



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103261972 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 21

(21) 申请号 201180057670. 1

代理人 魏启学

(22) 申请日 2011. 11. 24

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G03G 9/113 (2006. 01)

2010-266546 2010. 11. 30 JP

G03G 9/08 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 05. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/077741 2011. 11. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02012/074035 EN 2012. 06. 07

(71) 申请人 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 石上恒 小松望 釜江健太郎

马场善信

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

权利要求书1页 说明书30页 附图2页

(54) 发明名称

双组分显影剂

(57) 摘要

提供具有优异的显影性且图像浓度很少变化, 并且实现长期抑制图像缺陷例如转印不良和起雾的双组分显影剂。提供包含磁性载体和调色剂的双组分显影剂, 其中磁性载体具有涂布在填充的核颗粒的表面上的硅酮树脂 B 的磁性载体颗粒, 其中多孔磁性核颗粒的孔填充有硅酮树脂 A, 硅酮树脂 A 为在非金属催化剂或没有催化剂存在下固化的硅酮树脂, 而硅酮树脂 B 为在具有钛或锆的金属催化剂存在下固化的硅酮树脂, 和调色剂包含粘结剂树脂、脱模剂和着色剂, 且具有 0. 940 以上的平均圆形成度。

1. 一种双组分显影剂,其包含磁性载体和调色剂,

其中所述磁性载体包含磁性载体颗粒,各所述磁性载体颗粒包含填充的核颗粒和硅酮树脂 B,所述填充的核颗粒的表面涂布有所述硅酮树脂 B,

其中所述填充的核颗粒包含多孔磁性核颗粒和硅酮树脂 A,所述多孔磁性核颗粒的孔填充有所述硅酮树脂 A,

其中所述硅酮树脂 A 为在非金属催化剂存在下或在没有催化剂下固化的硅酮树脂,而所述硅酮树脂 B 为在具有钛或锆的金属催化剂存在下固化的硅酮树脂,

和其中所述调色剂包含粘结剂树脂、脱模剂和着色剂,且具有 0.940 以上的平均圆形成度。

2. 根据权利要求 1 所述的双组分显影剂,其中所述金属催化剂具有选自自由烷氧基钛催化剂和钛螯合物催化剂组成的组的一种以上的钛催化剂。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的双组分显影剂,其中在通过压汞法测量的多孔磁性核颗粒的孔径分布中,

在 $0.10\ \mu\text{m}$ 至 $3.00\ \mu\text{m}$ 范围的孔径范围内 $\log$ 微分孔容积最大时的孔径在 $0.70\ \mu\text{m}$ 至 $1.30\ \mu\text{m}$ 的范围内,和

在 $0.10\ \mu\text{m}$ 至 $3.00\ \mu\text{m}$ 范围的孔径范围内的孔的累积孔容积在 0.03ml/g 至 0.12ml/g 的范围内。

双组分显影剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电子照相和静电记录方法的具有磁性载体和调色剂的双组分显影剂。

背景技术

[0002] 电子照相显影系统包括仅使用调色剂的单组分显影系统和使用调色剂和磁性载体的混合物的双组分系统。双组分显影系统使用通过将调色剂与作为系统的带电赋予构件 (charge-providing member) 的磁性载体混合获得的双组分显影剂。目前,大多数磁性载体为包含用树脂在表面上涂布的铁氧体或其它磁性核颗粒的树脂涂布的载体,有些情况中为了控制带电赋予功能或电阻而将导电性颗粒或电荷控制剂等添加到表面涂层。

[0003] 对于使用硅酮树脂作为树脂涂布的载体的涂布树脂有许多提案。还提出了在硅酮树脂涂布的载体中涂层的硅酮树脂用特定的钛催化剂固化 (参见例如专利文献 1)。根据该文献,通过选择特定的钛催化剂实现导电性颗粒在硅酮树脂涂层中改善的分散性、摩擦带电量的均匀分布以及良好的长期图像特性。另外,根据该文献,通过在流化床中将 1 质量 % 硅酮树脂涂布到具有 80 μm 粒径的铁氧体核上获得该载体,载体的表面具有带有很少凹凸 (bump and indentation) 的厚、平滑涂层。如果将其与具有高圆形度的调色剂组合,则调色剂和磁性载体在数点处彼此接触,由于接触频率较低使带电上升较慢。当特别在高温、高湿环境中连续输出具有高图像比的图像时,由于摩擦带电的上升过慢在显影装置内部供给的调色剂在没有获取充足的电荷的情况下被输送到显影部位。由于反带电性或弱带电性调色剂向不认为调色剂该去的白色区域飞行,因此在大量补给时这可引起起雾。

[0004] 类似地,已提出包含由特定的偶联剂、有机金属化合物催化剂、特定氯化物和负电荷控制剂形成的硅酮树脂涂层的硅酮树脂涂布的载体 (参见例如专利文献 2)。在该技术中,即使当涂层变得磨损时,目的仍在于控制带电、增加膜强度和保持带电赋予功能,而不是控制载体的表面性质。因此,不控制调色剂和载体之间的接触频率和粘合性,在调色剂显影后载体表面没有有效地形成在载体表面上产生的反电荷的衰减位点。因此可不利地影响显影性能。另外,由于该技术使用具有高比重的铁氧体,显影装置内部的调色剂承受来自磁性载体的大的应力。因此,通过与磁性载体接触使调色剂表面上的外部添加剂压向调色剂颗粒。因此特别当调色剂包括脱模剂时增加调色剂的非静态粘合力。然后调色剂强固地粘合到感光构件或中间转印构件并且不适当地转印,导致由转印不良引起的图像缺陷。转印不良为当通过在具有低表面平滑度的记录纸上叠加多种颜色来形成图像时的特殊问题,以及由于某些颜色的调色剂未转印并未与其它颜色混合因此可发生颜色不均匀。

[0005] 为了降低调色剂上的应力,已提出树脂填充的铁氧体载体,其中用硅酮树脂填充在核中具有孔的多孔磁性核颗粒,然后进一步用硅酮树脂涂布 (参见例如专利文献 3)。还提出下述磁性载体制造方法,其中由树脂的密度和多孔磁性核材料的内部孔容积计算最大理论填充量,然后根据最大理论填充量对其填充 (专利文献 4)。用该技术实现载体的低比重,并且没有来自浮动树脂的带电干扰。然而,由于没有控制树脂的填充状态和涂布后磁性

载体的表面状态,形成在核的凹凸上具有均匀厚度的树脂涂层,在载体表面上留下低电阻部位,从而不能使调色剂显影后在载体表面上产生的反电荷衰减,并且反电荷残存于载体表面上。因此,已显影于感光构件上的调色剂可被载体的反电荷拉回,导致不充分的显影。由于这些原因,没有获得控制磁性载体表面的摩擦带电赋予部和电荷衰减部的磁性载体。

[0006] [专利文献 1] 日本专利申请特开 2001-092189

[0007] [专利文献 2] 日本专利申请特开 2009-276532

[0008] [专利文献 3] 日本专利申请特开 2006-337579

[0009] [专利文献 4] 日本专利申请特开 2009-086093

发明内容

[0010] 如上所述,已研究了用于改善双组分显影剂的稳定性和耐应力性的方法。然而,使用通过用硅酮树脂填充多孔磁性核颗粒获得的包含在填充的核颗粒上涂布的硅酮树脂的磁性载体,未获得满足长期稳定性要求和经长时间产生没有图像缺陷的高品质图像的双组分显影剂。

[0011] 本发明的目的是提供解决这些问题的双组分显影剂。本发明另外的目的是提供经长时间产生高品质图像的、具有良好显影性能、图像浓度很少变化以及长期抑制图像缺陷例如转印不良和起雾的双组分显影剂。

[0012] 本发明涉及包含磁性载体和调色剂的双组分显影剂,其中磁性载体具有作为表面涂布有硅酮树脂 B 的填充的核颗粒的磁性载体颗粒,其中填充的核颗粒为孔被硅酮树脂 A 填充的多孔磁性核颗粒,其中硅酮树脂 A 为在非金属催化剂存在下或在没有催化剂下固化的硅酮树脂,而硅酮树脂 B 为在具有钛或锆的金属催化剂存在下固化的硅酮树脂,和其中调色剂包含粘结剂树脂、脱模剂和着色剂,并具有 0.940 以上的平均圆形度。

[0013] 如上所述,通过本发明可以获得经长时间的高品质图像,具有良好显影性能,图像浓度很少变化以及长期抑制图像缺陷例如转印不良和起雾。

附图说明

[0014] 图 1 为调色剂表面改性装置的模型图。

[0015] 图 2 示出通过压汞法测量的多孔磁性核颗粒的孔径分布。

[0016] 图 3 为示出通过压汞法测量的多孔磁性核颗粒的孔径分布的放大图。

具体实施方式

[0017] 用于本发明的磁性载体具有作为表面被硅酮树脂 B 涂布的填充的核颗粒的磁性载体颗粒,和填充的核颗粒为孔被硅酮树脂 A 填充的多孔磁性核颗粒。硅酮树脂 A 为在非金属催化剂存在下或者没有催化剂下固化的硅酮树脂,和硅酮树脂 B 为在具有钛或锆的金属催化剂的存在下固化的硅酮树脂。

[0018] 用于本发明的调色剂包含粘结剂树脂、脱模剂和着色剂,并调色剂的平均圆形度为 0.940 以上。

[0019] 认为通过使用该磁性载体和调色剂作为双组分显影剂,可以实现具有优良带电升高性能(charge rising performance)的显影剂,由此可使磁性载体颗粒的表面上产生的

反电荷迅速衰减。摩擦带电的升高是使显影剂摩擦带电容易性的指示。如果显影剂具有良好的带电升高性能,则即使微弱地搅拌或短时间搅拌显影剂也可实现所需的摩擦带电量。在使用补给显影剂的图像形成的情况中,供给到显影装置的未带电调色剂可迅速地被赋予摩擦带电直至饱和摩擦带电量。因此可以控制由于不充分的调色剂带电引起的图像缺陷。

[0020] 用于本发明的磁性载体颗粒在其表面上具有源自多孔磁性核颗粒中的孔的凹部和源自多孔磁性核颗粒的凸部。具有凹凸的表面轮廓使得本发明的双组分显影剂流动性高。这增加了调色剂和凸部上树脂之间的接触频率,赋予显影剂优良的带电升高性能。

[0021] 因此,可连续地输出具有高图像比的图像,并且由于即使当未带电的调色剂被间歇和大量地持续补给时也迅速地赋予带电,所以可控制起雾。发明人认为其原因如下。

[0022] 认为必须增加调色剂和磁性载体之间的接触面积以便改善带电升高性能。另外,显影期间,必须减少在调色剂离开磁性载体后在磁性载体颗粒表面上的反电荷。

[0023] 用于本发明的硅酮树脂 A 为在非金属催化剂存在下或者没有催化剂下固化的硅酮树脂。因此可以控制树脂填充多孔磁性核颗粒的程度,并可以获得具有源自多孔磁性核颗粒形状的表面凹凸的填充的核颗粒。

[0024] 该填充的核颗粒的表面涂布有在具有钛或锆的金属催化剂存在下固化的硅酮树脂 B,由此在磁性载体颗粒的表面上产生平滑涂层。这产生具有良好流动性的磁性载体。磁性载体颗粒的表面具有源自多孔磁性核颗粒的凹凸。发明人推理调色剂和磁性载体颗粒之间的接触面积由于磁性载体颗粒表面上的凹部而增加,导致显影剂具有改善的摩擦带电升高性能。因此,可连续地输出具有高图像比的图像,即使当大量补给显影剂时也迅速赋予带电直至显影剂的饱和摩擦带电量,并且可以控制起雾。

[0025] 一旦调色剂被显影,在磁性载体颗粒的表面上出现反电荷。因为在载体表面上产生的反电荷起到拉回调色剂的作用,因此为了改善显影性能必须使其迅速衰减。

[0026] 用于本发明的磁性载体提供优异的显影性能,这是因为通过核颗粒稀薄地涂布有树脂的低电阻区域可使在核颗粒表面上产生的反电荷迅速衰减。发明人认为其原因如下。

[0027] 观察磁性载体的表面状态,认为通过在填充的核颗粒的树脂涂布期间选择所使用的催化剂,可以将厚度分布给予到磁性载体颗粒的表面上树脂。在部分磁性载体颗粒表面上形成低电阻区域,使调色剂显影后磁性载体颗粒表面上产生的反电荷迅速地向显影剂载体衰减,导致高显影性能。

[0028] 目前通过形成于显影剂载体上的磁性链 (magnetic chain) 使磁性载体颗粒表面上产生的反电荷衰减,这些磁性链需要导通通路。在用于本发明的磁性载体中,多孔磁性核颗粒填充有硅酮树脂 A,所述硅酮树脂 A 在非金属催化剂存在下或没有催化剂下固化。这优化了多孔磁性核颗粒和树脂溶液之间的润湿速率以及树脂固化速度,从而可使填充的核颗粒在没有任何残留空气 (间隙) 下填充。结果,调色剂显影后在磁性载体颗粒表面上产生的反电荷迅速衰减,增加显影剂的显影性能。当在磁性载体颗粒内部存在绝缘空气时,难以迅速衰减反电荷。这降低了显影剂的显影性能。

