

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5330794号
(P5330794)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl.		F I		
CO1G	49/08	(2006.01)	CO1G	49/08 A
G03G	9/083	(2006.01)	G03G	9/08 301
G03G	9/087	(2006.01)	G03G	9/08 325
			G03G	9/08 331

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-273691 (P2008-273691)	(73) 特許権者	000006183
(22) 出願日	平成20年10月24日(2008.10.24)		三井金属鉱業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-100483 (P2010-100483A)		東京都品川区大崎1丁目11番1号
(43) 公開日	平成22年5月6日(2010.5.6)	(74) 代理人	100076532
審査請求日	平成23年8月1日(2011.8.1)		弁理士 羽鳥 修
		(74) 代理人	100101292
			弁理士 松嶋 善之
		(72) 発明者	中島 貴志
			岡山県玉野市日比6-1-1 三井金属鉱業株式会社内
		(72) 発明者	豊島 彰広
			岡山県玉野市日比6-1-1 三井金属鉱業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被覆マグネタイト粒子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マグネタイトのコア粒子の表面が、炭素数2～10のアルキル鎖を有するシラン化合物によって被覆されてなり、かつ該コア粒子の表面に存在するNaの量が粒子全体の重量に対して0.1～50ppmの範囲にあることを特徴とする被覆マグネタイト粒子。

【請求項2】

以下の方法で測定されるメタノール疎水化度が50～70%である請求項1記載の被覆マグネタイト粒子。

〔メタノール疎水化度〕

粉体濡れ性試験機(株式会社レスカ製WET101P)を用い、体積濃度40%(温度25)のメタノール水溶液60mlに被覆マグネタイト粒子50mgを添加し、攪拌羽根により攪拌する。この状態下にメタノールを滴下し、これとともにメタノール水溶液に波長780nmのレーザー光を照射し、その透過率を測定する。被覆マグネタイト粒子が濡れて沈降、懸濁していき、透過率が80%となるところのメタノール水溶液の体積濃度をメタノール疎水化度とする。

【請求項3】

平均粒径が0.1～0.3μmであり、BET比表面積が4～12m²/gである請求項1又は2記載の被覆マグネタイト粒子。

【請求項4】

請求項1記載の被覆マグネタイト粒子の製造方法であって、

Naを含むアルカリを用いた第一鉄塩の中和反応によって生じた水酸化第一鉄コロイド溶液に、該液のpHを7以下に保ちつつ酸化性ガスを吹き込んでマグネタイトのコア粒子を生成させ、

生成したコア粒子を、メディアレス型分散機を用いて水洗して、その表面に存在するNaを除去し、

水洗後のコア粒子の表面を、炭素数2～10のアルキル鎖を有するシラン化合物で被覆することを特徴とする被覆マグネタイト粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シラン化合物で被覆されたマグネタイト粒子及びその製造方法に関する。本発明の被覆マグネタイト粒子は、例えばプリンターや電子複写機のトナー用材料として特に好適に用いられる。

【背景技術】

【0002】

従来、静電複写磁性トナーの製造においては、トナーの原料となる磁性粉やバインダ等を混合して溶融混練した後に、粉碎・分級する、いわゆる粉砕法（乾式法）が主流であった。しかしながら、粒子径の微小化、更なる低温定着性などの機能付与において粉砕法で得られたトナーでは限界に近づいている。特にフルカラーなどの高画質化に向けて、粉砕分級工程が不要であるか、あるいは粉砕分級工程を大幅に軽減できる重合法（湿式法）が脚光を浴びてきた。

【0003】

重合法で直接トナーを製造する方法としては、懸濁重合法が知られている。懸濁重合法によってトナーを製造する場合、表面が親水性である磁性粉を用いると、トナーの帯電特性及び画像特性が低下する傾向にある。この理由は、磁性粉の表面が親水性であることに起因して、磁性粉が非水系溶媒中で十分に分散できず、その結果、トナー中での磁性粉の分散性が低下して、トナー中において磁性粉が偏在する等の不都合が生じる。

【0004】

そこで、重合法トナーの原料となる磁性粉の表面を疎水化することで、非水系溶媒中での磁性粉の分散性を高める試みが提案されている。例えば特許文献1においては、マグネタイト粒子等の金属化合物粒子粉末と、気化させたフルオロアルキルシランやアルコキシシランとを、50～150の温度範囲で接触・反応させた後、得られた粒子粉末を160～250の温度範囲で加熱処理することで、疎水化された金属化合物粒子粉末を製造することが提案されている。

