

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第 6 部門第 2 区分  
 【発行日】平成 27 年 2 月 5 日 (2015.2.5)

【公開番号】特開 2013-134447 (P2013-134447A)  
 【公開日】平成 25 年 7 月 8 日 (2013.7.8)  
 【年通号数】公開・登録公報 2013-036  
 【出願番号】特願 2011-286202 (P2011-286202)  
 【国際特許分類】

G 0 3 G 9/083 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 (2006.01)

【 F I 】

G 0 3 G 9/08 1 0 1

G 0 3 G 9/08 3 7 4

G 0 3 G 9/08 3 7 5

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 12 月 12 日 (2014.12.12)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 8 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、結着樹脂及び磁性体を含有する磁性トナー粒子と、該磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子とを含有する磁性トナーであって、

該磁性トナー粒子表面に存在する無機微粒子が、シリカ微粒子、チタニア微粒子、及びアルミナ微粒子からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物微粒子を含有し、該金属酸化物微粒子中の 85 質量%以上がシリカ微粒子であり、

該磁性トナーは、無機微粒子による磁性トナー粒子表面の被覆率を被覆率 A (%) とし、該磁性トナー粒子表面に固着された無機微粒子による被覆率を被覆率 B (%) としたときに、

該被覆率 A が 45.0% 以上、70.0% 以下であり、該被覆率 A の変動係数が 10% 未満であり、

該被覆率 B の被覆率 A に対する比 [被覆率 B / 被覆率 A] が 0.50 以上、0.85 以下であり、

下記式 (1) から得られる該磁性トナーの圧縮率が 38% 以上、42% 以下であることを特徴とする磁性トナーに関する。

式 (1) : 圧縮率 (%) = { 1 - (見掛け密度 / タップ密度) } × 100

まず、当接部での磁性トナーの挙動の模式図を図 2 に示す。磁性トナーはトナー担持体 102 により搬送され、当接部において磁性トナーはトナー担持体で搬送されることによる力と規制ブレード 103 からの押圧による力が働き、トナー担持体表面の凹凸の影響で磁性トナーはかき混ぜるように入れ替わりながら搬送されていく。当接部で磁性トナーが入れ替わる事により磁性トナーは規制ブレードやトナー担持体と接触し、摺擦を受ける。これにより磁性トナーは帯電し、電荷を帯びるようになる。

しかし、規制ブレード近傍の磁性トナーはトナー担持体表面の凹凸から相対的に遠いため、その影響を受け難く磁性トナーが入れ替わり難い。そのため、規制ブレード近傍の磁性トナーはそのまま搬送されるだけの傾向がある。

さらに、一般的に規制ブレードは磁性トナーを摩擦帯電させるために磁性トナーとは逆

帯電性であり、磁性トナーと規制ブレード間には静電的な力が働くようになり、規制ブレード近傍の磁性トナーは動き難い状態であると考えられる。

特に、磁性トナーを迅速に帯電させようとした場合、磁性トナーと規制ブレード間に生じる静電的な力はより大きなものとなる。この結果、磁性トナーはより規制ブレードに貼り付きやすくなり、規制ブレード近傍の磁性トナーの入れ替わりが阻害されてしまう。

このような状態では磁性トナーの帯電は阻害されやすく、帯電量が低い磁性トナーも存在する事となり、ゴーストの改善は難しい。

このため、当接部で磁性トナーの入れ替わりが良好であれば当接部を通過する際に多くの磁性トナーが規制ブレードと接触する事が出来る。さらに、規制ブレードやトナー担持体に接触した磁性トナーが自由回転する事により摩擦帯電が非常に良好に生じ、その結果磁性トナーの帯電の立ち上がりが良好となり、ゴーストの発生が低下すると考えられる。

ここで、当接部にて磁性トナーの入れ替わりを阻害する規制ブレードへの貼り付きについて考えるときには、磁性トナーと規制ブレードとの間に生じる力を考える必要がある。この力としては、[ 1 ] 非静電的な力、すなわち *Van der Waals* 力と、[ 2 ] 静電的な力（静電付着力）、すなわち鏡映力があると考えられる。

まず、[ 1 ] *Van der Waals* 力について考えると、平板と粒子間に生じる *Van der Waals* 力 (  $F$  ) は以下の式で示される。

