顶部的磁性调色剂；测量所述圆筒形容器中磁性调色剂的质量，由磁性调色剂质量/100得到振实密度(g/cm^3)。进行该程序5次，使用该算术平均值作为本发明中的振实密度。

[0289] [实施例]

[0290] 通过以下提供的实施例和比较例，更详细地描述本发明，但本发明决不局限于这些。除非另外明确指出，实施例和比较例中的%和份数在所有情况下均是以质量计。

[0291] <磁性体1生产例>

[0292] 通过在硫酸亚铁水溶液中混合下述来制备含有氢氧化亚铁的水溶液：相对于铁为1.1当量的氢氧化钠溶液、相对于铁以硅计提供0.60质量%的量的SiO_2，和相对于铁以磷计提供0.15质量%的量的磷酸钠。使该水溶液的pH为8.0，并在85℃下进行氧化反应，同时吹入空气以制备含有晶种的浆料。

[0293] 然后，添加硫酸亚铁水试液以提供相对于该浆料中起始碱(氢氧化钠中的钠组分)的量为1.0当量，并且进行氧化反应，同时吹入空气并保持该浆料在pH7.5下，以获得含有磁性铁氧化物的浆料。对该浆料过滤、洗涤、干燥和研磨，以获得体积平均粒径(Dv)为0.21μm、在79.6kA/m(1000奥斯特)磁场下的磁化强度为66.7Am^2/kg，残余磁化强度为4.0Am^2/kg的磁性体1。

[0294] <磁性体2生产例>

[0295] 通过在硫酸亚铁水溶液中混合下述来制备含有氢氧化亚铁的水溶液：相对于铁为1.1当量的氢氧化钠溶液和相对于铁以硅计提供0.60质量%的量的SiO_2。使该水溶液的pH为8.0，并在85℃下进行氧化反应，同时吹入空气以制备含有晶种的浆料。

[0296] 然后，添加硫酸亚铁水试液以提供相对于该浆料中起始碱(氢氧化钠中的钠组分)的量为1.0当量，并且运行氧化反应，同时吹入空气并保持该浆料在pH8.5下，以获得含有磁性铁氧化物的浆料。对该浆料过滤、洗涤、干燥和研磨，以获得体积平均粒径(Dv)为0.22μm、

在79.6kA/m(1000奥斯特)磁场下的磁化强度为66.1Am^2/kg,残余磁化强度为5.9Am^2/kg的磁性体2。

[0297] <磁性体3生产例>

[0298] 通过在硫酸亚铁水溶液中混合下述来制备含有氢氧化亚铁的水溶液:相对于铁为1.1当量的氢氧化钠溶液。使该水溶液的pH为8.0,并在85℃下进行氧化反应,同时吹入空气以制备含有晶种的浆料。

[0299] 然后,添加硫酸亚铁水溶液以提供相对于该浆料中起始碱(氢氧化钠中的钠组分)的量为1.0当量,并且进行氧化反应,同时吹入空气并保持该浆料在pH 12.8下,以获得含有磁性铁氧化物的浆料。对该浆料过滤、洗涤、干燥和研磨,以获得体积平均粒径(Dv)为0.20μm、在79.6kA/m(1000奥斯特)磁场下的磁化强度为65.9Am^2/kg,残余磁化强度为7.3Am^2/kg的磁性体3。

[0300] <磁性调色剂颗粒1的生产>

[0301] • 苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物1 100.0质量份

[0302] (表1中的St/nBA共聚物1)

[0303] (质量比:苯乙烯/丙烯酸正丁酯=78/22,玻璃化转变温度Tg:58℃,峰值分子量:8500)

[0304] • 磁性体1 95.0质量份

[0305] • 聚乙烯蜡(熔点:102℃) 5.0质量份

[0306] • 单偶氮染料的铁配合物 2.0质量份

[0307] (T-77:Hodogaya Chemical Co.,Ltd.)

[0308] 使用FM10C亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.),预先混合以上列出的原料,然后用旋转速度设定为250rpm的双螺杆捏合机/挤出机(PCM-30,Ikegai Ironworks Corporation),在调节设定温度以使经捏合的材料的出口附近的直接温度为145℃下捏合。

[0309] 冷却所得到的经熔融捏合的材料;用切碎机(cutter mill)将所冷却的经熔融捏合的材料粗粉碎;使用涡轮研磨机(Turbo Mill)T-250(Turbo Kogyo Co.,Ltd.),在25kg/hr的进料速度下,在调节空气温度以提供38℃的排气温度下,将所得到的粗粉碎的材料细粉碎;使用基于柯恩达效应的多级分级机进行分级,从而得到重均粒径(D4)为8.4μm的磁性调色剂颗粒1。磁性调色剂颗粒1的生产条件显示在表1中。

[0310] <磁性调色剂颗粒2的生产>

[0311] 除了用磁性体2代替磁性体1之外,以与磁性调色剂颗粒1的制备中相同的方法进行,得到磁性调色剂颗粒2。磁性调色剂颗粒2的生产条件显示在表1中。

[0312] <磁性调色剂颗粒3的生产>

[0313] 除了将用于细粉碎的设备换成喷射式粉碎机之外,以与磁性调色剂颗粒2的生产中相同的方法进行,得到磁性调色剂颗粒3。磁性调色剂颗粒3的生产条件显示在表1中。

[0314] <磁性调色剂颗粒4的生产>

[0315] 除了将用于磁性调色剂颗粒2的生产的涡轮研磨机T-250的排气温度控制在稍微高的44℃以向上调节该磁性调色剂颗粒的平均圆形度之外,以与磁性调色剂颗粒2生产中相同的方法进行,得到磁性调色剂颗粒4。磁性调色剂颗粒4的生产条件显示在表1中。

[0316] <磁性调色剂颗粒5的生产>

[0317] 除了用磁性体3代替磁性体1之外，以与磁性调色剂颗粒1的生产中相同的方法进行，得到磁性调色剂颗粒5。磁性调色剂颗粒5的生产条件显示在表1中。

[0318] <磁性调色剂颗粒6和7的生产>

[0319] 除了调节磁性调色剂颗粒5生产中分级步骤中的多级分级机的分级边界位置以引入细粉之外，以与磁性调色剂颗粒5生产中相同的方法进行，得到磁性调色剂颗粒6和7。磁性调色剂6和7的生产条件显示在表1中。

[0320] <磁性调色剂颗粒8的生产>

[0321] 除了使用磁性体3代替在磁性调色剂颗粒3的生产中使用的磁性体2并改变分级条件以引入更多细粉之外，以与磁性调色剂颗粒3生产中相同的方法进行，得到磁性调色剂颗粒8。磁性调色剂颗粒8的生产条件显示在表1中。

[0322] <磁性调色剂颗粒9的生产>

[0323] 除了使用磁性体3代替在磁性调色剂颗粒4的生产中使用的磁性体2并改变分级条件以引入更多细粉之外，以与磁性调色剂颗粒4生产中相同的方法进行，得到磁性调色剂颗粒9。磁性调色剂颗粒9的生产条件显示在表1中。

[0324] <磁性调色剂颗粒10的生产>

[0325] 除了将在磁性调色剂颗粒8的生产中使用的苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物(质量比:78/22,Tg:58℃,峰值分子量:8500)改变成苯乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物2(表1中的St/nBA共聚物2,质量比:78/22,Tg:57℃,峰值分子量:6500)之外，以与磁性调色剂颗粒8的生产中相同的方法进行，得到磁性调色剂颗粒10。磁性调色剂颗粒10的生产条件显示在表1中。

[0326] <磁性调色剂颗粒11的生产>

[0327] 除了将磁性调色剂颗粒9的生产中的涡轮研磨机T-250的排气温度控制到甚至更高的48℃以向上调节该磁性调色剂颗粒的平均圆形度之外，以与磁性调色剂颗粒9生产中相同的方法进行，得到磁性调色剂颗粒11。磁性调色剂颗粒11的生产条件显示在表1中。

[0328] <磁性调色剂颗粒12的生产>

[0329] 除了将用于磁性调色剂颗粒3的生产中的聚乙烯蜡的添加量改为7质量份并改变分级条件以引入细粉之外，以与磁性调色剂颗粒3的生产中相同的方法进行，得到磁性调色剂颗粒12。磁性调色剂颗粒12的生产条件显示在表1中。

[0330] <磁性调色剂颗粒13的生产>

[0331] 除了将用于磁性调色剂4的生产中的聚乙烯蜡的添加量改为3质量份并改变该分级步骤中多级分级机的分级边界的位置以排除细粉之外，以与磁性调色剂颗粒4生产中相同的方法进行，得到磁性调色剂颗粒13。磁性调色剂颗粒13的生产条件显示在表1中。

[0332] <磁性调色剂颗粒14的生产>

[0333] 将100.0质量份磁性调色剂颗粒2和0.5质量份疏水性二氧化硅引入FM10C亨舍尔混合机(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)中，并在3000rpm下进行混合和搅拌2分钟。在此使用的疏水性二氧化硅通过用10质量份六甲基二硅氮烷对100质量份一次颗粒的数均粒径(D1)为12nm且BET比表面积为200m^2/g的二氧化硅进行表面处理，然后用10质量份二甲基硅油进行处理而得到。

