

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3551204号

(P3551204)

(45) 発行日 平成16年8月4日(2004.8.4)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

G 0 3 G 9/083

G 0 3 G 9/08 3 0 1

C 0 1 G 49/00

C 0 1 G 49/00 A

C 0 1 G 49/08

C 0 1 G 49/08 A

H 0 1 F 1/00

C 0 1 G 49/08 B

H 0 1 F 1/00 Z

請求項の数 1 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平6-192041

(22) 出願日 平成6年7月22日(1994.7.22)

(65) 公開番号 特開平8-34617

(43) 公開日 平成8年2月6日(1996.2.6)

審査請求日 平成12年9月22日(2000.9.22)

(73) 特許権者 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 三澤 浩光

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 藤岡 和夫

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 青木 功荘

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(72) 発明者 好澤 実

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色磁性酸化鉄粒子粉末

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

磁場 79.58 kA/m における磁化値 σ_{1000} が $20 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であって、黒色磁性酸化鉄粒子粉末中の全 Fe に対して Ti 換算で $0.5 \sim 10.0$ 原子%のチタン化合物を含有し、且つ、帯電量が $-10 \sim -70 \text{ } \mu\text{C/g}$ である磁性トナー用黒色磁性酸化鉄粒子粉末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、磁場 79.58 kA/m (1 kOe) における磁化値 σ_{1000} (以下、単に「磁化値 σ_{1000} 」という。) が小さく、しかも、負の帯電量が大きく、黒色度に優れている黒色磁性酸化鉄粒子粉末に関するものである。

【0002】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の主な用途は、磁性トナー用、磁性キャリア用材料粒子粉末等である。

【0003】

【従来の技術】

黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、黒色を呈しているため塗料用、印刷インキ用、ゴム・プラスチック用の黒色着色顔料粉末として広く使用されている。

【0004】

また、黒色磁性酸化鉄粒子粉末のうちマグネタイト粒子粉末は、強磁性粒子であることから、樹脂中に混合分散させて複合体粒子とすることにより、静電複写の為の磁性トナー用材料粒子粉末及び磁性キャリア用材料粒子粉末として使用されている。

【0005】

上記いずれの分野においても高性能化、高品質化の為の要求はとどまるところがなく、粒子粉末の特性向上、特に、樹脂中への分散性がよいことが強く要求されている。

【0006】

磁性トナー用材料粒子粉末としてのマグネタイト粒子粉末に関しては、特開昭55-65406号公報の「…V I I) 樹脂との混合性がよいこと。通常トナーの粒径は数10 μ m以下であり、トナー中の微視的混合度がトナーの特性にとって重要となる。…」なる記載の通りである。

10

【0007】

磁性キャリア用材料粒子粉末としてのマグネタイト粒子粉末に関しては、特開昭61-53660号公報の「…本発明によれば、…一次粒子の分散性が向上し、磁性粉が均一に分散され、磁性現像剤粒子間の帯電性、磁気特性の差が小さくなる。…」なる記載の通りである。

【0008】

通常、マグネタイト粒子粉末は、水溶液中から直接生成させる、所謂、湿式法により製造されている。

【0009】

20

湿式法とは、硫酸第一鉄等の第一鉄塩水溶液と水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性水溶液とを混合して得られたFe含有沈澱物を含む懸濁液に、60~100℃の温度範囲において酸素含有ガスを通気する方法（特公昭44-668号公報等）である。

【0010】

しかし、上記湿式法により得られるマグネタイト粒子粉末は、磁化値 σ_{1000} が50~75 Am^2/kg と大きく、磁氣的な凝集が生じやすいものであり、分散性改良の障害となっていた。

【0011】

そこで、樹脂中への分散性をより向上させるために、磁化値 σ_{1000} が小さいマグネタイト粒子粉末が強く要求されている。特に、マグネタイト粒子粉末を磁性トナー用材料粉末として使用する場合、高画質を実現する為に、磁化値 σ_{1000} が小さいマグネタイト粒子粉末が強く要求されている。この事実について以下に説明する。

30

【0012】

静電複写機器の小型化や高速化等の高性能化に伴い現像剤である磁性トナーの特性向上、即ち、高濃度現像及び高解像度が可能な磁性トナーが強く要求されている。

【0013】

磁性トナーの特性は、樹脂中に含有される磁性粒子粉末の諸特性と密接な関係にあり、高濃度現像を可能にするためには、樹脂中に含まれる磁性粒子粉末の含有量を多量にする必要があるが、磁性粒子粉末の含有量を多量にすると磁性粒子粉末の磁氣的な凝集により現像した後の潜像上で磁性トナーが凝集塊として残存し、細かい潜像を忠実に再現することが難しく、高解像度が得られなくなる。

