

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3857036号  
(P3857036)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int. Cl.	F I	
CO1G 49/08 (2006.01)	CO1G 49/08	A
CO9C 1/24 (2006.01)	CO1G 49/08	B
CO9C 3/06 (2006.01)	CO9C 1/24	
GO3G 9/083 (2006.01)	CO9C 3/06	
GO3G 9/107 (2006.01)	GO3G 9/08	301
請求項の数 10 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2000-315945 (P2000-315945)	(73) 特許権者	000006183
(22) 出願日	平成12年10月16日(2000.10.16)		三井金属鉱業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-128525 (P2002-128525A)		東京都品川区大崎1丁目11番1号
(43) 公開日	平成14年5月9日(2002.5.9)	(72) 発明者	三輪 昌宏
審査請求日	平成14年11月18日(2002.11.18)		岡山県玉野市日比6丁目1-1 三井金属 鉱業株式会社内
		(72) 発明者	島村 宏之
			東京都品川区大崎1丁目1-11 三井金 属鉱業株式会社内
		審査官	新居田 知生
		(56) 参考文献	特開平08-048524 (JP, A) 特開2000-239021 (JP, A) )
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化鉄粒子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下層にSiとFeの複合酸化鉄の被覆層を有し、更に上層にAlとFeの複合酸化鉄の被覆層を有し、かつSUS容器内で解砕した時の容器内残存率が20質量%以下であることを特徴とする酸化鉄粒子。

【請求項2】

上記複合酸化鉄層中に含有するSi成分が、酸化鉄粒子全体に対してSiに換算して0.05~1.95質量%であり、該複合酸化鉄中に含有するAl成分が酸化鉄粒子重量に対してAlに換算して0.05~1.95質量%であり、かつSi成分とAl成分の総量が、酸化鉄粒子重量に対してSiとAlに換算した合計が0.1~2質量%である請求項1に記載の酸化鉄粒子。

【請求項3】

上記複合酸化鉄層がヘルシナイトを有する請求項1又は2に記載の酸化鉄粒子。

【請求項4】

10、20%RHと35、85%RHの各環境下で4Hr曝露された後の吸湿率(質量%)をそれぞれ  $W_{LL}$ 、 $W_{HH}$ とし、比表面積( $m^2/g$ )をAとした時に下記式(1)を満足する請求項1~3のいずれかに記載の酸化鉄粒子( $(W_{HH} - W_{LL}) / A \geq 0.05 \dots \dots (1)$ )

【請求項5】

凝集度が40%以下である請求項1~4のいずれかに記載の酸化鉄粒子。

## 【請求項 6】

付着力が  $5 \times 10^{-5}$  dyne / contact 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の酸化鉄粒子。

## 【請求項 7】

色差計による黒色度 (L) が 17.5 以下、反射率 (60 度) が 80 以上である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の酸化鉄粒子。

## 【請求項 8】

上記複合酸化鉄層中の Si と Al 成分の合計が、酸化鉄粒子全体に対して Si 又は Al に換算して 0.3 ~ 2 質量% 含有され、電気抵抗が  $1 \times 10^4$  Ω · cm 以上である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の酸化鉄粒子。

10

## 【請求項 9】

磁性体の帯電量が +30 ~ -70 μC / g である請求項 1 ~ 8 に記載の酸化鉄粒子。

## 【請求項 10】

請求項 1 記載の酸化鉄粒子の製造方法であって、湿式法にて生成したコア酸化鉄粒子を含むスラリーに、水可溶性ケイ酸塩と第一鉄塩とアルカリの水溶液を添加混合し、pH 5 ~ 10、温度 60 ~ 98 °C にて酸化し、該コア酸化鉄粒子を Si と Fe の複合酸化鉄層で被覆し、該被覆酸化鉄粒子を含むスラリーに水可溶性アルミニウム塩と第一鉄塩を添加混合し、pH を 5 ~ 12 に調整後、60 ~ 98 °C にて酸化し、Al と Fe の複合酸化鉄層を更に被覆することを特徴とする酸化鉄粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は酸化鉄粒子及びその製造方法に関し、詳しくは酸化鉄粒子表面の下層に Si と Fe の複合酸化鉄層を有し、さらに上層に Al と Fe の複合酸化鉄層を有することにより、流動性、分散性、ハンドリング性、耐環境性等の諸特性をバランスよく向上させた、特に静電複写磁性トナー用材料粉、静電潜像現像用キャリア用材料粉、塗料用黒色顔料粉等の用途に主に用いられる酸化鉄粒子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

最近、電子複写機、プリンター等の磁性トナー用材料として、水溶液反応によるマグネタイト粒子が広く利用されている。磁性トナーとしては各種の一般的現像特性が要求されるが、近年、電子写真技術の発達により、特にデジタル技術を用いた複写機、プリンターが急速に発達し、要求特性がより高度なものになってきた。

30

## 【0003】

すなわち、従来の文字以外にもグラフィックや写真等の出力も要求されており、複写機、プリンターの中には 1 インチ当たり 1200 ドット以上の能力のものも現れ、感光体上の潜像はより緻密になってきている。そのため、現像での細線再現性の高さ、各環境下でも問題なく使用できること等が強く要求されている。

