



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102105841 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 200980129321.9

代理人 魏启学

(22) 申请日 2009.08.04

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G03G 9/113(2006.01)

2008-201072 2008.08.04 JP

G03G 9/08(2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2011.01.26

JP 2004-77568 A, 2004.03.11, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

US 2006/0269862 A1, 2006.11.30, 全文.

PCT/JP2009/064091 2009.08.04

JP 8-254857 A, 1996.10.01, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

JP 8-160673 A, 1996.06.21, 全文.

W02010/016603 JA 2010.02.11

CN 101206421 A, 2008.06.25, 全文.

CN 1527141 A, 2004.09.08, 全文.

(73) 专利权人 佳能株式会社

WO 2007/138912 A1, 2007.12.06, 全文.

地址 日本东京都

审查员 王碧琛

(72) 发明人 井上知香 藤川博之 石上恒

中村邦彦 小松望 远藤知子

马场善信 板仓隆行

(74) 专利代理机构 北京魏启学律师事务所

11398

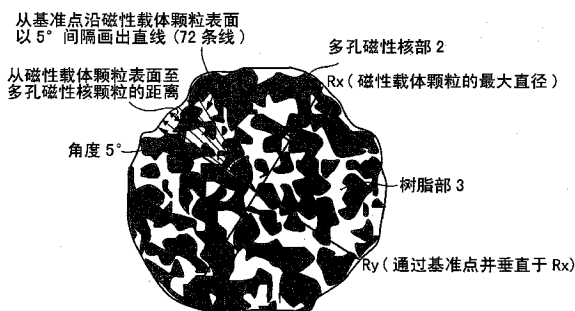
权利要求书1页 说明书35页 附图4页

(54) 发明名称

磁性载体和双组分显影剂

(57) 摘要

一种磁性载体和双组分显影剂,其用于改进空白、放置后起雾、当长期使用载体附着和图像浓度在广泛使用前后的变化。公开一种磁性载体,其具有至少含多孔磁性核颗粒和树脂的磁性载体颗粒。所述磁性载体特征在于在用扫描电子显微镜拍摄的磁性载体颗粒截面的反射电子图像中,当在磁性载体颗粒的截面上沿磁性载体颗粒表面从基准点以每5°画出将图像72等分的直线时,其中在所述直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面测量的树脂厚度为0.0μm至0.3μm的直线数(A)为直线总数72条线的7-36条线;和其中在所述直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面测量的树脂厚度为1.5μm至5.0μm的直线数(B)为总数72条线的7-36条线。



CN 102105841 B

1. 一种磁性载体,其包括各自含多孔磁性核颗粒和树脂的磁性载体颗粒,其中

当将通过 SEM 拍摄的所述磁性载体颗粒的截面的反射电子图像用从基准点朝向所述磁性载体颗粒表面以径向的方式以 5° 的间隔画出的直线划分为 72 等分时,60 数量 % 以上的所述磁性载体颗粒满足下列 (a)、(b) 和 (c),

其中所述基准点为 R_x 的中点,所述 R_x 定义为在所述磁性载体颗粒的加工截面区域中的最大直径:

(a) 沿着直线所述树脂的厚度为 $0.0\ \mu\text{m}$ 以上至 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下的直线数“A”为 7 条线以上至 36 条线以下,基于所述直线的总数 72 条线,所述树脂的厚度通过测量在所述直线上从所述磁性载体颗粒表面至所述多孔磁性核颗粒表面的距离而得到;

(b) 沿着直线所述树脂的厚度为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上至 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下的直线数“B”为 7 条线以上至 36 条线以下,基于所述直线的总数 72 条线,所述树脂的厚度通过测量在所述直线上从所述磁性载体颗粒表面至所述多孔磁性核颗粒表面的距离而得到;和

(c) 沿着直线所述树脂的厚度为 $0.0\ \mu\text{m}$ 以上至 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下的直线数“C”为 70 条线以上,基于所述直线的总数 72 条线,所述树脂的厚度通过测量在所述直线上从所述磁性载体颗粒表面至所述多孔磁性核颗粒表面的距离而得到,

其中用树脂填充所述多孔磁性核颗粒的孔,

作为所述多孔磁性核颗粒用材料,其包括铁氧体。

2. 根据权利要求 1 所述的磁性载体,其中所述“A”为 11 条线以上至 32 条线以下,基于所述直线的总数 72 条线,和所述 B 为 11 条线以上至 32 条线以下,基于所述直线的总数 72 条线。

3. 根据权利要求 1 所述的磁性载体,其中,当将沿着上述直线中从第 1 条线至第 18 条线的直线的所述树脂厚度的平均值设定为平均值 (1),将沿着上述直线中从第 19 条线至第 36 条线的直线的所述树脂厚度的平均值设定为平均值 (2),将沿着上述直线中从第 37 条线至第 54 条线的直线的所述树脂厚度的平均值设定为平均值 (3) 和将沿着上述直线中从第 55 条线至第 72 条线的直线的所述树脂厚度的平均值设定为平均值 (4) 时,所述平均值 (1)-(4) 中最大值和最小值之间的差为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下。

4. 根据权利要求 1 所述的磁性载体,其中用树脂填充所述多孔磁性载体颗粒的孔的多孔磁性载体颗粒进一步用树脂涂布所述多孔磁性载体颗粒的表面。

5. 一种双组分显影剂,其包括根据权利要求 1 所述的磁性载体和调色剂。

6. 根据权利要求 5 所述的双组分显影剂,其中所述调色剂具有平均圆形度为 0.940 以上至 1.000 以下,所述平均圆形度是通过将具有圆当量直径为 $1.985\ \mu\text{m}$ 以上至小于 $39.69\ \mu\text{m}$ 的颗粒在圆形度为 0.200-1.000 的范围内分割为 800 份来进行分析的,所述圆当量直径用具有图像处理分辨率为 512×512 像素的流式颗粒图像分析仪测量,其中每像素为 $0.37\ \mu\text{m} \times 0.37\ \mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 5 所述的双组分显影剂,其中所述调色剂在圆当量直径为 $1.985\ \mu\text{m}$ 以上至小于 $39.69\ \mu\text{m}$ 的颗粒圆形度分布中,从较低圆形度累积 10 数量 % 时的圆形度为 0.910 以上。

磁性载体和双组分显影剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于电子照相系统、静电记录系统或静电打印系统的磁性载体和双组分显影剂。

背景技术

[0002] 近年来,为了实现电子照相术等需要的高图像质量和高运行性能,提议具有孔的铁氧体核材料用树脂填充的树脂填充的载体(参见日本专利特开申请 2007-57943 和 2006-337579)。根据这些提议,能够使载体的比重低,在一定程度上,这能够抑制差的图像形成。

[0003] 然而,在为了实现高运行性能的利用 a-Si 鼓的系统中,a-Si 鼓具有比任何 OPC 鼓更高的静电容量,因此调色剂必须比以往摩擦带电更多。然而,此类载体具有不足的摩擦电荷提供能力,因此,在高温高湿环境(温度 30℃ / 湿度 80% RH) 下放置一周之后打印图像的情况下,调色剂会附着至非图像区域而引起差的图像形成的现象(即,起雾)。因此,在一些情况下难以将此类载体应用于利用 a-Si 鼓的系统中。此外,在以 1% 图像百分比以低图像浓度于 50,000 张纸上打印图像的情况下,任何破坏的载体颗粒会附着至感光鼓上的图像(载体附着)。

[0004] 另外,为了达到高图像质量,必要的是抑制发生其中环状或点状图案出现在记录纸张上的现象(环标记)。环标记涉及因为任何电阻低的异物存在于显影剂承载构件上引起电荷从显影剂承载构件泄漏至感光鼓而发生的现象。为防止此现象,必须将交流偏压的峰间电压(Vpp) 设定为低的。然而,已证实,如果在使用日本专利特开申请 2007-57943 和 2006-337579 中公开的载体中设定 Vpp 为低的,低显影性能会导致引起图像浓度的降低。其进一步发生了在半色调区域和实心区域之间的边界处将在半色调区域后端的调色剂刮擦以产生白线,从而引起其中实心区域的边缘显著存在的图像缺陷(空白区域)。

[0005] 同时,提议通过在超临界流体中以树脂溶解或分散的状态在铁氧体核上形成涂层以使树脂的层厚度标准偏差小的载体(参见日本专利特开申请 2007-72444)。使用该载体能够在具有处理速度为约 200mm/ 秒的图像形成设备中形成高浓度图像。然而,在能适应 POD(按需打印)的具有例如处理速度为 300mm/ 秒以上的高速机中,存在由于不充分的显影效率而发生空白区域的问题。在此类具有处理速度为 300mm/ 秒以上的高速机中,在一些情况下还发生以下:在以 1% 图像百分比于 50,000 张纸上打印图像的情况下,在此类磁性载体颗粒表面处的树脂层劣化而引起运行前后的图像浓度变化。

[0006] 还提议其铁氧体核用树脂涂布以具有来自于细晶体颗粒的凹凸表面的载体,和其铁氧体核仅在它们的凹部引入树脂的载体(参见日本专利特开申请 H04-93954 和 S58-216260)。根据这些日本专利特开申请 H04-93954 和 S58-216260,能够获得一定程度上改进环境依赖性和耐调色剂消耗性的载体。然而,控制不了树脂的层厚度,因此存在在常温低湿环境(温度 23℃ / 湿度 5% RH) 中,当设定 Vpp 为低的时候由于显影效率的降低发生空白区域的问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供解决了如上所述问题的磁性载体和双组分显影剂。具体而言,本发明的目的在于提供改善空白区域、放置后起雾、运行期间载体附着和在运行前后图像浓度变化的磁性载体和双组分显影剂。

[0008] 本发明为具有至少含多孔磁性核颗粒和树脂的磁性载体颗粒的磁性载体。

[0009] 磁性载体颗粒满足下列 (a)、(b) 和 (c),其中在用扫描电子显微镜拍摄的磁性载体颗粒截面的反射电子图像中,从其截面的基准点沿磁性载体颗粒表面画出以 5° 的间隔将磁性载体颗粒截面分割为 72 部分的直线;以 60 数量%以上的量含有磁性载体颗粒:

[0010] (a) 沿着直线树脂的厚度为 $0.0\ \mu\text{m}$ 以上至 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下的直线数“A”为 7 条线以上至 36 条线以下,基于直线的总数 72 条线,所述树脂的厚度通过测量在直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到;

[0011] (b) 沿着直线树脂的厚度为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上至 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下的直线数“B”为 7 条线以上至 36 条线以下,基于直线的总数 72 条线,所述树脂的厚度通过测量在直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到;和

[0012] (c) 沿着直线树脂的厚度为 $0.0\ \mu\text{m}$ 以上至 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下的直线数“C”为 70 条线以上,基于直线的总数 72 条线,所述树脂的厚度通过测量在直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到。

[0013] 使用本发明的磁性载体和双组分显影剂能够充分地改善空白区域、放置后起雾和运行期间的载体附着,也减轻在运行前后的图像浓度变化。

附图说明

[0014] 图 1 为本发明中可用于本发明的表面改造的设备的示意图。

[0015] 图 2 示出本发明中磁性载体颗粒截面的 SEM 反射电子图像的实例。

[0016] 图 3 示出本发明中磁性载体颗粒截面的分割的 SEM 反射电子图像的实例。

[0017] 图 4 为示意性示出通过测量本发明中从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂厚度的测量实例的图。

[0018] 图 5 为通过测量本发明实施例 1 中从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂厚度的图。

[0019] 图 6 为示意性示出其中画出用于测量本发明中从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离的直线的实例的图。

具体实施方式

[0020] 本发明的磁性载体为具有至少含多孔磁性核颗粒和树脂的磁性载体颗粒的磁性载体。

[0021] 在本发明的磁性载体中,重要的是,如稍后涉及的图 4 中还示出的,在用扫描电子显微镜拍摄的磁性载体颗粒截面的反射电子图像中,从其截面的基准点沿磁性载体颗粒表面画出以 5° 的间隔将磁性载体颗粒截面分割为 72 部分的直线;沿着直线树脂的厚度为 $0.0\ \mu\text{m}$ 以上至 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下的直线数“A”为 7 条线以上至 36 条线以下,基于直线的总数 72

条线,所述树脂的厚度通过测量在直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到。还重要的是沿着直线树脂的厚度为 $1.5\mu\text{m}$ 以上至 $5.0\mu\text{m}$ 以下的直线数“B”为 7 条线以上至 36 条线以下,基于直线的总数 72 条线,所述树脂的厚度通过测量在直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到。

[0022] 将直线数 A 和直线数 B 控制在基于直线的总数的上述范围内,这能够防止空白区域、在于高温高湿环境 ($30^\circ\text{C}/80\% \text{RH}$) 中放置一周之后打印的情况下的起雾和运行期间的载体附着,也能够减轻运行前后的图像浓度变化。

[0023] 本发明的磁性载体显示此类优异效果的原因不清楚,但本发明人推测其原因如下所述。

[0024] 磁性载体颗粒具有通过测量在直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度为 $0.0\mu\text{m}$ 以上至 $0.3\mu\text{m}$ 以下的部分,是指从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离短并且载体颗粒具有在它们的表面处树脂的厚度小的部分。在当磁性载体颗粒具有在它们的表面处树脂的厚度为 $0.3\mu\text{m}$ 以下的部分时的情况下,多孔磁性核颗粒具有低电阻值,因此在显影时具有与磁性载体开始承载的调色剂的极性相反的极性的摩擦电荷(反电荷)能够容易地释放至显影剂承载构件。因此,削弱磁性载体和调色剂之间的静电吸引力,因此调色剂能够改进其对于电场的响应并改进其显影性能。

[0025] 然而,如果磁性载体颗粒仅为在它们的表面处具有通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度为 $0.0\mu\text{m}$ 以上至 $0.3\mu\text{m}$ 以下的部分的磁性载体颗粒,那么在一些情况下可以改进调色剂的显影性能但是改善不了空白区域和起雾。

[0026] 为了改善空白区域和起雾,除了具有树脂的厚度小的部分的特征以外,重要的是控制在磁性载体颗粒表面处树脂的厚度小的部分相对于全部的比例。具体而言,重要的是沿着直线树脂的厚度为 $0.0\mu\text{m}$ 以上至 $0.3\mu\text{m}$ 以下的直线数 A 为 7 条线以上至 36 条线以下,基于直线的总数 72 条线,所述树脂的厚度通过测量在直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到。此外,直线数 A 可以优选为 11 条线以上至 32 条线以下。

[0027] 因为控制直线数 A 以使其为 7 条线以上至 36 条线以下,在显影时具有与磁性载体开始承载的调色剂的极性相反的极性的摩擦电荷(反电荷)能够容易地在常温低湿环境(温度 23°C / 湿度 $5\% \text{RH}$) 中释放至显影剂承载构件,且调色剂能够具有优越的显影性能以及能够保证较少的空白区域。

[0028] 此外,与调色剂接触并赋予调色剂摩擦电荷的树脂部适当地存在于磁性载体颗粒表面上。因此,调色剂适当地摩擦带电,因此即使在高温高湿环境 ($30^\circ\text{C}/80\% \text{RH}$) 中放置一周之后打印图像时也能够抑制发生起雾。

[0029] 直线数 A 小于 7 条线显示存在很少的通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度小的部分。在这种情况下,在显影时具有与磁性载体开始承载的调色剂的极性相反的极性的摩擦电荷(反电荷)能够容易地释放至显影剂承载构件,并且,在例如以设定为低的 V_{pp} 和使用具有处理速度为 $300\text{mm}/\text{秒}$ 以上的高速机在常温低湿环境(温度 23°C / 湿度 $5\% \text{RH}$) 中打印图像的情况下,调色剂可能具有低的显影性能,因此使空白区域趋于发生。

[0030] 另一方面,直线数 A 大于 36 条线显示存在很多的通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度小的部分。具有存在于磁性载体颗粒表面上的厚度的树脂部与调色剂接触以赋予调色剂摩擦电荷。因此,由于具有存在于磁性载体颗粒表面上的厚度的树脂部如此的少,以致调色剂不能充分地摩擦带电,因此调色剂可能具有不足的摩擦带电量,以致起雾趋于发生在例如于高温高湿环境 (30°C /80% RH) 中放置一周之后打印图像时。

[0031] 同时,磁性载体颗粒具有其中通过测量在直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度为 1.5 μm 以上至 5.0 μm 以下的部分是指磁性载体颗粒具有在其表面处树脂的厚度大的部分。在当磁性载体颗粒具有其中在其表面处树脂的厚度为 1.5 μm 以上至 5.0 μm 以下的部分时的情况下,磁性载体能够改进强度,并且当以低图像浓度打印图像时能够改进耐久性。

[0032] 然而,如果磁性载体颗粒仅仅为在其表面处具有其中通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度为 1.5 μm 以上至 5.0 μm 以下的部分的磁性载体颗粒,在于大量纸张上打印图像的情况下,任何来自于破坏的磁性载体颗粒的磁性载体可以变得附着至调色剂图像(载体附着),或者在防止运行前后的图像浓度变化时会不充分。

[0033] 因此,重要的是控制在磁性载体颗粒表面处树脂的厚度大的部分相对于全部的比例。具体而言,重要的是沿着直线树脂的厚度为 1.5 μm 以上至 5.0 μm 以下的直线数 B 为 7 条线以上至 36 条线以下,基于所述直线的总数 72 条线,所述树脂的厚度通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到。此外,直线数 B 可以优选为 11 条线以上至 32 条线以下。