[0029] 通常,如果在金属催化剂存在下而不是用非金属催化剂或没有催化剂下固化硅酮树脂溶液,则干燥时间较短且树脂较硬。因此,当在金属催化剂存在下固化填充多孔磁性核颗粒的树脂溶液时,更难以形成源自多孔磁性核颗粒中的孔的凹部。这是因为固化迅速地进行,从而硅酮树脂溶液即刻丢失其柔软性和流动性,并且树脂未渗入多孔磁性核的内部。

[0030] 在具有钛或锆的金属催化剂的存在下固化的树脂 B 的涂层具有平滑的硬表面,使其难以将外部添加剂消耗到磁性载体颗粒表面上,并提供改善的耐磨耗性。因为当在具有钛或锆的金属催化剂存在下固化树脂溶液时树脂可迅速固化,因此在树脂涂布工艺期间产生很少的合一颗粒(unified particle)。如果磁性载体颗粒表面上的涂层平滑,则调色剂的外部添加剂不可能消耗到磁性载体颗粒表面上,并控制带电赋予功能的变动。结果,即使长期使用期间图像品质和浓度也较少变化,并可以稳定地输出图像。此外,即使在长期使用期间,涂层也具有较好的耐磨耗性,并且涂层的刮擦较少,带电赋予功能的变化较小和图像品质和浓度的变动较小。

[0031] 如果树脂用除了具有钛或锆的金属催化剂之外的催化剂来固化,则可使图像浓度变动或者可使图像品质下降。用该催化剂固化和干燥所需的时间比用钛催化剂所需的时间长,在树脂涂布工艺期间更可能产生合一颗粒。在树脂涂布工艺期间产生的合一颗粒的破裂生成断裂面。长期使用时,调色剂的外部添加剂在断裂面上选择性累积,大大地影响磁性载体的带电赋予功能。因为多孔磁性核颗粒在断裂面露出,此外,特别在高温、高湿条件下带电赋予功能可能不足并且可发生图像缺陷。

[0032] 如果调色剂具有小于 0.940 的平均圆形度,则由于与磁性载体颗粒表面上的凹部的接触面积降低可延迟摩擦带电升高。特别在连续输出具有高图像比的图像的情况下,在大量补给期间由于补给的调色剂尚未获得足够摩擦带电而可能发生起雾。

[0033] 本发明的磁性载体通过用硅酮树脂填充多孔磁性核颗粒中的孔的步骤来获得。树脂的填充量优选在多孔磁性核颗粒的 6 质量%至 25 质量%的范围内以便提供低比重和磁性载体的必要的磁化。优选 8 质量%至 15 质量%的范围。

[0034] 用树脂填充多孔磁性核颗粒中的孔的方法并不特别限定,例如多孔磁性核颗粒可通过浸渍、喷雾、刷涂或在流化床中施加来用树脂溶液浸渍,然后蒸发溶剂。可期望采用在添加到多孔磁性核颗粒的孔之前用溶剂稀释硅酮树脂的方法。所使用的溶剂可以是任意的能够溶解硅酮树脂的溶剂。通过在减压下混合和搅拌多孔磁性核颗粒和树脂溶液来完成填充步骤。在减压下填充使硅酮树脂更容易渗透到多孔磁性核的孔,从而树脂可以完全地填充多孔磁性核颗粒中的孔。另外可以控制单个填充的颗粒之间的树脂的填充状态的变化。另外还可多次进行树脂的填充。以这种方法,可使树脂填充入多孔磁性核颗粒的孔的内部,使填充的核颗粒中残留空气的量最小化。

[0035] 用于填充多孔磁性核颗粒的硅酮树脂可以是甲基硅酮树脂、甲基苯基硅酮树脂或用丙烯酰基或环氧基等改性的改性硅酮树脂。

[0036] 硅酮树脂具有对多孔磁性核颗粒高的亲合性,从而可以降低填充的核颗粒内部的残留空气。可选择催化剂来调节固化速度,这可便于控制填充的核颗粒的凹凸度、涂层的物理性质以及与涂层的粘合性。

[0037] 填充有硅酮树脂 A 的填充的核颗粒可在没有催化剂下或者在非金属催化剂存在下,通过热处理填充多孔磁性核颗粒中的孔的硅酮树脂来获得。用于固化树脂的温度优选在 150℃至 250℃的范围内,并且热处理时间优选在 1 小时至 3 小时的范围内。这使硅烷醇基留在填充的核颗粒的表面上,在随后的树脂涂布步骤中增加与硅酮树脂 B 的粘合性。

[0038] 非金属催化剂为不包含金属元素的催化剂,并且选自胺和羧酸等。还可组合两种以上不同的非金属催化剂。

[0039] 以下化合物为可以用于非金属催化剂的胺的实例：甲胺、乙胺、丙胺、己胺、丁醇胺、丁胺及其它伯胺；二甲胺、二乙胺、二乙醇胺、二丙胺、二丁胺、二己胺、乙基戊胺、咪唑、丙基己胺及其它仲胺；三甲胺、三乙胺、三丙胺、三丁胺、三己胺、甲基二丙胺、三丙醇胺、吡啶、N-甲基咪唑、甲基丙基己胺及其它叔胺；和 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、3-苯基丙基三甲氧基硅烷及其它氨基烷基硅烷。从与硅酮树脂溶液的相容性、催化能力、稳定性和电荷控制性的观点，特别优选氨基烷基硅烷。

[0040] 可用作非金属催化剂的羧酸的实例包括乙酸、丙酸、丁酸、甲酸、硬脂酸、十四烷酸、十六烷酸、十二烷酸、癸酸、3,6-二氧杂庚酸 (3,6-dioxahheptanoic acid) 和 3,6,9-三氧杂癸酸 (trioxadecanoic acid)。

[0041] 当树脂填充多孔磁性核颗粒时可将电荷控制剂或电荷控制树脂添加到树脂溶液。

[0042] 为了增加对调色剂的负带电赋予功能，电荷控制树脂优选为含氮树脂。为了增加对调色剂的正带电赋予功能，电荷控制树脂优选为含硫树脂。为了增加对调色剂的负带电赋予功能，电荷控制剂优选为含氮化合物。为了增加对调色剂的正带电赋予功能，电荷控制剂优选为含硫化合物。为了控制带电量，电荷控制树脂或电荷控制剂的添加量优选在基于每 100 质量份用于填充的硅酮树脂为 0.5 质量份至 50.0 质量份的范围内。

[0043] 以下为负电荷控制剂的实例：N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三异丙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基三丁氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二异丙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基甲基二丁氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基乙基二甲氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基乙基二异丙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)γ-氨基丙基乙基二丁氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-氨基丙基三异丙氧基硅烷、γ-氨基丙基三丁氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二异丙氧基硅烷、γ-氨基丙基甲基二丁氧基硅烷、γ-氨基丙基乙基二甲氧基硅烷、γ-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷、γ-氨基丙基乙基二异丙氧基硅烷、γ-氨基丙基乙基二丁氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙酰氧基硅烷、γ-(2-脲基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-(2-脲基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-脲基丙基三乙氧基硅烷和 N-β-(N-乙基苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0044] 当将氨基硅烷偶联剂添加到硅酮树脂溶液并用该树脂溶液涂布填充的核颗粒时，涂层和填充的核颗粒之间的粘合极其良好。即使当长期使用时也很少存在磁性颗粒上涂层的剥离或磨损。此外，当使用该磁性载体作为显影剂时，摩擦带电性良好，具有尖锐的带电量分布。认为具有在具有钛或锆的金属催化剂的存在下形成的涂层的磁性载体中，添加的氨基硅烷偶联剂用作磁性载体颗粒表面上的带电赋予剂。还认为在填充的核颗粒和涂层之间的界面处，氨基硅烷偶联剂用作底涂层以改善粘合性，而在涂层内部其用作催化剂来产生具有优异耐磨耗性的树脂。具有带电赋予功能和粘合性以及良好耐磨耗性的磁性载体可通过在具有钛或锆的金属催化剂的存在下用添加到涂布液的氨基硅烷偶联剂形成涂层来获得。

[0045] 具有钛或锆的金属催化剂的实例包括烷氧基钛催化剂、钛螯合物催化剂、烷氧基

锆催化剂和锆螯合物催化剂。

[0046] 烷氧基钛催化剂的实例包括四异丙氧基钛、四正二丁氧基、丁氧基钛二聚物和四-2-乙基己氧基钛。

[0047] 钛螯合物催化剂的实例包括二异丙氧基钛二乙酰丙酮酸酯、二辛氧基双二辛酸钛 (titanium dioctanoxy bisdioctanate)、四乙酰丙酮酸钛 (titanium tetracetylacetonate) 和二异丙氧基乙基乙酰乙酸钛。

[0048] 烷氧基锆催化剂的实例包括四正丙氧基锆和四正丁氧基锆。

[0049] 锆螯合物催化剂的实例包括四乙酰丙酮酸锆、三丁氧基单乙酰丙酮酸锆、单丁氧基乙酰丙酮酸双(乙基乙酰乙酸)锆、二丁氧基双(乙基乙酰乙酸)锆和四乙酰基丙酮酸锆。

[0050] 硅酮树脂 B 优选为用包含选自烷氧基钛催化剂和钛螯合物催化剂的一种以上的钛催化剂的催化剂固化的树脂。

[0051] 通过选择钛催化剂作为用于固化硅酮树脂 B 的催化剂,当将氧化钛外部添加并与调色剂混合时可以控制系统中氧化钛在涂层上的累积。这可用于控制耐久时载体电阻的变动,生产可以经长时间产生稳定图像的涂布。在树脂涂布步骤中还抑制合一颗粒的产生,导致可以产生具有平滑表面的磁性载体的涂布。

[0052] 钛催化剂中,特别优选钛螯合物催化剂固化的树脂。钛螯合物催化剂是稳定的化合物。结果,当硅酮树脂溶液和催化剂的混合物保存于高温槽时的状态很少变化,并且催化剂本身抗分解。

[0053] 在填充的核颗粒的表面上涂布树脂的方法包括通过浸渍、喷雾、刷涂、干式涂布或在流化床中施加的涂布方法。其中,由于在一定程度上保留填充的核颗粒的表面形状,所以优选通过浸渍的涂布方法。

[0054] 硅酮树脂 B 可与硅酮树脂 A 是相同的类型,或可以不同。具体实例包括甲基硅酮树脂、甲基苯基硅酮树脂和用丙烯酰基或环氧基等改性的改性硅酮树脂。

[0055] 用于涂布处理的硅酮树脂 B 的量优选在基于每 100 质量份填充的核颗粒为 0.1 质量份至 5.0 质量份的范围内。硅酮树脂 B 的量还优选在基于每 100 质量份制备的磁性载体为 0.5 质量份至 3.0 质量份的范围内。

[0056] 为了控制磁性载体的电阻和带电性,在硅酮树脂 B 中可包含具有导电性的颗粒、具有电荷控制性的颗粒或电荷控制剂、电荷控制树脂和各种偶联剂等。

[0057] 可期望使用含氮偶联剂作为硅酮树脂 B 中的偶联剂以便增强磁性载体的负带电赋予功能。偶联剂的添加量优选在基于每 100 质量份硅酮树脂 B 为 0.5 质量份至 50.0 质量份的范围内。含氮偶联剂中,可期望选择氨基硅烷偶联剂。这用于改善填充的核颗粒和硅酮树脂 B 的涂层之间的粘合,并通过控制涂层的剥离来改善磁性载体的耐久性。认为其原因在于在树脂涂布步骤期间树脂溶液中的氨基硅烷偶联剂在填充的核颗粒的表面上反应,形成类似的底涂层,该底涂层改善填充的核颗粒和涂层之间的粘合。

[0058] 在用硅酮树脂 B 涂布之前还可用含氮偶联剂预先处理填充的核颗粒的表面。因此填充的核颗粒的表面被偶联剂均匀处理,然后可在没有凹凸或间隙的情况下用硅酮树脂 B 涂布。这改善填充的核颗粒和涂层之间的粘合。

[0059] 用于固化硅酮树脂 B 的温度优选在 150℃ 至 250℃ 的范围内,热处理时间优选在 1

小时至 4 小时的范围内。为了使氨基硅烷偶联剂或其它含氮偶联剂起底涂层作用,在涂层下侧(接近填充的核颗粒)上的含氮偶联剂的浓度必须高于表面层的浓度。由实际 SIMS 分析确认,当在这些条件下固化硅酮树脂时,在涂层下侧上以高浓度分布源自氨基硅烷偶联剂的氮。

[0060] 具有导电性的颗粒的实例包括炭黑、磁铁矿、石墨、氧化锌和氧化锡。为了调节电阻,具有导电性的颗粒的添加量优选在基于每 100 质量份硅酮树脂 B 为 0.1 质量份至 10.0 质量份的范围内。具有电荷控制性的颗粒的实例包括有机金属配合物颗粒、有机金属盐颗粒、螯合物颗粒、单偶氮金属配合物颗粒、乙酰丙酮金属配合物颗粒、羟基羧酸金属配合物颗粒、多元羧酸金属配合物颗粒、多元醇金属配合物颗粒、聚甲基丙烯酸甲酯树脂颗粒、聚苯乙烯树脂颗粒、三聚氰胺树脂颗粒、酚醛树脂颗粒、尼龙树脂颗粒、二氧化硅颗粒、氧化钛颗粒和氧化铝颗粒。为了调节摩擦带电量,具有电荷控制功能的颗粒的添加量优选在基于每 100 质量份硅酮树脂 B 为 0.5 质量份至 50.0 质量份的范围内。