## 【0004】

例えば特開平 5 - 71801 号公報には磁性トナーについて開示され、磁性粉として抵抗が高く、流動性の良いものが望まれるとされている。また、特開平 8 - 101529 号公報には磁性トナーについて開示され、流動性の良いもの、抵抗の高くないものが望まれるとされている。それは、低湿下におけるトナーの帯電過剰を防止するためである。また、低湿下におけるカブリを防止するために残留磁化や保磁力の高めのものを使用している。特開平 7 - 239571 号公報においても、上記同様に磁性粉の耐環境性、特に高温高湿下における問題点があることを指摘している。さらに、特開平 3 - 1160 号公報の磁性トナーについて開示されている記載において、多様な環境下において満足させるには、高抵抗化や低吸湿が必要となる旨が記載されている。

40

## 【0005】

特開平 8 - 6303 号公報の樹脂被覆キャリアについて開示されている記載において、キ

50

キャリアコアに求められるものは抵抗に関しては  $10^{10} \sim 10^{12} \cdot \text{cm}$  であると記載されている。つまり、キャリアコアとして使用される磁性粉の抵抗値が高いことが要求されている。特開平8-76519号公報の樹脂被覆キャリアについて開示においては、混練機にて総量の約90質量%前後のマグネタイト粒子を使用して樹脂被覆キャリアが製造されることが示されている。つまり非常に分散しやすい磁性粉が必要であることが伺える。

【0006】

つまり、これらの要求を満足させるためには、通常磁性粉に要求される特性のみならず、流動性、ハンドリング性、分散性、耐環境性に優れ、抵抗が任意に調整できる磁性粉を提供する必要があり、例えば次のような提案がなされている。

【0007】

先ず、特開平5-286723号公報には、多面体マグネタイトを生成させた後、Si、Al化合物と塩化第二鉄の共沈による表面処理したマグネタイト粒子について開示されている。これにより、耐熱性が改善されるものの剥離の可能性があり、環境変化に対する吸湿安定性、ハンドリング性において不十分である。次に、特開平7-110598号公報には、粒子内部にSiを含有させ、その表面にシリカやアルミの共沈物で処理したマグネタイト粒子について開示されている。これにより、繰り返し測定の際に帯電安定性に優れたマグネタイト粒子が得られるものの、環境変化に対する吸湿安定性、流動性、ハンドリング性、抵抗制御については不十分である。また、特開平7-240306号公報には、粒子内部にSiを含有させ、その表面にシリカやアルミナの共沈物で処理し、さらに非磁性粒子を固着させたマグネタイト粒子について開示されている。これにより、繰り返し測定の際に帯電安定性に優れ、流動性、初期分散性に優れているものの、非磁性粒子を固着させるためにはコストがかかる上、剥離の可能性、均一かつ完全な表面処理は困難である上に、環境変化に対する吸湿安定性に対し不十分であり、黒色度の低下を招くことになる。

【0008】

ここでいう環境変化に対する吸湿安定性とは、一般に酸化鉄粒子の比表面積が大きいと空気と接触する面積が大きく吸湿率は比例して大きくなる。よって、同じ面積当たりに吸湿する量が低温低湿、高温高湿において変化が少ないものをいう。

【0009】

特開平8-133745号公報には、下層に  $Zn_x Fe_{2+y} O_z$ 、上層にSi、Al、Tiの共沈物で表面処理されたマグネタイト粒子について開示されている。これにより、耐熱性と着色力に優れ、帯電量が制御されるものの、流動性、ハンドリング性、環境変化に対する吸湿安定性、抵抗制御に対し不十分である。

【0010】

特開平10-182163号公報には、ケイ素を含んだ金平糖状のマグネタイト粒子の表面にAlを被着させたマグネタイト粒子について開示されている。これにより、トナー粒子からの脱落がなく、流動性に優れたマグネタイト粒子が得られるものの、トナー粒子から露出した粒子の凹凸により、ドラムの表面に傷をつけ寿命を短くする恐れがあり、また環境変化に対する吸湿安定性において不十分である。

【0011】

つまり、従来技術においては、通常磁性粉に要求される特性はもとより、流動性、分散性、ハンドリング性、耐環境性に優れ、用途に応じた抵抗の調整可能な酸化鉄粒子、特にマグネタイト粒子は未だ提供されていない。

【0012】

また、酸化鉄粒子に求められる要求特性としては、前記の要求特性を満たしつつ黒色度を確保していることや、磁性トナーや現像用キャリア用の磁性材料粉として好便な、正・負帯電を任意に調整できる帯電性を有していることもまた重要である。

【0013】

以上のことから、本発明の目的は、流動性、分散性、ハンドリング性、環境変化に対する吸湿安定性等に優れ、抵抗を任意に調整でき、黒色度に優れ、かつ帯電量を任意に調整で

10

20

30

40

50

きる酸化鉄粒子及びその製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は検討の結果、酸化鉄粒子表面の下層にSiとFeの複合酸化鉄層を有し、さらに上層にAlとFeの複合酸化鉄層を有することにより上記目的が達成し得ることを知見した。