[0034] 由于控制直线数 B 以使其为 7 条线以上至 36 条线以下,磁性载体颗粒用树脂充分地覆盖,因此磁性载体颗粒可以具有充分的强度,并能够不容易地被破坏。因此,即使在 50,000 纸张上以低图像浓度打印图像的情况下,任何来自于破坏的磁性载体颗粒的磁性载体能够变得不能容易地附着至调色剂图像(载体附着)。

[0035] 此外,即使在 5,000 纸张上打印具有 1% 的图像面积的图像的情况下,树脂也可以较少地劣化以能够使调色剂的摩擦带电量较少地变化,因此这能够减轻在运行前后的图像浓度变化。

[0036] 直线数 B 小于 7 条线显示存在很少的通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度大的部分。因此,多孔磁性核颗粒可能具有低强度并趋于破坏。因此,在大量纸张上打印图像的情况下,任何来自于破坏的磁性载体颗粒的磁性载体可能附着至调色剂图像(载体附着)。

[0037] 另一方面,直线数 B 大于 36 条线显示存在很多的通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度大的部分。因此,在于 5,000 纸张上打印具有 1% 的图像面积的图像的情况下,树脂会劣化而使调色剂的摩擦带电量大幅地改变,因此这可以使在运行前后的图像浓度变化大。

[0038] 二者均基于所述直线的总数 72 条线的直线数 A 为 7 条线以上至 36 条线以下和直线数 B 为 7 条线以上至 36 条线以下显示:磁性载体颗粒具有其中通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度小的部分(直线数 A)和树脂的厚

度大的部分（直线数 B）二者。由于磁性载体颗粒同时具有在上述范围内的沿着直线树脂的厚度为 $0.0\ \mu\text{m}$ 以上至 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下的直线数 A 和沿着直线树脂的厚度为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上至 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下的直线数 B，这能够良好地改善空白区域、放置后起雾和运行期间的载体附着，也能够良好地减轻在运行前后的图像浓度变化。

[0039] 另外，由于磁性载体颗粒同时具有在上述范围内的通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的沿着直线树脂的厚度为 $0.0\ \mu\text{m}$ 以上至 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下的直线数 A 和通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的沿着直线树脂的厚度为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上至 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下的直线数 B，本发明的磁性载体能够带来高的显影效率，因此即使当 V_{pp} 设定为低的时候也能够克服上述问题。因此，能够不容易发生图像缺陷 (image difficulties) 如环标记和空白区域。为了将上述 A 和 B 控制在本发明中规定的范围内，其可以通过控制当生产磁性载体时如何用树脂填充核颗粒、如何用后者涂布前者 and 树脂的量来完成。

[0040] 如果磁性载体颗粒具有很多的树脂的厚度大于 $5.0\ \mu\text{m}$ 的部分，那么当生产磁性载体时磁性载体颗粒可能聚结，这是因为树脂部太厚。因此，在本发明的磁性载体颗粒中，沿着直线树脂的厚度为 $0.0\ \mu\text{m}$ 以上至 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下的直线数 C 为 70 条线以上，基于所述直线的总数 72 条线，所述树脂的厚度通过测量在该直线上从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到。

[0041] 此外，在本发明中，其中直线数 A、B 和 C 满足本发明中规定的范围的磁性载体颗粒以全部磁性载体的 60 数量% 以上的量存在。此类颗粒也可以优选以全部的 80 数量% 以上、更优选 96 数量% 以上的量存在。因而，已控制其树脂厚度的磁性载体颗粒可以为大量的，因此这能够改善放置后起雾。

[0042] 此外，在本发明的磁性载体中，在将沿着以上直线中第 1 条线至第 18 条线的直线的树脂厚度的平均值设定为平均值 (1)，沿着以上直线中第 19 条线至第 36 条线的直线的树脂厚度的平均值设定为平均值 (2)，沿着以上直线中第 37 条线至第 54 条线的直线的树脂厚度的平均值设定为平均值 (3) 和沿着以上直线中第 55 条线至第 72 条线的直线的树脂厚度的平均值设定为平均值 (4) 的情况下，优选在这些平均值 (1)–(4) 中最大值和最小值之间的差为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下。图 5 示出关于后述实施例 1 的磁性载体具体地以图的形式的数据。

[0043] 在这些平均值 (1)–(4) 中最大值和最小值之间的差为 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下显示其中通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂的厚度小的部分和树脂的厚度大的部分存在不局部化。因此，调色剂在各磁性载体颗粒表面的每一个区域中较少不均匀地摩擦带电，因而能够更加地抑制发生放置后起雾。

[0044] 此外，在本发明的磁性载体中，优选通过测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂厚度在 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上至 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下的标准偏差内。这保证其中树脂的厚度小的部分和树脂的厚度大的部分二者的存在，因此这能够更加地抑制发生放置后起雾并且也能够更加减轻运行期间载体附着。

[0045] 接下来描述多孔磁性核。在本发明中，“多孔磁性核”是指大量多孔磁性核颗粒的聚集体。对于多孔磁性核颗粒重要的是具有从磁性载体颗粒表面延伸至内部的孔。该孔用树脂填充，并且这能够使磁性载体具有高强度并且也赋予调色剂高的显影性能。

[0046] 作为多孔磁性核颗粒用材料,其可以包括磁铁矿和铁氧体。其可以优选为铁氧体。铁氧体为由下式表示的烧结体: $(M1_2O)_x(M2O)_y(Fe_2O_3)_z$ (其中 M1 为单价金属和 M2 为二价金属;以及,其中 $x+y+z = 1.0$, x 和 y 各自为 $0 \leq (x, y) \leq 0.8$, 和 z 为 $0.2 < z < 1.0$ 。)。

[0047] 在该式中,作为 M1 和 M2,优选使用选自 Li、Fe、Mn、Mg、Sr、Cu、Zn、Ni、Co 和 Ca 组成的组中的至少一种金属元素。

[0048] 其可以包括磁性 Li 系铁氧体 [例如 $(Li_2O)_a(Fe_2O_3)_b$ ($0.0 < a < 0.4, 0.6 \leq b < 1.0$ 和 $a+b = 1$), 和 $(Li_2O)_a(SrO)_b(Fe_2O_3)_c$ ($0.0 < a < 0.4, 0.0 < b < 0.2, 0.4 \leq c < 1.0$ 和 $a+b+c = 1$)] ;Mn 系铁氧体 [例如, $(MnO)_a(Fe_2O_3)_b$ ($0.0 < a < 0.5, 0.5 \leq b < 1.0$ 和 $a+b = 1$)] ;Mn-Mg 系铁氧体 [例如, $(MnO)_a(MgO)_b(Fe_2O_3)_c$ ($0.0 < a < 0.5, 0.0 < b < 0.5, 0.5 \leq c < 1.0$ 和 $a+b+c = 1$)] ;Mn-Mg-Sr 系铁氧体 [例如, $(MnO)_a(MgO)_b(SrO)_c(Fe_2O_3)_d$ ($0.0 < a < 0.5, 0.0 < b < 0.5, 0.0 < c < 0.5, 0.5 \leq d < 1.0$ 和 $a+b+c+d = 1$)] ;和 Cu-Zn 系铁氧体 [例如, $(CuO)_a(ZnO)_b(Fe_2O_3)_c$ ($0.0 < a < 0.5, 0.0 < b < 0.5, 0.5 \leq c < 1.0$ 和 $a+b+c = 1$)]。上述铁氧体可以以极少量含有任何其它的金属。

[0049] 为了使多孔结构和核颗粒表面的凹凸状态是有利的,从能够容易地控制铁氧体颗粒的生长速率和能够有利控制多孔磁性核的电阻率的优点的观点,优选含有 Mn 元素的 Mn 系铁氧体、Mn-Mg 系铁氧体和 Mn-Mg-Sr 系铁氧体。

[0050] 如下具体描述其中将铁氧体用作多孔磁性核的生产步骤。

[0051] 步骤 1(称量和混合步骤):

[0052] 将称取的铁氧体原料放入混合机器中,并将其粉碎和混合 0.1 小时以上至 20.0 小时以下。铁氧体原料可以包括下列:Li、Fe、Zn、Ni、Mn、Mg、Co、Cu、Ba、Sr、Y、Ca、Si、V、Bi、In、Ta、Zr、B、Mo、Na、Sn、Ti、Cr、Al 或稀土元素的金属颗粒、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。混合机器可以包括下列:球磨机、行星式磨机、乔托研磨机(giotto mill)和振动研磨机。特别地,从混合性能的观点,优选球磨机。

[0053] 步骤 2(预焙烧步骤):

[0054] 将由此混合的铁氧体原料在大气中、和在 700°C 以上至 $1,000^\circ\text{C}$ 以下范围内的焙烧温度下预焙烧 0.5 小时以上至 5.0 小时以下以使原料变成铁氧体。对于焙烧,例如,可以使用下列炉:燃烧器式焙烧炉、旋转式焙烧炉或电炉。

[0055] 步骤 3(研磨步骤):

[0056] 步骤 2 中生产的预焙烧铁氧体借助于研磨机研磨。作为研磨机,对其没有特别受限,只要能够获得期望的粒径即可,例如可以使用下列:破碎机、锤磨机、球磨机、珠磨机、行星式磨机或乔托研磨机。从研磨时间能够短的优点的观点,优选球磨机和珠磨机。此外,湿法比干法能够实现更高的研磨效率,这是因为研磨产物不会在研磨机中飞散。因而,湿法相对干法是优选的。

[0057] 步骤 4(造粒步骤):

[0058] 向预焙烧铁氧体的研磨产物中,添加水和粘结剂,以及任选的孔调节剂。孔调节剂可以包含发泡剂和树脂细颗粒。发泡剂可以包括例如,碳酸氢钠、碳酸氢锂、碳酸氢铵、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂和碳酸铵。树脂细颗粒可以包括例如以下物质的细颗粒:聚酯;聚苯乙烯;苯乙烯共聚物如苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯-乙烯基萘共聚物、苯乙烯-丙

烯酸酯共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- α -氯甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-甲基乙烯基酮共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-异戊二烯共聚物和苯乙烯-丙烯腈-茛共聚物；聚氯乙烯、酚醛树脂、改性酚醛树脂、马来树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚乙酸乙烯酯树脂和有机硅树脂；具有选自脂族多元醇、脂族二羧酸、芳族二羧酸、芳族二元醇和双酚类的单体作为结构单元的聚酯树脂；聚氨酯树脂、聚酰胺树脂、聚乙烯醇缩丁醛树脂、萘烯树脂、苯并呋喃茛树脂和石油树脂；以及具有聚酯单元和乙烯基聚合物单元的杂化树脂。作为粘结剂，例如可以使用聚乙烯醇。

[0059] 在步骤 3 中，当通过湿法研磨时，考虑到水也包含在铁氧体浆料中，优选添加粘结剂和任选的孔调节剂。将获得的铁氧体浆料干燥并通过使用雾化干燥器并在 100℃ 以上至 200℃ 以下的温度的加热氛围中造粒。作为雾化干燥器，对其没有特别地限制，只要能够达到期望的多孔磁性核颗粒粒径。例如，可以使用喷雾干燥器。

[0060] 步骤 5 (主焙烧步骤)：

[0061] 将造粒的产物在 800℃ 以上至 1,200℃ 以下的温度下焙烧 1 小时以上至 24 小时以下。使焙烧温度更高和焙烧时间更长使得进行多孔磁性核颗粒的焙烧，因此孔径变得更小并且孔数目也减少。因而，能够控制多孔磁性核颗粒的孔径和孔数目。

[0062] 步骤 6 (筛选步骤)：

[0063] 将由此焙烧的颗粒碎裂，其后可以任选地分级，或者用筛筛分，从而除去粗颗粒或细颗粒。多孔磁性核颗粒可以具有基于体积基准的 50% 粒径 (D50) 为 18.0 μm 以上至 68.0 μm 以下。从防止载体附着至图像和粗糙图像的观点，这是优选的。

[0064] 多孔磁性核颗粒依赖于内部中的孔径和孔数目可以具有低的物理强度。因此，还为了使磁性载体颗粒原样改进其物理强度，优选在多孔磁性核颗粒的至少一部分孔中引入树脂。

[0065] 在多孔磁性核颗粒中引入树脂的方法包括两种方法：其中用树脂填充多孔磁性核颗粒达到其最里面的孔的方法和其中多孔磁性核颗粒用树脂填充仅在其颗粒表面处存在的孔的方法。对填充的具体的方法没有特别限制。优选其中多孔磁性核颗粒用通过混合树脂和溶剂、接着除去溶剂制备的树脂溶液在其孔中填充的方法。在可溶于有机溶剂的树脂的情况下，有机溶剂可以包括甲苯、二甲苯、丁基溶纤剂乙酸酯 (cellosolve butylacetate)、甲乙酮、甲基异丁基酮和甲醇。此外，在水溶性树脂或乳液型树脂的情况下，可以使用水作为溶剂。

[0066] 在此类树脂溶液中的树脂可以优选为 6 质量% 以上至 25 质量% 以下的含量，基于该溶剂。如果使用树脂含量大于 25 质量% 的树脂溶液，由于其高粘度难以用树脂溶液填充多孔磁性核颗粒的孔。另一方面，在小于 6 质量% 的树脂含量中，含量如此小以致使得树脂很少至多孔磁性核颗粒，导致不均匀填充。

[0067] 在多孔磁性核颗粒的孔中填充用的树脂没有特别受限，可以使用热塑性树脂和热固性树脂的任一种，条件是可以优选为对于多孔磁性核颗粒具有高亲合性的树脂。具有高亲合性的树脂的使用使得当用树脂填充多孔磁性核颗粒的孔中时容易用树脂同时地覆盖多孔磁性核颗粒表面。

[0068] 作为热塑性树脂，填充用树脂可以包括下列：聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、聚乙酸

乙烯酯、聚偏 1,1-二氟乙烯树脂、氟碳树脂、全氟碳树脂、溶剂可溶性全氟碳树脂、聚乙烯基吡咯烷酮、石油树脂、酚醛清漆树脂、饱和烷基聚酯树脂、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、多芳基化合物、聚酰胺树脂、聚缩醛树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚砜树脂、聚砜树脂、聚苯硫醚树脂和聚醚酮树脂。

[0069] 作为热固性树脂,可以包括下列:酚醛树脂,改性酚醛树脂,马来树脂,醇酸树脂,环氧树脂,通过马来酸酐、对苯二甲酸和多元醇缩聚获得的不饱和聚酯,尿素树脂,三聚氰胺树脂、尿素-三聚氰胺树脂、二甲苯树脂、甲苯树脂、胍胺树脂、三聚氰胺-胍胺树脂(melamine-guanamine resin)、乙酰胍胺树脂、甘酞树脂、呋喃树脂、有机硅树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚醚酰亚胺树脂和聚氨酯树脂。

[0070] 也可以使用通过改性这些树脂获得的树脂。特别地,优选含氟树脂如聚偏 1,1-二氟乙烯树脂、氟碳树脂、全氟碳树脂或溶剂可溶性全氟碳树脂,和改性有机硅树脂或有机硅树脂,这是因为具有对于多孔磁性核颗粒的高亲合性。

[0071] 这些树脂中,优选热固性树脂,这是因为其能够使磁性载体具有更高的强度。特别地,优选有机硅树脂,因为其能够减轻磁性载体颗粒和调色剂之间的附着力(adhesive force),并带来显影性能的改进。

[0072] 例如,作为商购可得的产品,其可以包括下列:作为有机硅树脂,KR271、KR255 和 KR152,购自 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd;和 SR2400、SR2405、SR2410 和 SR2411,购自 Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd。作为改性有机硅树脂,KR206(醇酸改性的)、KR5208(丙烯酸改性的)、ES1001N(环氧改性的)和 KR305(氨基甲酸酯改性的),购自 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd;以及 SR2115(环氧改性的)和 SR2110(醇酸改性的),购自 Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd。

[0073] 为了控制在磁性载体颗粒表面处的树脂厚度,其可以通过控制在填充用树脂溶液中的树脂浓度、在填充时填充设备内部的温度、在除去溶剂时的温度和树脂填充步骤的次数等来进行。

[0074] 通过用其浓度低的稀释的树脂溶液填充磁性载体颗粒能够使在磁性载体颗粒表面上的树脂厚度更薄,并且通过填充其浓度高的树脂溶液能够使其更厚。其表面上具有期望的树脂厚度的磁性载体颗粒能够通过选择其浓度彼此不同的溶液和以多次填充那些溶液获得。

[0075] 此外,通过缓慢搅拌温度低的填充用树脂溶液和蒸发树脂溶液的溶剂能够使在磁性载体颗粒表面上的树脂厚度更薄。另一方面,通过搅拌温度高的填充用树脂溶液和蒸发树脂溶液的溶剂能够使在磁性载体颗粒表面上的树脂厚度更厚,同时能够适当地留下在具有薄的树脂厚度的磁性载体颗粒上的区域。在用树脂填充的步骤中,可以进行在不同温度下的填充。这使得可获得在其表面处具有有利的树脂厚度的磁性载体颗粒。

[0076] 如上所述,树脂填充步骤可以在多阶段中重复以致能够在磁性载体颗粒表面控制树脂的厚度小的部分和树脂的厚度大的部分。此处,可以使用具有类似浓度的树脂溶液,或者可以使用具有不同浓度的树脂溶液。

[0077] 在本发明的磁性载体中,可以用树脂涂布在磁性载体颗粒的表面上。作为用树脂涂布在磁性载体颗粒表面上的方法,其没有特别限制,并且其可以通过包括浸涂法、喷涂法、刷涂法、干式涂布法(dry coating)或流化床涂布法涂布磁性载体颗粒的方法。特别地,