[0061] 可包含于硅酮树脂 B 中的电荷控制剂的实例包括苯胺黑染料、环烷酸或高级脂肪酸的金属盐、烷氧基化的胺、季铵盐化合物、偶氮金属配合物和水杨酸金属盐及金属配合物。为了增强负带电赋予功能,电荷控制剂优选为含氮化合物。为了增强正带电赋予功能,优选含硫化合物。为了提供良好的分散性和调节带电量,电荷控制剂的添加量优选在基于每 100 质量份硅酮树脂 B 为 0.5 质量份至 50.0 质量份的范围内。可包含于硅酮树脂 B 的电荷控制树脂的实例包括含氨基的树脂和具有引入的季铵基团的树脂。为了对硅酮树脂 B 赋予带电赋予功能和脱模效果两者,电荷控制树脂的添加量优选在基于每 100 质量份硅酮树脂 B 为 0.5 质量份至 30.0 质量份的范围内。

[0062] 从控制载体粘合和调色剂消耗的观点以及从长期使用期间的稳定性的观点,磁性载体的基于体积的 50% 粒径 (D50) 优选在 $20.0\ \mu\text{m}$ 至 $70.0\ \mu\text{m}$ 的范围内。

[0063] 为了改善点再现性、防止载体粘合和防止调色剂消耗从而获得稳定图像,1000/4 Π (kA/m) 时载体的磁化强度优选在 $40\text{Am}^2/\text{kg}$ 至 $65\text{Am}^2/\text{kg}$ 的范围内。

[0064] 为了防止调色剂消耗和长期保持稳定的图像,磁性载体的真比重优选在 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。更期望在 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $4.2\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。

[0065] 为了防止调色剂消耗和长期保持稳定的图像,磁性载体的表观比重优选在 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。更期望在 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。

[0066] 在通过压汞法测量的多孔磁性核颗粒的孔径分布中,在 $0.10\ \mu\text{m}$ 至 $3.00\ \mu\text{m}$ 的孔径范围内 $\log$ 微分孔容积最大时的孔径优选在 $0.70\ \mu\text{m}$ 至 $1.30\ \mu\text{m}$ 范围内。在 $0.10\ \mu\text{m}$ 至 $3.00\ \mu\text{m}$ 范围内的孔径的累积孔容积优选在 $0.03\text{ml}/\text{g}$ 至 $0.12\text{ml}/\text{g}$ 的范围内。

[0067] 如果 $\log$ 微分孔容积最大时的孔径在 $0.70\ \mu\text{m}$ 至 $1.30\ \mu\text{m}$ 的范围内,则填充用树脂容易渗透核的内部,因此完全地用树脂填充,导致填充的核颗粒的强度改善。结果,即使长时间使用显影剂也可控制由于机械应力引起的磁性载体的破裂和缺陷。如果累积孔容积在 $0.03\text{ml}/\text{g}$ 至 $0.12\text{ml}/\text{g}$ 的范围内,则磁性载体将具有低比重,在显影装置内减少对调色剂的应力并改善显影剂的耐久性。此外,由于在图像形成期间在显影部位中形成柔软的磁性链所以可获得高分辨率图像。

[0068] 优选将多孔磁性铁氧体核用于本发明中的多孔磁性核颗粒。铁氧体为由下式表示的烧结体:

[0069] $(M1_2O)_x(M2O)_y(Fe_2O_3)_z$

[0070] (其中 M1 为一价金属, M2 为二价金属, 和当 $x+y+z=1.0$, x 和 y 各自为 $0 \leq (x, y) \leq 0.8$ 。和 z 为 $0.2 < z < 1.0$)。

[0071] 上式中, 可期望使用选自 Li、Fe、Mn、Mg、Sr 和 Ca 组成的组的 1 种以上的金属元素作为 M1 和 M2。

[0072] 以下铁氧体为具体实例: Li 铁氧体 (例如 $(Li_2O)_a(Fe_2O_3)_b$ ($0.0 < a < 0.4$, $0.6 \leq b < 1.0$, $a+b=1$)、 $(Li_2O)_a(SrO)_b(Fe_2O_3)_c$ ($0.0 < a < 0.4$, $0.0 < b < 0.2$, $0.4 \leq c < 1.0$, $a+b+c=1$)) ; Mn 铁氧体 (例如, $(MnO)_a(Fe_2O_3)_b$ ($0.0 < a < 0.5$, $0.5 \leq b < 1.0$, $a+b=1$)) ; Mn-Mg 铁氧体 (例如, $(MnO)_a(MgO)_b(Fe_2O_3)_c$ ($0.0 < a < 0.5$, $0.0 < b < 0.5$, $0.5 \leq c < 1.0$, $a+b+c=1$)) ; Mn-Mg-Sr 铁氧体 (例如, $(MnO)_a(MgO)_b(SrO)_c(Fe_2O_3)_d$ ($0.0 < a < 0.5$, $0.0 < b < 0.5$, $0.0 < c < 0.5$, $0.5 \leq d < 1.0$, $a+b+c+d=1$))。这些铁氧体可包含痕量金属。

[0073] 从平衡和便于控制多孔磁性核颗粒的孔径、累积孔容积和磁化的观点, 可期望包含 Mn 元素的 Mn 铁氧体、Mn-Mg 铁氧体或 Mn-Mg-Sr 铁氧体。

[0074] 从防止载体粘合和调色剂消耗的观点, 多孔磁性核颗粒的基于体积的 50% 粒径 (D50) 优选在 $18.0 \mu m$ 至 $68.0 \mu m$ 的范围内。当该直径的多孔磁性核颗粒用树脂填充并用树脂涂布时, 基于体积的 50% 粒径 (D50) 大体在 $20.0 \mu m$ 至 $70.0 \mu m$ 的范围内。

[0075] 多孔磁性核颗粒在 $1000/4\pi$ (kA/m) 时的磁化强度优选在 $50 Am^2/kg$ 至 $75 Am^2/kg$ 的范围内。将磁化强度保持于该范围内, 使用该磁性载体, 用于改善点再现性 (其影响半色调区域的图像品质), 防止载体粘合和调色剂消耗并提供稳定图像。

[0076] 多孔磁性核颗粒的真比重优选在 $4.5 g/cm^3$ 至 $5.5 g/cm^3$ 的范围内从而实现最终磁性载体的优选的真比重。

[0077] 以下说明用于制造多孔磁性铁氧体的步骤。

[0078] 步骤 1 (称量和混合步骤):

[0079] 称量并混合铁氧体原料。以下是铁氧体原料的实例: 分别选自 Li、Fe、Mn、Mg、Sr 和 Ca 的金属元素、金属元素的氧化物、金属元素的氢氧化物、金属元素的草酸盐和金属元素的碳酸盐的颗粒。混合铁氧体原料的设备可以是球磨机、行星式磨机、喷磨机或振动磨机。其中, 从混合性的观点优选球磨机。

[0080] 步骤 2 (预焙烧步骤):

[0081] 在 $700^\circ C$ 至 $1000^\circ C$ 的焙烧温度下在大气中预焙烧混合的铁氧体原料 0.5 小时至 5.0 小时以将其转化为铁氧体。可使用例如以下炉来焙烧: 燃烧器式燃烧炉 (burner-type combustion furnace)、旋转式燃烧炉或电炉。

[0082] 步骤 3 (粉碎步骤):

[0083] 将步骤 2 中制备的预焙烧铁氧体在粉碎装置中粉碎。粉碎装置的实例包括破碎机、锤磨机、球磨机、珠磨机、行星式磨机和喷磨机。

[0084] 细粉碎的预焙烧的铁氧体的基于体积的 50% 粒径 (D50) 优选在 $0.5 \mu m$ 至 $5.0 \mu m$ 范围内。细粉碎的预焙烧的铁氧体的前述粒径可优选例如通过控制用于球磨机或珠磨机的球或珠的材料、粒径和运行时间来实现。球或珠的粒径并不特别限定, 只要其提供所需的粒径和分布即可。例如, 可优选使用直径在 $5 mm$ 至 $60 mm$ 范围内的球。还可优选使用直径在 $0.03 mm$ 至 $5 mm$ 范围内的珠。

[0085] 当使用球磨机或珠磨机粉碎时,为了提高粉碎效率并防止粉碎物在磨机内部飞舞,粉碎处理优选为湿式处理。

[0086] 步骤 4(造粒步骤):

[0087] 将水、分散剂和粘结剂与根据需要作为用于调节内部孔的体积以及颗粒表面上的孔径的调节剂的碳酸钠、树脂颗粒和发泡剂一起添加到细粉碎的预焙烧的铁氧体。使用例如聚乙烯醇作为粘结剂。例如增加预焙烧的铁氧体颗粒的粉碎粒径以便增加多孔磁性核颗粒中孔的孔径。相反,例如可降低预焙烧的铁氧体细颗粒的粉碎粒径以便降低孔径。借助于该方法,可调节孔径为在 $0.10\ \mu\text{m}$ 至 $3.00\ \mu\text{m}$ 范围内的 $\log$ 微分孔容积最大时的孔径。

[0088] 使用喷雾干燥机在 100°C 至 200°C 范围内的加热气氛中干燥和造粒所得铁氧体浆料。例如可使用喷雾干燥机作为该喷雾干燥机。

[0089] 步骤 5(主焙烧步骤):

[0090] 接下来,在 800°C 至 1300°C 的范围内焙烧造粒产物 1 小时至 24 小时。

[0091] 多孔磁性核颗粒内部的孔的体积可通过设置焙烧温度和焙烧时间来调节。升高焙烧温度或增加焙烧时间导致进一步焙烧,在多孔磁性核颗粒内部产生较小的孔容积。因此可以调节根据压汞法的直径在 $0.10\ \mu\text{m}$ 至 $3.00\ \mu\text{m}$ 范围内的孔的累积体积。通过控制焙烧气氛也可将多孔磁性核颗粒的比电阻调节至所需的范围。例如,通过降低氧浓度或使用还原气氛(在氢的存在下)可降低多孔磁性核颗粒的比电阻。氧浓度优选的范围为 0.2 体积%以下,或更优选 0.05 体积%以下。

[0092] 步骤 6(分选步骤):

[0093] 如上所述焙烧后,破碎颗粒,然后进行磁性分选,分级(grading)或在筛中筛分(sifting)以除去低磁化组分、粗颗粒和细颗粒。

[0094] 可采用用溶剂稀释硅酮树脂 A 并将其添加到多孔磁性核颗粒中的孔的方法作为用硅酮树脂 A 填充多孔磁性核颗粒中的孔的方法。此处所使用的溶剂可以是任意能够溶解硅酮树脂 A 的溶剂。有机溶剂的实例包括甲苯、二甲苯、丁基溶纤剂醋酸酯(cellusolve butyl acetate)、甲乙酮、甲基异丁基酮和甲醇。当硅酮树脂 A 为水溶性树脂或乳液型树脂时,也可使用水作为溶剂。用硅酮树脂 A 填充多孔磁性核颗粒的孔的方法的实例为,通过施涂法例如浸渍、喷雾、刷涂或流化床用树脂溶液浸渍多孔磁性核颗粒,然后蒸发溶剂。

[0095] 硅酮树脂 A 在树脂溶液中的固成分的量优选在 1 质量%至 50 质量%的范围内,或更优选在 1 质量%至 30 质量%的范围内。在 50 质量%以下,树脂溶液具有合适的粘度从而使树脂溶液容易地渗入多孔磁性核颗粒中的孔。在 1 质量%以上,除去溶剂所需的时间短,并且填充均匀。

[0096] 多孔磁性核颗粒露出到磁性载体颗粒的表面上的程度可通过控制固成分浓度和填充期间溶剂的蒸发速度来控制。可由此获得磁性载体所需的比电阻。由于易于控制挥发速度而优选甲苯作为溶剂。

[0097] 前述填充步骤之后为用硅酮树脂 B 涂布填充的核颗粒的表面的树脂涂布步骤。在树脂涂布步骤之前可进行用含氮偶联剂使填充的核颗粒进行偶联处理的偶联处理步骤。

[0098] 接下来说明调色剂。

[0099] 用于本发明的调色剂的平均圆形度为 0.940 以上。当调色剂的平均圆形度在该范围内时,双组分显影剂具有良好的流动性和优异的摩擦带电升高性能。如果平均圆形度在

0.940 至 0.965 的范围内则还易于获得良好的清洁性。在 0.960 至 1.000 范围内的平均圆形度适用于无清洁器系统。如果平均圆形度小于 0.940, 则带电的升高缓慢, 更可能发生起雾。显影性也有些差, 在显影部位需要更高的场强度。当以高场强度显影图像时, 在纸上可发生点或环(环痕(ring mark))状图案。

[0100] 例如在通过粉碎法制造的调色剂的情况中, 调色剂的平均圆形度可通过在粉碎步骤后的表面改性处理来调节。调色剂的平均圆形度可例如在表面改性处理期间通过高温处理来增加。

[0101] 从改善从磁性载体的离型性和提供良好的显影性的观点, 调色剂的重均粒径(D4)优选在 3.0 μm 至 8.0 μm 的范围内。还改善显影剂的流动性, 并获得良好的带电升高性能。