【0015】

本発明は、上記知見に基づきなされたもので、コア酸化鉄粒子の表面をSiとFeの複合酸化鉄層にて被覆され、さらにAlとFeの複合酸化鉄層にて被覆されており、かつSUS容器内で解砕した時の容器内残存率が20質量%以下であることを特徴とする酸化鉄粒子を提供するものである。

10

【0016】

また、本発明の酸化鉄粒子の好ましい製造方法として、本発明は、湿式法にて生成したコア酸化鉄粒子を含むスラリーに、水可溶性ケイ酸塩と第一鉄塩とアルカリの水溶液を添加混合し、pH5~10、温度60~98にて酸化し、該コア酸化鉄粒子をSiとFeの複合酸化鉄層で被覆し、該被覆酸化鉄粒子を含むスラリーに水可溶性アルミニウム塩と第一鉄塩を添加混合し、pHを5~12に調整後、60~98にて酸化し、AlとFeの複合酸化鉄層を更に被覆することを特徴とする酸化鉄粒子の製造方法を提供するものである。

【0017】

20

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明という酸化鉄粒子とは、好ましくはマグネタイトを主成分とするものであり、ケイ素、アルミニウム等の各種の有効元素を含有するものも包含される。以下の説明では、酸化鉄粒子としてその代表的なものであるマグネタイト粒子について説明する。また、酸化鉄粒子又はマグネタイト粒子という時には、その内容によって個々の粒子又はその集合のいずれも意味する。

【0018】

本発明のマグネタイト粒子は、粒子表面をSiとFeの複合酸化鉄層にて被覆し、さらにAlとFeの複合酸化鉄層にて被覆しているものである。芯材(コア材)となるコア酸化鉄粒子すなわちマグネタイトコア粒子は、通常は湿式法で製造されるものであるが、乾式法で製造されたものでもよい。また、このマグネタイトコア粒子中には、上記のように、ケイ素、アルミニウム等の各種の有効元素を含有していてもよい。

30

【0019】

まず、本発明では、マグネタイトコア粒子の表面にSiとFeの複合酸化鉄が存在する。ここでSiとFeの複合酸化鉄が存在するとは、芯材(コア材)となるマグネタイトコア粒子の表面にSiとFeの複合酸化鉄の微粒子が分散又は被覆している状態をいう。さらに、被覆している状態は、緻密な形成層でも、多量の微粒子による固着や付着による形成層のどちらも意味する。本発明では、マグネタイトコア粒子の表面にSiとFeの複合酸化鉄の微粒子が層状に被覆している状態が最も好ましい。また、ここでいうSiとFeの複合酸化鉄とは、鉄成分がケイ素成分存在下で酸化することにより、ケイ素を取り込む又は結合した酸化鉄をいう。マグネタイトコア粒子は、通常は湿式法で製造されるが、乾式法で製造されたものでもよい。また、このマグネタイトコア粒子中には、上記のように、粒子内部にケイ素、アルミニウム等の各種の有効元素を含有していてもよい。

40

【0020】

マグネタイトコア粒子の表面にSiの中和処理のみを行ったもの、例えば上記特開平5-286723号公報に代表される方法にて製造されたものでは、そのSi自体に吸湿性がある上、流動性、抵抗、ハンドリング等の諸特性が得られない。

【0021】

複合酸化鉄中のSi成分は、マグネタイト粒子全体に対してSiに換算して好ましくは0

50

．05～1.95質量%含有されることが望ましい。Siの含有量が0.05質量%未満の場合には目的とする効果が少なく、1.95質量%を超えるとマグネタイト粒子に通常要求される磁気特性の低下を招く。磁気特性(10kOeすなわち796kA/mでの飽和磁化)は70Am<sup>2</sup>/kg以上が好ましく、さらには75Am<sup>2</sup>/kg以上が好ましい。また、複合酸化鉄を形成するSiとFeのモル比は、好ましくはSi:Fe=1～100～100:1、さらに好ましくは5:100～75:25である。

#### 【0022】

また、本発明はSiとFeの複合酸化層を有する酸化鉄粒子のさらにその表面部分に、AlとFeの複合酸化鉄層を有する酸化鉄粒子である。よって、本発明の酸化鉄粒子は、下層がSiとFeの複合酸化鉄層を含有し、かつ上層がAlとFeの複合酸化鉄層を含有するものである。

10

#### 【0023】

AlとFeの複合酸化鉄層中のAl成分は、マグネタイト粒子全体に対してAlに換算して0.05～1.95質量%含有されることが望ましい。Alの含有量が0.05質量%未満の場合には目的とする効果が少なく、1.95質量%を超えるとマグネタイト粒子に通常要求される磁気特性の低下を招く。飽和磁化(測定磁場796kA/m)は70Am<sup>2</sup>/kg以上が好ましく、さらには75Am<sup>2</sup>/kg以上が好ましい。複合酸化鉄層を形成するAlとFeのモル比は、好ましくはAl:Fe=1:100～100:1、さらに好ましくは5:100～75:25である。