优选浸涂法,该方法能够在磁性载体颗粒表面适当地使多孔磁性核颗粒暴露至其表面。

[0078] 此类涂布用树脂可以为 0.1 质量份以上至 5.0 质量份以下的量,基于 100 质量份磁性载体颗粒。因为能够在磁性载体颗粒表面适当地使多孔磁性核颗粒暴露至其表面,这是优选的。涂布用树脂可以单独使用,或以多种树脂的混合物的形式使用。涂布用树脂可以与填充用树脂相同或不同,并可以为热塑性树脂和热固性树脂的任一种。热塑性树脂也可以与固化剂等混合以当使用时使其固化。特别地,优选使用具有更高的剥离性的树脂。热塑性树脂和热固性树脂可以包括前述的树脂。也可以使用通过改性这些树脂得到的树脂。

[0079] 上述树脂中,特别优选有机硅树脂。作为有机硅树脂,可以使用任何常规已知的有机硅树脂。

[0080] 例如,作为商购可得的产品,其可以包括下列:作为有机硅树脂,KR271、KR255 和 KR152,购自 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd;和 SR2400、SR2405、SR2410 和 SR2411,购自 Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd。作为改性有机硅树脂,KR206(醇酸改性的)、KR5208(丙烯酸改性的)、ES1001N(环氧改性的)和 KR305(氨基甲酸酯改性的),购自 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd;以及 SR2115(环氧改性的)和 SR2110(醇酸改性的),购自 Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd。

[0081] 上述树脂可以单独使用,或以它们中任意的混合物的形式使用。热塑性树脂也可以与固化剂等混合以当使用时使其固化。特别地,有利地使用具有更高的剥离性的树脂。

[0082] 涂布树脂当使用时可以进一步与具有导电性的颗粒或者具有电荷控制性(charge controllability)的颗粒或材料混合。具有导电性的颗粒可以包括炭黑、磁铁矿、石墨、氧化锌和氧化锡。此类颗粒可以以 0.1 质量份以上至 10.0 质量份以下的量添加,基于 100 质量份涂布树脂。为了控制磁性载体的电阻,这是优选的。

[0083] 具有电荷控制性的颗粒可以包括有机金属配合物颗粒、有机金属盐颗粒、螯合化合物颗粒、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、三聚氰胺树脂颗粒、酚醛树脂颗粒、尼龙树脂颗粒、氧化钛颗粒和氧化铝颗粒。具有电荷控制性的颗粒可以以 0.5 质量份以上至 50.0 质量份以下的量添加,基于 100 质量份涂布树脂。为了控制摩擦带电量,这是优选的。具有电荷控制性的材料可以以 2.0 质量份以上至 50.0 质量份以下的量添加,基于 100 质量份涂布树脂。为了控制摩擦带电量,这是优选的。

[0084] 作为控制在磁性载体颗粒表面上的树脂厚度的方法,其可以通过控制在涂布用的树脂溶液中的树脂浓度、在涂布设备内部的温度、在除去溶剂时的温度和真空度以及树脂涂布步骤的次数等来进行。

[0085] 通过用其浓度低的稀释的树脂溶液涂布磁性载体颗粒能够使在磁性载体颗粒表面上的树脂厚度更薄,并且通过涂布其浓度高的树脂溶液能够使其更厚。

[0086] 此外,通过缓慢搅拌其温度低的涂布用树脂溶液和蒸发树脂溶液的溶剂能够使在磁性载体颗粒表面上的树脂厚度更薄。另一方面,通过搅拌其温度高的涂布用树脂溶液和蒸发树脂溶液的溶剂能够使在磁性载体颗粒表面上的树脂厚度更厚,同时能够适当地留在具有薄的树脂厚度的磁性载体颗粒上的区域。

[0087] 此外,树脂涂布步骤可以在多阶段中重复以致能够在磁性载体颗粒表面上控制树脂的厚度小的部分和树脂的厚度大的部分。此处,可以使用具有类似浓度的树脂溶液,或者

可以使用具有不同浓度的树脂溶液。

[0088] 为了生产上述 A、B 和 C 的值满足在本发明中规定的范围的磁性载体,特别优选用填充树脂填充在多孔磁性核颗粒的孔中,其后在其表面上用涂布树脂进一步涂布磁性载体颗粒。此外,在其表面上用树脂涂布磁性载体颗粒能够更精确地控制在磁性载体颗粒表面上的树脂厚度。从调色剂从磁性载体颗粒表面的剥离性、调色剂或外部添加剂对于磁性载体颗粒表面的污染性、对调色剂的电荷提供能力和控制磁性载体的电阻的观点,还优选用树脂涂布在磁性载体颗粒的表面上。

[0089] 此外,作为涂布在磁性载体颗粒的表面上方法,特别优选其中在已用填充树脂填充的多孔磁性核颗粒上,在大约 60°C -100°C 的温度下涂布树脂溶液分开多次施涂的方法。通过此类方法涂布在磁性载体颗粒的表面上能够在磁性载体颗粒表面上控制树脂的厚度小的部分和树脂的厚度大的部分,因而能够获得其中 A、B 和 C 的值满足在本发明中规定的范围的磁性载体。

[0090] 与本发明的磁性载体一起使用的调色剂可优选具有平均圆形度为 0.940 以上至 1.000 以下。其可以进一步优选具有在具有用流式颗粒图像分析仪测量的调色剂的圆当量直径为 1.985 μm 以上至小于 39.69 μm 的颗粒圆形度分布中从较低圆形度累积 10 数量% 时的圆形度为 0.910 以上。

[0091] 具有平均圆形度在上述范围内的调色剂和本发明的磁性载体的组合使用能够控制在显影剂承载构件上双组分显影剂的输送性能,因此能够实现经过长时期后的优越的显影性能。

[0092] 此外,调色剂可以优选重均粒径 (D4) 为 3.0 μm 以上至 8.0 μm 以下。具有重均粒径 (D4) 在上述范围内的调色剂和本发明的磁性载体的组合使用能够使载体和调色剂具有良好的它们之间的剥离性,并且由于显影剂承载构件上显影剂的滑移,能够抑制任何的缺陷输送的发生。

[0093] 调色剂具有粘结剂树脂,为了实现调色剂的贮存稳定性和低温定影性二者,该粘结剂树脂在通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量的其分子量分布中可以优选具有峰分子量 (Mp) 为 2,000 以上至 50,000 以下,数均分子量 (Mn) 为 1,500 以上至 30,000 以下和重均分子量 (Mw) 为 2,000 以上至 1,000,000 以下,并且玻璃化转变温度 (Tg) 为 40°C 以上至 80°C 以下。

[0094] 在该调色剂中,可以含有蜡。蜡的使用量可以优选为 0.5 质量份以上至 20 质量份以下,更优选 2 质量份以上至 15 质量份以下,基于 100 质量份粘结剂树脂。蜡的最大吸热峰的峰值温度也可以优选为 45°C 以上至 140°C 以下。只要峰值温度在该范围内即可,因为调色剂能够达到贮存稳定性和热污损性二者,所以这是优选的。蜡可以包括例如下列:烃蜡如石蜡和费-托蜡;主要由脂族酯形成的蜡如巴西棕榈蜡、山萘酸山萘醇酯蜡和褐煤酸酯蜡;和通过将脂族酯进行部分或全脱酸处理获得的蜡如脱酸的巴西棕榈蜡。

[0095] 调色剂具有着色剂,其使用量可以优选为 0.1 质量份以上至 30 质量份以下,更优选 0.5-20 质量份,最优选 3-18 质量份,基于 100 质量份粘结剂树脂。特别地,在黑色调色剂中,其量可以为 4-15 质量份;在品红色调色剂中,为 4-18 质量份;在青色调色剂中,为 3-12 质量份;以及在黄色调色剂中,为 4-17 质量份。从其分散性和彩色显影的观点,着色剂可以优选在上述范围内使用。

[0096] 调色剂可以任选地引入电荷控制剂。作为要在调色剂中引入的电荷控制剂,可以使用已知的电荷控制剂。特别地,特别优选其为无色的、使得调色剂以高速带电并能够稳定地保持恒定的带电量的芳族羧酸金属化合物。电荷控制剂的添加量可以优选为 0.2 质量份以上至 10 质量份以下,基于 100 质量份粘结剂树脂。

[0097] 为了改进流动性,可以优选向调色剂中添加外部添加剂。作为外部添加剂,优选二氧化硅、氧化钛或氧化铝的无机细粉。对于无机细粉优选使用疏水处理剂如硅烷化合物、硅油或这些的混合物使其疏水化。外部添加剂的使用量可以优选为 0.1 质量份以上至 5.0 质量份以下,基于 100 质量份调色剂颗粒。

[0098] 作为生产调色剂颗粒的方法,可用的例如为:粉碎法,其中将粘结剂树脂和着色剂熔融捏合,并将捏合的产物冷却,接着粉碎然后分级;悬浮造粒法,其中将通过使粘结剂树脂和着色剂溶解或分散在溶剂中制备的溶液引入至水性介质中以进行悬浮造粒,接着除去溶剂;悬浮聚合法,其中将通过均匀溶解或分散着色剂于单体中制备的单体组合物分散在包含分散稳定剂的连续层(例如水相)中,然后进行聚合反应以生产调色剂颗粒;分散聚合法,其中通过使用单体原样可溶但在聚合物形成时变得不溶的水性有机溶剂直接生产调色剂颗粒,或者通过使用其中单体可溶但获得的聚合物不溶的水性有机溶剂直接生产调色剂颗粒;乳液聚合法,其中通过在水溶性极性聚合引发剂的存在下直接聚合生产调色剂颗粒;以及乳液造粒法,其中调色剂颗粒至少通过聚集聚合物细颗粒和着色剂细颗粒以形成细颗粒聚集体的步骤和熟化以引起细颗粒聚集集体中的细颗粒之间熔融的步骤而获得。

[0099] 描述通过粉碎法生产调色剂的步骤。在混合原料的步骤中,作为构成调色剂颗粒的材料,例如,以规定量称量粘结剂树脂、着色剂、蜡和任何期望的材料,并配混和混合。作为其混合机的实例,它包括双锥混合机、V 型混合机、鼓型混合机、高速混合机、亨舍尔混合机、诺塔混合机和 MECHANO HYBRID。

[0100] 接下来,将由此混合的材料熔融捏合以将着色剂等分散至粘结剂树脂中。在该熔融捏合步骤中,可使用分批式捏合机如压力捏合机或班伯里(Bunbury)混合机,或连续式捏合机。由于能够连续生产的优点,单螺杆或双螺杆挤出机是主要的。例如,可用的为由 Kobe Steel, Ltd. 制造的 KTK 型双螺杆挤出机、由 Toshiba Machine Co., Ltd. 制造的 TEM 型双螺杆挤出机、由 Ikegai Corp. 制造的 PCM 捏合机、由 KCK Co. 制造的双螺杆挤出机、由 Coperion Buss Ag. 制造的共捏合机和由 Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. 制造的 KNEADDEX。

[0101] 此外,通过熔融捏合获得的着色树脂组合物可以通过双轴辊等压延,接着通过在冷却步骤中使用水等冷却。

[0102] 然后,将树脂组合物的冷却产物在粉碎步骤中粉碎为具有期望粒径的产物。在粉碎步骤中,将冷却的着色树脂组合物借助于研磨机器如破碎机、锤磨机或削磨机进行粗粉碎,其后借助于例如以下进一步细粉碎:Criptron 系统,由 Kawasaki Heavy Industries, Ltd. 制造;高速转子(Super Rotor),由 Nisshin Engineering Inc. 制造;涡轮式粉碎机(Turbo Mill),由 Turbo Kogyo Co., Ltd. 制造;或空气喷射系统的细粉碎机(fine grinding machine of an air jet system)。

[0103] 其后,获得的粉碎的产物可以任选地通过使用如下的分级机分级:其为惯性分级系统的弯头喷嘴(ELBOW JET),由 Nittetsu Mining Co., Ltd. 制造;其为离心分级系统的

TURBOPLEX, 由 Hosokawa Micron Corp. 制造 ;TSP 分离器, 由 Hosokawa Micron Corp. 制造 ; 或 FACULTY, 由 Hosokawa Micron Corp. 制造 ;或筛分机。因而, 获得调色剂颗粒。

[0104] 此外, 粉碎之后, 该产物可以通过使用以下系统任选地进行表面改性处理如球形化处理 ;杂化系统, 由 Nara Machinery Co., Ltd. 制造 ;机械融合系统 (Mechanofusion), 由 Hosokawa Micron Corp 制造 ;或 FACULTY, 由 Hosokawa Micron Corp. 制造。

[0105] 对于调色剂颗粒的表面改性, 也可使用例如图 1 中所示的表面改性设备。使用自动加料器 2, 将调色剂颗粒 1 通过加料嘴 3 进给至表面改性设备的内部 4。通过鼓风机 9 保持吸引表面改性设备的内部 4 中的空气, 因而将通过加料嘴 3 进给其中的调色剂颗粒 1 分散在机器中。已在机器中分散的调色剂颗粒 1 通过热风导入口 5 导入其中的热风即刻加热以变得表面改性。表面改性的调色剂颗粒 7 通过从冷风导入口 6 导入的冷风即刻冷却。通过鼓风机 9 吸引已表面改性的调色剂颗粒 7 并通过旋风分离器 8 收集。

[0106] 本发明的磁性载体用于含调色剂和磁性载体的双组分显影剂中。当用于双组分显影剂中时, 调色剂和磁性载体可以优选的共混比例致使前者含量为 2 质量份以上至 15 质量份以下, 更优选为 4 质量份以上至 12 质量份以下, 基于 100 质量份后者。设定共混比例在上述范围内能够实现高图像浓度并能够使调色剂较少地飞散。

[0107] 本发明的双组分显影剂也可以用于作用于双组分显影系统的补充显影剂, 在所述双组分显影系统中使补充显影剂进给至显影组件和将显影组件内部中变得过剩的磁性载体从显影组件排出。当用作补充显影剂时, 从改进显影剂的运行性能的观点, 调色剂和磁性载体可以优选的共混比例致使前者含量为 2 质量份以上至 50 质量份以下, 基于 1 质量份后者。

[0108] - 如何测量磁性载体和多孔磁性核的基于体积基准的 50% 粒径 (D50) :

[0109] 粒径分布用激光衍射 - 散射粒径分布测量仪器“MICROTRACK MT3300EX”(由 Nikkiso Co.Ltd. 制造) 来测量。在测量中, 安装其为干式测量用加料器的“一次性干式样品调节器 TURBOTRAC (One-shot Drying Sample Conditioner TURBOTRAC)”(由 Nikkiso Co.Ltd. 制造)。作为 TURBOTRAC 的进给条件, 使用集灰器作为真空源, 设定风量为约 33 升 / 秒和压力为约 17kPa。根据软件自动进行控制。作为粒径, 得到作为基于体积基准的累积值的 50% 粒径 (D50)。使用安装的软件 (版本 10.3.3-202D) 进行控制和分析。设置测量条件以使设定零时间 (Set Zero time) 为 10 秒, 测量时间为 10 秒, 测量次数为 1 次, 颗粒衍射指数为 1.81, 颗粒形状为非球形, 测量上限为 1,408 μm 和测量下限为 0.243 μm 。在常温常湿环境 (温度约 23°C / 湿度约 60% RH) 下进行测量。

[0110] - 如何测量通过在磁性载体颗粒的截面中测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂厚度 :

[0111] 在磁性载体颗粒的截面的处理中, 使用聚焦离子束 (FIB) 处理观察仪器 FB-2100 (由 Hitachi Ltd. 制造)。用碳浆涂布在 FIB 用试样台上, 在所述试样台上使磁性载体颗粒以该颗粒逐个独立存在的方式粘着, 其中将铂真空沉积作为导电膜以制备试样。将试样固定在 FIB 仪器上, 在加速电压 40kV 下使用 Ga 离子源进行粗加工, 随后接着精加工 (束电流 :7nA), 从而切出试样的截面。

[0112] 此处, 用作试样的磁性载体颗粒为作为各试样的最大直径 (Dmax) 具有 $D50 \times 0.9 \leq D_{\text{max}} \leq D50 \times 1.1$ 的磁性载体颗粒, 其取作测量对象。当从试样固着面沿

平行方向观察载体颗粒时, D_{\max} 定义为最大直径。此外, 将沿至各试样固着面的平行方向的平面的位置作为相距试样固着面的距离 h (当近似于球体时, h 在半径当量直径 (radius-equivalent diameter) 附近)。沿与试样固着面垂直的方向在 $0.9 \times h$ 以上至 $1.1 \times h$ 以下范围内切出截面。

[0113] 将由此截面加工的试样可原样用于根据扫描型电子显微镜 (SEM) 的观察。从能够获得磁性载体颗粒截面的组成图像的事实中, 反射电子的发射水平依赖于构成试样的材料的原子数。在本发明的磁性载体颗粒的截面的观察中, 使用扫描型电子显微镜 (SEM) S-4800 (由 Hitachi Ltd. 制造) 在加速电压 2.0kV 下进行。

[0114] 通过在磁性载体颗粒的截面中测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂厚度根据对于磁性载体颗粒的截面的灰度级 SEM 反射电子图像通过使用图像分析软件 IMAGE-PRO PLUS (购自 Media Cybernetics, Inc.) 的下列步骤计算。

[0115] 在图像上预先指定磁性载体颗粒的加工截面区域。在图 2 中示出指定本发明的磁性载体颗粒的加工截面 1 中仅一个区域的 SEM 反射电子图像的一个实例。在图 2 中, 存在多孔磁性核颗粒部 2、树脂部 3 和磁性载体颗粒表面 4。