[0102] 用于本发明的调色剂颗粒包含粘结剂树脂、脱模剂和着色剂。

[0103] 为了实现调色剂的保存性和低温定影性两者, 在通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量的分子量分布中, 粘结剂树脂优选具有 2,000 至 50,000 范围内的峰分子量(Mp)、1,500 至 30,000 范围内的数均分子量(Mn)和 2,000 至 1,000,000 范围内的重均分子量(Mw)。粘结剂树脂的玻璃化转变温度(Tg)优选在 40°C 至 80°C 的范围内。

[0104] 着色剂可以是已知的品红色调色剂着色颜料、品红色调色剂染料、青色调色剂着色颜料、青色着色染料、黄色着色颜料、黄色着色染料或黑色着色剂, 或者用黄色、品红色和青色着色剂已调色为黑色的着色剂。可单独使用颜料作为着色剂, 但是从全色图像品质的观点可期望组合染料和颜料以改善色鲜明度(color definition)。着色剂的量基于每 100 质量份粘结剂树脂优选在 0.1 质量份至 30.0 质量份的范围内, 或更优选在 0.5 质量至 20.0 质量份的范围内, 或更加优选在 3.0 质量份至 15.0 质量份的范围内。

[0105] 所使用的脱模剂的量基于每 100 质量份粘结剂树脂优选在 0.5 质量份至 20.0 质量份的范围内, 或更优选在 2.0 质量份至 8.0 质量份的范围内。脱模剂的最高吸热峰的峰值温度优选在 45°C 至 140°C 的范围内。以这种方法可同时实现调色剂的保存性和耐热污损性二者。

[0106] 根据需要可将电荷控制剂添加到调色剂。可使用已知化合物作为调色剂中包含的电荷控制剂, 但是特别可期望使用无色、调色剂带电速度快并且可稳定地保持固定的带电量的芳族羧酸的金属化合物。电荷控制剂的添加量基于每 100 质量份粘结剂树脂优选在 0.2 质量份至 10 质量份的范围内。

[0107] 优选将外部添加剂添加到调色剂以改善流动性。外部添加剂优选为无机细粉例如二氧化硅、氧化钛或氧化铝。优选用疏水化剂例如硅烷化合物或硅油或者这些的混合物使无机细粉疏水化。

[0108] 优选通过将 1 质量% 至 30 质量%(更优选在 3 质量% 至 7 质量% 的范围内)的疏水化剂添加到无机细粉以处理无机细粉来进行疏水化处理。

[0109] 疏水化处理后, 无机细粉的疏水性优选在 40 至 98 的范围内。疏水性表示样品对甲醇的湿润性。优选以基于每 100 质量份调色剂颗粒为 0.1 质量份至 5.0 质量份范围内的量使用外部添加剂。

[0110] 可使用已知的混合装置例如亨舍尔混合机来混合调色剂颗粒和外部添加剂。

[0111] 用于本发明的调色剂可通过混炼粉碎法、溶液悬浮法、悬浮聚合法、乳化聚集聚合法或聚集聚合法来获得, 对制造方法没有特别限定。

[0112] 以下使用粉碎法（捏合粉碎法）来说明调色剂制造过程。

[0113] 在原料混合步骤中，以特定量称量粘结剂树脂、着色剂和脱模剂以及根据需要的电荷控制剂及其它组分，配合并混合为调色剂颗粒的原料。以下为混合装置的实例：高速混合机 (Super Mixer) (Kawata Manufacturing Co., Ltd.)、亨舍尔混合机 (Mitsui Mining)、诺塔混合机 (Hosokawa Micron) 和 Mechano Hybrid (Mitsui Mining)。

[0114] 接下来，熔融捏合混合的材料以将着色剂等分散于粘结剂树脂中。在该熔融捏合步骤中可使用加压捏合机、班伯里密炼机或其它分批式捏合机或连续式捏合机，但是单螺杆和双螺杆挤出机由于它们连续生产的优越性而变为主流。实例包括 KTK 双螺杆挤出机 (Kobe Steel, Ltd.)、TEM 双螺杆挤出机 (Toshiba Machine)、PCM 捏合机 (Ikegai Iron Works)、双螺杆挤出机 (KCK Co.)、共捏合机 (Buss) 和 Kneadex 捏合机 (Mitsui Mining)。

[0115] 接下来，通过熔融捏合获得的着色树脂组合物在两个辊之间压延，并在冷却步骤中用水等冷却。

[0116] 接下来，在粉碎步骤中将冷却的捏合物粉碎至所需的粒径。在粉碎步骤中用破碎机、锤磨机、削磨机或其它破碎装置第一次粗粉碎，然后用 Krypton System (Kawasaki Heavy Industries)、Super Rotor (Nisshin Engineering)、Turbo Mill (Turbo Industries)、喷气系统或其它粉碎机细粉碎。

[0117] 然后根据需要可将其用分级装置例如使用惯性分级系统的 Elbow-Jet (Nittetsu Mining)、使用离心分级系统的 Turboplex (Hosokawa Micron)、TSP Separator (Hosokawa Micron) 或 Faculty (Hosokawa Micron)，或者用筛分装置分级以获得调色剂颗粒。

[0118] 粉碎后，还可将调色剂颗粒进行表面改性处理例如使用混杂系统 (hybridization system) (Nara Machinery) 或 Mechano Fusion system (Hosokawa Micron) 的球形化处理。例如，可使用图 1 所示的表面改性装置。通过自动送料器 2 经供给喷嘴 3 向表面改性装置内部 4 供给特定量的原料调色剂 1。由于通过鼓风机 9 抽吸表面改性装置内部 4，所以由供给喷嘴 3 导入的原料调色剂 1 分散于装置内部。分散于装置内部的原料调色剂 1 通过使用由热风导入口 6 导入的热风瞬间施加热来表面改性。通过由冷风导入口 6 导入的冷风瞬间冷却表面改性的调色剂颗粒 7。通过鼓风机 9 抽吸表面改性的调色剂颗粒 7，并通过旋风分离器 8 收集。

[0119] 当使用双组分显影剂作为初期显影剂时，调色剂和磁性载体的混合比基于每 100 质量份磁性载体优选在 2 质量份至 20 质量份调色剂的范围内或优选在 4 质量份至 15 质量份调色剂的范围内。当使用双组分显影剂作为补给显影剂时，调色剂和磁性载体的混合比基于每 1 质量份磁性载体优选在 2 质量份至 50 质量质量份调色剂的范围内以便增强耐久性。

[0120] 以下说明用于测量磁性载体和调色剂的各种物理性质的方法。

[0121] < 在多孔磁性核的孔径分布中在 $0.10\ \mu\text{m}$ 至 $3.00\ \mu\text{m}$ 范围内 $\log$ 微分孔容积最大时的累积孔容积和孔径的测量 >

[0122] 多孔磁性核颗粒的孔径分布通过压汞法测量。

[0123] 对于测量设备可使用 Yuasa Ionics PoreMaster 系列或 PoreMaster-GT 系列全自动多功能孔隙率计或 Shimadzu Autopore IV9500 系列自动孔隙率计等。

[0124] 本申请的实施例中，根据以下条件或过程使用 Shimadzu Autopore IV9520 进行测

量。

[0125] < 测量条件 >

[0126] 测量环境 : 约 20℃

[0127] 测量池 : 样品体积 5cm³, 压入体积 1.1cm³, 用途 : 粉体用测量范围 2.0psia(13.8kPa) 至 59989.6psia(413.7Mpa)

[0128] 测量段 : 80 段 (当以对数给出孔径时刻出的等间隔的段), 压入体积调节至 25% 至 70%

[0129] 低压参数 : 排气压 50 μ mHg

[0130] 排气时间 : 5.0min

[0131] 汞注入压力 : 2.00psia(13.8kPa)

[0132] 平衡时间 : 5 秒

[0133] 高压参数 : 平衡时间 5 秒

[0134] 汞参数 : 前进接触角 130.0 度

[0135] 后退接触角 130.0 度

[0136] 表面张力 : 485.0mN/m(485.0 达因 /cm)

[0137] 汞密度 : 13.5335g/mL

[0138] < 测量程序 >

[0139] (1) 称量约 1.0g 磁性核颗粒并放入样品池。将重量输入软件。

[0140] (2) 在低压部测量 2.0psia(13.8kPa) 至 45.8psia(315.6kPa) 的范围。

[0141] (3) 在高压部测量 45.9psia(316.3kPa) 至 59989.6psia(413.6Mpa) 的范围。

[0142] (4) 由汞注入压力和汞注入量计算孔径分布。

[0143] 用装置所附带的软件自动地进行上述步骤 (2)、(3) 和 (4)。

[0144] 图 2 示出如上所述计算的孔径分布的实例, 图 3 示出其放大图。图 2 和 3 中, x 轴表示通过压汞法测定的孔径, 而 y 轴表示 log 微分孔容积。

[0145] 在 10 μ m 至 20 μ m 范围的孔径内的峰表示多孔磁性核颗粒之间的空隙。

[0146] 如图 3 所示, 在 0.10 μ m 至 3.00 μ m 范围的孔径内最大峰的孔径为 log 微分孔容积最大时的孔径。孔径分布中, 在 0.10 μ m 至 3.00 μ m 范围的孔径内计算的总压入体积取作累积孔容积。

[0147] < 多孔磁性核颗粒和磁性载体的基于体积的 50% 粒径 (D50) 的测量方法 >

[0148] 多孔磁性核颗粒和磁性载体的粒度分布使用激光衍射 / 散射粒度分布分析仪 (Microtrac MT3300EX, 由 Nikkiso Co., Ltd. 制造) 来测量。

[0149] 多孔磁性核和磁性载体的基于体积的 50% 粒径 (D50) 用干式测量用样品供给系统 (Turbotrac 快捷型样品调节器 (one-shot dry sample conditioner), Nikkiso) 作为装置来测量。使用吸尘器作为真空源, Turbotrac 供给条件是风量约 33 升 / 秒, 压力约 17kPa。通过软件自动进行控制, 并测定 50% 粒径 (D50) (基于体积的累积值)。用所附带的软件 (版本 10.3.3-202D) 进行控制和分析。

[0150] 测量条件是设零 (SetZero) 时间 10 秒, 测量时间 10 秒, 测量数 1, 颗粒衍射率 1.81, 颗粒形状非球形, 测量上限 1408 μ m, 测量下限 0.243 μ m。在常温、常湿环境 (23℃, 50%RH) 中进行测量。

[0151] < 调色剂的平均圆形度的测量 >

[0152] 用流式颗粒图像分析仪 (FPIA-3000, Sysmex) 测量调色剂的平均圆形度。

[0153] 具体测量方法如下。将约 20ml 从中已经除去固体杂质等的离子交换水放入玻璃容器。将约 0.2ml 用离子交换水以约 3 质量倍稀释“Contaminon N”(用于 洗涤精密测量装置的 pH7 的中性洗涤剂的 10 质量 % 水溶液, 包含非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造) 的稀释液添加到其中作为分散剂。然后添加约 0.02g 测量样品, 使用超声波分散机分散 2 分钟, 从而制备测量用分散液。在该处理期间根据需要进行冷却以使分散温度在 10℃ 至 40℃ 的范围内。使用具有 50kHz 振荡频率和 150W 电输出的台式超声波清洗和分散机 (例如, “VS-150”, 由 VELVO-CLEAR 生产) 作为超声波分散机, 将预定量离子交换水放入水槽, 并将约 2ml 上述 Contaminon N 添加到该水槽。

[0154] 为了测量, 使用配备有标准物镜 (10×, 开口 0.40) 的前述流式颗粒图像分析仪, 一起使用颗粒鞘 “PSE-900A” (Sysmex) 作为鞘液。将通过上述过程制备的分散液导入流式颗粒图像分析仪, 在 HPF 测量模式、总计数模式中测量 3,000 个调色剂颗粒。然后取 85% 作为在颗粒分析时的二值化阈值, 将分析的粒径的范围限定于基于圆当量直径的 1.985 μm 至 39.69 μm 的范围内, 来测定调色剂颗粒的平均圆形度。

[0155] 在测量开始前, 使用标准乳胶颗粒 (例如, 用离子交换水稀释的 Duke Scientific “Research and Test Particles Latex Microsphere Suspensions5200A”) 进行自动焦点调整。之后, 在测量开始后优选每两小时进行焦点调整。

[0156] 实施例中, 使用已由 Sysmex Corp. 校准并由 Sysmex Corp. 发行校正证书的流式颗粒图像分析仪。除了将基于圆当量直径的分析粒径限定于 1.985 μm 至 39.69 μm 范围内以外, 在与当接收校正证书时的那些相同的测量和分析条件下进行测量。

[0157] < 调色剂的重均粒径 (D4) 的测量 >

[0158] 基于用具有 100 μm 口管的精密粒度分布测量设备 (“Coulter Counter Multisizer3™” (Beckman Coulter, Inc.) 基于孔电阻抗法, 使用用于设定测量条件和分析测量数据的附带的专用软件 (“Beckman Coulter Multisizer33.51 版本” (由 Beckman Coulter, Inc.)), 并用有效测量通道数为 25,000 获得的测量数据的分析计算调色剂的重均粒径 (D4)。

[0159] 可以使用通过将特级氯化钠溶解于离子交换水中从而达到约 1 质量 % 浓度而制备的溶液, 例如 “ISOTON II” (由 Beckman Coulter, Inc. 生产) 作为测量用电解质水溶液。