#### 【0024】

このようなAlとFeとの複合酸化鉄による被覆は、Al単独による中和被覆処理とは異なり、Al成分による環境依存性の劣化を抑えながら流動性や分散性をさらに向上することができる。

20

#### 【0025】

本発明における各複合酸化層中に含まれる、Si成分及びAl成分の合計量としては、各元素ごとの合計量が酸化鉄重量に対して、0.1～2質量%が望ましい。さらに好ましいものとしては、この範囲が0.2～1質量%の場合である。この範囲以下になると、流動性や分散性の十分な改善効果が得られず、またこの範囲以上では、高温高湿下での吸湿性によって電気抵抗などの環境依存性が高くなってしまい、トナーやキャリア等の用途において問題が発生することが考えられる。

30

#### 【0026】

また、この複合酸化鉄層にはヘルシナイトを含有することが望ましい。ヘルシナイトを含有することによりマグネタイト粒子の色味が黒味を帯びる。その作用は不明であるが、本発明者等がAlとFeについて種々検討した際に、Feのみで製造したマグネタイト粒子に対し、AlとFeで製造したマグネタイト粒子の色が黒いことを発見した。条件は、第一鉄塩の水溶液(Fe濃度;0.28mol/lを10リットル)、水可溶性アルミニウム塩の水溶液(Al:Feのモル比=15:100)とアルカリ溶液を混合し、pH12、総液量20リットルとし、80で100リットル/minのエアーで反応し、反応終了後、常法の濾過、洗浄、乾燥してサンプルを得た。その時のX線分析結果を図1に示す。図1に示されるように通常のマグネタイトでは得られないヘルシナイトのピークが見られる。つまり、表面層の改質にAlとFeの複合酸化鉄を使用することにより、表面改質時に黒みを劣化させることなく、さらに黒みを付与しているのではないかと推測される。

40

#### 【0027】

本発明のマグネタイト粒子は、SUS容器内で解砕した時の容器内残存率が20質量%以下であることが望ましい。この容器内の残存率が20質量%を超える場合には、粉体を取り扱うホッパー、搬送設備等への残存が多くなり、樹脂との混合時の配合量のずれや練り機への供給のバラツキ等の問題が発生し、取り扱いが難しくなることが予想される。

#### 【0028】

本発明のマグネタイト粒子は、10、20%RH(相対湿度)と35、85%RHの各環境下で曝露された後の各吸湿率と比表面積とが下記(1)式を満足することが望まし

50

い。マシンあるいはトナーが使用される環境は様々であり、低温低湿から高温高湿のあらゆる環境下においても同様の性能を出すことが要求される。磁性粉は、一成分のトナーにおいて40～50質量%、二成分の樹脂被覆キャリアにおいて約90質量%前後もそれぞれ含有される。よって、トナー及びキャリアにおいて磁性粉は露出しており、この磁性粉自身の吸湿変化が環境の変化に対し下記式(1)を超えるとトナー及びキャリアの帯電性、流動性等の環境安定性が損なわれる恐れがある。

$$(W_{HH} - W_{LL}) / A > 0.05 \quad \dots \quad (1)$$

$W_{HH}$ ; 35、85%での吸湿率(質量%)

$W_{LL}$ ; 10、20%での吸湿率(質量%)

$A$ ; 磁性粉の比表面積( $m^2/g$ )

10

#### 【0029】

本発明のマグネタイト粒子は、凝集度が40%以下であることが望ましい。磁性粉体の流動性が悪い、すなわち凝集度が40%を超えると取り扱い性、樹脂への混合性、トナー製造設備への供給安定性が悪く、ひいてはトナー自身の流動性に影響を及ぼす恐れがある。

#### 【0030】

本発明のマグネタイト粒子は、付着力が $5 \times 10^{-5} \text{ dyne / contact}$ 以下であることが望ましい。付着力がこれを超えると粉体同士の付着が強く、トナー製造時の粉体取り扱いのハンドリング性、つまり粉体同士が付着することによる搬送設備の負荷、及びトナー製造時の樹脂と磁性体の混合状態は悪くなり、分散性に劣るものとなる。

#### 【0031】

本発明のマグネタイト粒子は、色差計による黒色度(L)が17.5以下、反射率(60度)が80以上であることが望ましい。L値が高い場合は黒みが低下し、反射率は高いと樹脂への分散性が良好となる。粉体として樹脂への分散性がよく、黒色度も凝集体ではなく、分散した上で、黒色度の高いものが顔料として最も適している。近年のトナー小径化に伴い、高解像度の上での黒色のためには、使用される磁性体にも高い黒色度が要求される。

20

#### 【0032】

本発明のマグネタイト粒子は、複合酸化鉄層中のAl又はSi成分が、マグネタイト粒子全体に対してAl又はSiに換算して0.3～2質量%含有され、電気抵抗が $1 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 以上であることが望ましい。Al又はSi成分が0.3質量%未満の時の抵抗は $1 \times 10^4 \cdot \text{cm}$ 未満となり、抵抗が高いことが望まれるトナーについてはAlを0.3質量%以上にすることが必要がある。Al又はSi成分が2質量%を超えると飽和磁化が低下し望ましくない。