[0334] 然后，使用作为使用热风吹风进行磁性调色剂颗粒的表面改性的装置Meteorainbow(Nippon Pneumatic Mfg.Co.,Ltd.)，对所述经混合和搅拌的材料进行表面改性。表面改性条件为：原料进料速度为2kg/hr，热风流量为700L/min，和热风排出温度为300℃。通过进行该热风处理，得到磁性调色剂颗粒14。

[0335] <磁性调色剂颗粒15的生产>

[0336] 除了使在磁性调色剂颗粒14的生产中添加的疏水性二氧化硅的添加量为1.5质量份之外，以与磁性调色剂颗粒14生产中相同的方法进行，得到磁性调色剂颗粒15。

[0337] [表1]

[0338]

	粘结剂树脂	磁性体	蜡的添加量	粉碎装置	粉碎的排气温度
调色剂颗粒1	St/nBA共聚物1	磁性体1	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	38℃
调色剂颗粒2	St/nBA共聚物1	磁性体2	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	38℃
调色剂颗粒3	St/nBA共聚物1	磁性体2	聚乙烯：5质量份	喷磨机	-
调色剂颗粒4	St/nBA共聚物1	磁性体2	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	44℃
调色剂颗粒5	St/nBA共聚物1	磁性体3	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	38℃
调色剂颗粒6	St/nBA共聚物1	磁性体3	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	38℃
调色剂颗粒7	St/nBA共聚物1	磁性体3	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	38℃
调色剂颗粒8	St/nBA共聚物1	磁性体3	聚乙烯：5质量份	喷磨机	-
调色剂颗粒9	St/nBA共聚物1	磁性体3	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	44℃
调色剂颗粒10	St/nBA共聚物2	磁性体3	聚乙烯：5质量份	喷磨机	-
调色剂颗粒11	St/nBA共聚物1	磁性体3	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	48℃
调色剂颗粒12	St/nBA共聚物1	磁性体2	聚乙烯：7质量份	喷磨机	-
调色剂颗粒13	St/nBA共聚物1	磁性体2	聚乙烯：3质量份	涡轮研磨机	44℃
调色剂颗粒14	St/nBA共聚物1	磁性体2	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	38℃
调色剂颗粒15	St/nBA共聚物1	磁性体2	聚乙烯：5质量份	涡轮研磨机	38℃

[0339] <磁性调色剂生产例1>

[0340] 使用图6所示设备，对由磁性调色剂颗粒生产例1提供的磁性调色剂颗粒1进行外部添加和混合处理。

[0341] 在该实施例中，图6所示设备的主体外壳1的内周部直径为130mm；所使用的设备的处理空间9的容积为$2.0\times10^{-3}m^3$；驱动构件8的额定功率为5.5kW；搅拌构件3具有图7所示形状。在图7中，相对于搅拌构件3的最大宽度D，搅拌构件3a和搅拌构件3b之间的重叠宽度d为0.25D，搅拌构件3与主体外壳1内周部之间的间隙为3.0mm。

[0342] 将100质量份(500g)磁性调色剂颗粒1和2.00质量份以下描述的二氧化硅细颗粒1引入具有上述设备结构的图6所示设备中。

[0343] 二氧化硅细颗粒1通过用10质量份六甲基二硅氮烷，然后用10质量份二甲基硅油

处理100质量份BET比表面积为130m^2/g且一次颗粒数的均粒径(D1)为16nm的二氧化硅而得到。

[0344] 为了均匀地混合所述磁性调色剂颗粒和二氧化硅细颗粒，在引入磁性调色剂颗粒和二氧化硅细颗粒之后，进行预混合。预混合条件如下：驱动构件8的功率为0.1W/g(驱动构件8的旋转速度为150rpm)和处理时间为1分钟。

[0345] 一旦预混合结束，就进行外部添加和混合处理。关于外部添加和混合处理的条件，所述处理时间为5分钟，并调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供恒定的1.0W/g的驱动构件8的功率(驱动构件8旋转速度为1800rpm)。外部添加和混合处理的条件显示在表2中。

[0346] 在所述外部添加和混合处理之后，使用装备有直径为500mm、孔径为75μm的网筛的圆形振动筛，除去粗颗粒等，得到磁性调色剂1。当用扫描电子显微镜对磁性调色剂1进行放大和观察并测量磁性调色剂表面上二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径时，得到18nm的值。磁性调色剂1的外部添加条件显示在表2中，而磁性调色剂1的性质显示在表3中。

[0347] <磁性调色剂生产例2-4、7、8、11-17、19-33以及比较磁性调色剂生产例1-19和21-30>

[0348] 在磁性调色剂生产例1中使用表2所示的磁性调色剂颗粒代替磁性调色剂颗粒1并通过使用表2所示的外部添加配方、外部添加设备和外部添加条件进行各外部添加处理，得到磁性调色剂2-4、7、8、11-17、19-33以及比较磁性调色剂1-19和21-30。各调色剂的性质显示在表3中。

[0349] 使用锐钛矿氧化钛(BET比表面积：80m^2/g，一次颗粒的数均粒径(D1)：15nm，用12质量%异丁基三甲氧基硅烷处理)用于表2中提及的二氧化钛细颗粒，和使用氧化铝细颗粒(BET比表面积：70m^2/g，一次颗粒的数均粒径(D1)：17nm，用10质量%异丁基三甲氧基硅烷处理)用于表2中提及的氧化铝细颗粒。

[0350] 表2给出了除二氧化硅细颗粒之外添加二氧化钛细颗粒和/或氧化铝细颗粒时二氧化硅细颗粒的比例(质量%)。

[0351] 对于比较磁性调色剂15至19，不进行预混合，并且在引入之后立即进行所述外部添加和混合处理。

[0352] 表2中提及的混杂器(hybridizer)是Hybridizer Model 1(Nara Machinery Co.,Ltd.)，和表2中提及的亨舍尔混合机是FM10C(Mitsui Miike Chemical Engineering Machinery Co.,Ltd.)。

[0353] <磁性调色剂生产例5>

[0354] 除了用二氧化硅细颗粒2替换二氧化硅细颗粒1之外，按照随后的与磁性调色剂生产例2相同的程序，得到磁性调色剂5。二氧化硅细颗粒2通过进行与二氧化硅细颗粒1相同的表面处理，但对于具有200m^2/g的BET比表面积和12nm的一次颗粒的数均粒径(D1)的二氧化硅而得到。当用扫描电子显微镜对磁性调色剂5进行放大和观察并测量磁性调色剂表面上二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径时，得到14nm的值。磁性调色剂5的外部添加条件和性质分别显示在表2和3中。

[0355] <磁性调色剂生产例6>

[0356] 除了用二氧化硅细颗粒3替换二氧化硅细颗粒1之外，按照随后的与磁性调色剂生

产例2相同的程序，得到磁性调色剂6。二氧化硅细颗粒3通过进行与二氧化硅细颗粒1相同的表面处理，但对于具有90m^2/g的BET比表面积和25nm的一次颗粒的数均粒径(D1)的二氧化硅而得到。当用扫描电子显微镜对磁性调色剂6进行放大和观察并测量磁性调色剂表面上二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径时，得到28nm的值。磁性调色剂6的外部添加条件和性质分别显示在表2和3中。

[0357] <磁性调色剂生产例9>

[0358] 使用与磁性调色剂生产例1中相同的设备，根据下述程序，进行外部添加和混合处理。

[0359] 在磁性调色剂生产例1中，将磁性调色剂颗粒1改变成磁性调色剂颗粒2，并且如表2所示，将二氧化硅细颗粒1(2.00质量份)改变成二氧化硅细颗粒1(1.70质量份)和二氧化钛细颗粒(0.30质量份)。

[0360] 首先，引入100质量份磁性调色剂颗粒2、0.70质量份二氧化硅细颗粒和0.30质量份二氧化钛细颗粒，然后进行与磁性调色剂生产例1中相同的预混合。

[0361] 在一旦预混合结束就进行的外部添加和混合处理中，进行处理2分钟的处理时间，同时调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供恒定的1.0W/g的驱动构件8的功率(1800rpm的驱动构件8的旋转速度)，在此之后暂时停止混合处理。然后进行补充引入剩余的二氧化硅细颗粒(相对于100质量份磁性调色剂颗粒为1.00质量份)，接着再处理3分钟的处理时间，同时调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供恒定的1.0W/g的驱动构件8的功率(1800rpm的驱动构件8的旋转速度)，从而提供总计5分钟的外部添加和混合处理时间。在外部添加和混合处理之后，如在磁性调色剂生产例1中，使用圆形振动筛除去粗颗粒等，得到磁性调色剂9。磁性调色剂9的外部添加条件和性质分别显示在表2和3中。

[0362] <磁性调色剂生产例10>

[0363] 使用与磁性调色剂生产例1中相同的设备，根据下述程序，进行外部添加和混合处理。

[0364] 在磁性调色剂生产例1中，如表2所示，将磁性调色剂颗粒1替换成磁性调色剂颗粒2，并将要添加的二氧化硅细颗粒1(2.00质量份)改变成二氧化硅细颗粒1(1.70质量份)和二氧化钛细颗粒(0.30质量份)。

