

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-225731

(P2005-225731A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------------|-----------------|-------------|
| CO1G 49/00 | CO1G 49/00 A | 2H005 |
| CO9C 1/22 | CO9C 1/22 | 2H077 |
| CO9C 1/36 | CO9C 1/36 | 4G002 |
| CO9C 3/10 | CO9C 3/10 | 4J037 |
| GO3G 9/09 | GO3G 15/08 507L | |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く | | |

(21) 出願番号 特願2004-37122 (P2004-37122)

(22) 出願日 平成16年2月13日 (2004.2.13)

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市南区的場町一丁目2番21号

(72) 発明者 植本 真次

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72) 発明者 志茂 伸哉

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72) 発明者 桜井 洋光

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

(72) 発明者 青木 功荘

広島県大竹市明治新開1番4 戸田工業株式会社大竹創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄系黒色粒子粉末及び該鉄系黒色粒子粉末を含有する黒色トナー

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、黒色度に優れると共に、可及的に磁化値が低い鉄系黒色粒子粉末を提供するとともに、本発明に係る非磁性黒色粒子粉末は、黒色を呈する顔料及び塗料、樹脂組成物の着色用材料等として使用することができ、殊に、非磁性黒色トナーに用いた場合には、黒色度に優れ、しかも磁化値が低い黒色トナーを提供する。

【解決手段】 鉄チタン複合酸化物と $\text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ などの $\text{Na}-\text{Fe}-\text{Ti}$ 化合物とを有する鉄系黒色粒子粉末からなる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鉄チタン複合酸化物と Na - Fe - Ti 化合物とを有することを特徴とする鉄系黒色粒子粉末。

【請求項 2】

請求項 1 記載鉄系黒色粒子粉末において、Na - Fe - Ti 化合物と鉄チタン複合酸化物との X 線回折のピーク強度比が 0.002 ~ 1.00 であることを特徴とする鉄系黒色粒子粉末。

【請求項 3】

0.1 ~ 20 重量%の青色顔料を含有する請求項 1 又は 2 記載の鉄系黒色粒子粉末。

10

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の鉄系黒色粒子粉末を用いることを特徴とする黒色トナー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒色度に優れると共に、可及的に磁化値が低い鉄系黒色粒子粉末を提供する。

【0002】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、黒色を呈する顔料及び塗料、樹脂組成物の着色用材料等として使用することができ、殊に、非磁性黒色トナーに用いた場合には、黒色度に優れ、しかも磁化値が低い黒色トナーを提供することができる。

20

【背景技術】

【0003】

マグネタイト粒子粉末、イルメナイト粒子粉末、カーボンブラック等の黒色顔料は、塗料用、印刷インク用、化粧品用、ゴム・樹脂組成物用等の着色剤として古くから汎用されている。

【0004】

特に、マグネタイト粒子粉末等の黒色磁性酸化鉄粒子粉末を樹脂中に混合分散させた複合体粒子は、電子写真用現像剤として用いる磁性トナーに多用されている。

30

【0005】

近時、レーザービームプリンターやデジタル複写機の高速化及び高画質化に伴って、現像剤である黒色トナーの特性向上が強く要求されており、その為には、黒色トナーが十分な黒色度を有していることが強く要求される。

【0006】

更に、近年では、フルカラー化が進められており、対応するプリンターや複写機としては非磁性トナーが用いられている。

【0007】

そこで、黒色トナーにおいても、非磁性又は可及的に磁化値が小さく、現在のシステムに適合できる黒色非磁性トナーが要求されている。

40

【0008】

上述した通り、黒色非磁性トナーの諸特性の向上は強く要求されているところである。黒色非磁性トナーは、殊に、トナー中に含有する黒色顔料が、現像特性に大きく影響することが知られており、黒色非磁性トナーの諸特性と黒色非磁性トナー中に混合分散されている黒色顔料の諸特性とは密接な関係があり、黒色非磁性トナーに用いられる黒色顔料についても、更に一層の特性改善が強く望まれている。

【0009】

即ち、黒色度に優れた黒色非磁性トナーを得るためには、黒色粒子粉末が十分な黒色度を有し、分散性がより優れていることが要求されている。さらに、現行の非磁性トナーを

50

用いるシステムに適合させるためには、黒色粒子粉末としても、非磁性又は可及的に磁化値が低い粒子粉末が要求されている。

【0010】

一方、カーボンブラックは非磁性ではあるが、粒子サイズが平均粒子径0.005~0.05 μm 程度の微粒子粉末であるため、ビヒクル中や樹脂組成物中への分散が困難であり、また、かさ密度が0.1 g/cm^3 程度とかさ高い粉末であるため、取り扱いが困難で、作業性が悪いことが知られている。