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

ここで、 $H$  は *Hamaker* 定数、 $D$  は粒子の粒径、 $Z$  は粒子と平板間の距離である。

$Z$  に関しては、一般的に距離が遠い場合は引力が働き、距離が非常に近くなると斥力が働くと言われており、磁性トナー表面の状態とは関係ないため、定数として扱う事とする。

上記式より、*Van der Waals* 力 (  $F$  ) は平板と接する粒子の粒径に比例する。これを磁性トナー表面に適用すると、磁性トナー粒子が平板に接するよりも、粒子径が小さな無機微粒子が平板に接した方が *Van der Waals* 力 (  $F$  ) が小さい事が予想される。すなわち、*Van der Waals* 力を考えた場合、磁性トナーは磁性トナー粒子が規制ブレードに直接接するよりも、外添剤としての無機微粒子を介して接する方が *Van der Waals* 力は小さいと考えられる。

次に、静電付着力であるが、静電付着力は鏡映力と言い換える事も可能であり、鏡映力は一般には粒子の電荷 (  $q$  ) の 2 乗に比例し、距離の 2 乗に反比例する事が知られている。

磁性トナーの帯電について考えると、電荷を有するのは無機微粒子ではなく磁性トナー粒子表面であると考えられる。このため、磁性トナー粒子表面と平板（ここでは規制ブレード）との距離が離れている方が鏡映力は小さくなると考えられる。

ここで再び磁性トナー表面に着目すると、無機微粒子を介して磁性トナー粒子が平板と接していると磁性トナー粒子表面と平板間の距離がとれるため、鏡映力が低下すると考えられる。

これまで述べてきたように、磁性トナー粒子表面に無機微粒子が存在し、無機微粒子を介して磁性トナーが規制ブレードと接する事により、磁性トナーと規制ブレード間に生じる *Van der Waals* 力と鏡映力が低下する、すなわち磁性トナーと規制ブレードとの付着力が低下する。

次に、磁性トナー粒子が直接規制ブレードと接するか、無機微粒子を介して接するかは磁性トナー粒子表面をどれだけ無機微粒子が覆っているか、即ち無機微粒子の被覆率に依存する。このため、磁性トナー粒子表面の無機微粒子の被覆率について考える必要がある。無機微粒子の被覆率が高いと磁性トナー粒子が直接規制ブレードと接する機会は減少し、磁性トナーは規制ブレードに貼り付き難いと考えられる。一方、無機微粒子の被覆率が低いと磁性トナーは規制ブレードに貼り付きやすくなり、当接部での磁性トナーの入れ替わりが阻害される。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 2 6 】

無機微粒子を外添混合する混合処理装置としては、上記混合機などの公知の混合処理装置を用いることができるが、被覆率  $A$ 、 $B/A$ 、及び被覆率  $A$  の変動係数を容易に制御できる点で図 6 に示すような装置が好ましい。

図 6 は、本発明に用いられる無機微粒子を外添混合する際に、用いることができる混合処理装置の一例を示す模式図である。

当該混合処理装置は、磁性トナー粒子と無機微粒子に対して、狭いクリアランス部において、シエアがかかる構成になっているために、磁性トナー粒子表面に無機微粒子を固着させやすい。

さらに、後述するように、回転体の軸方向において、磁性トナー粒子と無機微粒子が循環しやすく、固着が進む前に十分に均一混合されやすい点で、被覆率  $A$ 、 $B/A$ 、及び被覆率  $A$  の変動係数を本発明において好ましい範囲に制御しやすい。

一方、図 7 は、上記混合処理装置に使用される攪拌部材の構成の一例を示す模式図である。

以下、上記無機微粒子の外添混合工程について図 6 及び図 7 を用いて説明する。

上記無機微粒子を外添混合する混合処理装置は、少なくとも複数の攪拌部材 3 が表面に設置された回転体 2 と、回転体を回転駆動する駆動部 8 と、攪拌部材 3 と間隙を有して設けられた本体ケーシング 1 とを有する。

本体ケーシング 1 の内周部と、攪拌部材 3 との間隙（クリアランス）は、磁性トナー粒子に均一にシエアを与え、磁性トナー粒子表面に無機微粒子を固着させやすくするために、一定かつ微小に保つことが重要である。