[0365] 首先，引入100质量份磁性调色剂颗粒2和1.70质量份所述二氧化硅细颗粒，然后进行与磁性调色剂生产例1中相同的预混合。

[0366] 在一旦预混合结束就进行的外部添加和混合处理中，进行处理2分钟的处理时间，同时调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供恒定的1.0W/g的驱动构件8的功率(1800rpm的驱动构件8的旋转速度)，在此之后暂时停止混合处理。然后进行补充引入剩余的二氧化钛细颗粒(相对于100质量份磁性调色剂颗粒为0.30质量份)，接着再处理3分钟的处理时间，同时调节搅拌构件3的最外端部的圆周速度以提供恒定的1.0W/g的驱动构件8的功率(1800rpm的驱动构件8的旋转速度)，从而提供总计5分钟的外部添加和混合处理时间。在所述外部添加和混合处理之后，如在磁性调色剂生产例1中，使用圆形振动筛除去粗颗粒等，得到磁性调色剂10。磁性调色剂10的外部添加条件和性质分别显示在表2和3中。

[0367] <磁性调色剂生产例18>

[0368] 除了将二氧化硅细颗粒3改变成1.80质量份之外，如磁性调色剂生产例6中进行，

得到磁性调色剂18。当用扫描电子显微镜对磁性调色剂18放大和观察并测量磁性调色剂表面上二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径时，得到28nm的值。磁性调色剂18的外部添加条件和性质分别显示在表2和3中。

[0369] <比较磁性调色剂生产例20>

[0370] 除了用二氧化硅细颗粒4替换二氧化硅细颗粒1之外，按照随后的与磁性调色剂生产例1中相同的程序，得到比较磁性调色剂20。二氧化硅细颗粒4通过进行与二氧化硅细颗粒1相同的表面处理，但对于具有30m^2/g的BET比表面积和51nm的一次颗粒的数均粒径(D1)的二氧化硅而得到。当用扫描电子显微镜对比较磁性调色剂20进行放大和观察并测量磁性调色剂表面上二氧化硅细颗粒的一次颗粒的数均粒径时，得到53nm的值。比较磁性调色剂20的外部添加条件和性质分别显示在表2和3中。

[0371] [表2-1]

[0372]

磁性调色剂编号	磁性调色剂颗粒	无机细颗粒(质量份)			二氧化硅细颗粒的含量(质量%)	固着的无机细颗粒中二氧化硅细颗粒的含量(质量%)	外部添加条件		
		二氧化硅细颗粒	二氧化钛细颗粒	氧化铝细颗粒			外部添加设备	混合条件	混合时间
调色剂1	调色剂颗粒1	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂2	调色剂颗粒2	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂3	调色剂颗粒3	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂4	调色剂颗粒4	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂5	调色剂颗粒2	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂6	调色剂颗粒2	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂7	调色剂颗粒2	1.70	0.30	-	85	85	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂8	调色剂颗粒2	1.70	0.15	0.15	85	85	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂9	调色剂颗粒2	1.70	0.30	-	85	80	图6的设备	1.0W/g(1800rpm)	5min
调色剂10	调色剂颗粒2	1.70	0.30	-	85	90	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂11	调色剂颗粒2	1.50	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂12	调色剂颗粒2	1.28	0.22	-	85	85	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂13	调色剂颗粒2	1.28	0.12	0.10	85	85	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂14	调色剂颗粒2	2.60	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂15	调色剂颗粒2	2.25	0.35	-	86	86	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂16	调色剂颗粒2	2.25	0.20	0.15	86	86	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂17	调色剂颗粒2	1.80	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂18	调色剂颗粒2	1.80	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂19	调色剂颗粒3	1.50	-	-	100	100	图6的设备	1.6W/g (2500rpm)	5min
调色剂20	调色剂颗粒4	1.50	-	-	100	100	图6的设备	1.6W/g (2500rpm)	5min
调色剂21	调色剂颗粒3	1.50 .	-	-	100	100	图6的设备	0.6W/g (1400rpm)	5min
调色剂22	调色剂颗粒4	1.50	-	-	100	100	图6的设备	0.6W/g (1400rpm)	5min
调色剂23	调色剂颗粒3	2.60	-	-	100	100	图6的设备	1.6W/g (2500rpm)	5min
调色剂24	调色剂颗粒4	2.60	-	-	100	100	图6的设备	1.6W/g (2500rpm)	5min

[0373]

调色剂25	调色剂颗粒3	2.60	-	-	100	100	图6的设备	0.6W/g (1400rpm)	5min
调色剂26	调色剂颗粒4	2.60	-	-	100	100	图6的设备	0.6W/g (1400rpm)	5min
调色剂27	调色剂颗粒5	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂28	调色剂颗粒6	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂29	调色剂颗粒7	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂30	调色剂颗粒8	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂31	调色剂颗粒9	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂32	调色剂颗粒10	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min
调色剂33	调色剂颗粒11	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g (1800rpm)	5min

[0374] [表2-2]

[0375]

磁性调色剂编号	磁性调色剂颗粒	无机细颗粒(质量份)			二氧化硅细颗粒的含量(质量%)	固着的无机细颗粒中二氧化硅细颗粒的含量(质量%)	外部添加条件		
		二氧化硅细颗粒	二氧化钛细颗粒	氧化铝细颗粒			外部添加设备	混合条件	混合时间
比较调色剂1	调色剂颗粒2	1.50	-	-	100	100	亨舍尔混合机	3000rpm	2min
比较调色剂2	调色剂颗粒2	1.50	-	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	5min
比较调色剂3	调色剂颗粒2	2.60	-	-	100	100	亨舍尔混合机	3000rpm	2min
比较调色剂4	调色剂颗粒2	2.60	-	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	5min
比较调色剂5	调色剂颗粒2	1.50	-	-	100	100	混杂器	7000rpm	8min
比较调色剂6	调色剂颗粒 2	1.50	-	-	100	100	混杂器	7000rpm	8min
比较调色剂7	调色剂颗粒 2	2.00	-	-	100	100	混杂器	6000rpm	5min
比较调色剂8	调色剂颗粒2	2.00	-	-	100	100	混杂器	7000rpm	8min
比较调色剂9	调色剂颗粒14	1.00	-	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	2min
比较调色剂10	调色剂颗粒15	2.00	-	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	2min
比较调色剂11	调色剂颗粒14	1.00	-	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	2min
比较调色剂12	调色剂颗粒15	2.00	-	-	100	100	亨舍尔混合机	4000rpm	2min

[0376]

比较调色剂13	调色剂颗粒2	1.60	0.40	-	80	80	图6的设备	1.0W/g(1800rpm)	5min
比较调色剂14	调色剂颗粒2	1.60	0.20	0.20	80	80	图6的设备	1.0W/g(1800rpm)	5min
比较调色剂15	调色剂颗粒2	1.50	-	-	100	100	图6的设备	无预混合 0.6W/g(1400rpm)	3min
比较调色剂16	调色剂颗粒2	1.20	-	-	100	100	图6的设备	无预混合 0.6W/a(1400rpm)	3min
比较调色剂17	调色剂颗粒2	3.00	-	-	100	100	图6的设备	无预混合 1.6W/g(2500rpm)	3min
比较调色剂18	调色剂颗粒2	2.60	-	-	100	100	图6的设备	无预混合 0.6W/g(1400rpm)	3min
比较调色剂19	调色剂颗粒2	1.50	-	-	100	100	图6的设备	无预混合 2.2W/g(3300rpm)	5min
比较调色剂20	调色剂颗粒2	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g(1800rpm)	5min
比较调色剂21	调色剂颗粒12	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g(1800rpm)	5min
比较调色剂22	调色剂颗粒13	2.00	-	-	100	100	图6的设备	1.0W/g(1800rpm)	5min
比较调色剂23	调色剂颗粒12	1.50	-	-	100	100	图6的设备	1.6W/g(2500rpm)	5min
比较调色剂24	调色剂颗粒13	1.50	-	-	100	100	图6的设备	1.6W/g(2500rpm)	5min
比较调色剂25	调色剂颗粒12	1.50	-	-	100	100	图6的设备	0.6W/g(1400rpm)	5min
比较调色剂26	调色剂颗粒13	1.50	-	-	100	100	图6的设备	0.6W/g(1400rpm)	5min
比较调色剂27	调色剂颗粒12	2.60	-	-	100	100	图6的设备	1.6W/g(2500rpm)	5min
比较调色剂28	调色剂颗粒13	2.60	-	-	100	100	图6的设备	1.6W/g(2500rpm)	5min
比较调色剂29	调色剂颗粒12	2.60	-	-	100	100	图6的设备	0.6W/g(1400rpm)	5min
比较调色剂30	调色剂颗粒13	2.60	-	-	100	100	图6的设备	0.6W/g(1400rpm)	5min

[0377] 所述表中的"固着的无机细颗粒中二氧化硅细颗粒的含量(质量%)是指固着至磁性调色剂颗粒表面的无机细颗粒中的二氧化硅细颗粒的含量(质量%)。

[0378] [表3]