[0116] 仅在图像上预先指定磁性载体颗粒的加工截面区域 1。关于由此指定的加工截面区域 1, 制作具有 256 灰度的灰度级图像。其上将该图像分割为两个区域, 从较低位的灰度值对于 0 至 129 灰度的树脂部的区域和对于 130 至 255 灰度的多孔磁性核颗粒部的区域。将第 255 灰度取作为在加工截面区域外的背景部位。结果, 图 3 作为其中已经二值化 SEM 反射电子图像的图存在, 其中这些区域示出为多孔磁性核颗粒部 2 和树脂部 3。

[0117] 图 4 和 6 为示意性示出通过在本发明的磁性载体颗粒截面中测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂厚度的测量实例的图。作为其操作步骤, 所述步骤如下:

[0118] 1. R_x 定义为在磁性载体颗粒的加工截面区域中的最大直径。

[0119] 2. 将 R_x 的中点取作磁性载体颗粒的截面的基准点。并且, R_y 定义为在中点与 R_x 垂直交叉的直径。

[0120] 3. 对满足 $R_x/R_y \leq 1.2$ 的磁性载体颗粒进行测量。本发明中的磁性载体优选含有满足 $R_x/R_y \leq 1.2$ 的 90 数量% 以上的磁性载体颗粒。从作为磁性载体颗粒的基准点的 R_x 的中点沿着磁性载体颗粒表面画出以 5° 的间隔将截面分割为 72 部分的直线。然后, 将在 R_x 上的直线之一表示为 1, 将该直线从 1 至 72 进行顺时针编号。编号的结果示于图 6 中。在这些直线各自之上, 测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离以将其取作为树脂厚度。该操作重复进行 72 次。

[0121] 4. 计算在全部线 (72 条线) 中沿着直线树脂的厚度为 $0.0 \mu\text{m}$ 以上至 $0.3 \mu\text{m}$ 以下的直线数 A, 在全部线 (72 条线) 中在树脂的厚度为 $1.5 \mu\text{m}$ 以上至 $5.0 \mu\text{m}$ 以下的位置处的直线数 B, 以及树脂厚度相对于全部线 (72 条线) 的平均值和标准偏差。

[0122] 5. 在将截面等分为 72 部分的直线中将沿着从第 1 条线至第 18 条线的直线的距离的平均值设定为平均值 1, 将沿着从第 19 条线至第 36 条线的直线的距离的平均值设定为平均值 2, 沿着从第 37 条线至第 54 条线的直线的距离的平均值设定为平均值 3 以及沿着从第 55 条线至第 72 条线的直线的距离的平均值设定为平均值

[0123] 4, 其中计算从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离的各自平均值。计

算在这些平均值 1-4 中最大值和最小值之间的差。

[0124] 6. 将达到 $R_x/R_y \leq 1.2$ 的磁性载体颗粒取作对象, 重复测量约 25 个磁性载体颗粒, 计算其平均数。磁性载体颗粒满足 $R_x/R_y \leq 1.2$ 的比例通过 25 除以直至测量已达到 25 个颗粒需要的截面加工的颗粒数来计算。

[0125] (表达式)

[0126] 达到 $R_x/R_y \leq 1.2$ 的颗粒的比例 = $25 / \text{截面加工的颗粒数} \times 100$ 。

[0127] - 调色剂的平均圆形度和在调色剂的累积 10 数量%下的圆形度的测量:

[0128] 调色剂的平均圆形度用流式颗粒图像分析仪“FPIA-3000”(由 Sysmex Corporation 制造) 基于在操作校准时进行的测量和分析条件来测量。

[0129] 使用颗粒图像的投影面积 S 和周长 L 以确定圆当量直径和圆形度。所述圆当量直径是指具有与颗粒图像的投影面积相同面积的圆的直径。将所述圆形度 C 定义为当将由圆当量直径得到的圆的周长除以颗粒投影面积的周长时得到的值, 并根据以下表达式计算。

[0130] 圆形度 $C = [2 \times (\pi \times S)]^{1/2} / L$ 。

[0131] 当颗粒图像为圆形时, 圆形度为 1。颗粒图像外周的凹凸程度越大, 圆形度就具有越小的值。计算各颗粒的圆形度, 其后计算由此得到的圆形度的算术平均值并将其值取作平均圆形度。

[0132] 测量的具体方法如下: 首先, 在玻璃制容器中装入约 20ml 已经预先去除不纯固体物质等的离子交换水。向该水中添加约 0.2ml 用三质量倍离子交换水稀释“Contaminon N”(由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造; 由非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂形成的具有 pH 7 的用于洗涤精密测量仪器的中性清洁剂的 10 质量%水溶液) 来制备的稀释溶液作为分散剂。此外, 添加约 0.02g 测量样品, 接着借助于超声分散机分散处理 2 分钟以制备测量用分散液。在此过程中, 将分散系统适当地冷却以致分散液可具有 10°C 以上至 40°C 以下的温度。作为超声分散机, 使用振荡频率为 50kHz 和电输出功率为 150W 的桌式超声分散机(例如, “VS-150”, 由 Velvo-Clear Co. 制造)。向其水槽中放入规定量的离子交换水, 并将约 2ml 上述 CONTAMINON N 添加至该水槽中。

[0133] 在测量中, 使用具有标准物镜(10 倍倍率)的流式颗粒图像分析仪, 并且使用颗粒鞘(Particle Sheath)“PSE-900A”(购自 Sysmex Corporation) 作为鞘液。将根据上述步骤控制的分散液引入流式颗粒图像分析仪中, 其中以 HPE 测量模式和总计数模式计数 3,000 个调色剂颗粒。然后, 将在颗粒分析时的二值化阈值设定为 85%, 将待分析的粒径限定为 1.985 μm 以上至小于 39.69 μm 的圆当量直径, 其中确定调色剂颗粒的平均圆形度。

[0134] 在测量圆形度中, 在测量开始前使用标准胶乳颗粒(例如, “RESEARCH AND TEST PARTICLES Latex Microsphere Suspensions 5200A”, 购自 Duke Scientific Corporation) 进行自动聚焦控制。开始测量后, 可以优选以每间隔两小时进行自动聚焦控制。

[0135] 在本发明的实施例中, 使用基于通过 Sysmex Corporation 操作校准并颁发由 Sysmex Corporation 颁发的校准证书的流式颗粒图像分析仪。除了要分析的粒径限制为 1.985 μm 以上至小于 39.69 μm 的圆当量直径以外, 在当认可校准证书时设定的测量和分析条件下进行测量。

[0136] 此外, 在分析结果的画面上, 要分析的粒径限定为 1.985 μm 以上至小于 39.69 μm 的圆当量直径, 并将数值 10 输入形状限定的“较低(lower)(%)”的值。在分析结果的画

面上,计算圆形度的较低值作为从较低的圆形度得到的在累积 10 数量%下的圆形度。

[0137] - 调色剂的重均粒径 (D4) 的测量:

[0138] 调色剂的重均粒径 (D4) 以下列方式测量。将具有尺寸为 100 μm 口管和采用孔电阻法的精密粒径分布测量仪器“CoulterCounter Multisizer 3”(注册商标;由 Beckman Coulter, Inc. 制造)用作测量仪器。为了设定测量条件和分析测量数据,使用 Multisizer 3 附带专用的软件“Beckman Coulter Multisizer 3Version 3.51”(由 Beckman Coulter, Inc. 生产)。通过作为有效测量通道的数目 25,000 通道进行测量。

[0139] 作为测量用电解水溶液,可以使用通过将特级氯化钠溶解至离子交换水中制备的溶液(浓度为约 1 质量%),例如“ISOTONII”(购自 Beckman Coulter, Inc.)。

[0140] 在进行测量和分析前,专用软件设定如下。在专用软件的“标准测量方法(SOM)的改变”的画面中,设定控制模式的总计数数量为 50,000 个颗粒。测定次数设定为 1 次,并将使用“标准颗粒,10.0 μm ”(购自 Beckman Coulter, Inc.)获得的值设定为 Kd 值。通过按下“阈值/噪音水平的测量按钮”,自动设定阈值和噪音水平。然后,将电流设定为 1,600 μA ,增益为 2,电解液为 ISOTON II。其中检查“测量后口管的冲洗”。在专用软件的“从脉冲至粒径的转换的设定”的画面中,元件间隔设定为对数粒径,粒径元件为 256 粒径元件,粒径范围设定为 2 μm 至 60 μm 。

[0141] 测量的具体方法如下:

[0142] (1) 将约 200ml 电解水溶液放入专用于 Multisizer 3 的 250ml 玻璃制圆底烧杯中,将烧杯固定在试样台上,其中用搅拌棒以 24 转/秒沿逆时针方向进行搅拌。然后,操作专用软件中的“孔洗”功能,以预先除去口管中的任何污垢和气泡。

[0143] (2) 向 100ml 玻璃制平底烧杯中放入约 30ml 电解水溶液。将约 0.3ml 稀释溶液作为分散剂添加至该水中,所述稀释溶液通过用约三质量倍离子交换水稀释“CONTAMINON N”(购自 WakoPure Chemical Industries, Ltd.;由非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂和有机助洗剂构成的具有 pH 7 的用于洗涤精密测量仪器的中性清洁剂的 10 质量%水溶液)来制备。

[0144] (3) 准备电输出功率为 120W 的超声分散机“超声分散系统 TETORA 150”(由 Nikkaki-Bios Co. 制造),所述设备具有振荡频率为 50kHz、相位偏移 180° 的状态下的两个振荡器。将约 3.3 升离子交换水装入超声分散机的水槽中,并将约 2ml CONTAMINON N 添加至该水槽中。

[0145] (4) 将上述 (2) 中的烧杯固定于超声分散机的烧杯固定孔中,设置超声分散机为工作状态。然后,调节烧杯的高度位置,从而使烧杯中的电解水溶液表面的共振状态变为最大。

[0146] (5) 在上述 (4) 的烧杯中的电解水溶液用超声波照射的状态下,将约 10mg 调色剂逐渐添加至该电解质水溶液中并分散其中。然后,此类超声波分散处理进一步继续 60 秒。在进行超声波分散处理中,将水槽中的水温适当控制在 10°C 以上至 40°C 以下。

[0147] (6) 将调色剂分散在上述 (5) 中的电解水溶液通过使用移液管逐滴添加至放置在样品台内部的上述 (1) 中的圆底烧杯中,调节测量浓度以使其为约 5%。然后进行测量,直至测量的颗粒数量达到 50,000 个颗粒。

[0148] (7) 通过使用安装至测量仪器的上述专用软件分析测量数据,从而计算重均粒径

(D4)。此处,在专用软件中当设定为图 / 体积%时在“分析 / 体积统计值 (算术平均值)”画面上的“平均直径”是重均粒径 (D4)。

[0149] - 如何测量蜡的最大吸热峰的峰值温度和粘结剂树脂或调色剂的玻璃化转变温度 T_g :

[0150] 蜡的最大吸热峰的峰值温度使用示差扫描量热仪“Q1000”(由 TA Instruments Japan Ltd. 制造) 根据 ASTM D3418-82 而测量。

[0151] 基于钢和锌的熔点校正在仪器检测部的温度。基于钢的熔化热校正热量。

[0152] 具体而言,以约 10mg 的量准确称量蜡,将此蜡放在铝制盘上,并且使用空的铝制盘作为参照。在 30°C -200°C 的测量温度范围内以 10°C /min 的加热速度进行测量。这里,在测量中,将蜡首先加热至 200°C,然后冷却至 30°C,其后再次加热。在该第二次加热过程中,在 30°C -200°C 的温度范围内的 DSC 曲线的最大吸热峰看作本发明中的蜡的最大吸热峰。

[0153] 关于粘结剂树脂或调色剂的玻璃化转变温度 T_g ,以约 10mg 的量准确称量粘结剂树脂或调色剂,以与测量蜡的最大吸热峰的峰值温度相同的方式进行测量。在此情况下,在 40°C 以上至 100°C 以下的温度范围内获得比热变化。将在由此得到的比热变化出现前后的差热曲线的基线之间的中点线和差热曲线交叉的点看作粘结剂树脂或调色剂的玻璃化转变温度 T_g 。

[0154] - 如何测量粘结剂树脂或调色剂的 THF-可溶性物质的峰分子量 (M_p)、数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w) :

[0155] 峰分子量 (M_p)、数均分子量 (M_n) 和重均分子量 (M_w) 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 以以下方式测量。首先,在室温下经过 24 小时时间将试样溶解至四氢呋喃 (THF) 中。粘结剂树脂或调色剂用作试样。然后,将获得的溶液用孔径为 0.2 μ m 的耐溶剂性膜过滤器“MAISHORIDISK”(购自 Tosoh Corporation) 过滤,以制得试样溶液。这里,控制试样溶液以使可溶于 THF 中的组分的浓度为约 0.8 质量%。使用该试样溶液,在以下条件下进行测量。

[0156] 仪器 :HLC8120 GPC (检测器 :RI) (由 Tosoh Corporation 制造)。

[0157] 柱 :组合的七根柱, Shodex KF-801、KF-802、KF-803、KF-804、KF-805、KF-806 和 KF-807 (购自 Showa Denko K. K.)。

[0158] 洗脱液 :四氢呋喃 (THF)。

[0159] 流速 :1.0ml/min。

[0160] 炉温 :40.0°C。

[0161] 试样注入量 :0.10ml。

[0162] 为了计算试样的分子量,使用利用标准苯乙烯树脂 (例如,商品名“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、A-500”;购自 Tosoh Corporation) 制备的分子量校准曲线。

[0163] - 如何测量外部添加剂的疏水度 :

[0164] 通过使用甲醇以评价外部添加剂疏水度的疏水度的测量以下列方式进行。将 0.2g 外部添加剂添加至容纳在锥形瓶中的 50ml 水中。从滴定管中滴加甲醇以进行滴定。这里,始终通过磁力搅拌器搅拌该烧瓶中的溶液。完成外部添加剂的沉淀通过以下事实确定 :将

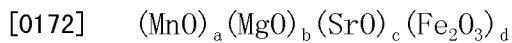
外部添加剂以其总量悬浮在溶液中；疏水度表示为在沉淀达到终点时甲醇在甲醇和水的水性混合物中的体积百分比。

[0165] 实施例

[0166] 多孔磁性核的生产例 1

[0167]	Fe ₂ O ₃	58.7 质量%
[0168]	MnCO ₃	34.9 质量%
[0169]	Mg(OH) ₂	5.2 质量%
[0170]	SrCO ₃	1.2 质量%

[0171] 称量铁氧体原料以使上述原料在上述组成比中。其后,通过使用 10mm 直径的氧化锆球的干式球磨机将这些研磨和混合 2 小时(步骤 1:称量和混合步骤)。在这些研磨和混合后,将所得混合物在大气中在 950℃温度下焙烧 2 小时,以生产预焙烧铁氧体(步骤 2:预焙烧步骤)。铁氧体的组成如下所示。



[0173] 在上述式中, a = 0.395, b = 0.116, c = 0.011 和 d = 0.478。

[0174] 将预焙烧铁氧体通过破碎机破碎至约 0.5mm 尺寸,其后,在添加基于 100 质量份预焙烧铁氧体为 30 质量份水的情况下将破碎的产物通过使用氧化锆球(直径 10mm)的湿式球磨机中研磨 4 小时,以获得铁氧体浆料(预焙烧铁氧体的细碎产物)(步骤 3:研磨步骤)。向铁氧体浆料添加作为粘结剂的基于 100 质量份预焙烧铁氧体为 2.0 质量份的聚乙烯醇,并将铁氧体浆料通过喷雾干燥机(由 Ohkawara Kakohki Co., Ltd. 制造)造粒为约 36 μm 直径的球形颗粒(步骤 4:造粒步骤)。将造粒的产物在氮气气氛(氧气浓度:0.01 体积%以下)中通过使用电炉在 1,100℃温度下焙烧 4 小时(步骤 5:主焙烧步骤)。将保持聚集的颗粒碎裂,接着用 250 μm 筛孔的筛筛分以除去粗颗粒,从而获得多孔磁性核 1(步骤 6:筛选步骤)。

[0175] 多孔磁性核的生产例 2

[0176] 除了将在多孔磁性核生产例 1 中的步骤 3 中用湿式球磨机研磨的时间 4 小时改变为 5 小时和步骤 5 中的焙烧温度 1,100℃改变为 1,050℃以外,以与多孔磁性核生产例 1 中的那些相同的方式获得多孔磁性核 2。

[0177] 多孔磁性核的生产例 3

[0178] 除了将在多孔磁性核生产例 1 中的步骤 3 中在用破碎机破碎中的尺寸为约 0.5mm 和用湿式球磨机研磨的时间 4 小时分别改变为 0.3mm 和 2 小时以外,以与多孔磁性核生产例 1 中的那些相同的方式获得多孔磁性核 3。

[0179] 多孔磁性核的生产例 4

[0180] 除了将在多孔磁性核生产例 1 中步骤 5 中的焙烧温度 1,100℃改变为 1,150℃以外,以与多孔磁性核生产例 1 中的那些相同的方式获得多孔磁性核 4。

[0181] 多孔磁性核的生产例 5

[0182]	Fe ₂ O ₃	61.4 质量%
[0183]	MnCO ₃	31.0 质量%
[0184]	Mg(OH) ₂	6.8 质量%
[0185]	SrCO ₃	0.8 质量%