また本装置は、本体ケーシング 1 の内周部の径が、回転体 2 の外周部の径の 2 倍以下である。図 6 において、本体ケーシング 1 の内周部の径が、回転体 2 の外周部の径（回転体 2 から攪拌部材 3 を除いた胴体部の径）の 1.7 倍である例を示す。本体ケーシング 1 の内周部の径が、回転体 2 の外周部の径の 2 倍以下であると、磁性トナー粒子に力が作用する処理空間が適度に限定されるため、磁性トナー粒子に十分に衝撃力が加わるようになる。

また、上記クリアランスは、本体ケーシングの大きさに応じて、調整することが重要である。本体ケーシング 1 の内周部の径の、1%以上5%以下程度とすることが、磁性トナー粒子に十分なシエアをかけるという点で重要である。具体的には、本体ケーシング 1 の内周部の径が 130 mm 程度の場合は、クリアランスを 2 mm 以上 5 mm 以下程度とし、本体ケーシング 1 の内周部の径が 800 mm 程度の場合は、10 mm 以上 30 mm 以下程度とすればよい。

本発明における無機微粒子の外添混合工程は、混合処理装置を用い、駆動部 8 によって回転体 2 を回転させ、混合処理装置中に投入された磁性トナー粒子及び無機微粒子を攪拌、混合することで、磁性トナー粒子の表面に無機微粒子を外添混合処理する。

図 7 に示すように、複数の攪拌部材 3 の少なくとも一部が、回転体 2 の回転に伴って、磁性トナー粒子及び無機微粒子を回転体の軸方向の一方向に送り用攪拌部材 3 a として形成される。また、複数の攪拌部材 3 の少なくとも一部が、磁性トナー粒子及び無機微粒子を、回転体 2 の回転に伴って、回転体の軸方向の他方向に戻す戻し用攪拌部材 3 b として形成されている。

ここで、図 6 のように、原料投入口 5 と製品排出口 6 が本体ケーシング 1 の両端部に設けられている場合には、原料投入口 5 から製品排出口 6 へ向かう方向（図 6 で右方向）を「送り方向」という。

すなわち、図 7 に示すように、送り用攪拌部材 3 a の板面は送り方向（13）に磁性トナー粒子を送るように傾斜している。一方、攪拌部材 3 b の板面は戻り方向（12）に磁性トナー粒子及び無機微粒子を送るように傾斜している。

これにより、「送り方向」への送り(13)と、「戻り方向」への送り(12)とを繰り返しながら、磁性トナー粒子の表面に無機微粒子の外添混合処理を行う。

また、攪拌部材3aと3bは、回転体2の円周方向に間隔を置いて配置した複数枚の部材が一組となっている。図7に示す例では、攪拌部材3a、3bが回転体2に互いに180度の間隔で2枚の部材が一組をなしているが、120度の間隔で3枚、あるいは90度の間隔で4枚、というように多数の部材を一組としてもよい。

図7に示す例では、攪拌部材3aと3bは等間隔で、計12枚形成されている。

さらに、図7において、Dは攪拌部材の幅、dは攪拌部材の重なり部分を示す間隔を示す。磁性トナー粒子及び無機微粒子を、送り方向と戻り方向に効率よく送る観点から、図7における回転体2の長さに対して、Dは20%以上30%程度の幅であることが好ましい。図7においては、23%である例を示す。さらに攪拌部材3aと3bは攪拌部材3aの端部位置から垂直方向に延長線を引いた場合、攪拌部材3bと攪拌部材3aの重なり部分dをある程度有することが好ましい。これにより、磁性トナー粒子に効率的にシエアをかけることが可能である。Dに対するdは、10%以上30%以下であることがシエアをかける点で好ましい。

なお、羽根の形状に関しては、図7に示すような形状以外にも、送り方向及び戻り方向に磁性トナー粒子を送ることができ、クリアランスを維持することができれば、曲面を有する形状や先端羽根部分が棒状アームで回転体2に結合されたパドル構造であってもよい。

以下、図6及び図7に示す装置の模式図に従って、本発明を更に詳細に説明する。

図6に示す装置は、少なくとも複数の攪拌部材3が表面に設置された回転体2と、回転体2を回転駆動する駆動部8と、攪拌部材3と間隙を有して設けられた本体ケーシング1と、本体ケーシング1の内側及び回転体端部側面10にあって、冷熱媒体を流すことのできるジャケット4を有している。

更に、図6に示す装置は、磁性トナー粒子及び無機微粒子を導入するために、本体ケーシング1上部に形成された原料投入口5、外添混合処理された磁性トナーを本体ケーシング1から外に排出するために、本体ケーシング1下部に形成された製品排出口6を有している。