[0160] 测量和分析前, 将上述专用软件如下设置。在专用软件的 “标准操作方法 (SOM) 的变更” 画面中, 控制模式中的总计数设定为 50,000 个颗粒, 测量次数设定为 1 次测量, Kd 值设定为通过使用 “标准 10.0 μm 颗粒” (Beckman Coulter, Inc.) 获得的值。阈值和噪音水平通过按下 “阈值 / 噪音水平测量按钮” 自动设定。此外, 电流设定为 1,600 μA, 增益设定为 2 和电解质溶液设定为 ISOTON II, 选中 “测量后口管冲洗”。

[0161] 在专用软件的 “从脉冲至粒径的转换设定” 画面中, 元件间隔 (bin interval) 设定为对数粒径, 粒径元件设定为 256, 粒径范围设定为 2 μm 至 60 μm 的范围。

[0162] 以下为具体测量方法。

[0163] (1) 将约 200ml 电解质水溶液放入专用于 Multisizer3 的 250ml 圆底玻璃烧杯中, 然后固定在样品台上, 用搅拌棒以 24 转 / 秒进行逆时针方向搅拌。然后, 通过专用软件的 “口冲洗” 功能除去口管中的污物和气泡。

[0164] (2) 将约 30ml 电解质水溶液放入 100ml 平底玻璃烧杯中。向其添加用离子交换水稀释约 3 质量倍 “Contaminon N” (用于洗涤精密测量设备的 pH7 的中性清洁剂的 10 质量 % 水溶液, 其包括非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助剂, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 的约 0.3ml 稀释液用作分散剂。

[0165] (3) 将特定量的离子交换水放入 “Ultrasonic Dispersion System Tetora 150” (Nikkaki Bios Co., Ltd.) 超声波分散机的水槽中, 该超声波分散剂的电输出为 120W、且包括两个相位移为 180 度的、振荡频率为 50kHz 的两个振荡器。并且将约 2ml Contaminon N 添加至该水槽。

[0166] (4) 将上述第 (2) 项中的烧杯放入上述超声波分散机的烧杯固定孔中, 开动超声波分散机。然后, 以使烧杯中电解质水溶液的液面共振状态变为最大的方式调节烧杯的高度位置。

[0167] (5) 将上述第 (4) 项的烧杯中的电解质水溶液暴露至超声波, 同时逐渐添加约 10mg 调色剂并分散于电解质水溶液。然后, 超声波分散处理继续 60 秒。超声波分散期间, 适当调节水槽的水温至 10℃ 至 40℃ 的范围。

[0168] (6) 将上述第 (5) 项的其中具有分散的调色剂的电解质水溶液用移液管以测量浓度调节为约 5% 的方式滴加至放入样品台中的上述第 (1) 项的圆底烧杯中。然后, 进行测量直至测量颗粒数量达到 50,000 个。

[0169] (7) 通过设备附带的专用软件分析测量数据, 并计算重均粒径 (D4)。当在专用软件中设定图 / 体积 % 时, “分析 / 体积统计值 (算术平均值)” 画面上的 “平均直径” 为重均粒径 (D4)。

[0170] < 树脂的峰分子量 (Mp)、数均分子量 (Mn) 和重均分子量 (Mw) 的测量方法 >

[0171] 通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 如下测量树脂的分子量分布。

[0172] 在室温下经 24 小时将树脂溶解于四氢呋喃 (THF)。然后用具有 0.2 μm 孔径的耐溶剂膜滤器 “Maeshori Disk” (Tosoh Corp.) 过滤所得溶液从而获得样品溶液。调节样品溶液以使可溶于 THF 的组分的浓度为约 0.8 质量 %。使用该样品溶液在以下条件下进行测量。

[0173] 装置 : HLC8120GPC (检测器 : RI) (Tosoh Corp.)

[0174] 柱 : 七个 Shodex 柱 : KF-801、802、803、804、805、806 和 807 (Showa Denko K. K.)

[0175] 洗脱液 : THF

[0176] 流速 : 1.0ml / 分钟

[0177] 炉温 : 40.0℃

[0178] 样品注入量 : 0.10ml

[0179] 计算样品分子量时, 使用利用标准聚苯乙烯 (例如, “TSK Standard Polystyrene F-850、F-450、F-288、F-128、F-80、F-40、F-20、F-10、F-4、F-2、F-1、A-5000、A-2500、A-1000 和 A-500” (产品名), 由 Tosoh Corporation 生产) 制作的分子量校准曲线。

[0180] < 蜡的最大吸热峰温度, 粘结剂树脂的玻璃化转变温度 Tg >

[0181] 蜡的最大吸热峰温度根据 ASTM D3418-82 使用“Q1000”差示扫描量热计 (TA Instruments) 测量。设备检测部的温度校正使用铟和锌的熔点进行。在热量校正中使用铟的熔解热。

[0182] 具体地,准确称量约 10mg 蜡并放入铝盘中。将空铝盘用作参照,在 30℃至 200℃范围内的测量温度内以 10℃/分钟的升温速度进行测量。测量期间,一此将温度升至 200℃。然后降至 30℃,此后再次升高。将该第二次升温步骤中在温度范围 30℃至 200℃内的 DSC 曲线的最大吸热峰取作蜡的最大吸热峰。

[0183] 为了测定粘结剂树脂的玻璃化转变温度 (Tg),精确称量约 10mg 粘结剂树脂并如蜡测量的情况下测量。在 40℃至 100℃范围中获得比热变化。该比热变化出现前后差热曲线和基线中点的线之间的交点取作粘结剂树脂的玻璃化转变温度 Tg。

[0184] < 磁性载体和多孔磁性核颗粒的磁化强度的测量方法 >

[0185] 磁性载体和多孔磁性核颗粒的磁化强度可用振动样品磁强计或直流磁化特性记录装置 (B-H Tracer) 测定。本发明的实施例中,用 BHV-30 振动样品磁强计 (Riken Denshi Co., Ltd.) 根据以下过程进行测量。

[0186] 对于样品使用紧密填充有磁性载体或多孔磁性核颗粒的圆筒状塑料容器。测量容器中填充的样品的实际质量。之后,用速干粘合剂粘结塑料容器中的样品以使样品不能移动。

[0187] 通过使用标准样品标刻 5,000/4Π (kA/m) 下的外部磁场轴和磁矩轴 (magnetization moment axis)。

[0188] 由磁矩的环 (loop) 测量磁化强度,其中扫描速度规定为 5min/roop 并施加 1,000/4Π (kA/m) 的外部磁场。结果除以样品重量从而测定磁性载体和多孔磁性核颗粒的磁化强度 (Am²/kg)。

[0189] < 多孔磁性核颗粒的真密度的测量方法 >

[0190] 用 Accupyc1330 自动干式密度分析仪 (Shimadzu Corp.) 测量多孔磁性核颗粒的真密度。首先,精确称量在 23℃/50%RH 的环境中已放置 24 小时的 5g 样品并放入测量池 (10cm³),然后将其插入分析仪的样品室。通过输入样品重量到分析仪并开始测量来自动地进行测量。

[0191] 自动测量的条件包括使用调节在 20.000psig (2.392×10²kPa) 下的氦气吹扫样品室 10 次,将样品室中的压力变化达到 0.005psig/min (3.447×10⁻²kPa/min) 的状态取做平衡状态,并用氦气反复吹扫直至达到平衡状态。测量平衡状态时分析仪的样品室的压力。可由当达到平衡状态时的压力的变化计算样品体积 (Boyle 定律)。由于可计算样品体积,所以可以根据下式计算样品的真比重:

[0192] 样品的真比重 (g/cm³) = 样品重量 (g) / 样品体积 (cm³)。

[0193] 将通过重复自动测量 5 次获得的测量值的平均值取作多孔磁性核颗粒的真比重 (g/cm³)。

[0194] < 多孔磁性核颗粒和磁性载体的表观密度的测量方法 >

[0195] 多孔磁性核颗粒和磁性载体的表观密度根据 JIS-Z2504 (金属粉末的表观密度的测试方法),用所使用的多孔磁性核颗粒和磁性载体替换金属粉末来测定。

[0196] [实施例]

[0197] [制造例：磁性核颗粒 1]

[0198] 步骤 1(称量和混合步骤)：

[0199] Fe_2O_3 59.7 质量 %

[0200] MnCO_3 34.4 质量 %

[0201] $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 4.8 质量 %

[0202] SrCO_3 1.1 质量 %

[0203] 称量上述铁氧体原料。然后在干式球磨机中使用氧化锆球(直径 10mm)将其粉碎和混合 2 小时。

[0204] 步骤 2(预焙烧步骤)：

[0205] 粉碎和混合后,在燃烧器式燃烧炉中在大气中 950℃下将其焙烧 2 小时以制备预焙烧的铁氧体。

[0206] 铁氧体的组成如下：

[0207] $(\text{MnO})_a(\text{MgO})_b(\text{SrO})_c(\text{Fe}_2\text{O}_3)_d$

[0208] (其中 $a=0.39$, $b=0.11$, $c=0.01$ 和 $d=0.49$)。

[0209] 步骤 3(粉碎步骤)：

[0210] 在破碎机中将预焙烧的铁氧体粉碎至约 0.5mm,然后在湿式球磨机中使用氧化锆(Φ 10mm)球,在基于每 100 质量份预焙烧的铁氧体添加 30 质量份水下粉碎 2 小时。

[0211] 在湿式球磨机中使用氧化锆珠(Φ 1.0mm)将该浆料粉碎 3 小时以获得铁氧体浆料(细粉碎的预焙烧的铁氧体)。

[0212] 步骤 4(造粒步骤)：

[0213] 将基于每 100 质量份预焙烧的铁氧体为 2.0 质量份聚乙烯醇添加到铁氧体浆料作为粘结剂。并在喷雾干燥器(由 Ohkawara Kakohki 制造)中造粒球状颗粒。

[0214] 步骤 5(主焙烧步骤)：

[0215] 为了控制焙烧气氛,将其在氮气氛(氧浓度 0.02 体积%)中的电炉内在 1100℃下焙烧 4 小时。

[0216] 步骤 6(分选步骤)：

[0217] 破碎聚集颗粒,在 250 μm 筛中筛分以除去粗颗粒并获得多孔磁性核颗粒 1。多孔磁性核颗粒 1 的物理性质示于表 1。

[0218] <制造例：多孔磁性核颗粒 2 至 10 和磁性核颗粒 11>

[0219] 除了如表 1 所示改变多孔磁性核颗粒 1 的制造例的粉碎步骤和主焙烧步骤中的条件以外,以与多孔磁性核颗粒 1 大体相同的方式获得多孔磁性核颗粒 2 至 10 和磁性核颗粒 11。所得多孔磁性核颗粒和磁性核的物理性质示于表 2。

[0220]

[表 1]

磁性核制造例		多孔磁性核 1	多孔磁性核 2	多孔磁性核 3	多孔磁性核 4	多孔磁性核 5	多孔磁性核 6	多孔磁性核 7	多孔磁性核 8	多孔磁性核 9	多孔磁性核 10	磁性核 11
组成 (质量 %)	Fe ₂ O ₃	59.7	59.7	59.7	59.7	59.7	45.5	45.5	45.5	52.5	47.2	71
	CuO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.5
	ZnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.5
	MnCO ₃	34.4	34.4	34.4	34.4	34.4	45.3	45.3	45.3	45.9	47.4	-
	Mg(OH) ₂	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.0	4.0	4.0	1.6	5.0	-
	SrCO ₃	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	2.5	2.5	2.5	-	0.4	-
预焙烧	温度	950°C	950°C	950°C	950°C	950°C	950°C	950°C	950°C	950°C	950°C	950°C
	时间	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时
粉碎	破碎机	大小	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm	0.5mm
		类型	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化铝	氧化铝	-	不锈钢
	球磨机	时间	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	2 小时	1 小时	3 小时	-	2 小时
		类型	氧化锆	氧化锆	氧化铝	氧化锆	氧化锆	氧化锆	氧化铝	氧化铝	1/8" 不锈钢	不锈钢
	珠磨机 1	时间	3 小时	2 小时	3 小时	3 小时	3 小时	3 小时	2 小时	3 小时	1 小时	4 小时
		类型	-	-	-	-	-	-	-	-	1/16" 不锈钢珠	-
造粒	PVA 的量	时间	-	-	-	-	-	-	-	-	4 hours	-
		气氛	氧 0.02 体积 %	氧 0.02 体积 %	氧 0.02 体积 %	氧 0.02 体积 %	氧 0.02 体积 %	氧 0.02 体积 %	氧 0.02 体积 %	氧 0.02 体积 %	氧 0%	大气
焙烧	焙烧 1	温度	1100°C	1150°C	1060°C	1250°C	1300°C	1050°C	1150°C	1150°C	1140°C	1300°C
		时间	4 小时	4 小时	4 小时	4 小时	6 小时	3 小时	4 小时	4 小时	4 小时	4 小时

[0221]

[表 2]

[0222]