30

#### 【0033】

本発明のマグネタイト粒子は、鉄粉との摩擦帯電法による帯電量が $+30 \sim -70 \mu\text{C/g}$ である。この値は、粒子表面に被覆するAl成分及びSi成分の量等の被覆組成をコントロールすることによって、任意に調整できる。

#### 【0034】

本発明のマグネタイト粒子は、SiとFeの複合酸化鉄の微粒子が表面に強固に存在することにより、酸化ケイ素、シリカゲル等のSi化合物が単体で存在するのではなく、複合酸化鉄中に存在し、しかも粒子表面層に制御されたことにより、Si化合物が単体で表面に存在することによる吸湿が抑えられ、また、複合酸化鉄内に存在するSi成分が適度の水分を安定的に保有することにより、外部の環境変化に対する応答が少ないため、上記目的が達成されるものと推測される。

40

#### 【0035】

また、SiとFeの複合酸化鉄の微粒子の存在により、電気伝導を妨げ、少量のSiの添加にて高抵抗であり、表面の磁気凝集が抑えられたこと等により個々粉体の付着低下、良好な分散性等の効果が得られたのではないかと推測される。

#### 【0036】

さらに本発明では、SiとFeの複合酸化鉄層の上層として、AlとFeの複合酸化鉄層

50

を被覆しているが、Al成分がFeとの複合酸化鉄として粒子表面への被覆が安定化され、さらに、下層に被覆したSi成分と上層に被覆したAl成分が、互いに酸化鉄粒子表面へ固着されることが推定される。

【0037】

また、AlとFeの複合酸化鉄層にて被覆されることにより、酸化アルミニウム等のAl化合物が単体で表面に存在するのではなく、複合酸化鉄層中に存在し、しかも粒子表面層に制御されたことにより、Al化合物が単体で表面に存在することによる吸湿が抑えられ、また、層内に存在するAl成分が適度の水分を安定的に保有することにより、外部の環境変化に対する応答が少ないため、上記目的が達成されるものと推測される。

【0038】

また、複合酸化物層中にAlが存在するため、ヘルシナイトの存在により、粉体そのものの黒色度に優れ、適度なAlが表面層に制御されているため、樹脂へのなじみも良く、複合酸化鉄内部でのFeの価数変化の抑制が抑えられ、少量にて高抵抗、表面層の磁気凝集が抑えられたことに起因して、個々粉体の付着力が低下し、分散性に優れていると推測される。

【0039】

次に、本発明のマグネタイト粒子の好適な製造方法について述べる。

本発明の酸化鉄粒子の製造方法は、まず、マグネタイトコア粒子を含有するスラリーに、湿式法にて水可溶性ケイ酸塩と第一鉄塩とアルカリの水溶液を添加混合し、pH5~10、60~98にて酸化し、該コア粒子にSiとFeの複合酸化鉄層を設け、さらに該複合酸化物層を有する粒子に水可溶性アルミニウム塩と第一鉄塩を添加混合し、pH5~12に調整後、60~98にて酸化し、AlとFeの複合酸化物層を被覆することを特徴とする。

【0040】

この際に使用されるマグネタイトコア粒子は、その形状が八面体、六面体、球形等であり、何ら限定されるものではない。水可溶性ケイ酸塩としてはケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等が挙げられる。水可溶性アルミニウム塩としては硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、硝酸アルミニウム等が挙げられる。第一鉄塩としては硫酸鉄、塩化鉄等が挙げられる。アルカリとしては水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。

【0041】

SiとFeの複合酸化鉄層被覆処理の際のpHは5~10であり、pHが5未満だと、酸化する工程において反応スピードが遅く工業的ではなく、pH10を超えるとコストがかかり、経済的ではない。また、AlとFeの複合酸化鉄層被覆処理の際のpHは5~12であり、pHが5未満だと、酸化する工程において反応スピードが遅く工業的ではなく、pH12を超えるとコストがかかり、経済的ではない。また、溶液の温度は60~98であり、温度が60未満だとFeOOH等が混在し、色味、飽和磁化、粒子の均一性等の問題点が生じる。温度が98超では工業的ではない。酸化する方法としては、酸素を含有するガスを送入すればよく、経済的にも好ましくは空気を使用する。また、液体の酸化剤を使用してもよい。

【0042】

【実施例】

以下、実施例等に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0043】

〔実施例1〕

表1に示されるように、 $Fe^{2+}$  2.0 mol/lを含む硫酸第一鉄水溶液50リットルと4.0 mol/lの水酸化ナトリウム水溶液45リットルとを混合攪拌した。この時のスラリーのpHを6.5及び温度85に維持しながら30リットル/minの空気を吹き込み反応を終了させた(マグネタイトコア粒子の製造)。