[0379]

磁性调色剂	磁性调色剂颗粒	重均粒径(D4)(μm)	D4/D1	压缩率(%)	平均圆形度	σr/σs	覆盖率A(%)	B/A	覆盖率A的变化系数(%)
调色剂1	调色剂颗粒1	8.3	1.24	40	946	0.07	55.0	0.69	6.6
调色剂2	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	55.1	0.69	6.5
调色剂3	调色剂颗粒3	8.1	1.24	39	0.935	0.09	54.9	0.69	6.7
调色剂4	调色剂颗粒4	7.6	1.25	41	0.955	0.09	55.6	0.67	6.8
调色剂5	调色剂颗粒2	8.4	1.25	41	0.946	0.09	58.2	0.72	6.2
调色剂6	调色剂颗粒2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	50.3	0.63	9.2
调色剂7	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	54.7	0.68	6.6
调色剂8	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	55.3	0.69	6.7
调色剂9	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	54.1	0.67	6.5
调色剂10	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	55.1	0.69	6.6
调色剂11	调色剂颗粒2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	45.5	0.72	6.7
调色剂12	调色剂颗粒2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	45.6	0.72	6.8
调色剂13	调色剂颗粒2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	45.4	0.71	6.8
调色剂14	调色剂颗粒2	8.4	1.25	42	0.946	0.09	68.4	0.67	6.4
调色剂15	调色剂颗粒2	8.4	1.25	42	0.946	0.09	68.8	0.69	6.6
调色剂16	调色剂颗粒2	8.4	1.25	42	0.946	0.09	67.8	0.68	6.5
调色剂17	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	50.3	0.68	6.5
调色剂18	调色剂颗粒2	8.4	1.25	39	0.946	0.09	46.9	0.64	9.8
调色剂19	调色剂颗粒3	8.1	1.24	38	0.935	0.09	45.2	0.85	6.6
调色剂20	调色剂颗粒4	7.6	1.25	42	0.955	0.09	46.0	0.83	6.5
调色剂21	调色剂颗粒3	8.1	1.24	38	0.935	0.09	45.9	0.52	7.1
调色剂22	调色剂颗粒4	7.6	1.25	42	0.955	0.09	46.0	0.50	6.9
调色剂23	调色剂颗粒3	8.1	1.24	38	0.935	0.09	69.1	0.84	6.1
调色剂24	调色剂颗粒4	7.6	1.25	42	0.955	0.09	68.8	0.83	6.5
调色剂25	调色剂颗粒3	8.1	1.24	38	0.935	0.09	69.0	0.52	6.6
调色剂26	调色剂颗粒4	7.6	1.25	42	0.955	0.09	68.9	0.53	6.7
调色剂27	调色剂颗粒5	7.8	1.25	40	0.945	0.11	55.1	0.68	6.7
调色剂28	调色剂颗粒6	7.9	1.30	40	0.946	0.11	54.9	0.70	6.5
调色剂29	调色剂颗粒7	7.6	1.31	39	0.944	0.11	54.7	0.69	6.4
调色剂30	调色剂颗粒8	8.3	1.32	38	0.935	0.11	55.2	0.69	6.6
调色剂31	调色剂颗粒9	8.1	1.32	40	0.955	0.11	55.0	0.70	6.5
调色剂32	调色剂颗粒10	7.8	1.33	38	0.932	0.11	54.6	0.69	6.2
调色剂33	调色剂颗粒11	8.0	1.32	40	0.957	0.11	55.1	0.70	6.4
比较调色剂1	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	36.0	0.41	17.8
比较调色剂2	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	38.1	0.42	18.1
比较调色剂3	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	50.1	0.35	13.1
比较调色剂4	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	52.3	0.36	12.0
比较调色剂5	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	43.4	0.83	13.3

[0380]

比较调色剂6	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	44.6	0.85	12.6
比较调色剂7	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	52.2	0.53	12.4
比较调色剂8	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	53.3	0.71	11.2
比较调色剂9	调色剂颗粒14	8.4	1.22	35	0.971	0.09	42.5	0.47	15.1
比较调色剂10	调色剂颗粒15	8.4	1.22	34	0.970	0.09	55.2	0.48	14.7
比较调色剂11	调色剂颗粒14	8.4	1.22	35	0.971	0.09	63.0	0.88	13.1
比较调色剂12	调色剂颗粒15	8.4	1.22	34	0.970	0.09	71.4	0.82	12.9
比较调色剂13	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	54.0	0.68	7.9
比较调色剂14	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	53.3	0.65	8.8
比较调色剂15	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	46.1	0.47	12.3
比较调色剂16	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	43.0	0.53	13.4
比较调色剂17	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	72.2	0.53	12.1
比较调色剂18	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	68.1	0.47	11.9
比较调色剂19	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	46.9	0.88	12.5
比较调色剂20	调色剂颗粒2	8.4	1.25	40	0.946	0.09	35.8	0.48	10.2
比较调色剂21	调色剂颗粒12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	55.1	0.70	6.6
比较调色剂22	调色剂颗粒13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	55.5	0.69	6.5
比较调色剂23	调色剂颗粒12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	45.9	0.84	6.5
比较调色剂24	调色剂颗粒13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	46.2	0.83	6.2
比较调色剂25	调色剂颗粒12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	45.5	0.52	6.5
比较调色剂26	调色剂颗粒13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	46.0	0.52	6.6
比较调色剂27	调色剂颗粒12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	69.1	0.82	6.1
比较调色剂28	调色剂颗粒13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	68.5	0.84	6.9
比较调色剂29	调色剂颗粒12	7.6	1.30	36	0.935	0.09	69.3	0.52	6.4
比较调色剂30	调色剂颗粒13	8.0	1.18	44	0.955	0.09	69.0	0.51	6.6

[0381] 实施例1

[0382] (图像形成设备)

[0383] 图像形成设备是LBP-3100(Canon,Inc.),其安装有直径为10mm的小直径调色剂承载构件;其打印速度已从16张/分钟改变成20张/分钟。在装备有小直径调色剂承载构件的图像形成设备中,通过将打印速度变成20张/分钟以提供主要显示残余调色剂和供给的调色剂上带电量的差异的环境,可严格评价耐久性和重影。

[0384] 使用该经改变的设备和磁性调色剂1,在常温、常湿环境(23.0℃/50%RH)下,进行初始评价。然后,在常温、常湿环境(23.0℃/50%RH)下,通过在具有2%的打印比的横线图像的一张间歇模式下进行1500张打印,进行试验,接着是耐久性试验后的评价。

[0385] 根据结果,在耐久性试验前后,均获得并且在非图像部中不出现起雾的无重影、高浓度的图像。评价的结果显示在表4中。

[0386] 以下描述实施例和比较例中进行的评价中使用的评价方法和相关的等级。

[0387] <图像浓度>

[0388] 对于图像浓度,形成实心图像部,并用MacBeth反射浓度计(MacBeth Corporation)测量该实心图像的浓度。

[0389] <起雾>

[0390] 输出白色图像，并使用来自Tokyo Denshoku Co.,Ltd.的REFLECTMETER MODEL TC-6DS测量其反射率。另一方面，在形成白色图像之前，同样类似地在转印纸(标准纸)上测量反射率。使用绿色滤光片作为所述滤光片。使用下式，由输出白色图像之前的反射率和输出白色图像之后的反射率，计算起雾。

[0391] 起雾(反射率)(%)＝标准纸的反射率(%)－白色图像样品的反射率(%)

[0392] 用于评价起雾的等级如下。

[0393] A:非常好(小于1.5%)

[0394] B:良好(小于2.5%且大于或等于1.5%)

[0395] C:普通(小于4.0%且大于或等于2.5%)

[0396] D:差(大于或等于4.0%)

[0397] <重影>

[0398] 在图像上半部中产生多个10mm×10mm的实心图像，并在图像下半部中产生2个点×3个间隔的半色调图像，通过目视检查测定该半色调图像中产生实心图像的痕迹的程度。

[0399] A:非常好(没有重影)

[0400] B:良好

[0401] C:从实际观点而言没有问题的图像

[0402] D:重影水平差;从实际观点而言不希望的图像

[0403] 实施例2-33

[0404] 除了使用磁性调色剂2-33以外，如实施例1进行图像输出试验。根据结果，所有磁性调色剂提供在初始评价和耐久性试验后的评价中至少实际上无问题的水平的图像。评价的结果显示在表4中。

[0405] 比较例1-30

[0406] 除了使用比较磁性调色剂1-30以外，如实施例1进行图像输出试验。根据结果，所有磁性调色剂在耐久性试验后的评价中给出差的重影水平。评价的结果显示在表4中。

[0407] [表4]

[0408]