40

【0014】

この事実は、特開平4-184354号公報の「…このように信号に忠実、原稿に忠実、すなわち、潜像に忠実でしかも高濃度で現像をするトナーが必要になってきている。しかしながら、磁性体を含有するトナーを用いて以上のような高度な要求を満足することは難しい。たとえば、磁性トナーの着色力を上げて高濃度をだそうとして単に磁性体の含有量を上げれば、画像性が悪くなり高解像度を満足することができなくなる。なぜなら、…穂の大きさはそのトナーのもつ磁気力に関係している。磁性体を増すと穂も大きくなる。このような穂はトナーが現像した後の潜像上でも凝集力のため凝集塊として残る傾向であり、細かい潜像を忠実に再現することが難しくなってくる。逆に高解像度を満足するた

50

めに、磁性体の含有量を減らし磁気凝集力を小さくさせることも考えられるが、着色力の減少の他に帯電量の増加による現像性の低下、トナーの製造効率の低下などが生じる。ならばカーボンブラックなどの着色剤の併用により改善することが考えられるが、さらに、特に環境依存性の悪化を招く場合があり実用化はむずかしい。……そこで、磁気力を調整して高性能のトナーを得ることがいくつか提案されている。……」及び「……磁気力が適当に小さい磁性体を適当量含有させることで、細線再現性が向上し、潜像あるいは信号に高忠実な現像による画質が得られる。……」なる記載の通りである。

【0015】

そこで、高濃度現像及び高解像度が可能な磁性トナーを得るためには、樹脂中に含まれる磁性粒子粉末の含有量を多量にしても磁気的な凝集力が生じないように、磁性粒子粉末の磁化値 σ_{1000} ができるだけ小さく、しかも、黒色を呈していることが要求される。

10

【0016】

また、磁性トナー用材料粒子粉末としての帯電性については、特開昭60-117259号公報の「……トナーは、感光体の種類に応じ正又は負に帯電するよう調整する必要がある、かかる観点からマグネタイト等の磁性体粒子を考えた場合負に帯電する特性を有する。かかる磁性体粒子の特性は、正帯電性を付与した磁性トナーに用いた場合、トナー表面に露出した磁性体粒子の存在によって一つのトナー粒子表面に正帯電部分と負帯電部分が共存したり、トナー粒子毎に帯電特性を異にするといった現象が推定され、磁性トナーを使用する一成分現像方式では、環境条件によって複写画像特性が著しく異常を生じることの一つの原因と想定され、トナー中の磁性体粒子を正帯電性にすることが望まれる。……」なる記載の通り、正帯電性トナーに用いる磁性粒子は正に帯電し、負帯電性トナーに用いる磁性粒子は負に帯電するものが好ましく、更に、各トナーの帯電量を現像装置に適合するように、適切な範囲に調整することが必要である。

20

【0017】

トナーの帯電量については、前出特開平4-184354号公報の「……トナーの帯電量も適正でないと良好な画像が得られない。トナーの帯電量は、……絶対値が $5 \sim 50 \mu\text{C} / \text{g}$ が良い。好ましくは、 $5 \sim 40 \mu\text{C} / \text{g}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{C} / \text{g}$ である。 $5 \mu\text{C} / \text{g}$ 未満であると、画像の鮮鋭さが悪くなり、バックグラウンドの汚れを生じる。さらに、高温高湿環境下では、画像濃度の低下などが問題となってくる。 $50 \mu\text{C} / \text{g}$ より大きいと、静電凝集力が大きくなり画質が低下し細線再現性などが不十分となる。特に、低温低湿環境下ではトナー担持体との鏡映力が必要以上に大きくなるため、画像濃度の低下などが生じる。……」なる記載の通り、トナーの帯電量を $5 \sim 40 \mu\text{C} / \text{g}$ とすることが求められている。

30

【0018】

そして、同公報中の「……表面を疎水化処理された磁性体を用いることにより、トナーの帯電性を安定化させ、……」なる記載の通り、粒子表面を疎水化処理された磁性体、即ち、粒子表面が疎水化処理された亜鉛フェライトや亜鉛-マンガンフェライト粒子を用いるとともに、同公報の各実施例に示されるように負帯電性コロイダルシリカや正帯電性コロイダルシリカを外添してトナーの帯電量を調整している。