【0044】

このスラリーに、ケイ酸ナトリウム水溶液 ( $\text{Si} 0.2 \text{ mol/l}$ ) を 5 リットルと  $\text{Fe}$  のモル比が 1 : 2 になるように硫酸第一鉄水溶液 ( $\text{Fe}^{2+} 1.4 \text{ mol/l}$ ) を 1.4 リットルと水酸化ナトリウム水溶液を混合し、pH を 9 とした。そのスラリーを 80 に維持しながら 30 リットル/min の空気を吹き込み再度酸化し反応を終了させた ( $\text{Si}$  と  $\text{Fe}$  の複合酸化鉄層の被覆)。

#### 【0045】

このスラリーに  $\text{Al}$  濃度  $1.1 \text{ mol/l}$  の硫酸アルミニウム水溶液を 3 リットルと  $\text{Fe}^{2+}$  濃度  $1.4 \text{ mol/l}$  の硫酸第一鉄水溶液 5 リットルと水酸化ナトリウム水溶液とを混合し、pH 9 に調整した。スラリー温度は 80 であった。次いで 30 リットル/min の空気を吹き込み再度酸化し反応を終了した ( $\text{Al}$  と  $\text{Fe}$  の複合酸化鉄層の被覆)。

10

#### 【0046】

得られた生成粒子を通常の濾過洗浄、乾燥、粉碎工程により処理し、マグネタイト粒子を得た。得られた粒子を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて一次粒子の形状を観察し、また、下記に示す方法にて、得られたマグネタイト粒子の  $\text{Si}$  及び  $\text{Al}$  含有量、比表面積、磁気特性 (飽和磁化)、各環境下において得られた吸湿率、面積当たりの吸湿率変化、凝集度、付着力、黒色度、反射率、電気抵抗、SUS 容器内残存率、及び帯電量について評価した。これらの結果を、粒子形状と共に表 2 に示す。

#### 【0047】

< 測定方法 >

(1)  $\text{Si}$  及び  $\text{Al}$  含有量分析

20

サンプルを溶解し、ICP にて測定した。

(2) 比表面積

島津 - マイクロメリティックス製 2200 型 BET 計にて測定した。

(3) 磁気特性

東英工業製振動試料型磁力計 VSM - P7 にて測定した。

(4) 各環境下での吸湿率

乾燥機で 105、1 hr にて予め乾燥 (乾燥重量  $W_1$ ) させ、環境室内に 10、20 % RH と 35、85 % RH の環境下に各々 4 時間曝露し (吸湿後の重量  $W_2$ )、各々の重量測定を以下の式にて吸湿率 (質量%) を算出した ( $W_{LL}$ ; 10、20%、 $W_{HH}$ ; 35、85%)。

30

$$W : \text{吸湿率 (質量\%)} = [(W_2 - W_1) / W_1] \times 100$$

また、マグネタイト粒子の面積当たりの吸湿率変化は、以下の式にて表される。 ( $W_{HH} - W_{LL}$ ) / A (比表面積)

(5) 凝集度

Hosokawa Micron 製「Powder Tester Type PT - E」 (商品名) を用いて、振動時間 65 sec にて測定した。測定結果を所定の計算式にて凝集度を求めた。

(6) 付着力

島津粉体付着力測定装置 (EB - 3300CH) を用いて、試料をセル内に容器の縁いっぱいに入れる (粉重量を測定)、セル内の切断面より 1 cm 上まで、プレス後、上記測定器により測定し、所定の計算式にて算出した (比重は 5.2、粒径は SEM 写真におけるフェレ径の個数平均値を使用)。

40

(7) 黒色度、反射率

スチレンアクリル系樹脂 (TB - 1000F) をトルエン (樹脂 : トルエン = 1 : 2) にて溶解した液を 60 g、試料 10 g、直径 1 mm のガラスビーズ 90 g を内容積 140 ml のビンに入れ、蓋をした後、ペイントシェーカー (トウヨウセイキ社製) にて 30 分混合した。これをガラス板上に 4 ml のアプリケーションナーを用いて塗布し、乾燥後、色差計にて黒色度、ムラカミ式 GLOSS METER (GM - 3M) にて 60 度の反射率を測定した。

(8) 電気抵抗

50

温度 23 及び湿度 55%RH に調整した環境内に試料を 24 時間暴露し、この暴露後の試料 10g をホルダーに入れ  $600 \text{ kg/cm}^2$  (58.8MPa) の圧力を加えて 25mm の錠剤型に成形後、電極を取り付け  $150 \text{ kg/cm}^2$  (14.7MPa) の加圧状態で測定する。測定に使用した試料の厚さ、及び断面積と抵抗値から算出して、マグネタイト粒子の電気抵抗値を求めた。

(9) SUS 容器内での解砕時の容器内残存率測定

サンプルミル (Matsusita Electric Industrial 製 SSC612CA) に専用の SUS 容器内に試料を 10g 入れ、ミルにて 5 秒間攪拌した後、静かに容器を取り外し、容器を逆さまにして試料を取り出した。取り出した試料の重量 B (g) を測定し、下記式にて容器内の試料残存率を求めた。

SUS 容器内残存率 (%) =  $\{(10 - B) / 10\} \times 100$

(10) 帯電量測定

温度 23 及び湿度 55%RH に調整した環境内に試料を 24 時間暴露し、この暴露後の試料について、鉄粉キャリア (パウダーテック (株) 製 TEFV200/300) を使用し、ブローオフ型帯電量測定機 (東芝ケミカル (株) 製 TB-200) を使用して測定した。