【0005】

また特許文献2には、磁性酸化鉄を基体粒子とし、その表面にシラン化合物を被覆した疎水性磁性酸化鉄粒子が提案されている。同文献には、疎水性磁性酸化鉄粒子におけるシラン化合物のトルエン中への溶出率を30%以下とすることによって、磁性酸化鉄の疎水性が十分となり、磁性酸化鉄粒子同士の合一が少なくなって粒度分布が狭くなると記載されている。同文献によれば、シラン化合物は、pHが4～6に設定された磁性酸化鉄粒子のスラリー中に添加され、該シラン化合物の被覆が進行するにつれてpHを高くすることが好ましいとされている。

【0006】

しかし、特許文献1に記載の技術では、マグネタイト粒子粉末とフルオロアルキルシラン等との結合強度を高めるために、SiやAlの水酸化物等からなる中間被覆層を導入しているので、該中間被覆層によって比表面積や水の吸着サイトが増加してしまう。このことは、フルオロアルキルシラン等を多量に用いることにつながる。また、同文献に記載の技術では、160～250の温度範囲で加熱処理を行っているため、粒子の凝集が起りやすく、それに起因して有機溶媒中での粒子の分散性が悪化する傾向にある。

【0007】

10

20

30

40

50

特許文献2に記載の技術においては、磁性酸化鉄とシラン化合物との結合強度は高いものの、表面の疎水化度は十分に高いとは言えない。また、処理中のpHの調整に水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いており、それが粒子の表面に残存し、粒子の疎水性に影響を及ぼす可能性がある。

【0008】

【特許文献1】特開2000-327948号公報

【特許文献2】特開2005-263619号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

発明の目的は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る疎水性のマグネタイト粒子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、マグネタイトのコア粒子の表面が、炭素数2～10のアルキル鎖を有するシラン化合物によって被覆されてなり、かつ該コア粒子の表面に存在するNaの量が粒子全体の重量に対して0.1～50ppmの範囲にあることを特徴とする被覆マグネタイト粒子を提供するものである。

【0011】

また本発明は、前記の被覆マグネタイト粒子の好適な製造方法として、

Naを含むアルカリを用いた第一鉄塩の中和反応によって生じた水酸化第一鉄コロイド溶液に、該液のpHを7以下に保ちつつ酸化性ガスを吹き込んでマグネタイトのコア粒子を生成させ、

生成したコア粒子を、メディアレスの分散機を用いて水洗して、その表面に存在するNaを除去し、

水洗後のコア粒子の表面を、炭素数2～10のアルキル鎖を有するシラン化合物で被覆することを特徴とする被覆マグネタイト粒子の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、水蒸気吸着量が極めて少なく、誘電率の低い有機溶媒中への分散安定性が高いマグネタイト粒子及びその製造方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の被覆マグネタイト粒子においては、マグネタイトのコア粒子の表面がシラン化合物によって被覆されている。そして、コア粒子の表面に存在するNa(ナトリウム)の量が、被覆マグネタイト粒子全体の重量に対して特定の範囲であることを特徴の一つとしている。また前記のシラン化合物として、特定のアルキル鎖を有するシラン化合物を用いることも特徴の一つである。

【0014】

前記のシラン化合物は、例えばSiの原子に直接結合したアルキル鎖を有する有機シランから生成する化合物である。「有機シランから生成する化合物」には、例えば有機シランの加水分解生成物や脱水縮合生成物等が包含される。シラン化合物は炭素数2～10のアルキル鎖を有している。このようなシラン化合物を生成させるための有機シランとしては、例えばアルコキシシランや、シランカップリング剤として知られる化合物が挙げられる。例えば有機シランとして $R^1_x Si(OR^2)_{4-x}$ で表されるものを用いることができる。式中 R^1 は、同一の又は異なる炭素数2～10のアルキル基を表し、 R^2 は短鎖アルキル基を表す。 x は好ましくは1～3の整数、更に好ましくは1又は2、一層好ましくは1を表す。 x が2又は3である場合、 R^1 は、その炭素数が上述の範囲であることを条件として、同種のアルキル基でもよく、あるいは異種のアルキル基でもよい。