【0011】

そこで、黒色度に優れ、しかも、非磁性又は磁化値が可及的に低い黒色粒子粉末が要求されている。

10

【0012】

黒色を呈した鉄系粒子粉末として、水熱処理することによって得られたイルメナイト粒子粉末(特許文献1)、 Fe_2TiO_5 と Fe_2O_3 - FeTiO_3 固溶体との混合組成からなる黒色顔料(特許文献2)、磁化値 $_{1000}$ が20~50 Am^2/kg であって全Feに対して0.5~10.0原子%のチタンを含有する黒色磁性酸化鉄粒子粉末(特許文献3)が知られている。

【0013】

【特許文献1】特開平1-298028号公報

【特許文献2】特開平3-2276号公報

【特許文献3】特開平8-34617号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

黒色度に優れるとともに、可及的に磁化値が低い鉄系黒色粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、未だ得られていない。

【0015】

即ち、前出特許文献1には、 Ti^{3+} を用いて水熱処理によってイルメナイト粒子粉末を得ることが記載されているが、水熱処理によって製造しており、工業的とは言い難い。

【0016】

前出特許文献2記載の非磁性粒子粉末は、 Fe_2TiO_5 と Fe_2O_3 - FeTiO_3 固溶体であり、後出比較例に示す通り、着色力が低く、黒色度を満足するものとは言い難いものである。

30

【0017】

前出特許文献3記載の黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、Ti含有量が0.5~10原子%であり、また、磁場1kOeにおける磁化値 $_{1000}$ が20~50 emu/g であるが、Na-Fe-Ti化合物は含まれておらず黒色度が十分とは言い難いものである。

【0018】

そこで、本発明は、黒色度に優れると共に、磁化値が低い鉄系黒色粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0019】

前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0020】

即ち、本発明は、鉄チタン複合酸化物とNa-Fe-Ti化合物とを有することを特徴とする鉄系黒色粒子粉末である(本発明1)。

【0021】

また、本発明は、前記鉄系黒色粒子粉末において、Na-Fe-Ti化合物と鉄チタン複合酸化物とのX線回折のピーク強度比が0.002~1.00であることを特徴とする鉄系黒色粒子粉末である(本発明2)。

【0022】

50

また、本発明は、0.1～20重量%の青色顔料を含有する請求項1又は2記載の鉄系黒色粒子粉末である(本発明3)。

【0023】

また、本発明は、本発明1乃至本発明3のいずれかの鉄系黒色粒子粉末を用いることを特徴とする黒色トナーである(本発明4)。

【発明の効果】

【0024】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、黒色度に優れ、可及的に磁化値が低いので、黒色を呈する顔料及び塗料、樹脂組成物の着色用材料、充填材等として好適である。

【0025】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末を用いて製造した黒色非磁性トナーは、高い黒色度を有すると共に、磁化値が低いので、非磁性トナーとして好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0027】

先ず、本発明に係る鉄系黒色粒子粉末について述べる。

【0028】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、鉄チタン複合酸化物とNa-Fe-Ti化合物との混合組成からなる。Na-Fe-Ti化合物を有することにより、黒色度が向上する。

【0029】

本発明における鉄チタン複合酸化物は、 $FeTiO_3 - Fe_2O_3$ 固溶体、 Fe_2TiO_5 、 $Fe_2TiO_4 - Fe_3O_4$ 固溶体、 $FeTiO_3$ 、 Fe_2TiO_4 等が挙げられ、上記化合物の二種以上の混合物であってもよい。また、原料である Fe_3O_4 や、 Fe_2O_3 等のスピネル酸化鉄が存在してもよい。

【0030】

本発明におけるNa-Fe-Ti化合物としては、 $NaFeTi_3O_8$ 、 $Na_2Fe_2Ti_3O_{10}$ 、 $NaFeTiO_4$ 、 $Na_{0.75}Fe_{0.75}Ti_{0.25}O_2$ 等が挙げられる。

【0031】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末において、鉄チタン複合酸化物とNa-Fe-Ti化合物とのX線回折のピーク強度比は、各化合物の最強ピークの比で、0.002～1.00であることが好ましい。0.002未満の場合には、黒色度に与える影響が小さい。1.00を超える場合には、スピネル酸化鉄量が多くなり、所望の磁化値を得ることが困難である。より好ましくは0.01～0.80である。

【0032】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末のTi含有量は全Feに対して2.0～100.0原子%が好ましい。2.0原子%未満の場合には、磁化値が高くなり、現行の非磁性トナーを用いるシステムに適合させることが困難である。100原子%を超える場合には、未反応のTi化合物が残存するため、所望の黒色度と着色力とが得られない。より好ましくは3.0～50.0原子%であり、更により好ましくは5.0～40.0原子%である。