更に、図6に示す装置は、原料投入口5内に、原料投入口用インナーピース16が挿入されており、製品排出口6内に、製品排出口用インナーピース17が挿入されている。

本発明においては、まず、原料投入口5から原料投入口用インナーピース16を取り出し、磁性トナー粒子を原料投入口5より処理空間9に投入する。次に無機微粒子を原料投入口5より処理空間9に投入し、原料投入口用インナーピース16を挿入する。次に、駆動部8により回転体2を回転させ(11は回転方向を示す)、上記で投入した処理物を、回転体2表面に複数設けられた攪拌部材3により攪拌、混合しながら外添混合処理する。

尚、投入する順序は、先に無機微粒子を原料投入口5より投入し、次に、磁性トナー粒子を原料投入口5より投入しても構わない。また、ヘンシェルミキサーのような混合機で予め、磁性トナー粒子と無機微粒子を混合した後、混合物を、図6に示す装置の原料投入口5より投入しても構わない。

より具体的には、外添混合処理条件として、駆動部8の動力を、 $0.2\text{ W/g}$ 以上、 $2.0\text{ W/g}$ 以下に制御することが、本発明で規定する被覆率A、 $B/A$ 、及び被覆率Aの変動係数を得るうえで好ましい。また、駆動部8の動力を、 $0.6\text{ W/g}$ 以上、 $1.6\text{ W/g}$ 以下に制御することが、より好ましい。

$0.2\text{ W/g}$ より動力が低い場合には、被覆率Aが高くなりやすく、 $B/A$ が低くなりすぎる傾向にある。一方、 $2.0\text{ W/g}$ より高い場合には、 $B/A$ が高くなりすぎる傾向にある。

処理時間としては、特に限定されないが、好ましくは、3分以上、10分以下である。処理時間が3分より短い場合には、 $B/A$ が低くなる傾向にあり、被覆率Aの変動係数が大きくなりやすい。一方、処理時間が10分を超える場合には、逆に $B/A$ が高くなる傾向にあり、装置内が昇温しやすい。

外添混合時の攪拌部材の回転数については特に限定されないが、図6に示す装置の処理空間9の容積が $2.0 \times 10 - 3 \text{ m}^3$ の装置において、攪拌部材3の形状を図7のものとしたときの攪拌部材の回転数としては、 $1000 \text{ rpm}$ 以上、 $3000 \text{ rpm}$ 以下であることが好ましい。 $1000 \text{ rpm}$ 以上、 $3000 \text{ rpm}$ 以下であることで本発明で規定する被覆率A、 $B/A$ 、及び被覆率Aの変動係数を得やすくなる。

さらに、本発明において、特に好ましい処理方法は、外添混合処理操作の前に、プレ混合工程を持たせることである。プレ混合工程を入れることにより、無機微粒子が磁性トナー粒子表面上で高度に均一分散されることで、被覆率Aが高くなりやすく、さらに被覆率Aの変動係数を低減しやすい。

より具体的には、プレ混合処理条件として、駆動部8の動力を、 $0.06 \text{ W/g}$ 以上、 $0.20 \text{ W/g}$ 以下とし、処理時間を0.5分以上、1.5分以下とすることが好ましい。プレ混合処理条件として、 $0.06 \text{ W/g}$ より負荷動力が低い、或いは処理時間が0.5分より短い場合には、プレ混合として十分な均一混合がなされにくい。一方、プレ混合処理条件として、 $0.20 \text{ W/g}$ より負荷動力が高い、或いは処理時間1.5分より長い場合には、十分な均一混合がなされる前に、磁性トナー粒子表面に無機微粒子が固着されてしまう場合がある。

外添混合処理終了後、製品排出口6内の、製品排出口用インナーピース17を取り出し、駆動部8により回転体2を回転させ、製品排出口6から磁性トナーを排出する。得られた磁性トナーを、必要に応じて円形振動篩機等の篩機で粗粒等を分離し、磁性トナーを得る。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

次に、本発明のトナーに係る各物性の測定方法に関して記載する。

<被覆率Aの算出>

本発明における被覆率Aは、日立超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡S-4800((株)日立ハイテクノロジーズ)にて撮影された磁性トナー表面画像を、画像解析ソフトImage-ProPlus ver.5.0((株)日本ローバー)により解析して算出する。S-4800の画像撮影条件は以下の通りである。