【0015】

10

20

30

40

50

前記のシラン化合物において、アルキル鎖の炭素数を10以下に制限した理由は、長鎖アルキル基による疎水性相互作用に起因する粒子どうしの凝集を防止するとともに、マグネタイトのコア粒子の表面を均一に被覆させるためである。一方、炭素数を2以上に制限した理由は、有機溶媒中での分散安定性を高めるためである。これらの観点から、前記のシラン化合物におけるアルキル鎖の炭素数は好ましくは3~8であり、更に好ましくは3~6である。

【0016】

前記のシラン化合物を生成する有機シランの具体例としては、n-プロピルトリメトキシシラン、iso-プロピルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、iso-ブチルトリメトキシシラン、tert-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、iso-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、iso-オクチルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、iso-デシルトリメトキシシラン、tert-デシルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、iso-プロピルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、tert-ブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、iso-ヘキシルトリエトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、iso-オクチルトリエトキシシラン、n-デシルトリエトキシシラン、iso-デシルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらのシラン化合物は単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0017】

本発明の被覆マグネタイト粒子中に含まれる前記のシラン化合物の量は、Si換算で、被覆マグネタイト粒子の重量に対して0.01~1.5重量%、特に0.05~0.5重量%であることが好ましい。シラン化合物の含有量がこの範囲内であることによって、水蒸気吸着量が少なく、粒子の凝集が抑制されるという有利な効果が奏される。被覆マグネタイト粒子中に含まれる前記のシラン化合物の量は、例えば株式会社リガク製の走査型蛍光X線分析装置ZSX Primus IIを用いて測定される。

【0018】

本発明の被覆マグネタイト粒子においては、コア粒子の表面に存在するNaの量を特定の量に制限している。この制限によって、上述したシラン化合物がコア粒子の表面を万遍なく被覆し、被覆マグネタイト粒子の疎水性が極めて高くなる。その結果、被覆マグネタイト粒子は、水蒸気吸着量が極めて少なく、誘電率の低い、例えばスチレン、トルエン、ヘキサン、ベンゼン、酢酸エチル、キシレン等の有機溶媒中への分散安定性が非常に高くなる。

【0019】

コア粒子の表面に存在するNaの具体的な量は、被覆マグネタイト粒子全体の重量に対して0.1~50ppmである。Naの量が50ppm超になると、上述したシラン化合物がコア粒子の表面を首尾良く被覆せず、被覆マグネタイト粒子の疎水性を所望の程度まで高くすることができない。この観点から、コア粒子の表面に存在するNaの量は少なければ少ないほど、疎水性を高めることに有利に作用する。しかしながら、Naの極限にまで減らすことは、当該技術分野で知られている現在のコア粒子の製造技術では極めて困難であり、またNaの量を0.1ppmまで低減すれば、満足すべき疎水性が得られることが本発明者らの検討の結果判明したので、本発明においては、Naの量の下限値を0.1ppmに設定してある。Naの量を少なくすると、上述のシラン化合物がコア粒子の表面を首尾良く被覆する理由は、コア粒子表面付近でのシラン化合物の自己重合が抑制され、シラン化合物の立体障害が小さくなり、かつコア粒子の表面に存在する化学種がNaイオンよりも水素イオンである方が、シラン化合物の水酸基との水素結合に有利に働くためであると、本発明者らは推測している。この観点から、Naの量の更に好ましい範囲は0.1~20ppmであり、一層好ましい範囲は0.1~10ppmの範囲である。

【0020】

なお、コア粒子は、その製造方法(これについては後述する)に起因して、その表面の

10

20

30

40

50

みならず、内部にもNaを含んでいる。そして、コア粒子の内部に含まれているNaの量は、表面に存在するNaの量よりも非常に多い。しかし、コア粒子の内部に含まれるNaの量は、本発明において臨界的なものではない。上述したシラン化合物によるコア粒子の被覆状態は、主として該コア粒子の表面性状に左右されるものだからである。コア粒子の表面に存在するNaの量は、以下の方法で測定される。

【0021】

〔Naの量の測定方法〕

試料25gを正確に秤量し、純水250ml中に分散させた後、5分間沸騰させ、常温(25)まで冷却する。蒸発によって減じた液量を、純水を加えて再び250mlとする。次いで、JIS P3801に準ずる5種の濾紙にて濾過を行う。濾過を開始して最初の50mlを捨て、残りの濾液を採取する。採取した濾液について、ICPを用い、濾液中のナトリウムイオン濃度を測定する。測定されたナトリウムイオン濃度から、試料中でのナトリウム割合に換算する。