【0033】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の飽和磁化値は $60 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 以下である。 $60 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ を超える場合には、現行の非磁性トナーを用いるシステムに適合させることが困難であり、所望の画像濃度を得にくくなり、またカブリの発生が見られるようになる。好ましくは $0 \sim 50 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 、より好ましくは $0 \sim 40 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ である。

【0034】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の黒色度 L^* は6～12.5である。黒色度 L^* が12.5を超える場合には、黒色度に優れるとは言い難く黒色顔料として使用することができない。6未満の場合には工業的に製造することができない。好ましくは6～11.0であ

10

20

30

40

50

る。

【0035】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の平均粒子径は $0.01 \sim 0.50 \mu\text{m}$ が好ましい。平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満の場合には、所望の黒色度が得られない。 $0.50 \mu\text{m}$ を超える場合には、所望の着色力が得られない。より好ましくは $0.015 \sim 0.40 \mu\text{m}$ である。

【0036】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末のBET比表面積値は $2 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。BET比表面積値が $2 \text{m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、非磁性黒色粒子粉末が粗大であったり、粒子及び粒子相互間で焼結が生じた粗大粒子となり着色力が低下する。 $100 \text{m}^2/\text{g}$ を超える場合には、所望の黒色度を得ることが困難となる。より好ましくは $3 \sim 90 \text{m}^2/\text{g}$ である。

10

【0037】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の着色力は、後述する評価法の展色で示した場合、 $35.0 \sim 44.5$ が好ましい。着色力が 44.5 を超える場合には、該非磁性黒色粒子粉末を用いた非磁性黒色トナーの使用した場合に、十分な画像濃度を得ることが困難である。着色力が 35.0 未満の非磁性黒色粒子粉末は工業的に製造することができない。より好ましくは $35.0 \sim 41.5$ である。

【0038】

本発明3に係る鉄系黒色粒子粉末は、鉄チタン複合酸化物とNa-Fe-Ti化合物の混合組成物に、さらに青色顔料を含有することが好ましい。青色顔料を含有させることによって、黒色度と着色力がより向上する。

20

【0039】

本発明3に係る鉄系黒色粒子粉末の青色顔料の含有量は $0.1 \sim 20$ 重量%が好ましい。 0.1 重量%未満では黒色度に与える影響が小さい。 20 重量%を超えるとその青色顔料の色相に近くなる。より好ましくは $0.5 \sim 10$ 重量%である。

【0040】

本発明3に係る鉄系黒色粒子粉末は、組成、平均粒子径、磁化値は前記とほぼ同程度であり、黒色度 L^* は $6 \sim 12$ が好ましく、より好ましくは $6 \sim 10$ であり、着色力は、後述する評価法の展色で示した場合、 $30 \sim 42$ が好ましい。

30

【0041】

本発明における青色顔料は公知のもので良く、例えばアルカリブルー、フタロシアニンブルー、コバルトブルー、ウルトラマリンプルー等が挙げられる。

【0042】

なお、本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、鉄、チタン以外にMg、Al、Si、K、P、Mn、Co、Ni、Cu、Zn及びZrから選ばれる1種又2種以上の元素を鉄とチタンの全量に対して $0 \sim 10$ 原子%含んでも良い。

【0043】

次に、本発明に係る鉄系黒色粒子粉末の製造法について述べる。

【0044】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、マグネタイト粒子の粒子表面をチタン化合物で被覆した後、ナトリウム化合物を添加して濾別・乾燥する、又は、マグネタイト粒子の粒子表面をチタン化合物で被覆した後、濾別・乾燥し、ナトリウム化合物を乾式混合し、次いで、前記ナトリウム化合物を含有する混合物を非酸化性雰囲気下で $650 \sim 880$ の温度範囲で加熱焼成した後、粉碎して得ることができる。

40

【0045】

本発明に用いるマグネタイト粒子粉末は、平均粒子径 $0.007 \sim 0.4 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 0.3 \mu\text{m}$ であり、BET比表面積値 $3 \sim 180 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $4 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0046】

50

前記マグネタイト粒子粉末は、常法によって得ることができるが、例えば、第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを反応して得られた水酸化第一鉄塩コロイドを含む第一鉄塩反応溶液に酸素含有ガスを通気することによって得ることができる。

【0047】

本発明に用いるチタン化合物としては、硫酸チタニル、四塩化チタン、三塩化チタンを挙げることができる。

【0048】

前記チタン化合物の添加量は、Feに対して3～50原子%が好ましく、より好ましくは5～40原子%である。

【0049】

マグネタイト粒子粉末に対するチタン化合物の被覆は、マグネタイト粒子を含有する水懸濁液に前記チタン化合物を添加し、水酸化アルカリ水溶液、炭酸アルカリ水溶液等を用いて、マグネタイト粒子の粒子表面にチタン化合物を被覆させる。なお、被覆反応では反応溶液のpH値を低下させないで、チタン化合物の添加直後の反応pHを維持させても良い。