	磁性调色剂	初始评价			耐久性试验后的评价		
		图像浓度	起雾	重影	图像浓度	起雾	重影
实施例1	调色剂1	1.55	A (0.2)	A	1.54	A (0.4)	A
实施例2	调色剂2	1.50	A (0.4)	A	1.49	A (0.6)	A
实施例3	调色剂3	1.51	A (0.5)	A	1.48	A (0.7)	A
实施例4	调色剂4	1.49	A (0.4)	A	1.48	A (0.7)	A
实施例5	调色剂5	1.52	A (0.3)	A	1.49	A (0.5)	A
实施例6	调色剂6	1.48	A (0.5)	A	1.47	A (0.5)	A
实施例7	调色剂7	1.44	A (0.6)	A	1.42	A (0.8)	A
实施例8	调色剂8	1.44	A (0.7)	A	1.41	A (0.9)	A
实施例9	调色剂9	1.43	A (0.6)	A	1.41	A (0.6)	A
实施例10	调色剂10	1.48	A (0.5)	A	1.46	A (0.7)	A
实施例11	调色剂11	1.45	A (0.6)	A	1.42	A (1.0)	A
实施例12	调色剂12	1.41	A (0.6)	A	1.39	A (1.2)	A
实施例13	调色剂13	1.42	A (0.4)	A	1.39	A (1.1)	A
实施例14	调色剂14	1.51	A (0.7)	A	1.49	A (0.9)	A
实施例15	调色剂15	1.44	A (0.6)	A	1.43	A (0.8)	A
实施例16	调色剂16	1.44	A (0.5)	A	1.42	A (0.6)	A
实施例17	调色剂17	1.50	A (0.5)	A	1.48	A (0.8)	A
实施例18	调色剂18	1.47	A (0.6)	A	1.46	A (0.7)	A
实施例19	调色剂19	1.44	A (0.6)	A	1.41	A (1.0)	A
实施例20	调色剂20	1.44	A (0.6)	A	1.42	A (1.0)	A

[0409]

实施例21	调色剂21	1.45	A (0.7)	A	1.43	A (1.1)	A
实施例22	调色剂22	1.44	A (0.6)	A	1.42	A (1.0)	A
实施例23	调色剂23	1.47	A (0.7)	A	1.45	A (0.8)	A
实施例24	调色剂24	1.47	A (0.5)	A	1.46	A (0.7)	A
实施例25	调色剂25	1.48	A (0.5)	A	1.45	A (0.8)	A
实施例26	调色剂26	1.47	A (0.6)	A	1.46	A (0.8)	A
实施例27	调色剂27	1.44	A (0.9)	A	1.42	A (1.2)	B
实施例28	调色剂28	1.42	A (1.0)	A	1.38	B (1.5)	B
实施例29	调色剂29	1.39	A (1.4)	B	1.36	B (1.7)	B
实施例30	调色剂30	1.38	A (1.3)	B	1.35	B (1.8)	B
实施例31	调色剂31	1.38	A (1.4)	B	1.35	B (1.7)	B
实施例32	调色剂32	1.35	B (1.7)	B	1.32	B (2.2)	C
实施例33	调色剂33	1.34	B (1.8)	B	1.31	B (2.3)	C
比较例1	比较调色剂1	1.33	B (2.2)	D	1.30	C (2.6)	D
比较例2	比较调色剂2	1.35	B (2.0)	C	1.32	C (2.5)	D
比较例3	比较调色剂3	1.30	C (2.5)	D	1.27	C (2.8)	D
比较例4	比较调色剂4	1.32	B (2.4)	C	1.30	C (2.6)	D
比较例5	比较调色剂5	1.36	B (2.2)	C	1.31	C (2.7)	D
比较例6	比较调色剂6	1.37	B (2.1)	C	1.30	C (2.5)	D
比较例7	比较调色剂7	1.35	C (2.5)	D	1.31	C (2.8)	D
比较例8	比较调色剂8	1.37	C (2.5)	C	1.29	C (2.9)	D
比较例9	比较调色剂9	1.44	B (2.1)	D	1.39	B (2.3)	D
比较例10	比较调色剂10	1.41	B (2.0)	D	1.37	B (2.2)	D
比较例11	比较调色剂11	1.42	B (2.0)	D	1.39	B (2.3)	D
比较例12	比较调色剂12	1.44	B (2.2)	D	1.38	B (2.4)	D
比较例13	比较调色剂13	1.41	A (1.3)	C	1.37	B (2.2)	D
比较例14	比较调色剂14	1.42	A (1.4)	C	1.35	B (2.1)	D
比较例15	比较调色剂15	1.41	A (1.2)	B	1.38	B (1.7)	D
比较例16	比较调色剂16	1.43	A (1.1)	B	1.39	B (1.6)	D
比较例17	比较调色剂17	1.43	A (1.2)	B	1.38	B (1.7)	D
比较例18	比较调色剂18	1.42	A (1.3)	B	1.37	B (1.7)	D
比较例19	比较调色剂19	1.40	A (1.1)	B	1.37	B (1.7)	D
比较例20	比较调色剂20	1.34	B (2.4)	C	1.32	C (2.7)	D
比较例21	比较调色剂21	1.38	B (1.8)	C	1.35	B (2.2)	D
比较例22	比较调色剂22	1.40	B (1.5)	C	1.37	B (1.9)	D
比较例23	比较调色剂23	1.37	B (1.6)	C	1.35	B (1.9)	D
比较例24	比较调色剂24	1.39	B (1.8)	C	1.36	B (2.0)	D
比较例25	比较调色剂25	1.38	B (1.7)	C	1.36	B (2.0)	D
比较例26	比较调色剂26	1.39	B (1.6)	C	1.37	B (1.8)	D
比较例27	比较调色剂27	1.35	B (2.0)	C	1.34	B (2.3)	D
比较例28	比较调色剂28	1.36	B (2.1)	C	1.35	B (2.4)	D
比较例29	比较调色剂29	1.36	B (1.9)	C	1.35	B (2.1)	D
比较例30	比较调色剂30	1.34	B (2.0)	C	1.33	B (2.3)	D

[0410] 虽然参考示例性的实施方式已描述了本发明，但应理解本发明不局限于所公开的

示例性的实施方式。权利要求的范围符合最宽泛的解释，以涵盖所有此类修改以及等同的结构和功能。

[0411] 本申请要求2011年12月27日提交的日本专利申请号2011-286202的权益，其在此通过引用以其整体并入本文中。

[0412] [附图标记说明]

[0413] 1：主体外壳

[0414] 2：旋转构件

[0415] 3、3a、3b：搅拌构件

[0416] 4：夹套

[0417] 5：原料入口

[0418] 6：产物排出口

[0419] 7：中心轴

[0420] 8：驱动构件

[0421] 9：处理空间

[0422] 10：旋转构件的端部侧面

[0423] 11：旋转方向

[0424] 12：向后方向

[0425] 13：向前方向

[0426] 16：原料入口用内部件

[0427] 17：产物排出口用内部件

[0428] d：显示搅拌构件重叠部分的距离

[0429] D：搅拌构件的宽度

[0430] 100：静电潜像承载构件(感光构件)

[0431] 102：调色剂承载构件

[0432] 103：调节刮板

[0433] 114：转印构件(转印辊)

[0434] 116：清洁器

[0435] 117：充电构件(充电辊)

[0436] 121：激光发生器(潜像形成装置，曝光设备)