10

【0022】

コア粒子の表面に存在するNaの量は上述のとおりであるところ、コア粒子全体に含まれるNaの量は10~3000ppm、特に20~2000ppmであることが好ましい。コア粒子全体に含まれるNaの量は、コア粒子を完全溶解させた溶液をICP分析して求めることができる。

【0023】

コア粒子としては、XRD測定したときに主ピークがマグネタイトのピークと一致するものが用いられる。この場合、マグネタイトのピークのみが観察されてもよく、あるいはマグネタイトの主ピークの他に、マグヘタイト等のピークが観察されてもよい。コア粒子は、被覆マグネタイト粒子の具体的な用途に応じ、例えばSi、Ti、Al、Zr、Mn、Zn、Mg等の1種又は2種以上の元素を、例えばその酸化物やFeとの複合酸化物等の状態で、粒子内に含んでいてもよい。尤も、コア粒子はその表面に、ケイ素、アルミニウムから選ばれる1種又は複合の酸化物、水酸化物、含水酸化物、又はこれらの混合物のいずれをも有していないことが被覆マグネタイト粒子の疎水性を向上させる観点から好ましい。

20

【0024】

コア粒子はその形状が球状、多面体状(例えば六面体状、八面体状)等であり得る。コア粒子の形状について本発明者らが検討したところ、コア粒子が球状であると、上述のシラン化合物による被覆が極めて良好に行えることが判明した。したがってコア粒子として、多面体状のものよりも、球状のものを用いることが好ましい。

30

【0025】

コア粒子はその平均粒径が0.1~0.3 μ m、特に0.15~0.25 μ mであることが、被覆マグネタイト粒子を、プリンターや電子複写機のトナー用材料として用いる場合に好ましい。コア粒子の平均粒径がこの範囲内であれば、トナー中での着色力や色味が良好となるからである。コア粒子の平均粒径は、次の方法で測定される。

【0026】

〔コア粒子の平均粒径の測定方法〕

コア粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察して撮影された像から測定する。具体的には、SEM写真(倍率40,000倍)を用い、写真上の粒径を同軸方向に200個以上計測し、その個数平均から求める。

40

【0027】

被覆マグネタイト粒子においては、上述のシラン化合物は、コア粒子の表面を薄く被覆している。したがって、被覆マグネタイト粒子の形状はコア粒子の形状を引き継いだものとなる。上述したとおり、コア粒子は球状であることが好ましいので、被覆マグネタイト粒子も球状であることが好ましい。また、上述のシラン化合物による被覆が薄いことに起因して、被覆マグネタイト粒子の平均粒径は、コア粒子の平均粒径と実質的に大差はない。したがって、被覆マグネタイト粒子の平均粒径については、コア粒子の平均粒径に関し

50

て詳述した説明が適宜適用される。被覆マグネタイト粒子の平均粒径の測定方法についても同様である。

【0028】

上述のシラン化合物で被覆されている被覆マグネタイト粒子は、該シラン化合物の作用によって表面が疎水化されている。疎水化の程度は、個々の被覆マグネタイト粒子に着目したミクロ的な観点及び被覆マグネタイト粒子の集合体である粉体に着目したマクロ的な観点から検討する必要があることが、本発明者らの検討の結果判明した。ミクロ的な観点からの疎水化の程度は、被覆マグネタイト粒子の水蒸気吸着量を尺度として表現することができる。一方、マクロ的な観点からの疎水化の程度は、メタノール疎水化度を尺度として表現することができる。

10

【0029】

水蒸気吸着量及びメタノール疎水化度について本発明者らが更に検討を推し進めたところ、水蒸気吸着量は、主としてコア粒子の表面に存在するNaの量と相関し、Naの量が多いほど水蒸気吸着量が多くなることが判明した。これとは対照的にメタノール疎水化度の値はNaの量に依存しないことも判明した。一方、メタノール疎水化度はシラン化合物のアルキル鎖長と相関し、アルキル鎖長が長いほどメタノール疎水化度の値が大きくなることが判明した。しかし、アルキル鎖長は水蒸気吸着量には依存しないことも判明した。コア粒子の表面に存在するNaの量及びシラン化合物のアルキル鎖長が、水蒸気吸着量及びメタノール疎水化度とこのような関係を有していることを踏まえ、本発明においては、水蒸気吸着量とメタノール疎水化度とを首尾良くバランスさせることで、被覆マグネタイト粒子の疎水性の程度を好適な範囲とすることができる。