10

【0050】

なお、前記異種金属元素を含有させる場合には、予めマグネタイト粒子中に含有させておいても良く、又はマグネタイト粒子の表面にチタン化合物を被覆させた水溶液に各種金属元素からなる塩、又は各種金属元素を含有する溶液を添加しても良い。

【0051】

本発明に用いるナトリウム化合物としては、水酸化ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム又は塩化ナトリウム等が挙げられる。なお、ナトリウム化合物としては、チタン化合物の被覆において、水懸濁液のpH値を低下させることなく、チタン化合物の添加直後の水懸濁液のpH値を維持するために使用される水酸化アルカリ水溶液、炭酸アルカリ水溶液としての水酸化ナトリウム又は炭酸ナトリウムであってもよい。

20

【0052】

前記ナトリウム化合物の存在量は、マグネタイト粒子にチタン化合物を被覆させた粉末に対して0.03～10重量%が好ましい。0.03重量%未満の場合には、Na-Fe-Ti化合物の生成量が少なくなる。10重量%を超える場合には、焼成後のスピネル酸化鉄量が多くなり、所望の磁化値を得ることが困難となる。より好ましくは0.05～7

30

【0053】

本発明における加熱焼成の雰囲気は非酸化性雰囲気下が好ましく、酸化性雰囲気下では、高い黒色度を有する鉄系黒色粒子粉末を得ることが困難である。

【0054】

本発明における加熱焼成の温度範囲は650～880が好ましく、650未満の場合には、マグネタイト粒子とTi化合物の固相反応が不十分となり、目的とする鉄系黒色粒子粉末を得ることが困難であり、880を越える場合には、粗大粒子が生成するため好ましくない。より好ましくは700～850である。

【0055】

本発明2に係る鉄系黒色粒子粉末は、前記粉碎時に青色顔料を添加して混合・粉碎して得ることができる。

40

【0056】

本発明3に係る青色顔料を含有する鉄系黒色粒子粉末は、Na-Fe-Ti化合物及び鉄チタン複合酸化物の混合組成物と青色顔料とが混在していても良く、又は、Na-Fe-Ti化合物と鉄チタン複合酸化物の粒子表面に付着していてもよい。更に、鉄系黒色粒子粉末の粒子表面に糊剤を付着させ、該付着糊剤を介して青色顔料を付着又は被覆させても良い。なお、糊剤としては、アルコキシシランから生成するオルガノシラン化合物又はポリシロキサンを使用することができる。

【0057】

50

次に、本発明に係る鉄系黒色粒子粉末を配合した非磁性トナーについて述べる。

【0058】

本発明における黒色磁性トナーは、本発明に係る鉄系黒色粒子及び結着剤樹脂からなり、必要に応じて離型剤、着色剤、荷電制御剤、その他の添加剤等を含んでもよい。

【0059】

黒色非磁性トナーは、平均粒子径が通常3～15 μ m、好ましくは5～12 μ mである。

【0060】

結着剤樹脂と鉄系黒色粒子との割合は、結着剤樹脂100重量部に対して鉄系黒色粒子粉末通常0.1～900重量部、好ましくは17～185重量部である。

10

【0061】

結着剤樹脂としては、ポリエステル樹脂やスチレン-アクリル共重合樹脂、スチレン、アクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル等のビニル系単量体を重合又は共重合したビニル系重合体を使用できる。上記スチレン単量体としては、例えばスチレン及びその置換体がある。上記アクリル酸アルキルエステル単量体としては、例えばアクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等がある。上記共重合体は、スチレン系成分を50～95重量%含むことが好ましい。

【0062】

結着剤樹脂は、必要により、上記ビニル系重合体とともに、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂等を併用することができる。

20

【0063】

次に、本発明における黒色非磁性トナーの製造法について述べる。

【0064】

本発明における黒色非磁性トナーは、所定量の結着剤樹脂と所定量の非磁性黒色粒子とを混合、加熱、混練、粉碎による公知の方法によって行うことができる。具体的には、非磁性黒色粒子と結着剤樹脂とを、必要により更に離型剤、着色剤、荷電制御剤、その他の添加剤等を添加した混合物を混合機により十分に混合した後、加熱混練機によって結着剤樹脂中に非磁性黒色粒子等を分散させ、次いで、冷却固化して樹脂混練物を得、該樹脂混練物を粉碎及び分級を行って所望の粒子サイズとすることにより得られる。