[0186] 除了下列以外,以与多孔磁性核生产例 1 中的那些相同的方式获得多孔磁性核 5: 在多孔磁性核生产例 1 中,步骤 1 中铁氧体原料的比例如上所示进行改变。在多孔磁性核生产例 1 的步骤 3 中,将用破碎机破碎的尺寸约 0.5mm 和用湿式球磨机研磨的时间 4 小时分别改变为 0.3mm 和 5 小时。将在多孔磁性核生产例 1 的步骤 4 中聚乙烯醇的添加量 2% 改变为 1%。将步骤 5 中的焙烧温度 1,100℃ 改变为 1,250℃。

[0187] 多孔磁性核的生产例 6

[0188] 除了下列以外,以与多孔磁性核生产例 1 中的那些相同的方式获得多孔磁性核 6: 在多孔磁性核生产例 1 中,在步骤 4 中将 2% 碳酸钠与 2% 聚乙烯醇一起添加。此外,将步骤 5 的焙烧步骤中的焙烧时间 4 小时和焙烧温度 1,100℃ 分别改变为 2 小时和 1,050℃。

[0189] 多孔磁性核的生产例 7

[0190] Fe_2O_3 62.4 质量%

[0191] MnCO_3 30.5 质量%

[0192] $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 6.4 质量%

[0193] SrCO_3 0.7 质量%

[0194] 除了下列以外,以与多孔磁性核生产例 1 中的那些相同的方式获得多孔磁性核 7: 在多孔磁性核生产例 1 中,步骤 1 中铁氧体原料的比例如上所示进行改变。将多孔磁性核生产例 1 的步骤 3 中用破碎机破碎的尺寸约 0.5mm 和用湿式球磨机研磨的时间 4 小时分别改变为约 0.3mm 和 1 小时。在用球磨机研磨之后,将获得的浆料通过利用氧化锆球(直径 1mm)的湿式球磨机研磨 4 小时以获得铁氧体浆料。

[0195] 多孔磁性核的生产例 8

[0196] Fe_2O_3 71.0 质量%

[0197] CuO 12.5 质量%

[0198] ZnO 16.5 质量%

[0199] 称量铁氧体原料以使上述原料在上述组成比中。其后,在添加水的情况下,利用球磨机通过湿式将这些混合(步骤 1:称量和混合步骤)。将这些研磨和混合后,将所得混合物在大气中在 950℃ 温度下焙烧 2 小时,以生产铁氧体(步骤 2:预焙烧步骤)。将该铁氧体通过破碎机破碎至约 0.5mm 尺寸,其后,将破碎的产物通过使用不锈钢球(直径 10mm)的湿式球磨机研磨 6 小时,以获得铁氧体浆料(步骤 3:研磨步骤)。向铁氧体浆料中添加作为粘结剂的 2% 聚乙烯醇,并将铁氧体浆料通过喷雾干燥机(由 Ohkawara Kakohki Co., Ltd. 制造)造粒为约 36 μm 直径的球形颗粒(步骤 4:造粒步骤)。将造粒的产物在大气中 1,300℃ 温度下焙烧 4 小时(步骤 5:主焙烧步骤)。将保持聚集的颗粒碎裂,接着用 250 μm 筛孔的筛筛分以除去粗颗粒,从而获得多孔磁性核 8(步骤 6:筛选步骤)。

[0200] 多孔磁性核的生产例 9

[0201] Fe_2O_3 61.8 质量%

[0202] MnCO_3 31.1 质量%

[0203] $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 6.5 质量%

[0204] SrCO_3 0.6 质量%

[0205] 称量铁氧体原料以使上述原料在上述组成比中,并添加水至其中。其后,将这些利用湿式介质研磨机(media mill)研磨和混合 5 小时。将所得浆料使用喷雾干燥机干燥以

获得真球形颗粒（步骤 1：称量和混合步骤）。在这些研磨和混合后，将所得混合物在大气中在 950℃ 温度下焙烧 2 小时，以生产预焙烧铁氧体（步骤 2：预焙烧步骤）。将该铁氧体通过破碎机破碎至约 0.5mm 尺寸。其后，在添加基于 100 质量份预焙烧铁氧体为 30 质量份的水的情况下，将破碎的产物通过使用不锈钢珠（直径 1/8 英寸）的湿式球磨机研磨 1 小时，其后通过使用不锈钢珠（直径 1/16 英寸）进一步研磨 4 小时，以获得铁氧体浆料（预焙烧铁氧体的细粉碎产物）（步骤 3：研磨步骤）。向铁氧体浆料中添加作为粘结剂的基于 100 质量份预焙烧铁氧体为 1.0 质量份的聚乙烯醇，并将铁氧体浆料通过喷雾干燥机（由 Ohkawara Kakohki Co., Ltd. 制造）造粒为约 34 μm 直径的球形颗粒（步骤 4：造粒步骤）。为了控制焙烧气氛，将造粒的产物在氮气气氛（氧气浓度：0.01 体积% 以下）中通过使用电炉在 1,100℃ 温度下焙烧 4 小时（步骤 5：主焙烧步骤）。将保持聚集的颗粒碎裂，接着用 250 μm 筛孔的筛筛分以除去粗颗粒，从而获得多孔磁性核 9（步骤 6：筛选步骤）。

[0206] 多孔磁性核 1-9 各自的组成和粒径示于表 1 中。

[0207] 表 1

[0208]

多孔磁性核 No.	组成	粒径(D50)
1	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
2	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
3	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
4	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
5	$(\text{MnO})_{0.348}(\text{MgO})_{0.150}(\text{SrO})_{0.007}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.495}$	36.0 μm
6	$(\text{MnO})_{0.395}(\text{MgO})_{0.116}(\text{SrO})_{0.011}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.478}$	36.0 μm
7	$(\text{MnO})_{0.344}(\text{MgO})_{0.143}(\text{SrO})_{0.006}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.507}$	36.0 μm
8	$(\text{CuO})_{0.13}(\text{ZnO})_{0.17}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.70}$	36.0 μm
9	$(\text{MnO})_{0.350}(\text{MgO})_{0.145}(\text{SrO})_{0.005}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.500}$	34.2 μm

[0209] 共聚物溶液 1 的合成

[0210] 将 100.0 质量份甲基丙烯酸甲酯单体装入具有回流冷凝器、温度计、氮气引入管和研磨密封系统 (grinding-in system) 的搅拌器的四颈烧瓶中。此外，将 90.0 质量份甲苯、110.0 质量份甲乙酮和 2.0 质量份偶氮二异戊腈添加至其中。将所得混合物在氮气流中在 70℃ 温度下保持 10 小时。在完成聚合反应之后，重复洗涤以获得共聚物溶液 1（固成

分:33 质量%)。

[0211] 共聚物溶液 2 的合成

[0212] 将 25.0 质量份具有重均分子量 5,000 的甲基丙烯酸甲酯大分子单体和 75.0 质量份甲基丙烯酸环己酯单体装入具有回流冷凝器、温度计、氮气引入管和研磨密封系统的搅拌器的四颈烧瓶中。此外,将 90.0 质量份甲苯、110.0 质量份甲乙酮和 2.0 质量份偶氮二异戊腈添加至其中。将所得混合物在氮气流中在 70℃ 温度下保持 10 小时。在聚合反应完成之后,重复洗涤以获得共聚物溶液 2(固成分:33 质量%)。

[0213] 树脂溶液 1 的制备

[0214] 将净有机硅树脂(KR271,购自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)用甲苯稀释以使其固成分浓度为 20.0 质量%,并将 γ -氨丙基三乙氧基硅烷用甲苯稀释以使其浓度为 1.0 质量%。将这些混合以获得树脂溶液 1。

[0215] 树脂溶液 2 的制备

[0216] 将 15.0 质量份共聚物溶液 1 溶解于 85.0 质量份甲苯中,以获得树脂溶液 2。

[0217] 树脂溶液 3 的制备

[0218] 将净有机硅树脂(KR255,购自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.)用甲苯稀释以使其固成分浓度为 15.0 质量%,并将 γ -氨丙基三乙氧基硅烷用甲苯稀释以使其浓度为 1.0 质量%。将这些混合以获得树脂溶液 3。

[0219] 树脂溶液 4 的制备

[0220] 将 15.0 质量份共聚物溶液 2、2.0 质量份季铵盐化合物(P-51,购自 Orient Chemical Industries, Ltd.)溶解于 83.0 质量份甲苯中,以获得树脂溶液 4。

[0221] 树脂溶液 5 的制备

[0222] 将 13.0 质量份净有机硅树脂(SR2411,购自 Dow CorningToray Silicone Co., Ltd.)和 0.5 质量份 γ -氨丙基三乙氧基硅烷溶解于 86.5 质量份甲苯中,以获得树脂溶液 5。

[0223] 树脂溶液 6 的制备

[0224] 将 13.0 质量份净有机硅树脂(SR2411,购自 Dow CorningToray Silicone Co., Ltd.)和 2.0 质量份 γ -氨丙基三乙氧基硅烷溶解于 100 质量份甲苯中,以获得树脂溶液 6。

[0225] 树脂溶液 7 的制备

[0226] 将 20.0 质量份净有机硅树脂(SR2411,购自 Dow CorningToray Silicone Co., Ltd.)、2.0 质量份 γ -氨丙基三乙氧基硅烷和 2.0 质量份导电性碳(科琴黑(KETJEN BLACK)EC,购自 KetjenBlack International Company)溶解于 100 质量份甲苯中,以获得树脂溶液 7。

[0227] 磁性载体的生产例 1

[0228] 步骤 1(树脂填充方法 1):

[0229] 将 100.0 质量份多孔磁性核 1 装入混合搅拌机(通用搅拌机 NDMV 型、由 Dulton Company Limited 制造)的搅拌容器中。在保持其温度在 30℃ 下和产生减压的同时,将氮气引入至其中,在减压下逐滴添加树脂溶液 1 以使其量为 12.0 质量份作为树脂组分,基于多孔磁性核 1 的质量。在完成其逐滴添加后,继续原样搅拌 2 小时。其后,升温至 70℃,在

减压下除去溶剂,因而用从树脂溶液 1 获得的具有有机硅树脂的有机硅树脂组合物填充在多孔磁性核 1 的核颗粒中。冷却后,将获得的多孔磁性核转移至在可旋转的混合容器中具有螺旋叶片的混合机(鼓型混合机 UD-AT 型,由 Sugiyama Heavy Industrial Co., Ltd. 制造),以在氮气气氛下在 200℃ 温度下进行热处理 2 小时,接着用筛孔 70 μm 的筛分级,以获得用有机硅树脂组合物填充的磁性核。

[0230] 步骤 2(树脂涂布方法 1):

[0231] 将 100.0 质量份由此获得的磁性核装入行星式螺旋混合机(planetary-screw mixing machine)(诺塔混合机 VN 型,由 Hosokawa Micron Corporation 制造)中,并在以每分钟 3.5 转的公转和以每分钟 100 转的自转旋转螺旋式搅拌叶片的同时进行搅拌,其中氮气以流量 0.1m³/min 流动,为了除去甲苯,将系统在减压(约 0.01MPa)下加热至 70℃ 温度。将树脂溶液 3 装入其中以使其量为 1.0 质量份作为树脂组分,基于磁性核颗粒的质量。作为将树脂溶液 3 装入其中的方式,首先装入其中 1/3 部分的树脂溶液,以进行甲苯的除去和树脂涂布 20 分钟。然后,另一个 1/3 部分的树脂溶液进一步装入其中,以进行甲苯的除去和树脂涂布 20 分钟,并将又一个 1/3 部分的树脂溶液进一步装入其中,以进行甲苯的除去和树脂涂布 20 分钟。涂布的量基于 100 质量份磁性核颗粒为 1.0 质量份。其后,将用有机硅树脂由此涂布的磁性载体颗粒转移至在可旋转的混合容器中具有螺旋叶片的混合机(鼓型混合机 UD-AT 型,由 Sugiyama Heavy Industrial Co., Ltd. 制造),在以每分钟 10 转旋转混合容器的同时在氮气气氛下在 200℃ 温度下进行热处理 2 小时。通过进行搅拌,控制磁性载体颗粒表面上的树脂厚度状态。将如此获得的磁性载体通过筛孔 70 μm 的筛,接着利用风力分级机分级以切除粗颗粒部分,从而获得磁性载体 1。

[0232] 磁性载体的生产例 2

[0233] 除了下列以外,磁性载体 2 以与磁性载体生产例 1 中那些相同的方式获得:在磁性载体生产例 1 的步骤 1 中,多孔磁性核 1 改变为多孔磁性核 2,树脂溶液 3 改变为树脂溶液 4 并且将其 12.0 质量份的量改变为 18.0 质量份,并且在步骤 2 中,树脂溶液 3 改变为树脂溶液 4,在 200℃ 温度下热处理 2 小时改变为在 100℃ 温度下热处理 2 小时,以及未进行风力分级。

[0234] 磁性载体的生产例 3

[0235] 除了下列以外,磁性载体 3 以与磁性载体生产例 1 中那些相同的方式获得:在磁性载体生产例 1 的步骤 1 中,多孔磁性核 1 改变为多孔磁性核 3,并且在步骤 2 中,未进行风力分级。

[0236] 磁性载体的生产例 4

[0237] 除了下列以外,磁性载体 4 以与磁性载体生产例 1 中那些相同的方式获得:在磁性载体生产例 1 的步骤 1 中,多孔磁性核 1 改变为多孔磁性核 4 并且将对于树脂溶液的 12.0 质量份的量改变为 9.6 质量份,并且在步骤 2 中,树脂溶液 3 改变为树脂溶液 4,在 200℃ 温度下热处理 2 小时改变为在 100℃ 温度下热处理 2 小时,以及进行风力分级,从而切除细颗粒部分。

[0238] 磁性载体的生产例 5

[0239] 除了下列以外,磁性载体 5 以与磁性载体生产例 1 中那些相同的方式获得:在磁性载体生产例 1 的步骤 1 中,多孔磁性核 1 改变为多孔磁性核 5 并且将对于树脂溶液的 12.0

质量份的量改变为 8.8 质量份,并且未进行步骤 2,以及未进行风力分级。

[0240] 磁性载体的生产例 6

[0241] 除了下列以外,磁性载体 6 以与磁性载体生产例 1 中那些相同的方式获得:在磁性载体生产例 1 的步骤 1 中,多孔磁性核 1 改变为多孔磁性核 6,对于混合搅拌器的 30℃ 温度改变为 80℃,并且将对于树脂溶液的量改变为 18.0 质量份(树脂填充方法 2),并且未进行步骤 2,以及重复风力分级三次,从而切除细颗粒部分。

[0242] 磁性载体的生产例 7

[0243] 步骤 1(树脂填充方法 3):

[0244] 将 100.0 质量份多孔磁性核 6 装入混合搅拌机(通用搅拌机 NDMV 型、由 Dulton Company Limited 制造)的搅拌容器中。在保持其温度在 30℃ 下并产生减压的同时,将氮气引入至其中,在减压下逐滴添加树脂溶液 1 以使其量为 10.8 质量份作为树脂组分,基于多孔磁性核 6 的质量。在完成其逐滴添加后继续原样搅拌 2 小时。其后,升温至 70℃,在减压下除去溶剂,因而用从树脂溶液 1 获得的具有有机硅树脂的有机硅树脂组合物填充在多孔磁性核 6 的核颗粒中。其后,降温至 30℃,并将已用具有有机硅树脂的有机硅树脂组合物填充的多孔磁性核再次装入混合搅拌机的搅拌容器中。在保持其温度在 30℃ 下并产生减压的同时,将氮气引入至其中,在减压下逐滴添加树脂溶液 1 以使其量为 10.8 质量份作为树脂组分,基于多孔磁性核 6 的质量。在完成其逐滴添加后继续原样搅拌 2 小时。其后,升温至 70℃,在减压下除去溶剂,因而完成用树脂填充其核颗粒。冷却后,将获得的磁性载体颗粒转移至在可旋转的混合容器中具有螺旋叶片的混合机(鼓型混合机 UD-AT 型,由 Sugiyama Heavy Industrial Co., Ltd. 制造),以在氮气气氛下在 200℃ 温度下进行热处理 2 小时,接着用筛孔 70 μm 的筛分级,然后重复三次风力分级以切除细颗粒部分,从而获得磁性载体 7。

[0245] 未进行树脂涂布步骤。

[0246] 磁性载体生产例 8

[0247] 除了下列以外,以与磁性载体生产例 7 中那些相同的方式生产磁性载体 8:在磁性载体生产例 7 的步骤 1 中,将多孔磁性核 6 改变为多孔磁性核 5,并且将树脂溶液的量改变为 4.9 质量份,并且当在第二阶段用树脂填充时,树脂溶液 1 改变为树脂溶液 3,其 10.8 质量份的量改变为 4.9 质量份,以及未进行风力分级。

[0248] 磁性载体生产例 9

[0249] 未进行树脂填充步骤,并且进行如下所示的树脂涂布步骤 2。

[0250] 步骤 2(树脂涂布方法 2):

[0251] 将 100.0 质量份多孔磁性核 6 装入流化床涂布设备(SPIR-A-FLOW SFC 型,由 Freund Corporation 制造)中,并保持以 0.8m³/min 的给气流量向其引入氮气,其中给气温度设定为 100℃ 的温度。使其转子以每分钟 1,000 转旋转。在材料温度达到温度 50℃ 后,使用树脂溶液 3 开始喷雾。喷雾速度设定为 3.5g/min。进行涂布直至涂布树脂水平达到 2.0 质量份,基于 100.0 质量份多孔磁性核 6。冷却后,进一步操作相似的涂布以进行涂布直至涂布树脂水平达到 2.0 质量份,基于 100.0 质量份多孔磁性核。此外,热处理在氮气气氛下在 200℃ 温度下进行 2 小时,同时通过以每分钟 10 转转动混合容器搅拌材料。通过进行搅拌,控制磁性载体颗粒表面上的树脂厚度状态。将如此获得的磁性载体通过筛孔 70 μm 的