20

【0030】

〔水蒸気吸着量の測定方法〕

水蒸気吸着量測定装置BELSORP18（日本ベル株式会社製）を用いて、25、相対圧0.9における被覆マグネタイト粒子1g当たりの水蒸気吸着量を測定した。

【0031】

〔メタノール疎水化度の測定方法〕

粉体濡れ性試験機（株式会社レスカ製WET101P）を用い、体積濃度40%（温度25）のメタノール水溶液60mlに被覆マグネタイト粒子50mgを添加し、攪拌羽根により攪拌する。この状態下にメタノールを滴下し、これとともにメタノール水溶液に波長780nmのレーザー光を照射し、その透過率を測定する。被覆マグネタイト粒子が濡れて沈降、懸濁していき、透過率が80%となるところのメタノール水溶液の体積濃度をメタノール疎水化度とする。

30

【0032】

水蒸気吸着量は、その値が小さいほど疎水化の程度が高くなる傾向にある。この観点から、被覆マグネタイト粒子の好適な水蒸気吸着量の範囲は0.01~1.0mg/gであり、更に好適な範囲は0.05~0.8mg/gである。水蒸気吸着量の値は以下の方法で測定される。

【0033】

メタノール疎水化度は0~100%の値をとり、疎水性が高いほど、その値は高くなる傾向にある。したがって、疎水性の観点からはメタノール疎水化度の値は高い方が好ましい。しかし、実際は疎水性が高くない場合であっても、粒子の凝集が進むことに起因して、メタノール疎水化度が高い値になる傾向がある。したがって、メタノール疎水化度の値が高いことが、被覆マグネタイト粒子の疎水性が高いことと同義とならない場合がある。

40

【0034】

同様に、実際は疎水性が高くない、例えばマグネタイトのコア粒子が長鎖アルキル基（例えば炭素数10超）を有するシラン化合物によって被覆されることによって、メタノール疎水化度の値が高くなる傾向がある。この理由は、長鎖アルキル基にどうしの絡み合いによって粒子の凝集が起こりやすくなるからである。この場合、長鎖アルキル基の存在によって表面張力が下がりメタノール疎水化度は高くなるが、そのような被覆マグネタイト

50

ト粒子は樹脂とのなじみ性が低いものであり、疎水性の程度は高いものとは言えない。また、粒子の凝集によって粒子間に巻き込まれたエアの存在によっても樹脂とのなじみ性が低くなる傾向にある。したがって、この場合にも、メタノール疎水化度の値が高いことが、被覆マグネタイト粒子の疎水性が高いことと同義とならないことがある。

【 0 0 3 5 】

以上のことを総合的に勘案すると、メタノール疎水度はその値が高い方が好ましいが、過度に高くない方がよい。この観点から、被覆マグネタイト粒子は、このメタノール疎水化度が好ましくは50～70%、更に好ましくは53～68%、一層好ましくは58～64%である。メタノール疎水化度がこの範囲であることによって、被覆マグネタイト粒子は、有機溶媒のみならず、ポリエステル系樹脂を始めとする各種樹脂への分散性が良好になる。被覆マグネタイト粒子においては、メタノール疎水化度が上述の範囲となるのに足る量のシラン化合物で以て、コア粒子の表面が被覆されていることが好ましい。

10

【 0 0 3 6 】

被覆マグネタイト粒子は、そのBET比表面積が4～12m²/g、特に4～10m²/gに設定されていることが好ましい。被覆マグネタイト粒子のBET比表面積は、該粒子の分散性に影響を及ぼすものであるところ、BET比表面積を上述の範囲に設定することで、有機溶媒中での分散性が良好となるので好ましい。BET比表面積を、上述の範囲に設定するためには、例えばコア粒子の反応速度やシラン化合物の添加量を調整すればよい。

【 0 0 3 7 】

次に、本発明の被覆マグネタイト粒子の好適な製造方法について説明する。本製造方法は、(1)マグネタイトのコア粒子の製造工程、(2)コア粒子の水洗工程及び(3)シラン化合物によるコア粒子の表面の被覆工程の3つに大別される。以下、それぞれの工程について説明する。