【0065】

前記混合機としては、ヘンシェルミキサー、ボールミル等を使用することができる。前記加熱混練機としては、ロールミル、ニーダー、二軸エクストルーダー等を使用することが出来る。前記粉碎は、カッターミル、ジェットミル等の粉碎機によって行うことができ、公知の風力分級等により行うことが出来る。

30

【0066】

黒色磁性トナーを得る他の方法として、懸濁重合法又は乳化重合法がある。懸濁重合法においては、重合性単量体と黒色磁性酸化鉄粒子とを、必要により更に、着色剤、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を添加した混合物を溶解又は分散させた単量体組成物を、懸濁安定剤を含む水相中に攪拌しながら添加して造粒し、重合させて所望の粒子サイズとすることにより得られる。乳化重合法においては、単量体と非磁性黒色粒子とを、必要により更に着色剤、重合開始剤などを水中に分散させて重合を行う過程に乳化剤を添加することによって所望の粒子サイズとすることにより得られる。

40

【0067】

<作用>

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末が黒色度に優れるのは、Na-Fe-Ti化合物が存在することによるものと推定している。

【0068】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末が黒色度に優れるとともに、磁化値が低い理由として、スピネル酸化鉄の存在量を可及的に少なくしたことによるものと推定している。

【0069】

50

更に、本発明においては、青色顔料を混在させることによって、黒色度と着色力がより向上するものである。

【実施例】

【0070】

本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0071】

粒子の平均粒子径は、いずれも電子顕微鏡写真に示される粒子350個の粒子径をそれぞれ測定し、その平均値で示した。

【0072】

粒子の構成相は、X線回折(管球：Cu)によって同定した。また、Na-Fe-Ti化合物とFeTiO₃-Fe₂O₃固溶体のピーク強度比は、FeTiO₃-Fe₂O₃固溶体の(104)面のピーク強度に対するNa-Fe-Ti化合物のメインピーク強度から計算して求めた。ここで言うメインピークとは、X線回折のピーク強度が最大のピークを意味する。例えば、NaFeTi₃O₈は、面間隔dが3.63でのピーク強度、NaFeTiO₄は(112)面でのピーク強度、Na_{0.75}Fe_{0.75}Ti_{0.25}O₂は(104)面でのピーク強度を表す。

【0073】

比表面積値は、「Mono Sorb MS-II」(湯浅アイオニックス(株)製)を用いてBET法により測定した値で示した。

【0074】

鉄系黒色粒子粉末の磁気特性は「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業(株)製)を用いて磁場796kA/m(10kOe)下で測定した値である。

【0075】

鉄系黒色粒子粉末のTi及びAl、Si、K等の異種金属元素の含有量は、「蛍光X線分析装置RIX-2100型」(理学電機工業(株)製)を用い検量線法により、測定した。

【0076】

鉄系黒色粒子粉末の黒色度は、試料0.5gとヒマシ油0.5mlとをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に150μm(6mil)のアプリケーションャーを用いて塗布した塗布片(塗膜厚み：約30μm)を作製し、該塗布片について、分光色彩計カラーガイド(BYK-Gardner GmbH製)を用いて測色し、JIS Z 8929に定めるところに従って表色指数(L*値)で示した。

【0077】

鉄系黒色粒子粉末の着色力は、試料0.5g、ヒマシ油0.5ml及び二酸化チタン1.5gをフーバー式マラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー4.5gを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に150μm(6mil)のアプリケーションャーを用いて塗布した塗布片(塗膜厚み：約30μm)を作製し、該塗布片について、分光色彩計カラーガイド(BYK-Gardner GmbH製)を用いて測色し、JIS Z 8929に定めるところに従って表色指数(L*値)で示した。

【0078】

黒色トナーを用いた画像濃度は、製造した黒色トナーを電子写真プリンター(沖電気工業製MICROLINE600CL)を用いてベタ黒(A4)を印刷したものをを用いて、そのベタ黒の画像濃度をRD914(商品名、MACBETH社製)により測定した。数値が高い方がより画像濃度に優れることを示す。

【0079】

黒色トナーを用いたカブリは、上述の電子写真用トナーの黒色度の測定に使用したベタ黒(A4)を用い、カブリの有無を目視により観察し、下記4段階で評価した。

：非常に良好(未発生)

：良好(ほとんど発生せず)

：実用可（軽微な発生が見られる）

×：実用不可

【0080】

<鉄系黒色粒子粉末の製造>

実施例1

球状マグネタイト粒子粉末（平均粒子径0.15 μm 、BET比表面積10.8 m^2/g ）10kgを含有する水懸濁液に、硫酸チタニル38.9molを含有する水溶液（マグネタイト粒子粉末の全Feに対してTi換算で30原子%に相当する。）を添加する。次いで、混合溶液のpH値を8.0に調整してマグネタイト粒子の粒子表面にチタンの含水酸化物を沈着させた後、濾別、水洗、乾燥し、粒子表面がチタンの含水酸化物で被覆されている球状黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得た。