筛,接着利用风力分级机分级并重复三次以切除细颗粒部分,从而获得磁性载体 9。

[0252] 磁性载体生产例 10

[0253] 除了下列以外,以与磁性载体生产例 1 中那些相同的方式生产磁性载体 10:在磁性载体生产例 1 的步骤 1 中,将多孔磁性核 1 改变为多孔磁性核 5,并且将树脂溶液的 12.0 质量份的量改变为 7.8 质量份,并且未进行步骤 2,以及进行风力分级一次,以切掉细颗粒部分。

[0254] 磁性载体生产例 11

[0255] 除了下列以外,以与磁性载体生产例 9 中那些相同的方式生产磁性载体 11:在磁性载体生产例 9 的步骤 2 中,对于给气温度 100℃温度改变为 70℃温度,以及进行五次风力分级,以切掉粗颗粒部分。

[0256] 磁性载体生产例 12

[0257] 除了下列以外,以与磁性载体生产例 1 中那些相同的方式生产磁性载体 12:在磁性载体生产例 1 的步骤 1 中,多孔磁性核 1 改变为多孔磁性核 5,树脂溶液的 12.0 质量份的量改变为 6.8 质量份,并且通过具有螺旋叶片的混合机的 10 转的搅拌改变为 20 转,并且未进行步骤 2,以及进行风力分级一次,以切除细颗粒部分。加强控制以减少磁性载体颗粒表面上的树脂水平。

[0258] 磁性载体生产例 13

[0259] 除了下列以外,以与磁性载体生产例 6 中那些相同的方式生产磁性载体 13:在磁性载体生产例 6 的步骤 1 中,将使用的树脂溶液的 18.0 质量份的量改变为 19.0 质量份,并且通过具有螺旋叶片的混合机的 10 转的搅拌改变为 2 转,以及进行三次风力分级,以切除粗颗粒部分。未控制磁性载体颗粒表面上的树脂水平。

[0260] 磁性载体生产例 14

[0261] 步骤 1(树脂填充方法 1):

[0262] 将 100.0 质量份多孔磁性核 7 装入单轴间接加热型干燥机(Torusdisc TD型,由Hosokawa Micron Corporation制造)中。同时保持其温度在 75℃下同时向其引入氮气,逐滴添加树脂溶液 5 使其量为 9.6 质量份作为树脂组分,基于多孔磁性核 7 的质量。在完成其逐滴添加后,继续原样搅拌 2 小时。其后,升温至 200℃,在减压下除去溶剂。其后,将获得的多孔磁性核转移至具有螺旋叶片的混合机,并且以每分钟 10 转搅拌以在 200℃温度下进行热处理 2 小时同时向其引入氮气,接着用筛孔 70 μm 的筛分级以获得用有机硅树脂组合物填充的多孔磁性核。

[0263] 步骤 2(树脂涂布方法 3):

[0264] 将 100.0 质量份如此获得的多孔磁性核装入流化床涂布设备(SPIR-A-FLOW SFC型,由Freund Corporation制造)中,保持以 0.8m³/min 的给气流量向其引入氮气,其中给气温度设定为 70℃温度。使其转子以每分钟 1,000 转旋转。在材料温度达到温度 50℃后,使用树脂溶液 5 开始喷雾。喷雾速率设定为 3.5g/min。进行涂布直至涂布树脂水平达到 2.0 质量份,基于 100.0 质量份用有机硅树脂组合物填充的多孔磁性核。涂布后,将涂布的颗粒转移至具有螺旋叶片的混合机,进行以每分钟 10 转的搅拌以在 220℃下加热 2 小时同时向其引入氮气,接着用筛孔 70 μm 的筛分级,从而获得磁性载体 14。

[0265] 磁性载体生产例 15

[0266] 除了下列以外, 以与磁性载体生产例 1 中那些相同的方式获得磁性载体 15: 在磁性载体生产例 1 的步骤 1 中, 将多孔磁性核 1 变为多孔磁性核 8, 未进行步骤 1, 将步骤 2 中使用的树脂溶液 3 改变为树脂溶液 4, 以及进行两次风力分级, 以切除细颗粒部分。

[0267] 磁性载体生产例 16

[0268] 除了下列以外, 以与磁性载体生产例 14 中那些相同的方式获得磁性载体 16: 在磁性载体生产例 14 中, 将多孔磁性核 7 变为多孔磁性核 9, 将树脂溶液 5 变为树脂溶液 6, 并且其 9.6 质量份的量变为 20.0 质量份, 通过具有螺旋叶片的混合机的 10 转的搅拌变为 2 转, 并且未进行步骤 2 和未进行空气分级。

[0269] 磁性载体生产例 17

[0270] 除了下列以外, 以与磁性载体生产例 14 中那些相同的方式获得磁性载体 17: 在磁性载体生产例 14 中, 将多孔磁性核 7 变为多孔磁性核 9, 将树脂溶液 5 变为树脂溶液 6, 并且其 9.6 质量份的量变为 13.0 质量份, 通过具有螺旋叶片的混合机的 10 转的搅拌变为 2 转, 并且将用于步骤 2 的树脂溶液 5 变为树脂溶液 7, 以及进一步将涂布后的热处理用混合机变为真空干燥机以在减压 (约 0.01MPa) 同时以流量 $0.01\text{m}^3/\text{min}$ 导入氮气在 220°C 温度下进行处理 2 小时。

[0271] 磁性载体生产例 18

[0272] 步骤 2 (树脂涂布方法 4):

[0273] 将 100.0 质量份用有机硅树脂组合物填充的磁性核 (在磁性载体生产例 1 的步骤 1 中生产) 装入行星螺旋混合机 (诺塔混合机 VN 型, 由 Hosokawa Micron Corporation 制造) 中, 和在以每分钟 3.5 转公转并以每分钟 100 转自转螺旋式搅拌叶片的同时搅拌, 其中以流量 $0.1\text{m}^3/\text{min}$ 导入氮气, 为了进一步除去甲苯, 将系统在达到减压 (约 0.01MPa) 的状态下加热至 70°C 温度。将树脂溶液 3 一次装入其中以使其量基于磁性载体颗粒的质量为 1.0 质量份作为树脂组分, 以进行甲苯的除去和树脂涂布 60 分钟。除了这些之外, 重复磁性载体 1 的工序以获得磁性载体 18。

[0274] 磁性载体 1-18 各自的填充和涂布方法、树脂的类型和树脂的量示于表 2 中。

[0275]

表 2

磁性载体No.	核颗粒	步骤1			步骤2		
		填充方法	树脂类型	量(以树脂计)	涂布方法	树脂类型	量(以树脂计)
1	多孔磁性核No. 1	填充1	树脂溶液1	12.0pbm	涂布1	树脂溶液3	1.0pbm
2	2	填充1	树脂溶液2	18.0pbm	涂布1	树脂溶液4	1.0pbm
3	3	填充1	树脂溶液1	12.0pbm	涂布1	树脂溶液3	1.0pbm
4	4	填充1	树脂溶液1	9.6pbm	涂布1	树脂溶液4	1.0pbm
5	5	填充1	树脂溶液1	8.8 pbm	未进行步骤2		
6	6	填充2	树脂溶液1	18.0pbm	未进行步骤2		
7	6	填充3	树脂溶液1	21.6pbm	未进行步骤2		
8	5	填充3	树脂溶液1、3	9.8pbm	未进行步骤2		
9	6	未进行步骤1			涂布2	树脂溶液3	2.0pbm
10	5	填充1	树脂溶液1	7.8pbm	未进行步骤2		
11	6	未进行步骤1			涂布2	树脂溶液3	2.0pbm
12	5	填充1	树脂溶液1	6.8pbm	未进行步骤2		
13	6	填充2	树脂溶液1	19.0pbm	未进行步骤2		
14	7	填充4	树脂溶液5	9.6pbm	涂布3	树脂溶液5	2.0pbm
15	8	未进行步骤1			涂布1	树脂溶液4	1.0pbm
16	9	填充4	树脂溶液6	20.0pbm	未进行步骤2		
17	9	填充4	树脂溶液6	13.0pbm	涂布3	树脂溶液7	2.0pbm
18	1	填充1	树脂溶液1	12.0pbm	涂布4	树脂溶液3	1.0pbm

pbm: 质量份

[0276] 磁性载体的物理性质和根据通过在磁性载体颗粒的截面中测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂厚度的测量方法计算获得的测量结果示于表 3 中。

[0277] 在磁性载体 1 中直线数 A 和 B 的实际测量示于图 5 中。图 5 示出作为横坐标的从

磁性载体颗粒的截面的基准点向磁性载体颗粒的表面画出的(从基准点的直线:沿 Rx 设定第 1 条线)、以 5° 间隔将磁性载体颗粒的截面等分为 72 份的直线数,作为纵坐标的通过在该直线上测量从磁性载体颗粒表面至多孔磁性核颗粒表面的距离而得到的树脂厚度。在该图中, A 为沿着直线在纵坐标上 0.0 μm 以上至 0.3 μm 以下的值的直线数和 B 为在纵坐标上 1.5 μm 以上至 5.0 μm 以下的值的直线数。此外, C 为沿着直线在纵坐标上 0.0 μm 以上至 5.0 μm 以下的值的直线数。

[0278] 调色剂生产例 1

[0279] 将下列材料称量入设置有冷却管、搅拌器和氮气供给管的反应容器中。

[0280] 对苯二甲酸 299 质量份

[0281] 偏苯三酸酐 19 质量份

[0282] 聚氧丙烯 (2.2)-2,2-二(4-羟基苯基)丙烷 747 质量份

[0283] 二(三乙醇胺)钛酸二羟基酯 (titanium dihydroxybis(triethanolamine))
1 质量份

[0284] 其后,将这些加热至 200°C 温度,进行反应 10 小时,同时向其引入氮气,同时除去生成的水。其后,在减压至 1.3×10^2 pa 的压力下,进行反应 1 小时以合成树脂 1。树脂 1 具有通过 GPC 测量的分子量:重均分子量 (Mw) 为 6,000、数均分子量 (Mn) 为 2,400 和峰分子量 (Mp) 为 2,800。

[0285] 将下列材料称量入设置有冷却管、搅拌器和氮气供给管的反应容器中。

[0286] 对苯二甲酸 332 质量份

[0287] 聚氧乙烯 (2.2)-2,2-二(4-羟基苯基)丙烷 996 质量份

[0288] 二(三乙醇胺)钛酸二羟基酯 1 质量份

[0289] 其后,将这些加热至 220°C 温度,进行反应 10 小时,同时向其引入氮气,同时除去生成的水。在进一步添加 96 质量份偏苯三酸酐的情况下,将这些加热至 180°C 温度,进行反应 2 小时以合成树脂 2。树脂 2 具有通过 GPC 测量的分子量:重均分子量 (Mw) 为 84,000、数均分子量 (Mn) 为 6,200 和峰分子量 (Mp) 为 12,000,并具有 62°C 的玻璃化转变温度 (Tg)。

[0290] 树脂 1 50.0 质量份

[0291] 树脂 2 50.0 质量份

[0292] 纯化的正构石蜡 (DSC 最大吸热峰的峰值温度:70°C)

[0293] 5.0 质量份

[0294] C. I. 颜料蓝 15:3 5.0 质量份

[0295] 3,5-二叔丁基水杨酸铝化合物 1.0 质量份

[0296] 使用亨舍尔混合机 (FM-75 型,由 Mitsui Miike Engineering Corporation 制造) 混合上述原料。其后,所得混合物通过设定为 130°C 温度的双螺杆捏合机 (PCM-30 型,由 Ikegai Corp. 制造) 捏合。冷却获得的捏合产物,然后通过锤磨机破碎为 1mm 以下尺寸,从而获得破碎产物。然后将获得的破碎产物通过利用高压空气的冲击式气流研磨机细粉碎。

[0297] 接下来,将获得的细粉碎产物通过图 1 中示出的表面改性设备进行表面改性。在表面改性时的条件如下:原料从自动供料机 2 的供给速度为 2.0kg/hr、热风从热风导入口 5 的吹出温度为 220°C 和冷风从冷风导入口 6 的吹出温度为 -5°C,在该条件下进行表面改性。接下来,将获得的表面改性的产物通过利用柯恩达 (Coanda) 效应的风力分级机 (Elbow Jet

Labo EJ-L3,由NittetsuMining Co.,Ltd. 制造) 分级以分级和同时除去细粉与粗粉,从而获得调色剂颗粒。

[0298] 将 100.0 质量份获得的调色剂颗粒与作为无机细粉的 1.0 质量份的数均粒径为 40nm 并用异丁基三甲氧基硅烷处理以具有疏水度为 50% 的氧化钛细粉和 0.5 质量份的数均粒径为 110nm 并用六甲基二硅氮烷处理以具有疏水度为 85% 的非晶二氧化硅细粉通过外部添加混合,从而获得调色剂 1。

[0299] 调色剂生产例 2

[0300] 在调色剂生产例 1 中,使用 2.0 质量份米糠蜡 (DSC 最大吸热峰的峰值温度 :79℃) 代替 5.0 质量份纯化的正构石蜡 (DSC 最大吸热峰的峰值温度 :70℃)。将获得的细碎产物不进行任何表面改性、通过风力分级机 (Elbow Jet Labo EJ-L3,由 Nittetsu Mining Co., Ltd. 制造) 分级以分级和同时除去细粉和粗粉。除上述之外,重复调色剂生产例 1 的步骤以获得调色剂 2。

[0301] 调色剂生产例 3

[0302]	苯乙烯	78.4 质量份
[0303]	丙烯酸正丁酯	20.8 质量份
[0304]	甲基丙烯酸	2.0 质量份

[0305] 将上述原料装入反应容器中,并将形成的液体混合物加热至 110℃ 温度。在氮气气氛中,通过溶解 1 份自由基聚合引发剂叔丁基过氧化氢至 10 份二甲苯中制备的溶液在约 30 分钟的时间内逐滴添加至液体混合物中。此外,在该温度下,将该液体混合物保持加热 10 小时以完成自由基聚合反应。此外,加热该液体混合物,减压以除去溶剂,从而获得树脂 3。树脂 3 具有通过 GPC 测量的分子量:重均分子量 (Mw) 为 35,000、数均分子量 (Mn) 为 8,000 和峰分子量 (Mp) 为 12,000,并具有 58℃ 的玻璃化转变温度 (Tg)。

[0306]	树脂 3	100.0 质量份
[0307]	纯化的正构石蜡 (DSC 最大吸热峰的峰值温度 :70℃)	
[0308]		5.0 质量份
[0309]	C. I. 颜料蓝 15:3	5.0 质量份
[0310]	3,5- 二叔丁基水杨酸铝化合物	1.0 质量份

[0311] 使用亨舍尔混合机 (FM-75 型,由 Mitsui Miike Engineering Corporation 制造) 将上述原料混合充分。其后,所得混合物通过设定为 130℃ 温度的双螺杆捏合机 (PCM-30 型,由 Ikegai Corp. 制造) 捏合。冷却获得的捏合产物,然后通过锤磨机破碎为 1mm 以下尺寸,从而获得破碎产物。然后将获得的破碎产物通过利用高压空气的冲击式气流研磨机细粉碎。

[0312] 接下来,将获得的细粉碎产物通过使用 FACULTY (由 Hosokawa Micron Corporation 制造) 进行表面改性同时除去细颗粒,从而获得调色剂颗粒。

[0313] 将 100.0 质量份获得的调色剂颗粒与作为无机细粉的 1.0 质量份的数均粒径为 40nm 并用异丁基三甲氧基硅烷处理以具有疏水度为 50% 的氧化钛细粉和 0.5 质量份的数均粒径为 110nm 并用六甲基二硅氮烷处理以具有疏水度为 85% 的非晶二氧化硅细粉通过外部添加混合,从而获得调色剂 3。

[0314] 调色剂生产例 4

[0315] 向 710 重量份离子交换水中,引入 450 质量份 0.1M Na_3PO_4 的水溶液。将形成的混合物加热至 65°C 温度,其后通过 TK- 型均质混合器(由 Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd. 制造)以 200s^{-1} (12,000rpm) 搅拌。然后,将 68 质量份 1.0M CaCl_2 水溶液缓慢添加至其中,从而获得含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的水性介质。

[0316] 苯乙烯 80.0 质量份

[0317] 丙烯酸正丁酯 20.0 质量份

[0318] C. I. 颜料蓝 15:3 6.0 质量份

[0319] 3,5-二叔丁基水杨酸铝化合物 1.0 质量份

[0320] 聚酯树脂(由双酚 A、对苯二甲酸和偏苯三酸酐聚合;Mp :8,000)

[0321] 7.0 质量份

[0322] 山萘酸山萘醇酯 (Behenyl behenate) (DSC 最大吸热峰的峰值温度 :72 °C) 14.0 质量份

[0323] 将上述材料加热至 60°C 温度,并将其通过 TK- 型均质混合器(由 Tokushu Kika Kogyo Co.,Ltd. 制造)以 167s^{-1} (10,000rpm) 均匀溶解或分散。在获得的分散液中,溶解 7.0 质量份聚合引发剂 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)以制备单体组合物。

[0324] 将该单体组合物引入至上述水性介质中,然后通过 TK- 型均质混合器在 N_2 气氛中在 60°C 温度下以 167^{-1} (10,000rpm) 搅拌 10 分钟以造粒该单体组合物。其后,在使用桨式搅拌叶片搅拌下,升温至 80°C 以进行反应 10 小时。在完成聚合反应后,将残余单体在减压下蒸发掉并冷却反应混合物。其后,添加盐酸以溶解 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等,接着过滤,水洗并干燥,从而获得调色剂颗粒。

[0325] 将 100.0 质量份获得的调色剂颗粒与作为无机细粉的 1.0 质量份的数均粒径为 40nm 并用异丁基三甲氧基硅烷处理以具有 50% 的疏水度的氧化钛细粉和 0.5 质量份的数均粒径为 110nm 并用六甲基二硅氮烷处理以具有 85% 的疏水度的非晶二氧化硅细粉通过外部添加混合,从而获得调色剂 4。调色剂 4 具有通过 GPC 测量的分子量:重均分子量 (Mw) 为 210,000、数均分子量 (Mn) 为 7,000 和峰分子量 (Mp) 为 31,000。

[0326] 调色剂生产例 5

[0327] 分散液 A:

[0328] 苯乙烯 350.0 质量份

[0329] 丙烯酸正丁酯 100.0 质量份

[0330] 丙烯酸 25.0 质量份

[0331] 叔十二烷基硫醇 10.0 质量份

[0332] 将上述材料混合并溶解以制备单体混合物 A。

[0333] 石蜡分散液 100.0 质量份

[0334] (DSC 最大吸热峰的峰值温度 :72°C ;固成分浓度 :30% ;分散的粒径 :0.14 μm)

[0335] 阴离子表面活性剂 1.2 质量份

[0336] (NEOGEN SC,购自 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.)