20

【 0 0 3 8 】

マグネタイトのコア粒子は、当該技術分野で公知の方法に従い製造することができる。例えば、第一鉄塩の中和反応によって生じた水酸化第一鉄コロイド溶液に酸化性ガスを吹き込む湿式酸化法によってマグネタイトのコア粒子を製造できる。この場合、必要に応じ、Si、Ti、Al、Zr、Mn、Zn、Mg等の1種又は2種以上を含む水溶性化合物を、反应用溶液に投入してもよく(反応前、反応開始時、又は反応途中のいずれでも可)、あるいはコア粒子の生成完了後に投入してもよい。第一鉄塩の中和反応には、例えば水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム等のNaを含むアルカリが用いられる。その結果、得られるコア粒子は、不可避の不純物として微量のNaを含むものとなる。本製造方法においては、このNaを、次工程である(2)の工程において水洗除去する。

30

【 0 0 3 9 】

(1)の工程においては、湿式酸化法を行うときの液のpHを適切に調節することが重要である。具体的には液のpHを7以下、好ましくは5.5～7.0、更に好ましくは5.5～6.0に保ちつつ、該液に空気等の酸化性ガスを吹き込み、湿式酸化を行う。このpHの調節によって、得られるコア粒子を球状のものとすることができる。液のpHがアルカリ側、例えばpHを9以上にして湿式酸化を行うと、球状ではなく、多面体状のコア粒子が生成してしまう。

40

【 0 0 4 0 】

なお、湿式酸化における空気等の酸化性ガスの吹き込み条件は、本製造方法において特に臨界的でなく、公知の条件を適宜採用することができる。

【 0 0 4 1 】

このようにして得られたコア粒子は、次いで(2)の工程において、その表面に存在するNaが除去される。Naの除去には、メディアレス型分散機を用いた水洗が用いられる。水洗にメディアレス型分散機を用いることで、凝集塊をほぐして効率的なNaの除去ができるという有利な効果が奏される。この観点から、メディアレス型分散機としては、例えばホモジナイザを用いることができる。ホモジナイザには、高速攪拌式、超音波式、高

50

圧式等のタイプがあるところ、本発明においてはいずれの方式のホモジナイザも用いることができる。これらの方式のうち、特に高速攪拌式のホモジナイザを用いることが、一層効率的なNaの除去の観点から好ましい。高速攪拌式のホモジナイザとしては、例えば国産精工株式会社製のハレルホモジナイザや、プライミクス株式会社製パイプラインホモミクサー等が挙げられる。メディアレスの分散機の運転条件は、本製造方法において臨界的でなく、コア粒子の表面に存在するNaの量が上述の範囲にまで低減するように運転条件を適宜調整すればよい。例えば、コア粒子を水洗したときの液の電導度を測定することで、Naの量を調整することができる。なお、この水洗によっては、コア粒子内部に存在するNaの量はほとんど変化しない。

【0042】

(2)の工程によって表面のNaの量が低減されたコア粒子は、次いで(3)の工程に付される。(3)の工程においては、コア粒子の表面を、炭素数2~10のアルキル鎖を有するシラン化合物で被覆する。この被覆のために、本工程においては、上述した有機シランを用い、この有機シランから前記のシラン化合物を生成させる。

【0043】

具体的には、上述した有機シランをコア粒子の表面で加水分解させて、その加水分解物や脱水縮合物等からなる前記のシラン化合物を生成させ、これによってコア粒子の表面を被覆する。あるいは有機シランを予め加水分解させ、生成したシラン化合物をコア粒子の表面に被覆してもよい。有機シランを加水分解させて生成したシラン化合物をコア粒子の表面に被覆する方法には、湿式法と乾式法がある。湿式法では、水を媒体とし、コア粒子を含み、pHが所定の範囲に設定されたスラリーに有機シランやシラン化合物を添加してコア粒子の表面を被覆する。乾式法では、コア粒子と有機シランやシラン化合物とを、液媒体の実質的な非存在下に混合して該コア粒子の表面を被覆する。これら2つの方法のうち、コア粒子の表面にNaが再付着する懸念が少ない乾式法を用いることが、シラン化合物によるコア粒子の表面の被覆を首尾良く行い得る点から好ましい。