【0019】

前述した湿式法により得られるマグネタイト粒子の帯電量は $0 \sim -10 \mu\text{C} / \text{g}$ 程度であり、前述の通り、該マグネタイト粒子を樹脂中へ分散させて高濃度現像、高解像度が可能な磁性トナーを実現することが困難である。従って、樹脂中に含まれる磁性粒子粉末の含有量を多量にしたり、また、カーボンブラックなどの着色剤の併用をすることなく、高濃度現像、高解像度が可能な磁性トナーを得るためには、磁性粒子粉末の帯電量が大きく、しかも、黒色であることが要求される。

40

【0020】

従来、磁化値 σ_{1000} の小さい磁性粒子粉末としては、前出特開平4-184354号公報に記載のスピネル型結晶構造である亜鉛フェライト粒子や亜鉛-マンガンフェライト粒子が挙げられる。また、磁化値 σ_{1000} が非常に小さく、黒色を呈した粒子粉末とし

50

ては、特開平 3-2276 号公報に記載の黒色顔料粒子粉末が挙げられる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、磁化値 σ_{1000} が小さく、しかも、負の帯電量が大きい黒色磁性酸化鉄粒子粉末はまだ得られていない。

【0022】

即ち、汎用マグネタイト粒子粉末について言えば、八面体や六面体の形状を呈する所謂粒状マグネタイト粒子粉末は、磁化値 σ_{1000} が $50 \sim 70 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 程度で帯電量が $-5 \sim -10 \mu\text{C/g}$ 程度であり、球状マグネタイト粒子粉末は、磁化値 σ_{1000} が $60 \sim 75 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 程度で帯電量が $0 \sim -7 \mu\text{C/g}$ 程度である。

10

【0023】

また、前掲特開平 4-184354 号公報に記載の亜鉛フェライト粒子や亜鉛-マンガンフェライト粒子は、磁化値 σ_{1000} が $10 \sim 40 \text{ Am}^2/\text{kg}$ と小さく、帯電量も $0 \sim -15 \mu\text{C/g}$ 程度であるが、後出比較例 1 に示す通り、色相が黒色ではなく茶褐色である為、磁性トナー用の材料としては黒色度が不十分である。

【0024】

また、前掲特開平 3-2276 号公報に記載の黒色顔料粒子粉末は、チタン化合物がマグネタイト粒子中の全 Fe に対して Ti 換算で $15.0 \sim 50.0$ 原子%含まれたものであり、磁化値 σ_{1000} も $0.5 \sim 5.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であるから、ほとんど磁性を有しておらず、磁性トナー用や磁性キャリア用材料粒子粉末としては適さない。尚、同公報には

20

【0025】

そこで、本発明は、磁化値 σ_{1000} が小さく、しかも、負の帯電量が大きく、黒色度に優れている黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得ることを技術的課題とする。

【0026】

【課題を解決する為の手段】

前記技術的課題は、次の通りの本発明により達成できる。

【0027】

即ち、本発明は、磁化値 σ_{1000} が $20 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であって、黒色磁性酸化鉄粒子粉末中の全 Fe に対して Ti 換算で $0.5 \sim 10.0$ 原子%のチタン化合物を含有し、且つ、帯電量が $-10 \sim -70 \mu\text{C/g}$ である磁性トナー用黒色磁性酸化鉄粒子粉末である。

30

【0029】

本発明の構成をより詳しく説明すれば、次の通りである。

【0030】

本発明における黒色磁性酸化鉄粒子粉末のチタン化合物の含有量は、黒色磁性酸化鉄粒子粉末中の全 Fe に対して Ti 換算で $0.5 \sim 10.0$ 原子%である。チタン化合物の含有量が 0.5 原子%未満の場合には、磁化値 σ_{1000} が $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下とはならず、負の帯電量も小さい。 10.0 原子%を越える場合には、磁化値 σ_{1000} が $20 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 未満となるため、磁性トナー用材料粉末として好ましくない。好ましい含有量は $0.5 \sim 8.0$ 原子%であり、より好ましくは $1.0 \sim 8.0$ 原子%である。

40

【0031】

本発明における黒色磁性酸化鉄粒子粉末の磁化値 σ_{1000} は、 $20 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である。磁化値 σ_{1000} が $20 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 未満の場合には、磁化値が小さくなりすぎるため、磁性トナー用材料粉末として好ましくない。 $50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ を越える場合には、磁気による凝集力が大きくなるため、樹脂中への分散性が低下する。好ましくは $25 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であり、より好ましくは $25 \sim 48 \text{ Am}^2/\text{kg}$ である。