组成	D50	真比重	表观比重	压汞法		
	[μm]	[g/cm^3]	[g/cm^3]	空隙总容积 [ml/g]	峰顶孔径 [μm]	
多孔磁性核 1	(MnO) _{0.39} (MgO) _{0.11} (SrO) _{0.01} (Fe_2O_3) _{0.49}	35.8	4.8	1.65	0.085	1.0
多孔磁性核 2	(MnO) _{0.39} (MgO) _{0.11} (SrO) _{0.01} (Fe_2O_3) _{0.49}	34.4	4.8	1.72	0.075	0.7
多孔磁性核 3	(MnO) _{0.39} (MgO) _{0.11} (SrO) _{0.01} (Fe_2O_3) _{0.49}	34.5	4.8	1.49	0.108	1.6
多孔磁性核 4	(MnO) _{0.39} (MgO) _{0.11} (SrO) _{0.01} (Fe_2O_3) _{0.49}	37.5	4.8	2.01	0.034	1.1
多孔磁性核 5	(MnO) _{0.39} (MgO) _{0.11} (SrO) _{0.01} (Fe_2O_3) _{0.49}	33.5	4.8	1.46	0.111	1.1
多孔磁性核 6	(MnO) _{0.35} (MgO) _{0.12} (SrO) _{0.03} (Fe_2O_3) _{0.50}	49.8	4.8	2.08	0.024	1.1
多孔磁性核 7	(MnO) _{0.35} (MgO) _{0.12} (SrO) _{0.03} (Fe_2O_3) _{0.50}	28.8	4.8	1.36	0.125	1.0
多孔磁性核 8	(MnO) _{0.35} (MgO) _{0.12} (SrO) _{0.03} (Fe_2O_3) _{0.50}	37.8	4.8	1.70	0.077	1.7
多孔磁性核 9	(MnO) _{0.36} (MgO) _{0.05} (Fe_2O_3) _{0.59}	36.2	4.8	1.72	0.075	0.7
多孔磁性核 10	(MnO) _{0.35} (MgO) _{0.15} (SrO) _{0.01} (Fe_2O_3) _{0.50}	35.5	4.8	1.65	0.082	1.1
磁性核 11	(CuO) _{0.25} (ZnO) _{0.25} (Fe_2O_3) _{0.50}	55.2	5.0	2.61	-	-

[0223] 图 2 中,“累积孔容积”为孔径在 $0.10\mu\text{m}$ 至 $3.00\mu\text{m}$ 范围内的孔的累积体积,而“峰顶孔径”为在 $0.10\mu\text{m}$ 至 $3.00\mu\text{m}$ 孔径范围内 $\log$ 微分孔容积最大时的直径。

[0224] [制备例:填充用树脂溶液 1]

[0225] 将 3.0 质量 % 的 3-(2-氨基乙基)氨丙基甲基二甲氧基硅烷作为催化组分添加到甲基硅酮树脂 ($\text{Mw}:1.8\times 10^4$),以获得固成分浓度为 20% 的填充用树脂溶液 1。

[0226] [制备例:填充用树脂溶液 2 至 6]

[0227] 以作为树脂固成分的百分比的特定量添加表 3 所示的催化剂,以与填充用树脂溶液 1 相同的方式混合以获得具有 20% 固成分浓度的填充用树脂溶液 2 至 6。

[0228] [表 3]

[0229]

填充装置		硅酮树脂	催化剂	添加量
填充用树脂溶液 1	万能搅拌混合机	甲基硅酮树脂 ($\text{Mw}:1.8\times 10^4$)	AS1	3.0
填充用树脂溶液 2	万能搅拌混合机	甲基硅酮树脂 ($\text{Mw}:1.8\times 10^4$)	AS2	3.0
填充用树脂溶液 3	万能搅拌混合机	甲基硅酮树脂 ($\text{Mw}:1.8\times 10^4$)	无	-
填充用树脂溶液 4	万能搅拌混合机	甲基硅酮树脂 ($\text{Mw}:1.8\times 10^4$)	Ti (3)	1.5
填充用树脂溶液 5	万能搅拌混合机	甲基硅酮树脂 ($\text{Mw}:1.8\times 10^4$)	Sn	3.0
填充用树脂溶液 6	万能搅拌混合机	甲基硅酮树脂 ($\text{Mw}:8.0\times 10^3$)	无	-

[0230] Ti (3): 四异丙氧基钛 $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$

[0231] Sn: 双(乙酰氧基二丁基锡)氧化物

[0232] AS1: 3-(2-氨基乙基)氨丙基甲基二甲氧基硅烷

[0233] AS2: 3-氨基丙基三乙氧基硅烷

[0234] <制备例:偶联处理溶液 1>

[0235] 将 10 质量份 3-氨基丙基三乙氧基硅烷与 90 质量份甲苯混合以制备偶联处理溶液

1。

[0236] < 制备例 :偶联处理溶液 2>

[0237] 使用表 4 的偶联剂如偶联处理溶液 1 的制备例制备偶联处理溶液 2。

[0238] [表 4]

[0239]

偶联剂	
偶联处理溶液 1	AS2
偶联处理溶液 2	AS1

AS1:3-(2- 氨乙基) 氨丙基甲基二甲氧基硅烷

[0240] AS2:3- 氨丙基三乙氧基硅烷

[0241] < 制备例 :涂布树脂溶液 1>

[0242] 以树脂固成分的 20 质量 % 的量将作为氨基硅烷偶联剂的 3-(2- 氨乙基) 氨丙基甲基二甲氧基硅烷添加至甲基硅酮树脂 ($M_w:1.5 \times 10^4$), 以树脂固成分的 1.5 质量 % 的量添加作为催化剂的二异丙氧基双乙酰基丙酮酸钛, 将其用甲苯 适当地稀释以获得固成分浓度为 20% 的涂布树脂溶液 1。

[0243] < 制备例 :涂布树脂溶液 2 至 13>

[0244] 以规定量添加并混合表 5 所示的催化剂和偶联剂, 以与涂布树脂溶液 1 相同的方式制备固成分浓度为 20% 的涂布树脂溶液 2 至 13。

[0245] [表 5]

[0246]

	涂布装置	硅酮树脂	催化剂	添加剂	偶联剂	添加剂
涂布用树脂溶液 1	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Ti (1)	1.5	AS1	20
涂布用树脂溶液 2	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Ti (2)	1.0	AS1	20
涂布用树脂溶液 3	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Ti (3)	1.5	AS1	20
涂布用树脂溶液 4	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Ti (1)+Ti (2)	0.5+0.5	AS2	20
涂布用树脂溶液 5	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Ti (3)	1.5	AS2	20
涂布用树脂溶液 6	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Ti (2)	1.5	AS2	20
涂布用树脂溶液 7	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Zr (1)	1.5	AS2	20
涂布用树脂溶液 8	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Zr (1)	1.5	没有添加	-
涂布用树脂溶液 9	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Ti (3)	1.5	没有添加	-
涂布用树脂溶液 10	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Sn	1.5	没有添加	-
涂布用树脂溶液 11	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	没有添加	-	没有添加	-
涂布用树脂溶液 12	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 8.0×10^3)	没有添加	-	没有添加	-
涂布用树脂溶液 13	诺塔混合机	甲基硅酮树脂 (Mw: 1.5×10^4)	Ti (3)	1.5	没有添加	-

[0247] Ti (1) :二异丙基双 (乙酰丙酮酸) 钛 $(C_3H_7O)_2Ti(C_5H_7O_2)_2$

[0248] Ti (2) :二异丙氧基双 (乙基乙酰乙酸) 钛 $(C_3H_7O)_2Ti(C_6H_9O_3)_2$

[0249] Ti (3) :二四异丙氧基钛 $Ti(C_3H_7, O)_4$

[0250] Zr (1) :二丁氧基双 (乙基乙酰乙酸) 锆 $(C_4H_9O)_2Zr(C_6H_9O_3)_2$

[0251] Sn :双 (乙酰氧基二丁基锡) 氧化物

[0252] AS1 :3-(2- 氨基乙基) 氨丙基甲基二甲氧基硅烷

[0253] AS2 :3- 氨基丙基三乙氧基硅烷

[0254] < 制造例 :磁性载体 1>

[0255] 填充步骤 :

[0256] 将 100 质量份多孔磁性核颗粒 1 放入混合搅拌机 (Dalton NDMV Versatile Mixer), 并加热至 50℃。经 2 小时将 11.0 质量份填充用树脂溶液 1 滴入 100 质量份多孔磁性核颗粒 1。然后在 50℃下搅动另外的 1 小时。然后升高温度至 70℃以完全除去溶剂。所得样品转移到在旋转混合容器中具有螺旋叶片的混合机 (Sugiyama Heavy Industrial Co. UD-AT Drum Mixer), 并在氮气氛中在 220℃下热处理 2 小时。将其破碎, 并用磁选机 (magnetic concentrator) 除去低磁化组分。然后用 70 μm 网将其分级以获得在内部用树脂填充的多孔磁性核颗粒的填充的核颗粒。

[0257] 偶联处理步骤 :

[0258] 将 100 质量份所得填充的核颗粒放入混合机 (Hosokawa Micron VN Nauta

Mixer),并在以 100min^{-1} 螺杆旋转速度和 3.5min^{-1} 的自转速度下的搅动时在减压下保持于 70°C 。在 70°C 添加偶联处理溶液 1 从而获得基于每 100 质量份填充的核颗粒为 0.5 质量份的偶联剂,并进行涂布处理 60 分钟以获得表面用偶联剂处理的填充的核颗粒。

[0259] 树脂涂布步骤:

[0260] 将 100 质量份表面用偶联剂处理的填充的核颗粒放入混合机 (Hosokawa Micron VN Nauta Mixer),并以 100min^{-1} 螺杆旋转速度和 3.5min^{-1} 自转速度下搅动,此时以 $0.1\text{m}^3/\text{min}$ 的流速供给氮并在减压 (75mmHg) 下调节温度至 70°C 。添加涂布树脂溶液 1 至基于每 100 质量份填充的核颗粒为 1.0 质量份的浓度,并进行甲苯除去和涂布操作 60 分钟。然后将样品转移到在旋转混合容器中具有螺旋叶片的混合机 (Sugiyama Heavy Industrial Co.UD-AT Drum Mixer),并通过在 220°C 在氮气氛下进行热处理 4 小时的同时在 1 分钟旋转混合容器 10 次来搅拌。使用磁选机分离出所得磁性载体的低磁化组分,然后使其通过 $70\mu\text{m}$ 筛并用风力分级器分级以获得基于体积的 50% 粒径 (D50) 为 $37.5\mu\text{m}$ 的磁性载体 1。所得磁性载体 1 的物理性质如表 6 所示。

[0261] <制造例:磁性载体 2 至 18>

[0262] 除了在磁性载体 1 的制造例中如表 7 所示改变材料、装置和制造条件以外,如磁性载体 1 的制造例获得磁性载体 2 至 18。各磁性载体的物理性质示于表 6。

[0263] [表 6]

[0264]

	载体性质				
	D50 [μm]	表观比重 [g/cm^3]	σ_{1000} [Am^2/kg]	σ_r [Am^2/kg]	Hc [A/m]
载体 1	37.5	1.78	50	0.9	876
载体 2	37.7	1.80	50	0.9	876
载体 3	39.4	1.80	51	0.9	876
载体 4	37.2	1.80	50	0.9	876
载体 5	38.8	1.78	50	0.9	876
载体 6	35.2	1.84	51	0.8	876
载体 7	36.2	1.64	48	1.0	955
载体 8	38.8	2.16	53	0.8	876
载体 9	34.7	1.62	48	1.0	955
载体 10	50.4	2.18	53	0.8	876
载体 11	29.8	1.52	47	1.1	1035
载体 12	38.8	1.78	51	0.8	876
载体 13	37.5	1.80	51	0.8	876
载体 14	31.2	1.81	47	1.1	1035
载体 15	29.9	1.83	48	1.1	1035
载体 16	33.5	1.81	47	1.1	1035
载体 17	38.5	1.73	50	0.9	876
载体 18	56.1	1.81	53	0.4	478

[0265]

[表 7]

	核种类	填充步骤				偶联步骤				树脂涂布步骤						
		填充设备	填充条件	填充量	热处理温度	时间	偶联剂	偶联剂处理液	偶联剂处理量	热处理温度	时间	涂布设备	涂布条件	涂布量	热处理温度	时间
载体 1	多孔磁性核 1	填充用树脂溶液 1	减压 (200 mmHg) 50~70℃	11.0	220℃	2小时	偶联处理液	AS2	0.5	150℃	2小时	涂布用树脂溶液 1	减压 (70 mmHg) 70℃	1.0	220℃	4小时
载体 2	↑	↑	↑	11.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	涂布用树脂溶液 2	↑	1.0	↑	↑
载体 3	↑	↑	↑	11.0	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	涂布用树脂溶液 3	↑	1.0	↑	↑
载体 4	↑	↑	↑	11.0	↑	↑	偶联处理液	AS1	0.5	↑	↑	涂布用树脂溶液 4	↑	1.0	↑	↑
载体 5	↑	填充用树脂溶液 2	↑	11.0	↑	↑	-	无	-	-	-	涂布用树脂溶液 5	↑	1.0	↑	↑
载体 6	多孔磁性核 2	↑	↑	9.5	↑	↑	-	无	-	-	-	涂布用树脂溶液 6	↑	1.0	↑	↑
载体 7	多孔磁性核 3	↑	↑	14.0	↑	↑	-	无	-	-	-	↑	↑	1.0	↑	↑
载体 8	多孔磁性核 4	填充用树脂溶液 3	↑	5.0	↑	↑	-	无	-	-	-	↑	↑	1.0	↑	↑
载体 9	多孔磁性核 5	↑	↑	14.0	↑	↑	-	无	-	-	-	涂布用树脂溶液 7	↑	1.0	↑	↑
载体 10	多孔磁性核 6	↑	↑	4.0	↑	↑	-	无	-	-	-	↑	↑	0.8	↑	↑
载体 11	多孔磁性核 7	↑	↑	16.0	↑	↑	-	无	-	-	-	↑	↑	1.0	↑	↑
载体 12	多孔磁性核 8	填充用树脂溶液 1	↑	10.5	↑	↑	-	无	-	-	-	涂布用树脂溶液 8	↑	0.3	↑	↑
载体 13	多孔磁性核 9	↑	↑	10.0	↑	↑	-	无	-	-	-	↑	↑	0.3	↑	↑
载体 14	多孔磁性核 7	填充用树脂溶液 4	↑	10.0	↑	↑	-	无	-	-	-	涂布用树脂溶液 9	↑	0.3	↑	↑
载体 15	↑	填充用树脂溶液 3	↑	10.0	↑	↑	-	无	-	-	-	涂布用树脂溶液 10	↑	0.3	↑	↑
载体 16	↑	填充用树脂溶液 5	↑	10.0	↑	↑	-	无	-	-	-	涂布用树脂溶液 11	↑	2.0	↑	↑
载体 17	多孔磁性核 10	填充用树脂溶液 6	↑	11.0	250℃	2小时	-	无	-	-	-	涂布用树脂溶液 12	↑	0.5	250℃	2小时
载体 18	磁性核 11	-	-	-	-	-	-	无	-	-	-	涂布用树脂溶液 13	↑	1.5	↑	↑