【0044】

乾式法において、コア粒子と有機シランやシラン化合物との混合には、公知の混合攪拌装置を用いることができる。例えば、ヘンシェルミキサ、ハイスピードミキサ、エッジランナー、リボンブレンダー等を用いることができる。これらの装置の運転条件としては、混合攪拌時の温度を10~50、特に10~40に設定することが好ましい。これによって、両者が十分に混合される前に有機シランが意図せず加水分解してしまうことや、有機シラン及びシラン化合物がコア粒子と十分に混合される前に揮発してしまうことを効果的に防止できる。コア粒子と有機シランとの配合の割合は、コア粒子100重量部に対して、有機シランを0.1~10重量部、特に0.3~3重量部とすることが、得られる被覆マグネタイト粒子に含まれるシラン化合物の量が適切になり、被覆マグネタイト粒子の疎水性が十分に高くなる点から好ましい。

【0045】

乾式混合が完了したら、有機シランやシラン化合物の脱水縮合が生じる温度にまで混合物を加熱して該有機シランや該シラン化合物の脱水縮合を生じさせる。有機シランやシラン化合物の種類にもよるが、加熱温度は100~160、特に105~150という比較的低温とすることが好ましい。加熱をこの温度範囲で行うことで、コア粒子の過度の凝集を防止しつつ、有機シランやシラン化合物の脱水縮合を行うことができる。加熱時の雰囲気特に制限はない。一般的には大気下で加熱を行えばよい。

【0046】

このようにして、目的とする被覆マグネタイト粒子が得られる。この粒子においては、その表面が上述のシラン化合物で被覆されているので、疎水性が極めて高くなっている。得られた被覆マグネタイト粒子は、重合法トナーの原料として特に有用である。例えば懸濁重合法を行う場合、本発明の被覆マグネタイト粒子を、バインダのモノマー成分や電荷制御剤とともに混合し、次いで水を添加し、更に懸濁安定化剤を加えて懸濁させ、懸濁液をモノマーの重合工程に付して重合することでトナーが得られる。この方法によれば粒径

10

20

30

40

50

のそろったトナーを一段階で得ることができる。また、本発明の被覆マグネタイト粒子を、粉砕法トナーの原料として用いても何ら差し支えない。

【実施例】

【0047】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「%」は「重量%」を意味する。

【0048】

〔製造例1（マグネタイトのコア粒子の製造）〕

Fe²⁺を1.8mol/L含有する硫酸第一鉄水溶液50リットルと、4.7mol/Lの水酸化ナトリウム溶液55リットルとを混合攪拌し、水酸化第一鉄コロイドを含む第一鉄塩水溶液を得た。この液の温度を90℃に保ちながら、15L/minで空気を通気し、水酸化第一鉄の湿式酸化を行い、マグネタイトのコア粒子を得た。この間、水酸化ナトリウム水溶液を添加することで、液のpHを6に維持した。コア粒子を、ハレルホモジナイザを用いて水洗し、その後、乾燥及び粉砕を常法に従い行った。このようにして、球状のコア粒子を得た。得られたコア粒子の特性を以下の表1に示す。

10

【0049】

〔製造例2（マグネタイトのコア粒子の製造）〕

製造例1においてコア粒子の洗浄に用いたハレルホモジナイザに代えて、パイプラインホモミクサー（ブライミクス株式会社製）を用いてコア粒子を水洗した。これ以外は製造例1と同様にして球状のコア粒子を得た。得られたコア粒子の特性を以下の表1に示す。

20

【0050】

〔製造例3（マグネタイトのコア粒子（比較）の製造）〕

製造例1においてコア粒子の洗浄に用いたハレルホモジナイザに代えて、常法に従いデカンテーションを3回行ってコア粒子を水洗した。これ以外は製造例1と同様にして球状のコア粒子を得た。得られたコア粒子の特性を以下の表1に示す。

【0051】

【表1】

	形状	平均粒径 (μm)	表面Na量 (対被覆マグネタイト粒子、ppm)
製造例1	球状	0.23	10
製造例2	球状	0.23	45
製造例3 (比較)	球状	0.23	60