[0337] 非离子表面活性剂 0.5 质量份

[0338] (NONIPOL 400,购自 Sanyo Chemical Industries, Ltd.)

[0339] 离子交换水 1,530 质量份

[0340] 将上述材料装入烧瓶中并分散,开始加热同时用氮气置换。在液体温度达到 65℃ 温度时,将通过在 350 质量份离子交换水中溶解 6.5 质量份过硫酸钾制备的溶液装入该液体中。同时保持液体温度在 70℃ 温度下,将单体混合物 A 装入其中并搅拌,其中将液体温度升至 80℃ 温度,以及原样继续乳液聚合 5 小时,其后将液体温度设定为 40℃ 温度,接着用过滤器过滤,从而获得分散液 A。

[0341] 分散液 B:

[0342]	苯乙烯	350.0 质量份
[0343]	丙烯酸正丁酯	100.0 质量份
[0344]	丙烯酸	30.0 质量份

[0345] 将上述材料混合并溶解以制备单体混合物 B。

[0346]	费-托蜡分散液	100.0 质量份
[0347]	(DSC 最大吸热峰的峰值温度:105℃;固成分浓度:30%;分散的粒径:0.15 μm)	
[0348]	阴离子表面活性剂	1.5 质量份
[0349]	(NEOGEN SC,购自 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.)	
[0350]	非离子表面活性剂	0.5 质量份
[0351]	(NONIPOL 400,购自 Sanyo Chemical Industries, Ltd.)	
[0352]	离子交换水	1,530 质量份

[0353] 将上述材料装入烧瓶中并分散,开始加热同时用氮气置换。在液体温度达到 65℃ 温度时,将通过在 300 质量份离子交换水中溶解 5.9 质量份过硫酸钾制备的溶液装入该液体中。同时保持液体温度在 65℃ 温度下,将单体混合物 B 装入其中并搅拌,其中将液体温度升至 75℃ 温度,以及原样继续乳液聚合 8 小时,其后将液体温度设定为 40℃ 温度,接着用过滤器过滤,从而获得分散液 B。

[0354] 分散液 C:

[0355]	C. I. 颜料蓝 15:3	12.0 质量份
[0356]	阴离子表面活性剂	2.0 质量份
[0357]	(NEOGEN SC,购自 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.)	
[0358]	离子交换水	78.0 质量份

[0359] 将上述材料混合然后通过使用砂磨机使其分散以获得着色剂分散液 C。

[0360] 将 300.0 质量份分散液 A、150.0 质量份分散液 B 和 25.0 质量份分散液 C 放入安装有搅拌器、冷凝器和温度计的 1 升可拆卸烧瓶中,并搅拌。向如此获得的液体混合物中,逐滴添加 180.0 质量份 10 重量%作为凝结剂的氯化钠水溶液,以及将烧瓶的内容物在加热的油浴中搅拌,在此期间将其加热至 54℃ 温度,将该状态保持 1 小时。

[0361] 在随后的融化步骤中,向其添加 3.0 质量份阴离子表面活性剂 (NEOGEN SC,购自 Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co.,Ltd.)。其后,密封不锈钢制烧瓶,在使用磁封继续搅拌的情况下,加热至 100℃ 温度,将其保持 3 小时。然后,冷却后,将获得的反应产物过滤,并用离子交换水充分地洗涤,接着干燥以获得调色剂颗粒。

[0362] 将 100.0 质量份获得的调色剂颗粒与作为无机细粉的 1.0 质量份的数均粒径为 40nm 并用异丁基三甲氧基硅烷处理以具有 50% 疏水度的氧化钛细粉和 0.5 质量份的数均粒径为 110nm 并用六甲基二硅氮烷处理以具有 85% 疏水度的非晶二氧化硅细粉通过外部

添加混合,从而获得调色剂 5。调色剂 5 具有通过 GPC 测量的分子量:重均分子量 (Mw) 为 870,000、数均分子量 (Mn) 为 8,000 和峰分子量 (Mp) 为 19,000。

[0363] 实施例 1-14 和比较例 1-8

[0364] 使用生产的磁性载体和调色剂,以表 3 中示出的组合制备双组分显影剂。双组分显影剂各自以 90 质量%磁性载体和 10 质量%调色剂的共混比例制备。

[0365]

表 3

NO.	D50 (μm)	A		B	平均值的最大值 (μm)	平均值的最小值 (μm)	最大值和最小值之间的差	标准偏差 (μm)	C (线)	满足 Rx/Ry ≤1.2 的比例 (%)	* 比例	NO.	D4 (μm)	平均圆形成度	累计 10 数量 %
		(线)	(线)												
实施例:															
1	33.8	25	18	18	1.4	0.6	0.8	0.8	72	100	100	1	5.8	0.959	0.935
2	33.8	25	18	18	1.4	0.6	0.8	0.8	72	100	100	3	5.6	0.948	0.928
3	33.8	25	18	18	1.4	0.6	0.8	0.8	72	100	100	4	7.2	0.980	0.960
4	33.8	25	18	18	1.4	0.6	0.8	0.8	72	100	100	5	6.2	0.965	0.945
5	36.2	17	23	23	1.4	0.7	0.7	1.2	71	100	96	1	5.8	0.959	0.935
6	35.2	16	15	15	1.2	0.5	0.7	0.6	72	100	96	1	5.8	0.959	0.935
7	39.4	28	25	25	1.4	0.6	0.8	0.4	70	100	92	1	5.8	0.959	0.935
8	35.2	29	16	16	1.4	0.5	0.9	0.3	72	100	92	1	5.8	0.959	0.935
9	43.2	13	29	29	1.3	0.7	0.6	1.3	72	96	88	1	5.8	0.959	0.935
10	48.5	12	14	14	1.5	0.6	0.9	0.8	72	100	92	1	5.8	0.959	0.935
11	37.5	24	28	28	1.5	0.9	0.6	0.5	71	96	88	1	5.8	0.959	0.935
12	45.2	11	33	33	1.3	0.5	0.8	0.6	71	96	84	1	5.8	0.959	0.935
13	38.5	33	9	9	1.7	0.1	1.6	1.6	72	96	72	1	5.8	0.959	0.935
14	22.5	8	8	8	0.6	0.5	0.1	0.2	72	96	68	1	5.8	0.959	0.935
比较例:															
1	40.5	37	6	6	1.8	0.2	1.6	1.7	72	100	12	1	5.8	0.959	0.935
2	25.8	6	37	37	1.7	0.1	1.6	1.6	68	100	8	1	5.8	0.959	0.935
3	36.4	6	6	6	0.5	0.4	0.1	0.2	72	96	4	1	5.8	0.959	0.935
4	40.3	4	41	41	1.8	0.2	1.6	1.4	67	93	4	1	5.8	0.959	0.935
5	40.5	37	6	6	1.8	0.2	1.6	1.7	72	100	12	2	4.8	0.934	0.908
6	36.9	4	30	30	1.9	0.4	1.5	1.4	64	96	4	1	5.8	0.959	0.935
7	35.4	5	6	6	0.6	0.4	0.2	0.2	72	100	8	1	5.8	0.959	0.935
8	34.0	20	6	6	1.3	0.4	0.9	0.9	72	96	92	1	5.8	0.959	0.935

*满足在本发明中规定的范围的磁性载体颗粒 A、B 和 C 相对于全部磁性载体的比例 (数量 %)

[0366] 将彩色复印机 iRC6800 (由 Canon, Inc. 制造) 用作图像形成设备, 并使用青色显影组件, 将该彩色复印机改造以使其显影剂承载构件的旋转方向为在显影区的其感光构件的顺方向 (theregular direction)。作为显影条件, 将其改造以使其在显影套筒和感光构件之间的显影极的距离 (S-D 距离) 为 300 μm 和显影套筒的圆周速度为感光构件圆周速度的 1.8 倍。然后, 将频率 2.0kHz 和 1.5kV 的峰间电压 (Vpp) 的交流电压和直流电压 V_{DC} 施

加至显影套筒。

[0367] 图像再现环境：

[0368] 温度 23℃ / 湿度 60% RH(下文中“N/N”)。

[0369] 温度 23℃ / 湿度 5% RH(下文中“N/L”)。

[0370] 温度 30℃ / 湿度 80% RH(下文中“H/H”)。

[0371] 纸：激光束印刷机用纸 CS-814(A4, 81.4g/m², 购自 CanonMarketing Japan Inc.)。

[0372] 在图像再现运行中的浓度变化：

[0373] 在各环境中, 控制直流电压 V_{DC} 以使在纸上 FFH 图像(实心区域) 的调色剂的承载量为 0.5mg/cm²。FFH 图像是指通过十六进制示出 256 等级的值, 其中 00H 取作第一等级(白色背景), FFH 取作第 256 等级(实心区域)。

[0374] 将其如此控制以后, 将 3cm×6cm 尺寸的 FFH 图像在一张纸上再现, 并将这作为初始阶段图像。关于此类初始阶段图像, 通过使用 X-Rite 彩色反射浓度计(Color Reflection Densitometer X-Rite 404A) 判断它们的图像浓度。

[0375] 随后, 将 1% 图像百分比的 FFH 图像在 50,000 张纸上再现。在其再现后, 在一张纸上再现 3cm×6cm 尺寸的 FFH 图像, 并将这作为运行后的图像。关于运行后的图像, 通过使用反射浓度计以与初始阶段中那些相同的方式评价它们的图像浓度, 计算该浓度与初始阶段浓度之差作为绝对值。

[0376] A :0.00 以上至小于 0.05。

[0377] B :0.05 以上至小于 0.10。

[0378] C :0.10 以上至小于 0.20。

[0379] D :0.20 以上。

[0380] 载体附着：

[0381] 控制直流电压 V_{DC} 以使在纸上 FFH 图像(实心区域) 的调色剂的承载量为 0.5mg/cm²。接下来, 将 1% 图像区域百分比的 FFH 图像在 50,000 张纸上再现。其后, 再现 00H 图像, 使透明压敏带与感光鼓表面紧密接触, 从而制作试样, 其中计数在其 1cm×1cm 的面积上已附着至感光鼓表面的磁性载体颗粒的数目, 从而计算每 1cm² 磁性载体颗粒的附着数目。

[0382] A :3 个颗粒以下。

[0383] B :4 个颗粒以上至 10 个颗粒以下。

[0384] C :11 个颗粒以上至 20 个颗粒以下。

[0385] D :21 个颗粒以上。

[0386] 空白区域：

[0387] 在各环境中, 将 5% 图像百分比的 FFH 图像在 10 张纸上再现。再现沿输送纸的方向交替配置 30H 图像的水平区(10mm 宽) 和 FFH 图像的水平区(10mm 宽) 的图。将形成的图像用扫描仪读出, 并使其二值化。取存在于二值化图像输送方向上的某一线上的亮度分布(256 等级), 其中画出至某点的 30H 图像的亮度的切线, 和将从 30H 图像区域(该 30H 图像区域延伸直至其与 FFH 图像的亮度交叉) 后端的切线变换的亮度区域(面积 :亮度的总数) 视作空白区域的度。

[0388] A :50 以下。

[0389] B :51 以上至 150 以下。

[0390] C:151 以上至 300 以下。

[0391] D:301 以上。

[0392] 放置后起雾：

[0393] 在各环境中,5%图像百分比的FFH图像在10张纸上再现。复印机主体在各环境中放置一周之后,在一张纸上再现00H图像。用反射浓度计(REFLECTOMETER MODEL TC-6DS,由Tokyo Denshoku Co.,Ltd.制造)测量纸上的平均反射率 $D_r(\%)$ 。随后,测量00H图像的反射率 $D_s(\%)$ 。根据下列等式计算起雾百分比(%)。根据下列评价标准来评价由此得到的起雾。

[0394] 起雾百分比(%) = $D_r(\%) - D_s(\%)$ 。

[0395] A:0.5%以下。

[0396] B:0.6%以上至1.0%以下。

[0397] C:1.1%以上至2.0%以下。

[0398] D:2.1%以上。

[0399] 基于前述的评价结果各自示于表4中。

[0400]

表 4 在 N/N、N/L 和 H/H 环境中的评价结果

	运行前图像浓度			运行后图像浓度			运行前后浓度变化			运行后载体附着			放置后空白区域			放置后雾化		
	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H
实施例:																		
1	1.52	1.50	1.53	1.51	1.47	1.52	A(0.01)	A(0.03)	A(0.01)	A(1)	A(1)	A(1)	A(13)	A(15)	A(11)	A(0.1)	A(0.1)	A(0.2)
2	1.54	1.52	1.54	0.52	1.48	0.52	A(0.02)	A(0.04)	A(0.02)	A(1)	A(2)	A(1)	A(14)	A(16)	A(12)	A(0.1)	A(0.2)	A(0.2)
3	1.55	1.53	1.54	0.53	1.50	0.53	A(0.03)	A(0.03)	A(0.01)	A(2)	A(1)	A(2)	A(8)	A(10)	A(6)	A(0.2)	A(0.2)	A(0.3)
4	0.53	1.52	1.53	0.51	1.48	1.52	A(0.02)	A(0.04)	A(0.01)	A(1)	A(2)	A(3)	A(12)	A(13)	A(10)	A(0.2)	A(0.2)	A(0.2)
5	1.48	1.45	1.47	1.47	1.42	1.46	A(0.01)	A(0.03)	A(0.01)	A(1)	A(1)	A(1)	A(11)	A(14)	A(10)	A(0.1)	A(0.1)	A(0.2)
6	1.45	1.42	1.46	1.42	1.38	1.44	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	A(1)	A(2)	A(3)	A(10)	A(11)	A(7)	A(0.1)	A(0.1)	A(0.2)
7	1.46	1.45	1.47	1.42	1.39	1.44	A(0.04)	B(0.06)	A(0.03)	A(2)	A(2)	A(1)	A(11)	A(12)	A(13)	A(0.2)	A(0.1)	A(0.3)
8	1.48	1.45	1.49	1.44	1.40	1.48	A(0.04)	A(0.05)	A(0.01)	A(2)	A(1)	A(2)	A(27)	B(56)	A(26)	B(0.5)	A(0.4)	B(0.8)
9	1.50	1.48	1.52	1.46	1.41	1.51	A(0.04)	B(0.07)	A(0.01)	A(3)	A(3)	A(2)	A(35)	B(63)	A(33)	A(0.3)	A(0.2)	A(0.4)
10	1.48	1.44	1.51	1.45	1.40	1.49	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	C(12)	C(13)	C(14)	A(42)	B(70)	A(39)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
11	1.43	1.42	1.48	1.34	1.30	1.44	B(0.09)	C(0.12)	A(0.04)	B(4)	B(5)	B(6)	A(23)	A(34)	A(20)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
12	1.46	1.45	1.45	1.37	1.32	1.41	B(0.09)	C(0.13)	A(0.04)	A(2)	A(1)	A(3)	B(137)	C(163)	A(47)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
13	1.53	1.52	1.46	1.49	1.48	1.43	A(0.04)	A(0.04)	A(0.03)	C(13)	C(12)	C(11)	A(25)	A(40)	A(23)	B(0.8)	B(0.6)	C(1.2)
14	1.48	1.45	1.52	1.45	1.41	1.50	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	C(13)	C(14)	C(15)	B(148)	C(185)	A(47)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
比较例:																		
1	1.49	1.47	1.48	1.46	1.43	1.46	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	D(21)	D(22)	D(23)	A(28)	A(46)	A(25)	C(1.1)	B(0.7)	D(2.2)
2	1.42	1.41	1.42	1.24	1.19	1.33	C(0.08)	D(0.22)	B(0.09)	A(3)	A(2)	A(2)	C(269)	D(316)	B(145)	B(0.6)	B(0.8)	B(1.0)
3	1.54	1.52	1.50	1.51	1.48	1.48	A(0.03)	A(0.04)	A(0.02)	D(23)	D(22)	D(21)	C(276)	D(356)	B(146)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
4	1.45	1.42	1.50	1.26	1.19	1.41	C(0.19)	D(0.23)	B(0.09)	A(2)	A(3)	A(3)	C(289)	D(390)	B(149)	A(0.4)	A(0.3)	A(0.5)
5	1.38	1.35	1.40	1.31	1.26	1.36	B(0.07)	B(0.09)	A(0.04)	D(25)	D(23)	D(24)	B(136)	B(147)	B(122)	C(1.2)	B(0.9)	D(2.4)
6	1.28	1.20	1.39	1.21	1.12	1.33	B(0.07)	B(0.08)	B(0.06)	B(4)	A(3)	B(5)	D(348)	D(706)	D(307)	A(0.5)	A(0.4)	B(0.8)
7	1.48	1.50	1.53	1.43	1.42	1.46	B(0.05)	B(0.08)	B(0.07)	D(22)	D(21)	D(25)	C(233)	D(302)	C(159)	C(1.8)	B(0.6)	D(3.7)
8	1.50	1.49	1.55	1.44	1.41	1.44	B(0.06)	B(0.08)	C(0.11)	A(3)	B(9)	C(17)	A(47)	C(103)	A(49)	C(1.1)	B(1.0)	D(2.1)