[0437] 123：激光

[0438] 124：定位辊

[0439] 125：输送带

[0440] 126：定影单元

[0441] 140：显影装置

[0442] 141：搅拌构件

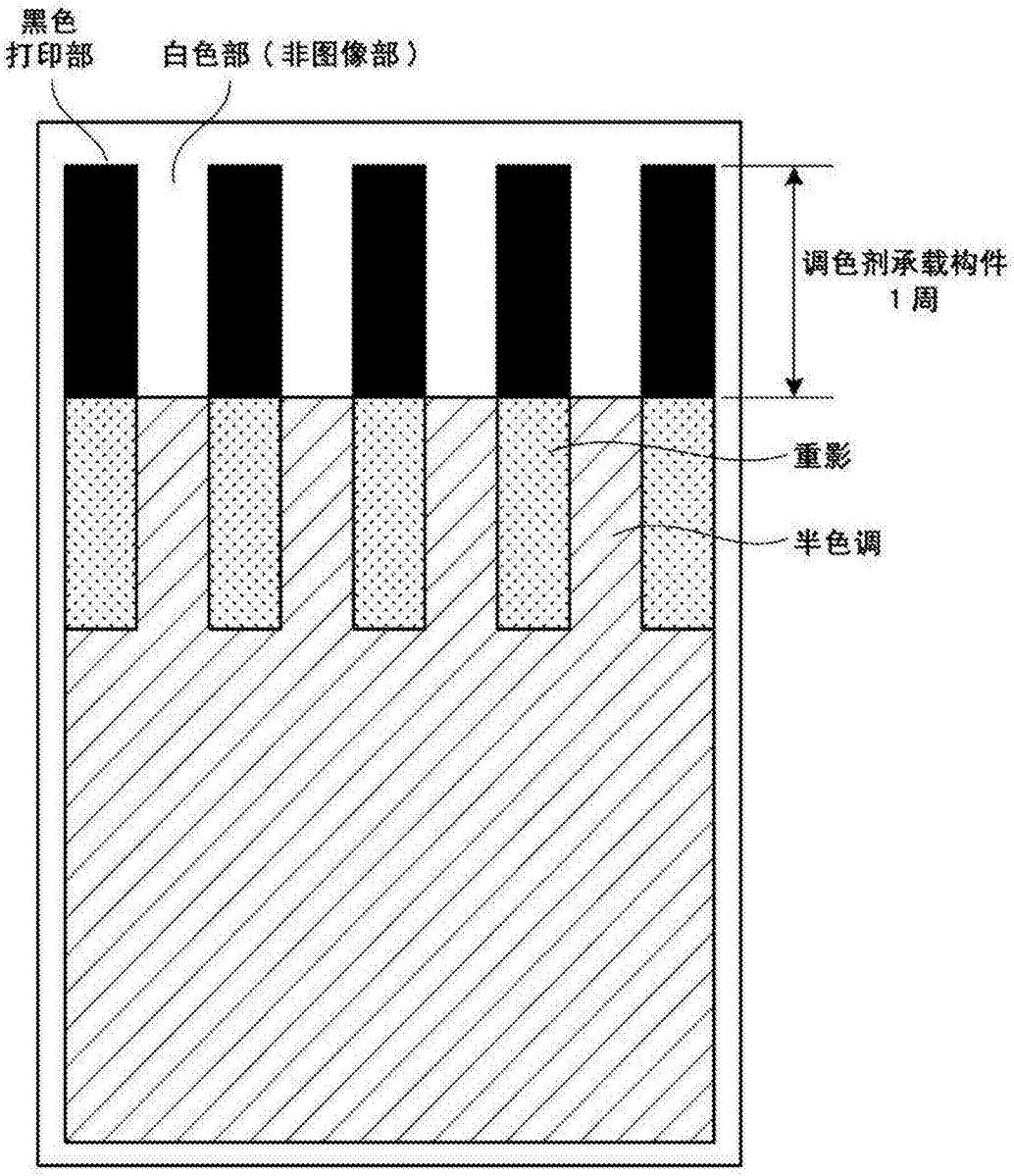


图1

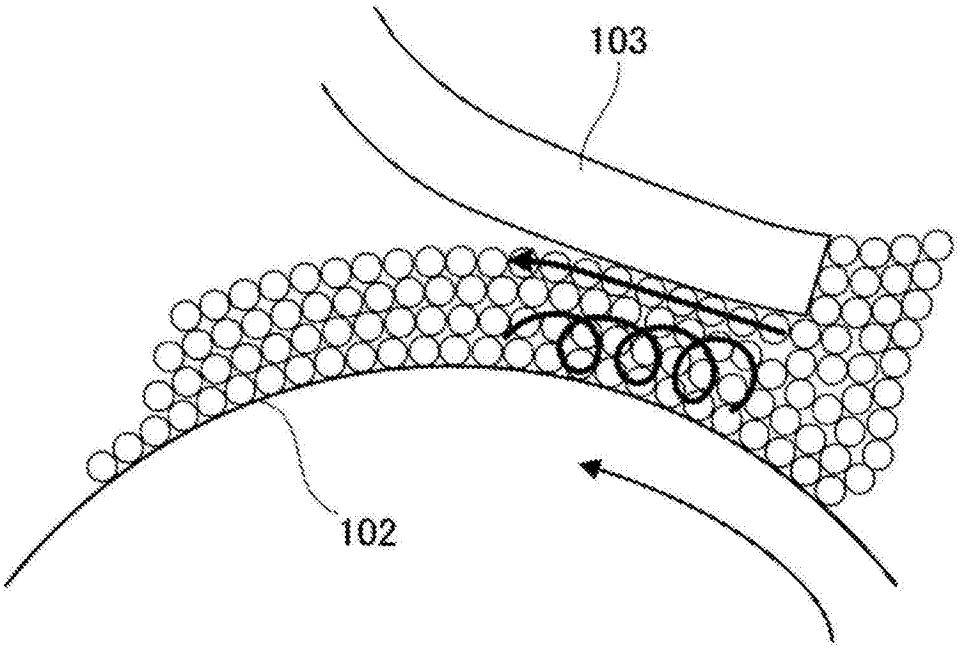


图2

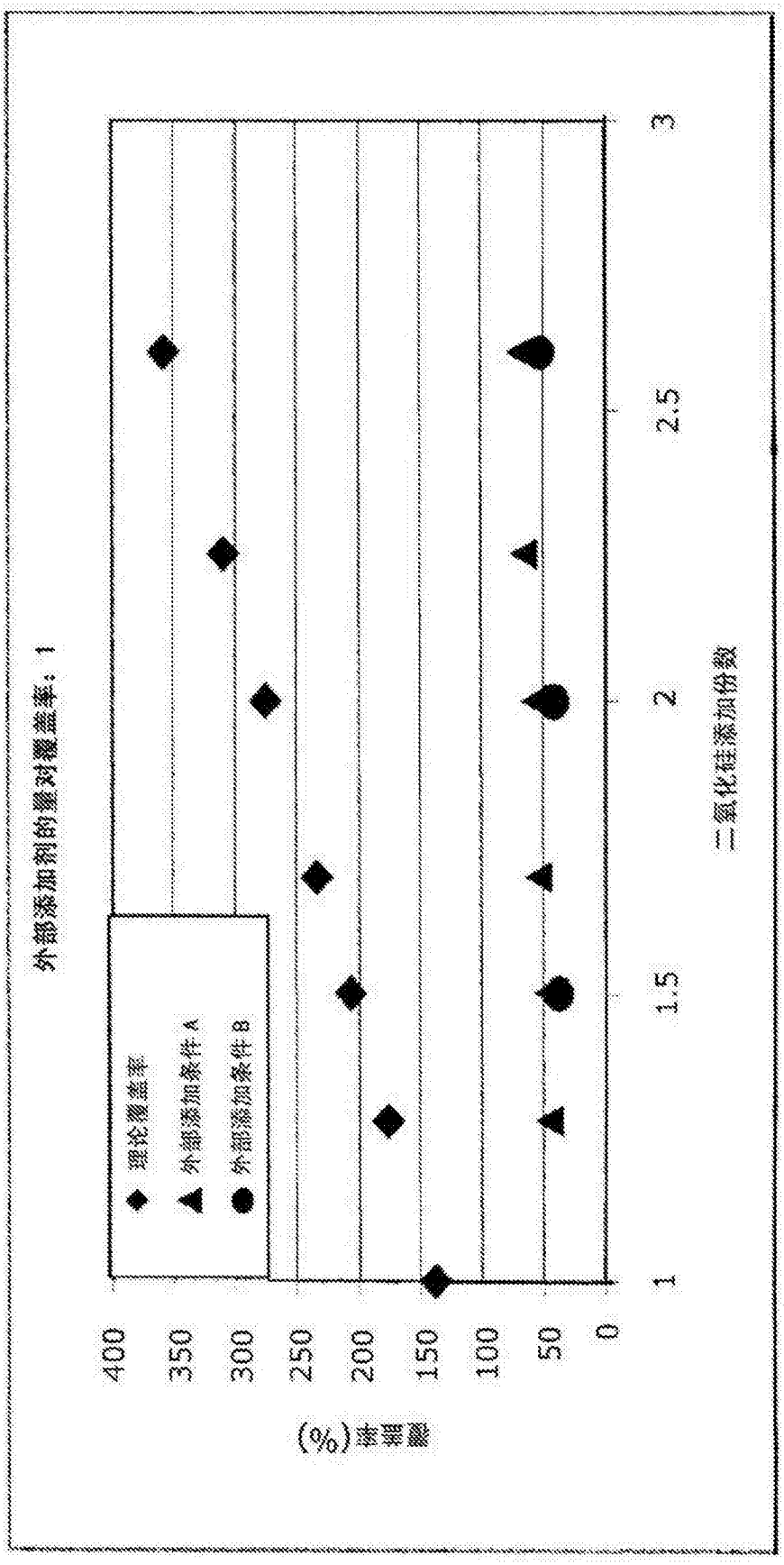

外部添加剂的覆对覆盖率：1
理论覆盖率
外部添加条件 A
外部添加条件 B
覆盖率(%)
400
350
300
250
200
150
100
50
0
1
1.5
2
2.5
3
二氧化硅添加份数