30

【0052】

〔実施例1ないし7及び比較例1ないし4〕

製造例1ないし3で得られたコア粒子及び以下の表2に示す有機シランを用い、これらを同表に示す割合で乾式混合した。乾式混合にはヘンシェルミキサを用いた。混合温度は30℃とした。得られた混合物を110℃に加熱して1時間加熱処理を行った。この処理によって有機シランを加水分解させ、それによって生じたシラン化合物によってコア粒子の表面を被覆させ、被覆マグネタイト粒子を得た。このようにして得られた被覆マグネタイト粒子のBET比表面積を、島津-マイクロメリティックス製2200型BET計を用いて測定した。また、被覆マグネタイト粒子に含まれるシラン化合物の量(Si換算)を、上述の方法で測定した。それらの結果を以下の表3に示す。また、被覆マグネタイト粒子の水蒸気吸着量及びメタノール疎水化度を上述の方法で測定した。これらの結果も表3に示す。

40

【0053】

【表 2】

		コア粒子 (部)	有機シラン(部)
実施例	1	製造例 1 (100)	n-ヘキシルトリメトキシシラン(2)
	2	製造例 1 (100)	n-ブチルトリメトキシシラン(2)
	3	製造例 1 (100)	iso-ブチルトリメトキシシラン(2)
	4	製造例 1 (100)	n-プロピルトリエトキシシラン(2)
	5	製造例 1 (100)	n-ブチルトリメトキシシラン(3)
	6	製造例 2 (100)	n-ヘキシルトリメトキシシラン(2)
	7	製造例 2 (100)	iso-ブチルトリメトキシシラン(2)
比較例	1	製造例 1 (100)	メチルトリエトキシシラン(1.5)
	2	製造例 1 (100)	n-ドデシルトリメトキシシラン(2)
	3	製造例 3 (100)	n-ヘキシルトリメトキシシラン(2)
	4	製造例 3 (100)	n-プロピルトリエトキシシラン(2)

10

【 0 0 5 4 】

20

【表 3】

		BET比表面積 (m ² /g)	Si含有量 (%)	水蒸気吸着量 (mg/g)	メタノール疎水化度 (%)
実施例	1	5.6	0.24	0.5	59
	2	6.0	0.27	0.4	58
	3	5.8	0.27	0.4	56
	4	6.4	0.22	0.3	55
	5	4.5	0.41	0.3	68
	6	5.6	0.24	0.7	57
	7	5.8	0.27	0.6	55
比較例	1	6.2	0.24	0.4	47
	2	5.3	0.20	0.8	78
	3	5.6	0.24	1.5	60
	4	6.4	0.22	1.3	59

30

40

【 0 0 5 5 】

表 3 に示す結果から明らかなように、表面の Na 量が少ないコア粒子を用い、炭素数 2 ~ 10 のアルキル鎖を有するシラン化合物で被覆された各実施例の被覆マグネタイト粒子 (本発明品) は、水蒸気吸着量が少なく、かつ疎水性が高いものであることが判る。表面の Na 量が少ないコア粒子を用いた場合であっても、シラン化合物のアルキル鎖が 2 未満のシラン化合物で被覆した場合 (比較例 1) は、所望のメタノール疎水化度が得られなかった。この理由は、使用した有機シランのアルキル鎖が短いことに起因して疎水性が低いためと考えられる。また、表面の Na 量が少ないコア粒子を用いた場合であっても、シラン化合物のアルキル鎖が 10 超のシラン化合物で被覆した場合 (比較例 2) も、所望のメタノール疎水化度が得られなかった。この理由は、長鎖アルキル基に起因する過度の疎水

50

性相互作用によって、マグネタイト粒子間での凝集が促されたことによると考えられる。更に、表面のNaが多いコア粒子を用いた場合（比較例3及び4）には、水蒸気吸着量の値が高くなってしまった。この理由は、コア粒子の表面に存在するNaがシラン化合物のコア粒子表面への結合を阻害したためであると考えられる。

フロントページの続き

- (72)発明者 餅原 徹也
岡山県玉野市日比6 - 1 - 1 三井金属鉱業株式会社内
- (72)発明者 奈良 昭浩
岡山県玉野市日比6 - 1 - 1 三井金属鉱業株式会社内
- (72)発明者 勝山 幸一
岡山県玉野市日比6 - 1 - 1 三井金属鉱業株式会社内

審査官 廣野 知子

- (56)参考文献 特開2005 - 283886 (JP, A)
特開2004 - 217479 (JP, A)
特開2001 - 002426 (JP, A)
特開2000 - 327337 (JP, A)
特開2004 - 021128 (JP, A)
特開2005 - 091438 (JP, A)
特開2005 - 263619 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01G 49/00 - 49/08