[0266] < 制造例 : 粘结剂树脂 A >

[0267] 在配备有冷却管、振动器和氮导入管的反应槽中称量以下材料。

- [0268] 对苯二甲酸 288 质量份
- [0269] 聚氧化丙烯 (2,2)-2,2-双(4-羟苯基)丙烷 880 质量份
- [0270] 二羟基双(三乙醇胺化)钛 1 质量份
- [0271] 然后在氮气氛下将其加热至 210℃,并随着除去所得水反应 9 小时。添加 61 质量份无水偏苯三酸,在 180℃下加热并反应 3 小时以合成粘结剂树脂 A。
- [0272] 通过 GPC 测定,粘结剂树脂 A 具有 65,000 的重均分子量 (Mw)、6,800 的数均分子量 (Mn)、11,500 的峰分子量 (Mp) 和 63℃的玻璃化转变温度 (Tg)。
- [0273] <青色母料的制造>
- [0274] • 粘结剂树脂 A 60 质量份
- [0275] • 青色颜料 (C. I. 颜料蓝 15:3) 40 质量份
- [0276] 将这些材料在捏合器-混合机 (kneader-mixer) 中熔融并捏合以制备青色母料。
- [0277] <制造例:调色剂 A>
- [0278] • 粘结剂树脂 A 92.5 质量份
- [0279] • 纯化的石蜡 (最大吸热峰温度 =70℃, Mw=450, Mn=320) 5.0 质量份
- [0280] • 来自上述的青色母料 (着色剂 40 质量%) 12.5 质量份
- [0281] • 3,5-二-三丁基水杨酸铝化合物 (负电荷控制剂) 0.9 质量份
- [0282] 将这些成分于亨舍尔混合机 (FM-75, Mitsui Miike) 中混合,并在设定为 160℃的温度的双螺杆捏合机 (PCM-30, Ikegai Iron Works) 中捏合。冷却捏合物,并在锤磨机中粗粉碎至 1mm 以下以获得粗产物。在机械粉碎机 (T-250, Turbo Industries) 中细粉碎粗产物,并将细粉碎物进行球形化处理。然后在使用柯恩达效应的风力分级器 (Elbow Jet Labo EJ-L3, Nittetsu Mining) 中将其分级以同时分离出细粉和粗粉,获得青色调色剂颗粒。基于每 100 质量份所得青色调色剂颗粒添加 1.0 质量份 STT-30A (Titan Kogyo, Ltd.) 和 1.0 质量份 Aerosil R972 (Nippon Aerosil Co., Ltd),并在亨舍尔混合机 (FM-75, Mitsui Miike) 中混合以获得调色剂 A。所得调色剂 A 具有至少 1.985 μm 但小于 39.69 μm 的圆当量直径、0.975 的平均圆形度和 6.7 μm 的重均粒径 (D4)。平均圆形度和重均粒径 (D4) 示于表 8。
- [0283] <制造例:调色剂 B、C>
- [0284] 除了在调色剂 A 的制造例中如表 8 所示改变粉碎步骤和分级/表面改性步骤以外,如调色剂 A 的制造例获得调色剂 B 和 C。表 8 示出调色剂的平均圆形度和重均粒径 (D4)。
- [0285] [表 8]
- [0286]

	粉碎步骤	后处理步骤 1	后处理步骤 2	重均粒径 (D4) μm	平均圆形度
调色剂 A	机械粉碎	热球形化处理 (参见图 1)	弯头喷嘴分级	6.7	0.975
调色剂 B	机械粉碎	球形化同时分级 (能力)	-	6.2	0.945
调色剂 C	机械粉碎 / 机械粉碎	弯头喷嘴分级	-	5.4	0.932

[0287] < 实施例 1>

[0288] 在 50ml 具有螺纹的硬质聚乙烯制广口颈瓶中称入 9.20g 磁性载体 1。然后称量 0.80g 调色剂 A, 并叠加磁性载体和调色剂。为了方便测量, 在常湿、低温条件 (23℃, 5%RH) 下制备两个样品, 在常温、常湿条件 (23℃, 50%RH) 下制备一个样品并在高温、高湿条件 (30℃, 80%RH) 条件下制备一个样品, 在开盖下静置 24 小时以上以调节湿度。

[0289] 湿度调节后, 盖住广口颈瓶, 以每秒 1 转的速度在辊磨机中旋转 15 次。然后在以 30 度角摇动的摆臂型摇动混合机 (arm-swing shaking mixer) 中将它们混合。制备在常湿、低温条件 (23℃, 5%RH) 下已湿度调节的两种样品, 其一在摇动 10 秒后获得, 另一在摇动 300 秒后获得。摇动每分钟进行 150 次。另外, 将在高温、高湿条件 (30℃, 80%RH) 下已湿度调节的样品各自摇动 300 秒。使用 Separ-soft STC-1-C1 抽吸分离式带电量测量装置 (Sankyo Pio-Tech) 作为用于测量摩擦带电量的装置。将 20 μm 金属网安装在试样架 (法拉第笼) 的底部, 在网上放置 0.10g 如上所述制备的显影剂, 并盖住所述架。称量此时试样架的总质量并取作 W1(g)。接下来, 将试样架安装于设备主体中, 通过调节风量控制阀设置抽吸压力为 2kPa。在这些条件下, 通过抽吸 1 分钟除去调色剂。此时的电流取作 Q(μC)。另外, 称量抽吸后试样架的总质量并取作 W2(g)。由于此时测定的 Q 相当于载体电荷的测量值, 调色剂的摩擦带电量的极性与 Q 相反。显影剂的摩擦带电量 (mC/kg) 的绝对值的计算如下: 摩擦带电量 (mC/kg) = | Q / (W1 - W2) |。对各环境中制备的样品进行这些测量。表 9 示出带电量的测量结果。

[0290] 使用改造的商购 Canon imagePRESS C1 数字打印系统作为图像形成设备, 将前述显影剂装入青色显影装置, 使用具有 40% 图像比的图像在高温、高湿环境 (30℃, 80%RH) 中进行 50,000 张输出试验。使用 CS-814 激光打印机用纸 (A4, 81.4g/m², Canon Marketing Japan) 作为转印介质。

[0291] 通过除去从显影装置内部排出过量磁性载体的机构来改造图像形成设备。在显影剂承载构件上, 通过施加直流电压 V_{dc} 和具有 2.0kHz 频率、V_{pp} 以 0.1kV 增量从 0.7kV 至 1.8kV 变化的交流电压在显影区形成电场。将 V_{pp} 确定为实现调色剂载量为 0.45mg/cm²。

[0292] 50,000-张输出试验后, 将显影剂从显影装置中取样。在高温、高湿环境 (30℃, 80%RH) 中调节收集的显影剂的湿度过夜, 然后在常温、常湿环境 (23℃, 50%RH) 中调节 24 小时以上。然后用电界分离式带电量测定装置 (field separation charge quantity measurement device) (Etwas Higashi Ohsaka Kenkyujo) 将磁性载体 1 与收集的显影剂分离。具体操作如下。在前述设备的内套筒上承载收集的显影剂, 并进行电界分离 (field separation), 使调色剂逃逸至外套筒。替换外套筒, 重复相同的分离操作 5 次直至全部调色剂已逃逸。然后收集在内套筒上剩余的磁性载体 1 (耐久后的磁性载体 1)。以下详细示出分离条件。如 前述带电量测量的情况相同, 在常温、常湿环境 (23℃, 50%RH) 中使用耐久后的磁性载体 1 和调色剂 A 的组合调节湿度 24 小时以上以后, 摇动 5 分钟后测量带电量。带电量测量结果示于表 9。

[0293] < 分离条件 >

[0294] • 测量环境 : 23℃, 50%RH

[0295] • 样品量 : 约 1.5g

[0296] • 施加电压 : -3.0kV

[0297] • 内套筒内的磁力辊旋转 :2000rpm

[0298] • 施加时间 :60s

[0299] • 内外套筒之间的距离 :5mm

[0300] 1) 带电升高性能

[0301] 基于常温、低湿环境 (23℃, 5%RH) 中的带电量来评价带电升高性能。基于混合调色剂和磁性载体 10 秒后到达混合它们 300 秒后所达到的带电量的程度 (带电升高率) 来评价显影剂的带电升高性能。混合 10 秒后的带电量取作 $Q/M(10)$ 和 300 秒后的带电量为 $Q/M(300)$, $Q/M(10)$ 除以 $Q/M(300)$ 作为百分数取作电荷升高率。评价结果示于表 9。

[0302] (评价标准)

[0303] A :带电升高率 90% 以上。

[0304] B :带电升高率至少 80% 但小于 90%。

[0305] C :带电升高率至少 75% 但小于 80%。

[0306] D :带电升高率小于 75%。

[0307] 2) 环境差 (Environmental difference)

[0308] 将常湿、低温环境 (23℃, 5%RH) 中混合 300 秒后的带电量和在高温、高湿环境 (30℃, 80%RH) 中混合 300 秒后的带电量之差评价为环境差。评价结果示于表 9。

[0309] (评价标准)

[0310] A :带电量的差小于 10mC/kg。

[0311] B :带电量的差至少 10mC/kg 但小于 15mC/kg。

[0312] C :带电量的差至少 15mC/kg 但小于 20mC/kg。

[0313] D :带电量的差 20mC/kg 以上。

[0314] 3) 50,000 张图像输出试验后带电赋予功能的下降率

[0315] 将在常温、低湿环境 (23℃, 5%RH) 中湿度调节的调色剂 A 和载体 1 的带电量取作 $Q/M(0K)$, 而在常温、低湿环境 (23℃, 5%RH) 中湿度调节的耐久后的调色剂 A 和载体 1 的带电量取作 $Q/M(50K)$ 。然后根据下式测定带电赋予功能的下降率。评价结果示于表 9。

[0316] 带电赋予功能的下降率 = $\{(Q/M(0K) - Q/M(50K)) / Q/M(0K)\} \times 100$

[0317] (评价标准)

[0318] A :带电赋予功能的下降率小于 10%。

[0319] B :带电赋予功能的下降率至少 10% 但小于 20%。

[0320] C :带电赋予功能的下降率至少 20% 但小于 30%。

[0321] D :带电赋予功能的下降率 30% 以上。

[0322] [表 9]

[0323]

	显影剂带电特性										
	带电量				带电升高性能		环境差		50,000 张后带电赋予功能的下降率		
	常温、 低温、 10 秒 [mC/Kg]	常温、 低温、 300 秒 [mC/Kg]	常温、 常湿、 300 秒 [mC/Kg]	高温、 高湿、 300 秒 [mC/Kg]	升高率 (%)	评价	$\Delta Q/M$ (NL-HH)	评价	40% 任务 50K 分离 的载体 NN带电量 [mC/Kg]	下降率 (%)	评价
实施例 1	55	60	56	55	92	A	5	A	54	3.6	A
实施例 2	54	60	56	54	90	A	6	A	54	3.6	A
实施例 3	55	61	56	52	90	A	9	A	51	8.9	A
实施例 4	53	59	51	52	90	A	7	A	48	5.9	A
实施例 5	53	61	56	54	87	B	7	A	52	7.1	A
实施例 6	50	55	46	44	91	A	11	B	41	10.9	B
实施例 7	49	56	46	43	88	B	13	B	40	13.0	B
实施例 8	51	56	47	45	91	A	11	B	41	12.8	B
实施例 9	46	55	45	42	84	B	13	B	40	11.1	B
实施例 10	38	49	39	34	78	C	15	C	30	23.1	C
实施例 11	39	50	41	34	78	C	16	C	30	26.8	C
实施例 12	43	52	40	41	83	B	11	B	31	22.5	C
实施例 13	34	42	33	25	81	B	17	C	24	27.3	C
实施例 14	37	44	33	26	84	B	18	C	25	24.2	C
比较例 1	30	46	35	27	65	D	19	C	25	28.6	C
比较例 2	37	45	28	21	82	B	24	D	22	21.4	C
比较例 3	30	35	26	20	86	B	15	C	19	26.9	C
比较例 4	28	35	20	14	80	B	21	D	13	35.0	D
比较例 5	25	34	22	14	74	D	20	D	14	36.4	D
比较例 6	28	38	22	15	74	D	23	D	10	54.5	D