【0048】

〔実施例 2 ~ 8〕

マグネタイトコア粒子製造の反応条件、表面の複合酸化鉄層の被覆条件を変えた以外は、実施例 1 と同様にマグネタイト粒子を製造した。このマグネタイト粒子の製造条件を表 1 に示す。また、実施例 1 と同様に各種性状及び特性を評価した結果を表 2 に示す。

【0049】

〔比較例 1 ~ 2〕

複合酸化鉄層の被覆処理を行わなかった以外は、実施例 1 と同様な方法でマグネタイト粒子を製造した。このマグネタイト粒子の製造条件を表 1 に示す。また、実施例 1 と同様に各種性状及び特性を評価した結果を表 2 に示す。

【0050】

〔比較例 3 ~ 6〕

表面の複合酸化鉄層の被覆条件を変えた以外は、実施例 1 と同様にマグネタイト粒子を製造した。このマグネタイト粒子の製造条件を表 1 に示す。また、実施例 1 と同様に各種性状及び特性を評価した結果を表 2 に示す。

【0051】

【表 1】

10

20

30

	マグネサイトコア粒子の製造						SiとFeの混合酸化物結核種						AlとFeの混合酸化物結核種						
	Fe <sup>2+</sup> 水溶液		NaOH水溶液		スラリー pH	Air量 (L/min)	反応温度 (°C)	Si塩水溶液		Fe <sup>2+</sup> 水溶液		スラリー pH	Air量 (L/min)	Al塩水溶液		Fe <sup>2+</sup> 水溶液		スラリー pH	Air量 (L/min)
	濃度 (mol/L)	流量 (l)	濃度 (mol/L)	流量 (l)				濃度 (mol/L)	流量 (l)	濃度 (mol/L)	流量 (l)			濃度 (mol/L)	流量 (l)	濃度 (mol/L)	流量 (l)		
実施例1	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	85	0.2	5.0	1.4	1.4	9維持	30	1.1	3.0	1.4	5.0	9維持	30
実施例2	2.0	50	4.0	53	11.4	35	80	0.2	5.0	1.4	1.4	9維持	10	1.1	3.0	1.4	5.0	9維持	10
実施例3	2.0	50	4.0	45	6.5維持	40	85	0.2	1.0	1.4	0.2	10維持	10	1.1	0.3	1.4	1.0	10維持	10
実施例4	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	85	0.2	1.0	1.4	0.7	10維持	30	1.1	6.0	1.4	15.0	6維持	30
実施例5	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	85	0.2	10.0	1.4	1.4	9維持	30	1.1	1.5	1.4	2.0	8維持	30
実施例6	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	85	0.2	15.0	1.4	2.8	9維持	50	1.1	1.5	1.4	10.0	8維持	30
実施例7	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	90	0.2	1.0	1.4	0.2	8維持	10	1.1	0.5	1.4	2.0	9維持	30
実施例8	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	90	0.2	1.0	1.4	1.4	9維持	30	1.1	0.5	1.4	10.0	9維持	30
比較例1	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	85	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	2.0	50	4.0	53	11.4	35	80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	85	0.2	5.0	-	-	9維持	-	-	-	-	-	-	-
比較例4	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	85	0.2	5.0	1.4	1.4	9維持	30	-	-	-	-	-	-
比較例5	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	85	-	-	-	-	-	-	1.1	3.0	-	-	9維持	-
比較例6	2.0	50	4.0	45	6.5維持	30	85	-	-	-	-	-	-	1.1	3.0	1.4	5.0	9維持	30