(1) 試料作製

試料台(アルミニウム試料台 $15 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ )に導電性ペーストを薄く塗り、その上に磁性トナーを吹きつける。さらにエアブローして、余分な磁性トナーを試料台から除去し十分乾燥させる。試料台を試料ホルダにセットし、試料高さゲージにより試料台高さを $36 \text{ mm}$ に調節する。

(2) S-4800観察条件設定

被覆率Aの算出は、S-4800の反射電子像観察により得られた画像を用いて行う。反射電子像は2次電子像と比べて無機微粒子のチャージアップが少ないため、被覆率Aを精度良く測定することが出来る。

S-4800の筐体に取り付けられているアンチコンタミネーショントラップに液体窒素を溢れるまで注入し、30分間置く。S-4800の「PC-SEM」を起動し、フラッシング(電子源であるFEチップの清浄化)を行う。画面上のコントロールパネルの加速電圧表示部分をクリックし、[フラッシング]ボタンを押し、フラッシング実行ダイアログを開く。フラッシング強度が2であることを確認し、実行する。フラッシングによるエミッション電流が $20 \sim 40 \mu\text{A}$ であることを確認する。試料ホルダをS-4800筐体の試料室に挿入する。コントロールパネル上の[原点]を押し試料ホルダを観察位置に移動させる。

加速電圧表示部をクリックしてHV設定ダイアログを開き、加速電圧を[ $0.8 \text{ kV}$ ]

、エミッション電流を[20  $\mu$ A]に設定する。オペレーションパネルの[基本]のタブ内にて、信号選択を[SE]に設置し、SE検出器を[上(U)]および[+BSE]を選択し、[+BSE]の右の選択ボックスで[L.A.100]を選択し、反射電子像で観察するモードにする。同じくオペレーションパネルの[基本]のタブ内にて、電子光学系条件ブロックのプロブ電流を[Normal]に、焦点モードを[UHR]に、WDを[3.0mm]に設定する。コントロールパネルの加速電圧表示部の[ON]ボタンを押し、加速電圧を印加する。

#### (3) 磁性トナーの個数平均粒径(D1)算出

コントロールパネルの倍率表示部内をドラッグして、倍率を5000(5k)倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ[COARSE]を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャライメントの調整を行う。コントロールパネルの[Align]をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム]を選択する。操作パネルのSTIGMA/AALIGNMENTつまみ(X,Y)を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に[アパーチャ]を選択し、STIGMA/AALIGNMENTつまみ(X,Y)を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。アパーチャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。この操作を更に2度繰り返し、ピントを合わせる。

その後、磁性トナー粒子300個について粒径を測定して個数平均粒径(D1)を求める。尚、個々の粒子の粒径は、磁性トナーの粒子を観察した際の最大径とする。

#### (4) 焦点調整

(3)で得た、個数平均粒径(D1)の $\pm 0.1 \mu\text{m}$ の粒子について、最大径の中点を測定画面の中央に合わせた状態でコントロールパネルの倍率表示部内をドラッグして、倍率を10000(10k)倍に設定する。操作パネルのフォーカスつまみ[COARSE]を回転させ、ある程度焦点が合ったところでアパーチャライメントの調整を行う。コントロールパネルの[Align]をクリックし、アライメントダイアログを表示し、[ビーム]を選択する。操作パネルのSTIGMA/AALIGNMENTつまみ(X,Y)を回転し、表示されるビームを同心円の中心に移動させる。次に[アパーチャ]を選択し、STIGMA/AALIGNMENTつまみ(X,Y)を一つずつ回し、像の動きを止める又は最小の動きになるように合わせる。アパーチャダイアログを閉じ、オートフォーカスで、ピントを合わせる。その後、倍率を50000(50k)倍に設定し、上記と同様にフォーカスつまみ、STIGMA/AALIGNMENTつまみを使用して焦点調整を行い、再度オートフォーカスでピントを合わせる。この操作を再度繰り返し、ピントを合わせる。ここで、観察面の傾斜角度が大きいと被覆率の測定精度が低くなりやすいので、ピント調整の際に観察面全体のピントが同時に合うものを選ぶことで、表面の傾斜が極力無いものを選択して解析する。