10

【0081】

得られた粒子表面がチタンの含水酸化物で被覆されている球状黒色磁性酸化鉄粒子に硫酸ナトリウム420gを加えて混合した。次いで得られた混合物10kgを N_2 ガス流下750で60分間加熱焼成した後、粉碎し、鉄系黒色粒子粉末を得た。

【0082】

得られた鉄系黒色粒子粉末のTi量は全Feに対して29.8原子%であった。飽和磁化値 s は12.0 Am^2/kg であり、黒色度を表す L^* 値が9.2であり、着色力は40.2であった。平均粒子径は電子顕微鏡観察の結果、0.16 μm であり、図1のX線回折図に示す通り、 $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体と $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 固溶体と $\text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ の混合物であった。 $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の(104)面に対する $\text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ のメインピーク強度の比は1:0.08であった。

20

【0083】

実施例2～11、比較例2

マグネタイトの種類、チタン化合物の添加量、加熱焼成処理の温度を種々変化させた以外は前記実施例1と同様にして鉄系黒色粒子粉末を得た。

【0084】

このときの製造条件を表1に、得られた非磁性黒色粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0085】

比較例1（特開平3-2276号公報の実施例1の追試実験）

30

粒状マグネタイト粒子粉末（平均粒子径0.2 μm 、磁化値85.0 emu/g ）100gを TiOSO_4 を0.26mol含有する水溶液中（ $\text{Ti}/\text{Fe} = 20.0$ 原子%に相当する。）に分散混合し、次いで、該混合液中に NaOH を添加して中和し、pH8において粒子表面にTiの水酸化物を沈着させた後、濾別、乾燥した。得られた粒子表面がTiの水酸化物で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末のTi(IV)量は、蛍光X線分析の結果、Fe(II)及びFe(III)に対し21.0原子%であった。

【0086】

上記粒子表面がTiの水酸化物で被覆されている粒状マグネタイト粒子粉末50gを N_2 ガス流下750で120分間加熱焼成した後、粉碎して黒色粒子粉末を得た。

【0087】

40

得られた黒色粒子粉末のTi量は全Feに対して21.0原子%であった。また飽和磁化値 s が0.6 Am^2/kg であり、黒色度を表す L^* 値が14.1であり、着色力は46.9であった。平均粒子径は0.25 μm であり、図2のX線回折図に示す通り、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeTiO}_3$ 固溶体と Fe_2TiO_5 との混合物であった。

【0088】

このときの製造条件を表1に、得られた鉄系黒色粒子粉末の諸特性を表2に示す。

【0089】

【表 1】

| | マグネタイト粒子の特性 | | | | Ti化合物による被覆処理 | | 添加Na化合物 | | 異種金属 | | 熱処理 | |
|--------|-------------|--------------------------------|----------------------------------|---|--------------------|-----------------|----------|----------|------|--------------|------------------------------|-----------|
| | 種類 | 平均 粒子径 (μm) | BET (m^2/g) | 飽和 磁化値 σ_s (Am^2/kg) | Ti化合物の 種類 | Ti/全Fe (原子%) | Na化合物の種類 | 量 (g) | 種類 | 添加量 (原子%) | 温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 時間 (分) |
| 実施例 1 | 球状マグネタイト | 0.15 | 10.8 | 82 | TiOSO ₄ | 30 | 硫酸ナトリウム | 420 | -- | -- | 750 | 60 |
| 実施例 2 | 球状マグネタイト | 0.15 | 10.8 | 82 | TiOSO ₄ | 32 | 炭酸ナトリウム | 100 | -- | -- | 750 | 60 |
| 実施例 3 | 球状マグネタイト | 0.18 | 9.7 | 83 | TiCl ₄ | 20 | 硫酸ナトリウム | 840 | -- | -- | 750 | 60 |
| 実施例 4 | 球状マグネタイト | 0.07 | 18.3 | 80 | TiOSO ₄ | 30 | 炭酸ナトリウム | 200 | Al | 1 | 750 | 60 |
| 実施例 5 | 球状マグネタイト | 0.15 | 10.8 | 82 | TiOSO ₄ | 20 | 水酸化ナトリウム | 150 | Si | 1 | 750 | 60 |
| 実施例 6 | 八面体マグネタイト | 0.17 | 8.1 | 85 | TiCl ₄ | 15 | 塩化ナトリウム | 220 | K | 3 | 750 | 60 |
| 実施例 7 | 球状マグネタイト | 0.1 | 14.7 | 82 | TiCl ₄ | 5 | 硫酸ナトリウム | 500 | -- | -- | 750 | 60 |
| 実施例 8 | 八面体マグネタイト | 0.15 | 10.8 | 82 | TiOSO ₄ | 33 | 水酸化ナトリウム | 280 | -- | -- | 750 | 60 |
| 実施例 9 | 球状マグネタイト | 0.02 | 64.1 | 77 | TiOSO ₄ | 29 | 塩化ナトリウム | 500 | -- | -- | 750 | 60 |
| 実施例 10 | 八面体マグネタイト | 0.25 | 5 | 85 | TiOSO ₄ | 33 | 硫酸ナトリウム | 610 | -- | -- | 750 | 60 |
| 実施例 11 | 球状マグネタイト | 0.15 | 10.8 | 82 | TiOSO ₄ | 30 | 硫酸ナトリウム | 1100 | -- | -- | 750 | 60 |
| 比較例 1 | 球状マグネタイト | 0.2 | 7.9 | 85 | TiOSO ₄ | 20 | -- | -- | -- | -- | 750 | 120 |
| 比較例 2 | 球状マグネタイト | 0.2 | 7.9 | 85 | TiOSO ₄ | 5 | -- | -- | -- | -- | 700 | 60 |