图3

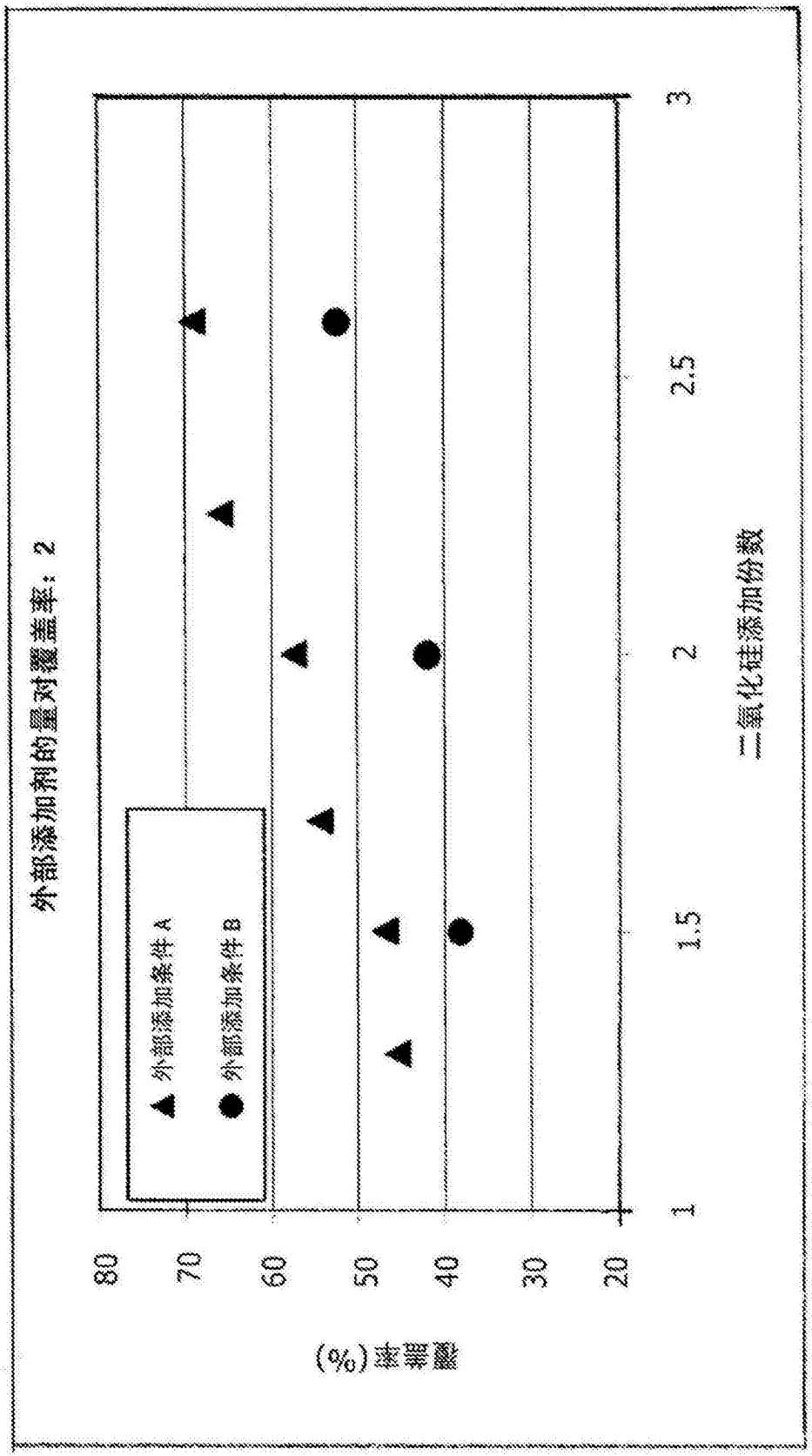

外部添加剂的量对覆盖率：2
外部添加条件 A
外部添加条件 B
覆盖率(%)
80
70
60
50
40
30
20
1
1.5
2
2.5
3
二氧化硅添加份数