[0401] 以上实施方案全部仅仅是示出实施本发明的实施方案的实例,并不应当是认为限定本发明技术范围的那些。即,本发明可以以未偏离其技术思想或其主要特征的各种方式

实施。

[0402] 本申请请求 2008 年 8 月 4 日提交的日本专利申请 2008-201072 的优先权,在此将其引入作为本申请的一部分以作参考。

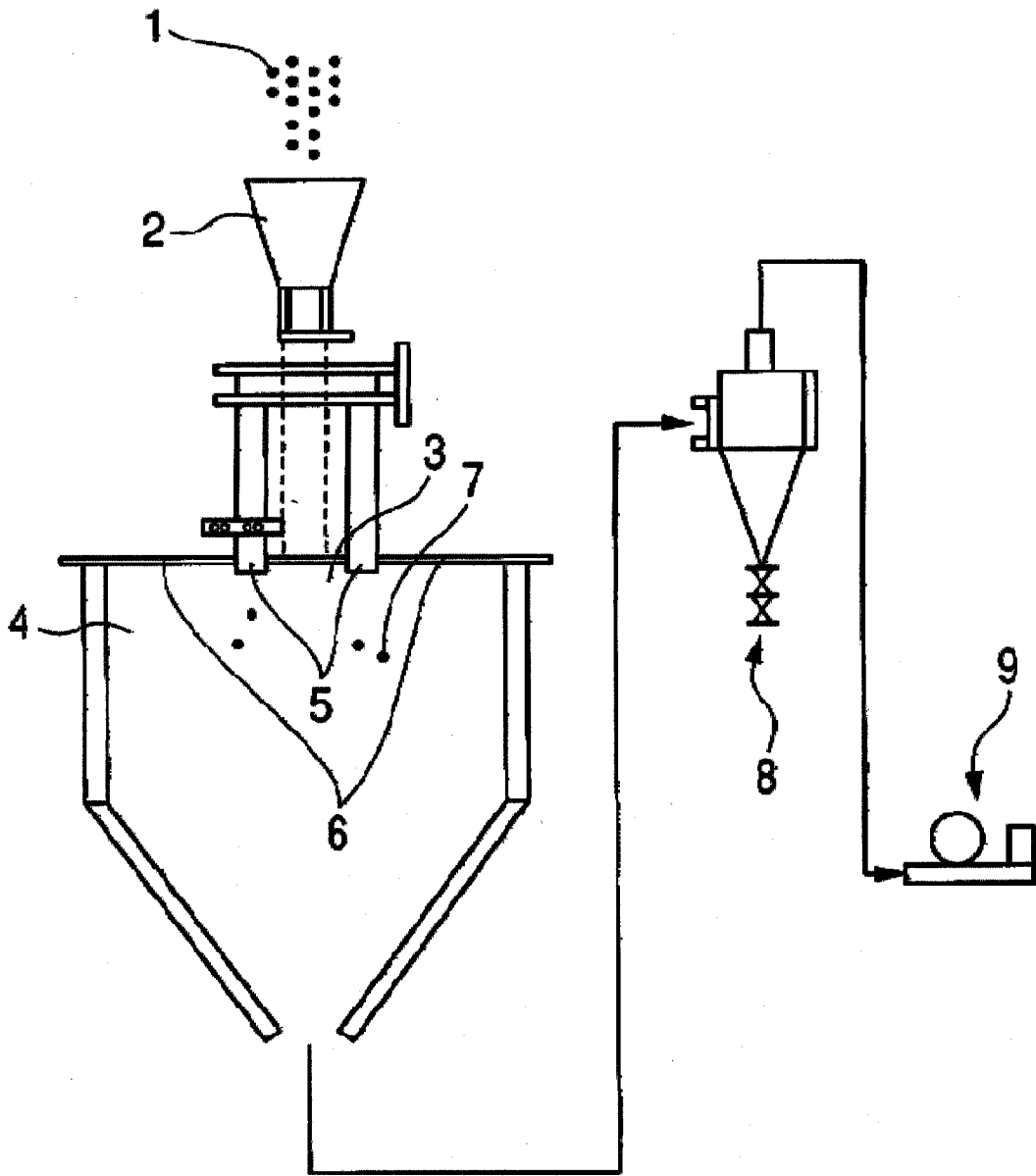


图 1

载体颗粒的加工截面 1

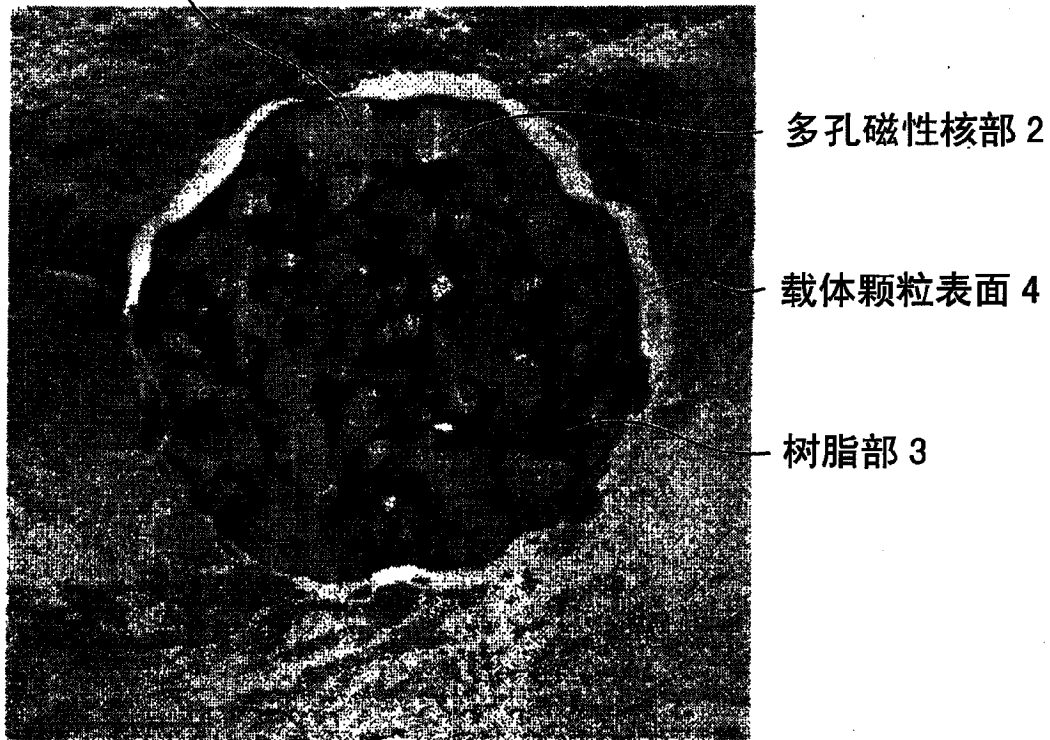


图 2

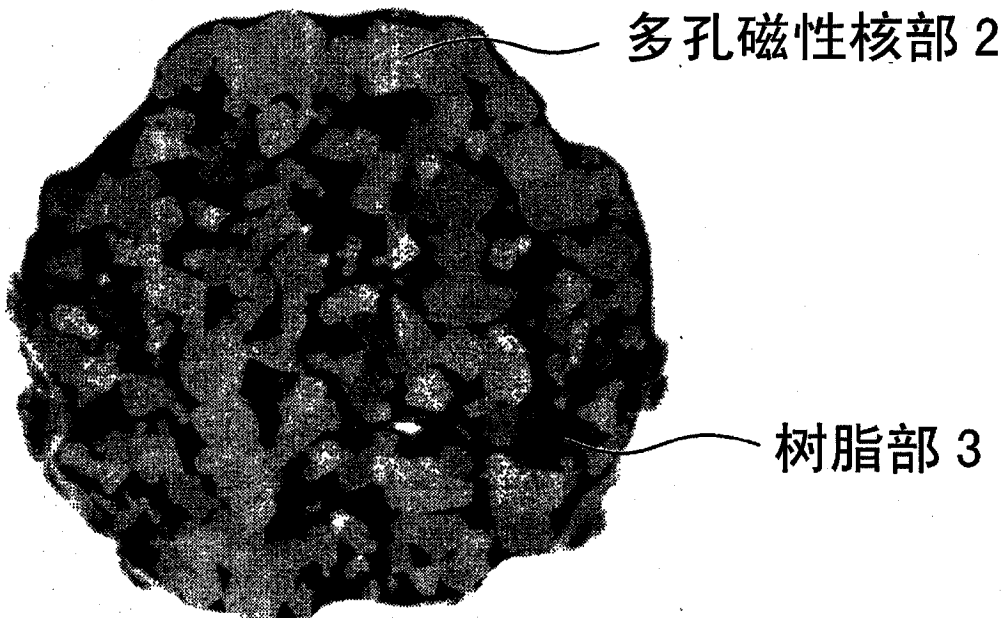


图 3

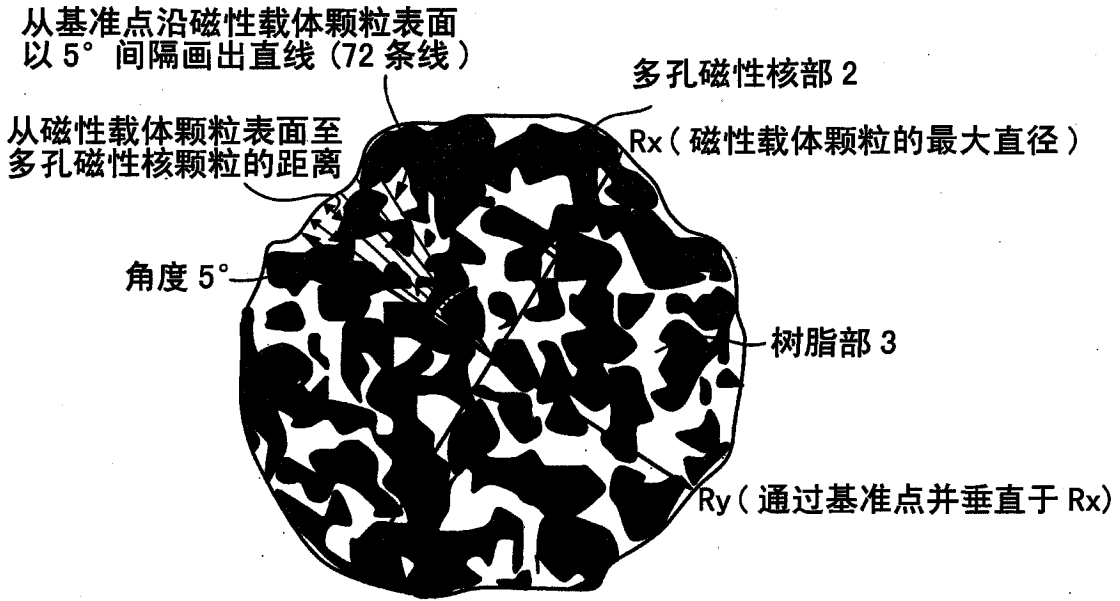


图 4

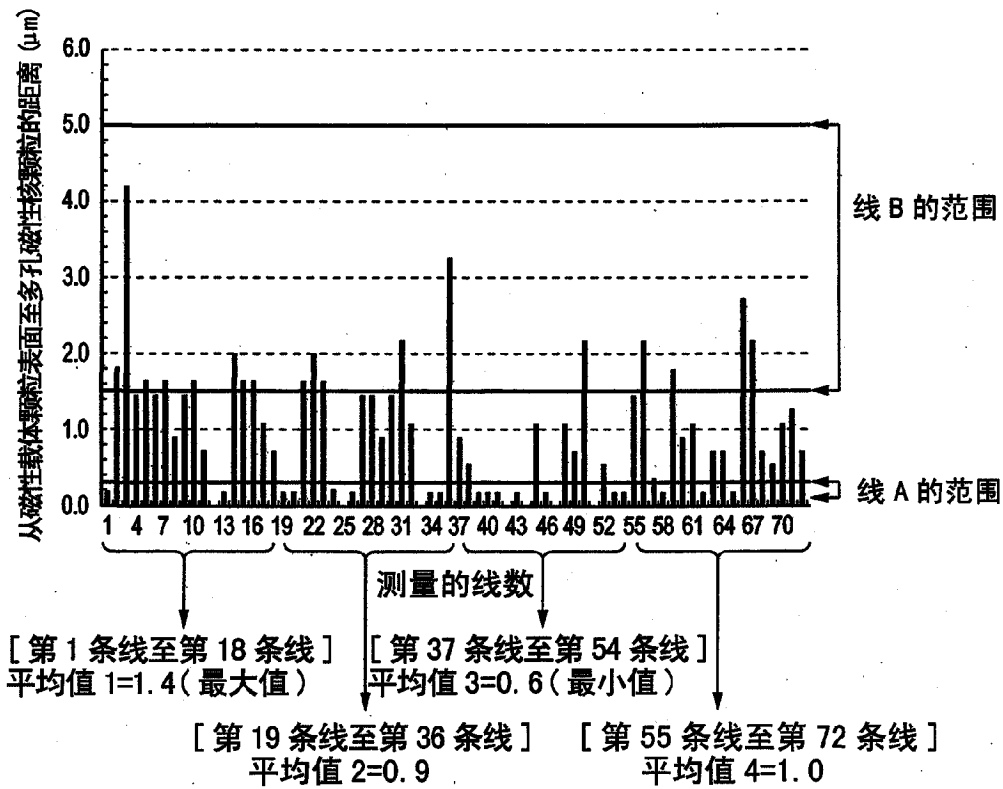


图 5

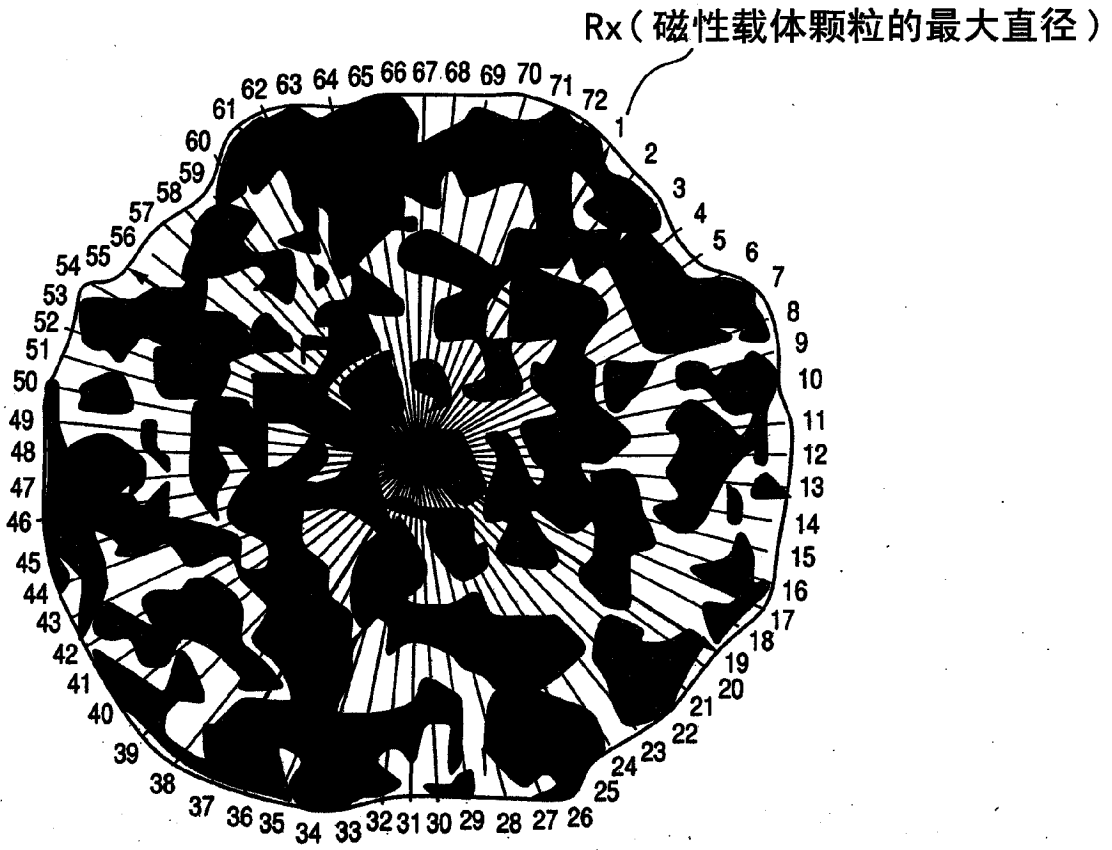


图 6