【 0 0 9 0 】

【表 2】

| 鉄系黒色粒子粉末の諸特性 | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--|--|---------------|-------------|--------------------------------------|--|-----------|------|--|--|
| 平均 粒子径 (μm) | 組成 | FeTiO ₃ -Fe ₂ O ₃ 固溶体 の(104)面のピークとNa FeTi系化合物のメイン ピークとの強度比 | Ti/全Fe 原子% | 異種元素 原子% | BET 比表面積 m^2/g | 飽和 磁化値 (Am^2/kg) | 黒色度 L* | 着色力 | | |
| 実施例 1 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.08 | 29.8 | -- | 8.5 | 12.0 | 9.2 | 40.2 | | |
| 実施例 2 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_5 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.04 | 32 | -- | 8.0 | 0.2 | 10.5 | 40.9 | | |
| 実施例 3 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.32 | 20.5 | -- | 9.0 | 57.0 | 8.5 | 40.5 | | |
| 実施例 4 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.07 | 30 | 0.9 | 17.3 | 13.5 | 9.3 | 39.5 | | |
| 実施例 5 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.10 | 20.4 | 0.9 | 9.2 | 35.0 | 8.8 | 40.7 | | |
| 実施例 6 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.15 | 15.2 | 2.8 | 8.0 | 40.0 | 9.3 | 38.5 | | |
| 実施例 7 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.20 | 5.1 | -- | 15.0 | 58.0 | 8.5 | 38.0 | | |
| 実施例 8 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.17 | 32.9 | -- | 7.9 | 7.0 | 9.0 | 40.3 | | |
| 実施例 9 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.21 | 29.2 | -- | 55.4 | 0.2 | 9.5 | 38.3 | | |
| 実施例 10 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.21 | 33.1 | -- | 5.5 | 33.0 | 7.8 | 43.0 | | |
| 実施例 11 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{NaFeTi}_3\text{O}_8$ | 1:0.7 | 30.3 | -- | 7.5 | 25.7 | 7.5 | 39.0 | | |
| 比較例 1 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_2\text{TiO}_5$ | -- | 21 | -- | 5.8 | 0.6 | 14.1 | 46.9 | | |
| 比較例 2 | $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | -- | 5.1 | -- | 7.0 | 39.0 | 14.3 | 45.0 | | |

10

20

30

40

【0091】

実施例 12 ~ 14

前記実施例 1 ~ 3 の粉碎処理時に各青色顔料を添加した以外は前記実施例 1 乃至 3 と同様にして非磁性黒色粒子粉末を得た。

【0092】

このときの製造条件及び得られた鉄系黒色粒子粉末の諸特性を表 3 に示す。

50

【 0 0 9 3 】

【 表 3 】

| 青色顔料による処理 | | 鉄系黒色粒子粉末の諸特性 | | | | | | |
|-----------------|--------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------|------|------|-----|------|
| | | BET 比表面積 m ² /g | 飽和 磁化値 (Am ² /kg) | 黒色度 L* | 着色力 | | | |
| 用いた鉄系黒色 粒子粉末 | 種類 | 5 | Cuアタロシニン | 表面コート | 8.8 | 11.4 | 7.2 | 38.0 |
| | 添加量 (wt%) | | | | | | | |
| 実施例 12 | 実施例 1 | 5 | Cuアタロシニン | 表面コート | 8.8 | 11.4 | 7.2 | 38.0 |
| 実施例 13 | 実施例 2 | 7 | アルカリブルー | 混在 | 12.3 | 0.2 | 6.0 | 35.0 |
| 実施例 14 | 実施例 3 | 1 | アルカリブルー | 表面コート | 9.2 | 56.4 | 7.3 | 38.5 |