[0324] 4) 起雾

[0325] 初始起雾

[0326] 50,000 张图像输出试验前,通过调节直流电压 V_{DC} 将 V_{back} 设定为 150V,并打印 1 张实心白色图像。

[0327] 用反射计 (Tokyo Denshoku K. K. 的 REFLECTOMETER Model TC-6Ds) 测量图像形成前纸的平均反射率 D_r (%) 和实心白色图像的反射率 D_s (%)。起雾 (%) 计算为 D_r (%) - D_s (%)，并根据以下标准评价。评价结果示于表 10。

[0328] (评价标准)

[0329] A:起雾小于 0.5%。

[0330] B:起雾至少 0.5% 但小于 1.0%。

[0331] C:起雾至少 1.0% 但小于 2.0%。

[0332] D:起雾 2.0% 以上。

[0333] 补给期间的起雾

[0334] 下述泄漏试验后,将双组分显影剂的调色剂浓度调节至 8%,并连续输出 1000 份具有 50% 图像比的图像的打印件。然后通过调节直流电压 V_{DC} 来设置 V_{back} 至 150V,打印 1 张

实心白色图像,如前所述评价起雾。评价结果示于表 10。

[0335] 5) 泄漏试验(白点)

[0336] 在前述补给期间的起雾试验完成后停止调色剂的补给,消耗调色剂,使用具有 4% 的调色剂浓度的双组分显影剂。

[0337] 在普通 A4 纸上连续输出 5 张实心 (FFH) 图像,计数图像上直径为 1mm 以上的暴露的白色区(白点)。在 5 张实心图像上计数白点,评价基于点的总数。用双组分显影剂的 4% 的调色剂浓度以相同的方式评价图像输出试验前(初期)的显影剂。评价结果示于表 10。

[0338] (评价标准)

[0339] A:0 个白点。

[0340] B:1 至小于 5 个白点。

[0341] C:5 至小于 20 个白点。

[0342] D:20 至 100 个白点。

[0343] 6) 显影性 50,000 张图像输出试验后,调节双组分显影剂至 8% 的调色剂浓度。用 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的调色剂载量通过调节 V_{pp} 来形成单色实心图像。然后根据以下标准评价获得 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 的调色剂载量所需的 V_{pp} 。评价结果示于表 10。

[0344] (评价标准)

[0345] A:当 V_{pp} 为 1.3kV 以下时调色剂载量为 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0346] B:当 V_{pp} 大于 1.3kV 但 1.5kV 以下时调色剂载量为 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0347] C:当 V_{pp} 大于 1.5kV 但 1.8kV 以下时调色剂载量为 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0348] D:当 V_{pp} 大于 1.8kV 时调色剂载量小于 $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0349] 7) 外部添加剂的累积量

[0350] 在高温、高湿条件(30℃,80%RH)下在 50,000 张图像输出试验后分离和收集的磁性载体 1 通过 X 射线荧光(XRF)来测量以测定 Ti 强度(Ti1)。另外还测量未进行耐久试验的磁性载体 1 的 Ti 强度(Ti2)。基于荧光 X 射线强度的差(Ti1 - Ti2)评价从调色剂移动累积到磁性载体颗粒表面上的来自外部添加剂的氧化钛的量的差。

[0351] (评价标准)

[0352] A:几乎没有来自外部添加剂的氧化钛的累积(Ti1 - Ti2 小于 0.050kcps)。

[0353] B:来自外部添加剂的氧化钛的轻微累积(Ti1 - Ti2 至少 0.050kcps 但小于 0.100kcps)。

[0354] C:来自外部添加剂的氧化钛的累积存在,但是没有实用上的问题(Ti1 - Ti2 至少 0.100kcps 但小于 0.200kcps)。

[0355] D:来自外部添加剂的氧化钛的明显累积,足以影响带电赋予功能(Ti1 - Ti2 大于 0.200kcps)。

[0356] [表 10]

[0357]

	耐久性											
	雾化				白点				显影性		外部添加剂的累积	
	初期		50,000 张打印后		初期		50,000 张打印后		初期	50,000 张打印后	荧光 X 射线强度变化	
	初期起雾 (%)	评价	40% 任务 50K 补给期间的起雾 (%)	评价	白点数	评价	白点数	评价	初期	耐久后	Δ XRF 强度 [kcps]	评价
实施例 1	0.1	A	0.2	A	0	A	0	A	A	A	0.028	A
实施例 2	0.1	A	0.3	A	0	A	0	A	A	A	0.035	A
实施例 3	0.2	A	0.3	A	1	B	3	B	A	A	0.048	A
实施例 4	0.3	A	0.3	A	0	A	1	B	A	A	0.032	A
实施例 5	0.1	A	0.4	A	0	A	1	B	A	B	0.040	A
实施例 6	0.5	B	1.1	C	0	A	4	B	A	B	0.078	B
实施例 7	0.6	B	1.0	C	3	B	5	C	A	B	0.064	B
实施例 8	0.5	B	0.9	B	1	B	4	B	A	B	0.055	B
实施例 9	0.7	B	1.2	C	1	B	6	C	B	C	0.065	B
实施例 10	0.9	B	1.6	C	4	B	7	C	B	C	0.142	C
实施例 11	0.9	B	1.7	C	5	C	9	C	B	C	0.166	C
实施例 12	0.7	B	1.4	C	4	B	9	C	B	C	0.150	C
实施例 13	1.2	C	1.8	C	6	C	12	C	B	C	0.177	C
实施例 14	1.4	C	1.9	C	9	C	18	C	B	C	0.180	C
比较例 1	1.9	C	2.2	D	8	C	18	C	B	D	0.192	C
比较例 2	2.5	D	3.5	D	5	C	30	D	D	D	0.144	C
比较例 3	2.5	D	3.4	D	20	D	35	D	D	D	0.390	D
比较例 4	3.4	D	4.7	D	22	D	35	D	C	D	0.434	D
比较例 5	3.5	D	4.5	D	22	D	45	D	C	D	0.444	D
比较例 6	3.7	D	5.8	D	15	C	25	D	D	D	0.225	D

[0358] < 实施例 2 至 14, 比较例 1 至 6 >

[0359] 如表 11 所示组合磁性载体和调色剂, 并以与实施例 1 相同的方式评价。对于各双组分显影剂的评价结果示于表 9 和 10。

[0360] [表 11]

[0361]

	磁性载体	核	调色剂	平均圆形成度
实施例 1	载体 1	多孔磁性核 1	调色剂 A	0.975
实施例 2	载体 2	↑	↑	↑
实施例 3	载体 3	↑	↑	↑
实施例 4	载体 4	↑	↑	↑
实施例 5	↑	↑	调色剂 B	0.945
实施例 6	载体 5	↑	调色剂 A	0.975
实施例 7	载体 6	多孔磁性核 2	↑	↑
实施例 8	载体 7	多孔磁性核 3	↑	↑
实施例 9	载体 8	多孔磁性核 4	↑	↑
实施例 10	载体 9	多孔磁性核 5	↑	↑
实施例 11	载体 10	多孔磁性核 6	↑	↑
实施例 12	载体 11	多孔磁性核 7	↑	↑
实施例 13	载体 12	多孔磁性核 8	↑	↑
实施例 14	载体 13	多孔磁性核 9	↑	↑
比较例 1	↑	↑	调色剂 C	0.932

比较例 2	载体 14	多孔磁性核 7	调色剂 A	0.975
比较例 3	载体 15	↑	↑	↑
比较例 4	载体 16	↑	↑	↑
比较例 5	载体 17	多孔磁性核 10	↑	↑
比较例 6	载体 18	磁性核 11	↑	↑

- [0362] [附图标记说明]
- [0363]

1

原料调色剂
- [0364]

2

自动送料器
- [0365]

3

供给喷嘴
- [0366]

4

表面改性设备内部
- [0367]

5

热风导入口
- [0368]

6

冷风导入口
- [0369]

7

表面改性的调色剂颗粒
- [0370]

8

旋风分离器
- [0371]

9

鼓风机

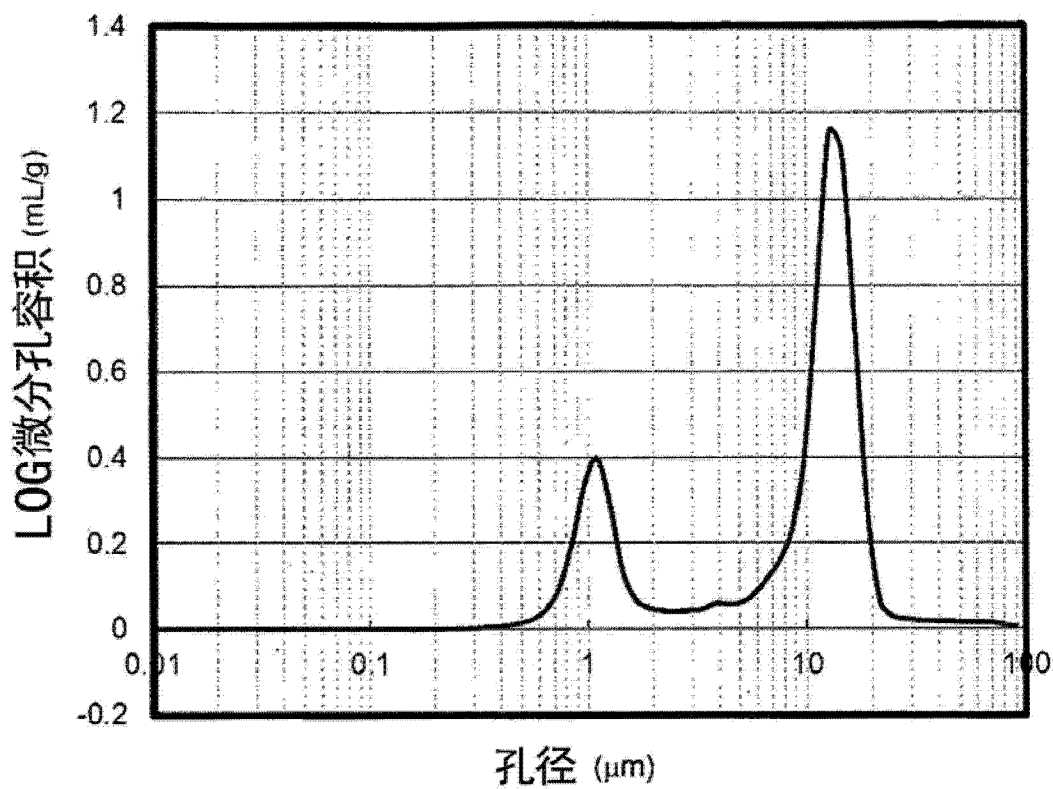


图 2

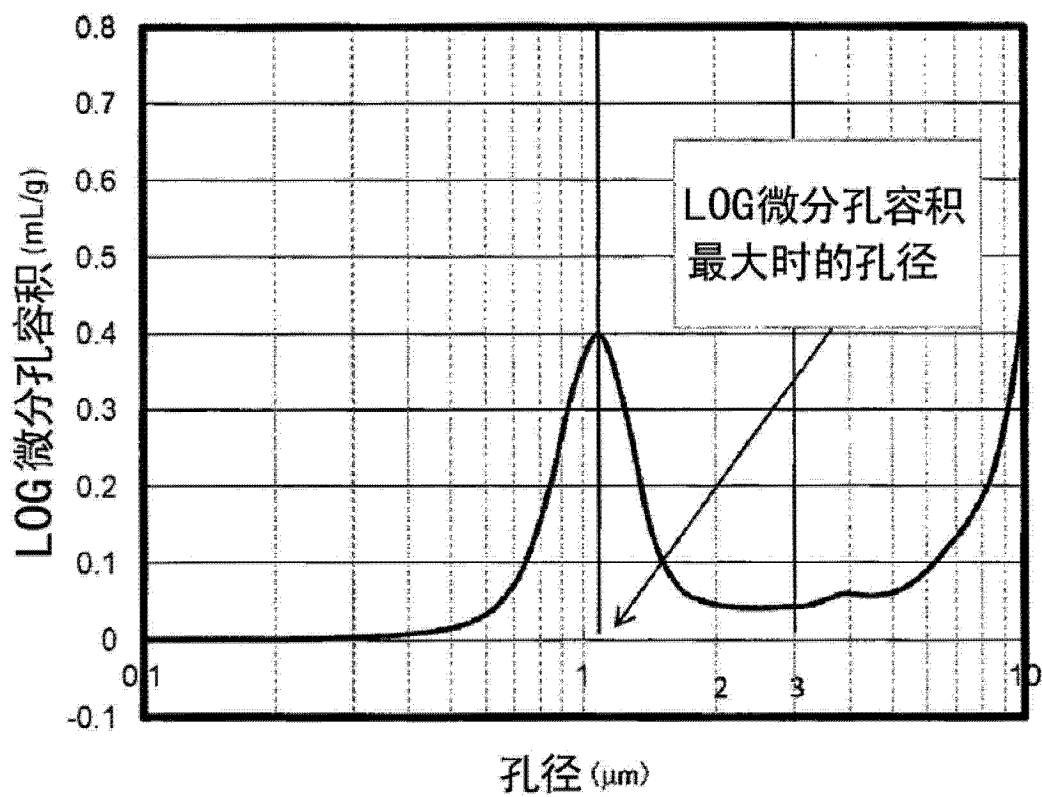


图 3