#### (5) 画像保存

ABCモードで明るさ合わせを行い、サイズ640×480ピクセルで写真撮影して保存する。この画像ファイルを用いて下記の解析を行う。磁性トナー粒子一つに対して写真を1枚撮影し、少なくとも磁性トナー30粒子以上について画像を得る。

#### (6) 画像解析

本発明では下記解析ソフトを用いて、上述した手法で得た画像を2値化処理することで被覆率Aを算出する。このとき、上記一画面を正方形で12分割してそれぞれ解析する。ただし、分割区画内に、粒径が50nm以上の無機微粒子が入る場合はその区画では被覆率Aの算出を行わないこととする。

画像解析ソフトImage-Pro Plus ver. 5.0の解析条件は以下の通りである。

ソフトImage-Pro Plus 5.1 J

ツールバーの「測定」から「カウント/サイズ」、「オプション」の順に選択し、二値化条件を設定する。オブジェクト抽出オプションの中で8連結を選択し、平滑化を0とする。その他、予め選別、穴を埋める、包括線は選択せず、「境界線を除外」は「なし」とす

る。ツールバーの「測定」から「測定項目」を選択し、面積の選別レンジに  $2 \sim 10^7$  と入力する。

被覆率の計算は、正方形の領域を囲って行う。この時、領域の面積 (C) は  $24000 \sim 26000$  ピクセルにする。「処理」 - 2 値化で自動 2 値化し、シリカの無い領域の面積の総和 (D) を算出する。

正方形の領域の面積 C、シリカの無い領域の面積の総和 D から下記式で被覆率 a が求められる。

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

上述したように、被覆率 a の計算を磁性トナー 30 粒子以上について行う。得られた全データの平均値を本発明における被覆率 A とする。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

以下、本発明を製造例、実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、これらは本発明をなんら限定するものではない。なお、製造例、実施例及び比較例の部数及び%は特に断りが無い場合、すべて質量基準である。

< 磁性体 1 の製造例 >

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して 1.1 当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対して珪素元素換算で 0.60 質量%となる量の  $\text{SiO}_2$ 、鉄元素に対してリン元素換算で 0.15 質量%となる量のリン酸ソーダを混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液の pH を 8.0 とし、空気を吹き込みながら 85 で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量 (苛性ソーダのナトリウム成分) に対し 1.0 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 7.5 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリー液を濾過、洗浄、乾燥し解砕処理して体積平均粒径 (Dv) が  $0.21 \mu\text{m}$ 、磁場  $79.6 \text{ kA/m}$  ( $1000$  エルステッド) における磁化の強さが  $66.7 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化が  $4.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$  の磁性体 1 を得た。

< 磁性体 2 の製造例 >

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して 1.1 当量の苛性ソーダ溶液、鉄元素に対して珪素元素換算で 0.60 質量%となる量の  $\text{SiO}_2$  を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液の pH を 8.0 とし、空気を吹き込みながら 85 で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量 (苛性ソーダのナトリウム成分) に対し 1.0 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 8.5 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリー液を濾過、洗浄、乾燥し解砕処理して体積平均粒径 (Dv) が  $0.22 \mu\text{m}$ 、磁場  $79.6 \text{ kA/m}$  ( $1000$  エルステッド) における磁化の強さが  $66.1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、残留磁化が  $5.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$  の磁性体 2 を得た。

< 磁性体 3 の製造例 >

硫酸第一鉄水溶液中に、鉄元素に対して 1.1 当量の苛性ソーダ溶液を混合し、水酸化第一鉄を含む水溶液を調製した。水溶液の pH を 8.0 とし、空気を吹き込みながら 85 で酸化反応を行い、種晶を有するスラリー液を調製した。

次いで、このスラリー液に当初のアルカリ量 (苛性ソーダのナトリウム成分) に対し 1.0 当量となるよう硫酸第一鉄水溶液を加えた後、スラリー液を pH 12.8 に維持して、空気を吹き込みながら酸化反応をすすめ、磁性酸化鉄を含むスラリー液を得た。このスラリー液を濾過、洗浄、乾燥し解砕処理して体積平均粒径 (Dv) が  $0.20 \mu\text{m}$ 、磁場  $79$

． 6 k A / m ( 1 0 0 0 エルステッド ) における磁化の強さが 6 5 . 9 A m  <sup>2</sup>  / k g 、 残留磁化が 7 . 3 A m  <sup>2</sup>  / k g の磁性体 3 を得た。