10

20

30

【 0 0 9 4 】

< 電子写真用トナーの製造 >

実施例 1 5

実施例 1 で得た鉄系黒色粒子粉末を用いて、下記混合割合でヘンシェルミキサーにより混合した組成物を、二軸押し出し混練機（栗本鉄鋼社製 商品名：S - 1）を用いて溶融混練し、混練物を冷却後、微粉碎した。これを体積平均粒子径 8 ~ 10 μm（コールカウンター社製 商品名：Multisizer で測定）に分級し、さらに得られたトナー粉 100 重量部に対して、疎水性シリカ微粉末（日本アエロジル社製 商品名：RX - 200）0.5 重量部を外添処理し、電子写真用トナーを得た。

40

【 0 0 9 5 】

スチレン - アクリル系共重合樹脂 100 重量部、
 （ハイマー SB - 308 : 三洋化成工業株式会社製）
 鉄系黒色粒子粉末 25 重量部、

50

負荷電制御剤 0.5重量部、
 (BONTRON E-84:オリエント化学工業株式会社製)
 低分子量ワックス 5重量部。
 (ビスコール550-P:三洋化成工業株式会社製)
 【0096】

得られた電子写真用トナーは、初期画像濃度は1.50で、カブリの発生は無かった(4段階のうち)。

【0097】

実施例16~28、比較例3及び4

非磁性黒色粒子粉末の種類を種々変化させた以外は、前記実施例15と同様にして非磁性トナーを得た。

【0098】

このときの処理条件及び得られた非磁性黒色トナーの諸特性を表4に示す。

【0099】

【表4】

| | 用いた鉄系黒色粒子粉末 | トナーの諸特性 | | |
|-------|-------------|--------------------------------|--------|-----|
| | | 飽和磁化値 (Am ² /kg) | 初期画像濃度 | カブリ |
| 実施例15 | 実施例1 | 2.3 | 1.50 | ◎ |
| 実施例16 | 実施例2 | 0.0 | 1.45 | ◎ |
| 実施例17 | 実施例3 | 10.9 | 1.60 | ○ |
| 実施例18 | 実施例4 | 2.6 | 1.65 | ◎ |
| 実施例19 | 実施例5 | 6.7 | 1.55 | ◎ |
| 実施例20 | 実施例6 | 7.7 | 1.55 | ◎ |
| 実施例21 | 実施例7 | 11.1 | 1.6 | ◎ |
| 実施例22 | 実施例8 | 1.3 | 1.50 | ◎ |
| 実施例23 | 実施例9 | 0.0 | 1.55 | ○ |
| 実施例24 | 実施例10 | 6.3 | 1.65 | ◎ |
| 実施例25 | 実施例11 | 4.9 | 1.65 | ◎ |
| 実施例26 | 実施例12 | 2.2 | 1.65 | ◎ |
| 実施例27 | 実施例13 | 0.0 | 1.6 | ◎ |
| 実施例28 | 実施例14 | 10.8 | 1.65 | ◎ |
| 比較例3 | 比較例1 | 0.1 | 1.15 | ◎ |
| 比較例4 | 比較例2 | 7.5 | 1.15 | △ |

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末は、黒色度に優れ、可及的に磁化値が低いので、黒色を呈する顔料及び塗料、樹脂組成物の着色用材料、充填材等として好適である。

【0101】

本発明に係る鉄系黒色粒子粉末を用いて製造した黒色非磁性トナーは、高い黒色度を有すると共に、磁化値が低いので、非磁性トナーとして好適である。

【図面の簡単な説明】

【0102】

【図1】実施例1で得られた非磁性黒色粒子粉末のX線回折パターンである。

20

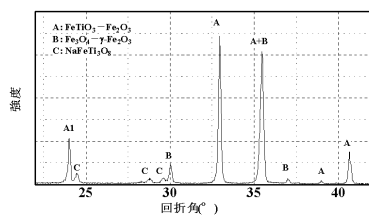
30

40

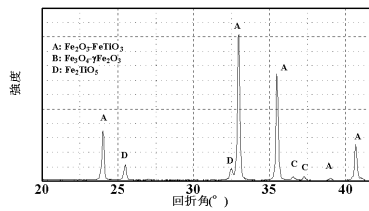
50

【図2】比較例1で得られた非磁性黒色粒子粉末のX線回折パターンである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 G 15/08

F I

G 0 3 G 9/08 3 6 1

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 2H005 AA06 CA21 CB02

2H077 DB14 EA13 EA14 FA19

4G002 AA06 AB02 AE01

4J037 AA06 AA14 AA15 CA09 CC13 CC16 CC23 CC24 CC26 DD03

DD05 DD07