【 0 0 5 2 】  
【 表 2 】

SEM 観察	粒子形状	化学分析値		比表面積 ( $m^2/g$ )	磁気特性(780kA/m)			懸浮下での吸湿率			凝集度 (%)	付着力 ( $c/dyne$ )	塗料特性		電気抵抗 ( $\Omega \cdot cm$ )	SUS内 残存率 (%)	静電帯電 ( $\mu C/g$ )
		Si (質量%)	Al (質量%)		$\sigma_s$ ( $Am^2/kg$ )	$\sigma_r$ ( $Am^2/kg$ )	Hc (kA/m)	$\Delta W_{in}$ (質量%)	$\Delta W_{out}$ (質量%)	比表面積 変化率 (%)			黒色度 L値	分散性 反射率 (%)			
比較例1	球形	0.30	0.93	10.6	82.8	5.6	5.3	1.06	0.64	0.040	27	$1.1 \times 10^{-5}$	14.4	94	$7.9 \times 10^6$	3	-29
比較例2	八面体	0.33	1.00	8.7	82.2	12.4	10.6	0.94	0.55	0.045	38	$2.9 \times 10^{-5}$	15.0	90	$6.5 \times 10^7$	9	-26
比較例3	球形	0.06	0.13	5.8	85.0	3.2	3.1	0.63	0.36	0.047	36	$3.7 \times 10^{-5}$	16.6	86	$7.5 \times 10^6$	14	0
比較例4	球形	0.07	1.79	13.1	76.3	6.8	6.4	1.29	0.71	0.044	33	$8.9 \times 10^{-6}$	12.9	91	$5.8 \times 10^5$	10	15
比較例5	球形	0.67	0.50	14.6	81.6	5.6	5.3	1.51	0.84	0.046	23	$2.5 \times 10^{-5}$	14.3	93	$4.3 \times 10^5$	4	-9
比較例6	球形	1.00	0.49	20.8	79.0	5.6	5.6	1.66	0.90	0.037	20	$3.3 \times 10^{-5}$	15.0	93	$9.8 \times 10^4$	6	-38
比較例7	球形	0.06	0.16	7.7	84.4	4.2	4.3	0.75	0.40	0.045	36	$1.7 \times 10^{-5}$	15.5	84	$1.2 \times 10^4$	11	-13
比較例8	球形	0.07	0.14	5.8	84.0	4.6	4.8	0.72	0.44	0.048	34	$3.0 \times 10^{-5}$	16.0	85	$3.6 \times 10^4$	16	-1
比較例9	球形	0	0	4.8	85.1	4.4	4.9	0.58	0.29	0.060	44	$7.1 \times 10^{-5}$	19.2	62	$2.1 \times 10^7$	35	-11
比較例10	八面体	0	0	5.6	85.3	11.4	10.2	0.62	0.31	0.055	49	$6.5 \times 10^{-5}$	21.0	63	$1.4 \times 10^2$	28	-12
比較例11	球形	0.26	0	8.4	83.8	5.5	5.3	0.94	0.38	0.067	38	$2.2 \times 10^{-5}$	17.8	76	$6.4 \times 10^3$	24	-26
比較例12	球形	0.34	0	9.2	83.2	5.4	5.4	0.92	0.42	0.054	35	$1.4 \times 10^{-5}$	17.3	81	$1.2 \times 10^4$	25	-28
比較例13	球形	0	0.91	7.0	82.2	5.3	5.4	0.83	0.48	0.050	38	$3.1 \times 10^{-5}$	18.8	71	$9.5 \times 10^3$	26	4
比較例14	球形	0	0.96	6.9	81.6	5.4	5.3	0.78	0.45	0.048	37	$1.8 \times 10^{-5}$	15.5	83	$4.5 \times 10^3$	22	-1

付着力の単位(c/dyne)は1接触点あたりの付着力(contact/dyne)である。

10

20

【0053】

表2から明らかのように、本発明のマグネタイト粒子は、飽和磁化を大きく劣化させることなく、各環境下における面積当たりの吸湿率変化が安定であり、流動性、ハンドリング性、分散性、黒色度に優れ、かつ高抵抗化が可能であった。

30

【0054】

比較例1及び2は複合酸化鉄層の被覆処理がなされていないため、高い飽和磁化を有すが、各環境下における面積当たりの吸湿率変化が大きく、流動性、ハンドリング性、分散性、黒色度は劣ったものであった。

【0055】

比較例3のようにSi中和処理のみで被覆したものは、凝集度、付着力は低いものの、黒色度、分散性、SUS容器の残存率が不良で、電気抵抗も低い。

【0056】

比較例4のようにSiとFeの複合酸化鉄を被覆したのみのものは、凝集度及び付着力が低く、黒色度、分散性に優れるものの、環境依存性の面で劣り、SUS容器の残存率が高く、ハンドリング性も劣るものであった。

40

【0057】

比較例5のようにAl中和処理のみで被覆したものは、凝集度、付着力は低いものの、耐環境性、黒色度、分散性、SUS容器の残存率が不良で、電気抵抗も低い。

【0058】

比較例6のようにAlとFeの複合酸化鉄を被覆したのみのものは、凝集度及び付着力が低く、黒色度、分散性に優れるものの、SUS容器の残存率が高く、ハンドリング性も劣るものであった。

【0059】

【発明の効果】

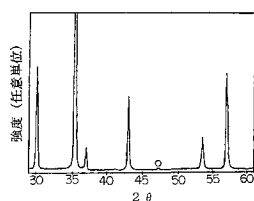
50

以上説明したように、本発明の酸化鉄粒子は、酸化鉄粒子の下層にS i とF e の複合酸化鉄層を設け、上層にA l とF e の複合酸化鉄層を設けることによって、通常磁性粉に要求される特性はもとより、流動性、分散性、ハンドリング性、環境変化に対する吸湿安定性に優れ、抵抗を任意に調整でき、黒色度に優れ、かつ帯電量を任意に調整できることから、静電複写磁性トナー用材料粉、静電潜像現像用キャリア用材料粉、塗料用黒色顔料粉等の用途に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、コア粒子なしにA l とF e の複合酸化鉄層の処理方法のみで作成し得られた粒子のX線分析図である。

【図1】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

**H01F 1/11 (2006.01)**

F I

G 0 3 G 9/10 3 1 1

H 0 1 F 1/11 M

H 0 1 F 1/11 N

H 0 1 F 1/11 S

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C01G 49/00 ~ 16