图4

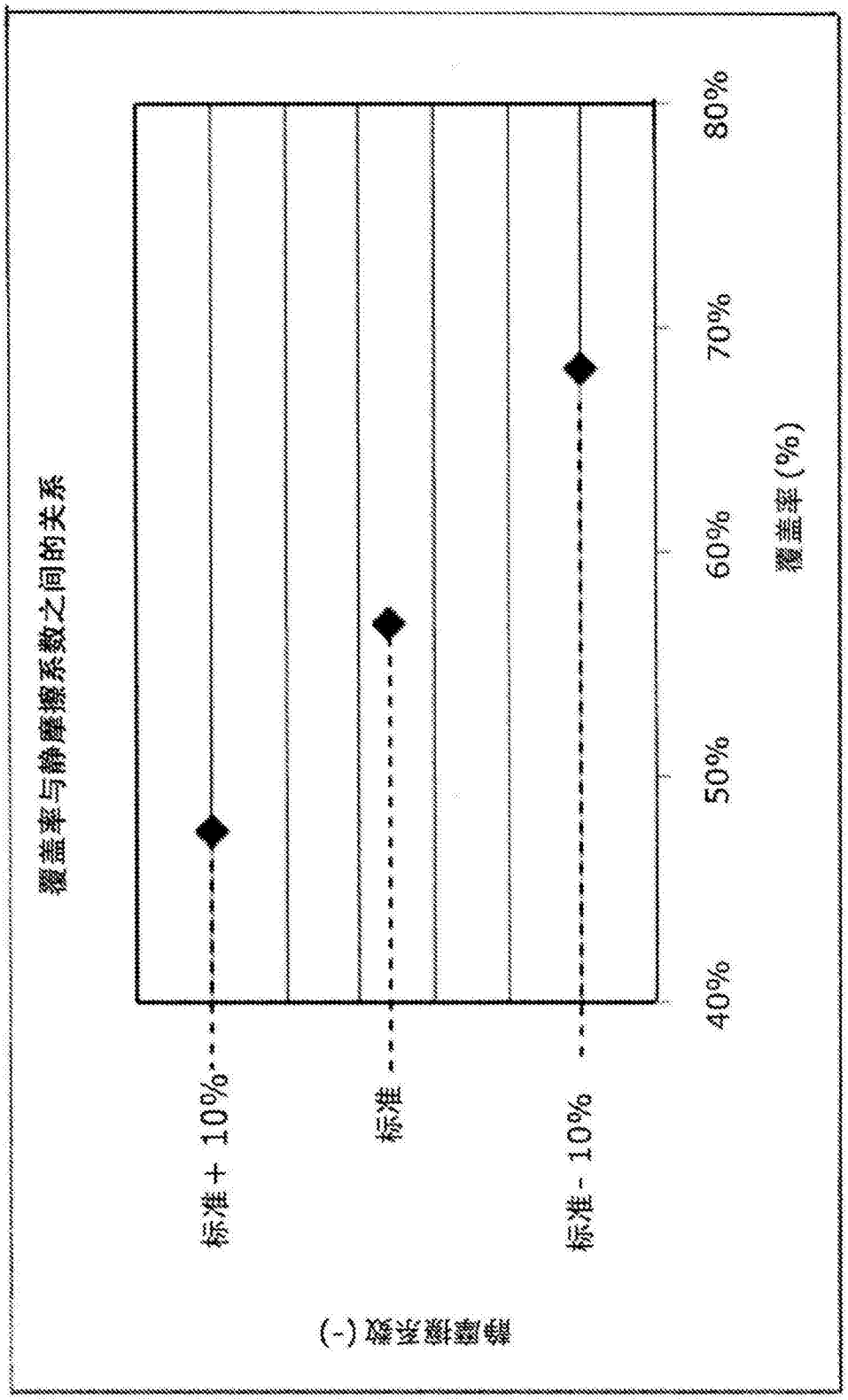


图5

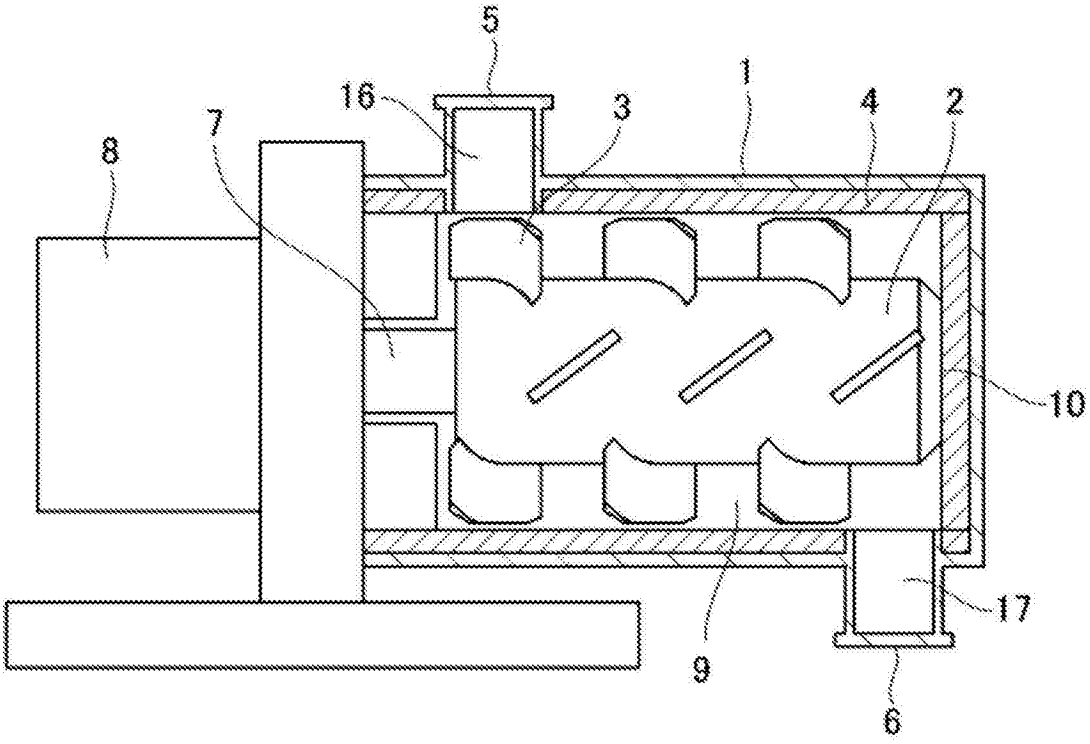


图6

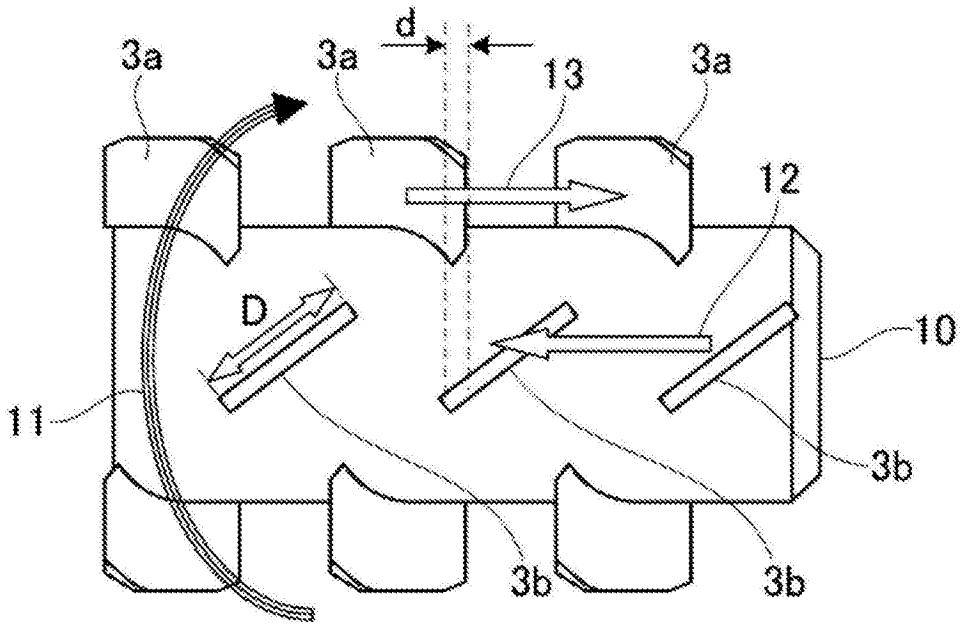


图7

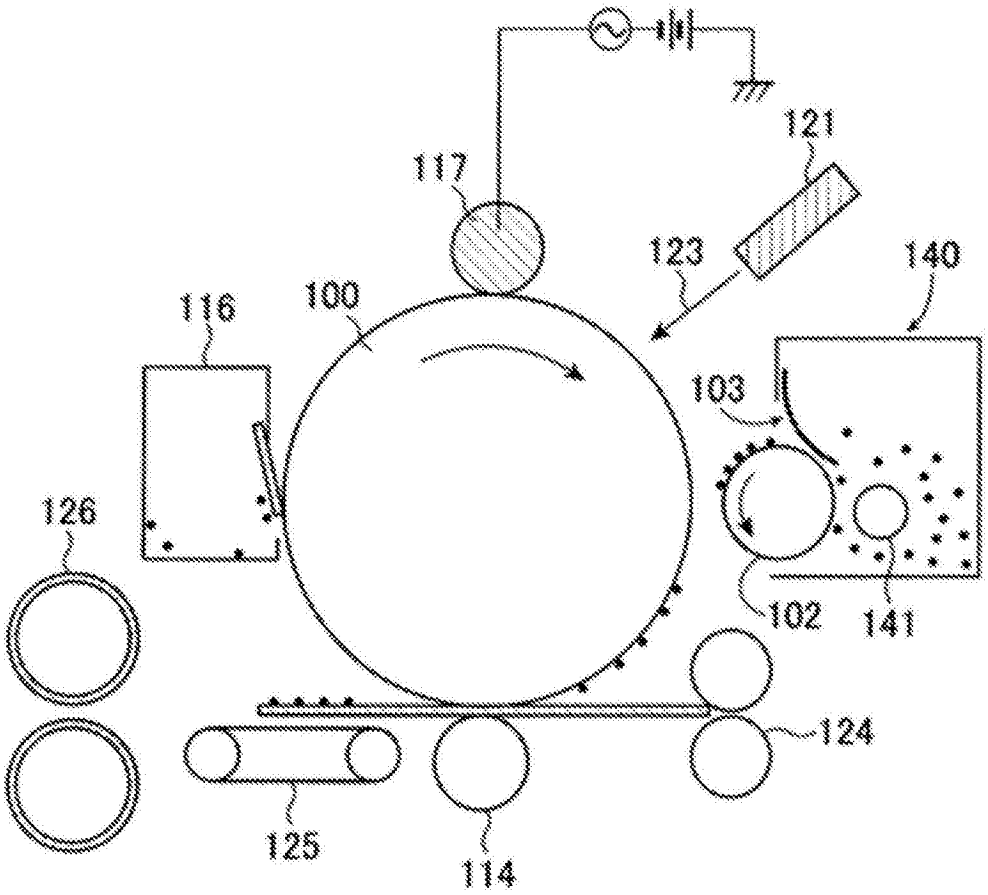


图8

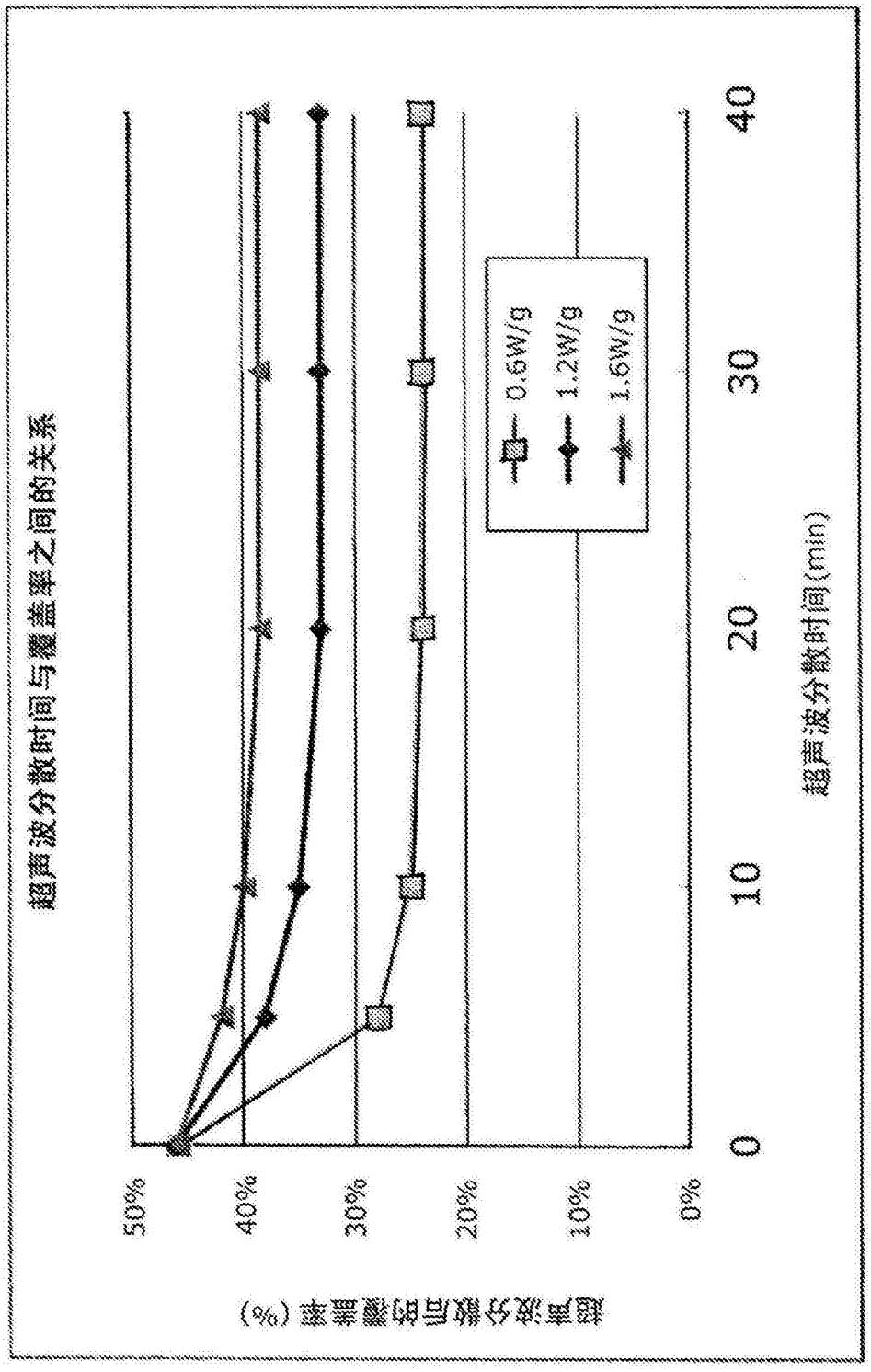

超声波分散时间与覆盖率之间的关系
超声波分散后的覆盖率（%）
50%
40%
30%
20%
10%
0%
0
10
20
30
40
超声波分散时间(min)
0.6W/g
1.2W/g
1.6W/g

图9