【0032】

本発明における黒色磁性酸化鉄粒子粉末の用途が磁性トナーや磁性キャリア用であるときには、当該粒子粉末の帯電量は、 $-10 \sim -70 \mu\text{C/g}$ である。帯電量が $-10 \mu\text{C/g}$

50

g未満の場合には、通常の磁性トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子粉末の含有量を30～50wt%としたときの磁性トナーは、帯電量が適正範囲よりも低くなるので好ましくない。−70μC/gを越える場合には、磁性トナーとした場合の帯電量が高くなって静電凝集が生ずることがある。好ましくは−10～−60μC/gであり、より好ましくは−15～−60μC/gである。

【0033】

本発明における黒色磁性酸化鉄粒子粉末の黒色度は、明度 L^* 値が0～25であり、 a^* 値が−1.0～+1.0である（ L^* 値及び a^* 値は、CIE1976（ L^* 、 a^* 、 b^* ）均等知覚色空間で表示した値である。））。明度 L^* 値が25を越える場合には、黒色度が不足する。好ましくは0～20である。 a^* 値が−1.0より負に大きい場合には、緑味が強くなって黒色度が低下する。+1.0を越える場合には、赤味が強くなって黒色度が低下する。好ましくは−1.0～+0.8である。

10

【0034】

次に、本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末の製造法について述べる。

【0035】

出発原料である被処理粒子粉末としては、マグネタイト粒子粉末やヘマタイト粒子粉末等を挙げることができる。

【0036】

まず、被処理粒子のマグネタイト粒子粉末は、▲1▼第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し当量以上の水酸化アルカリ水溶液とを反応して得られたpH値が10以上の水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液に、酸素含有ガスを通気する酸化反応により八面体を呈したマグネタイト粒子粉末を得る方法（特公昭44-668号公報）、▲2▼第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し当量以下の水酸化アルカリ水溶液とを反応して得られたpH値が6～7.5の範囲の水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液に、酸素含有ガスを通気して部分的に酸化してマグネタイト核粒子を生成させ、次いで、該マグネタイト核粒子及び水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液にpH値が8～9.5の範囲において酸素含有ガスを通気することにより前記マグネタイト核粒子の成長反応を行うことにより六面体を呈したマグネタイト粒子粉末を得る方法（特開平3-201509号）及び▲3▼第一鉄塩水溶液と該第一鉄塩水溶液中の Fe^{2+} に対し0.80～0.99当量の水酸化アルカリとを反応して得られた水酸化第一鉄コロイドを含む懸濁液に、酸素含有ガスを通気することにより、球状マグネタイト粒子を生成させる第一段と、該第一段反応終了後、残存 Fe^{2+} に対し1.00当量以上の水酸化アルカリを添加してpH値が10以上で酸化反応することにより球状を呈したマグネタイト粒子粉末を得る方法（特公昭62-51208号公報）等により得られる。

20

30

【0037】

次に、被処理粒子のヘマタイト粒子粉末は、前記▲1▼～▲3▼の方法により得られた各マグネタイト粒子粉末を空气中500～900℃の温度範囲で加熱して酸化する方法等により得られる。

【0038】

また、水溶液中から直接ヘマタイト粒子粉末を生成させる場合には、例えば、特公昭38-9852号公報、特公昭60-3012号公報、特開昭51-8193号公報、特開昭62-128927号公報及び特開昭62-128930号公報等に挙げられる方法を採用することができる。

40

【0039】

被処理粒子粉末としてのマグネタイト粒子粉末やヘマタイト粒子粉末は、粒状や球状等の形態の粒子でよく、また、大きさは0.05～0.35μm程度の粒子を用いることができる。被処理粒子のサイズと生成物粒子のサイズには、相関があり、小さいサイズの被処理粒子を用いると小さいサイズの生成物粒子が、大きいサイズの被処理粒子を用いると大きいサイズの生成物粒子が得られる傾向にある。

【0040】

50

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、例えば、粒子表面をチタン化合物で被覆したマグネタイト粒子粉末、又は粒子表面をチタン化合物で被覆したヘマタイト粒子粉末を還元して得られた還元粉末のそれぞれを、非酸化性雰囲気下、650～850℃の温度で加熱焼成した後粉碎する方法によって製造できる。

【0041】

粒子表面をチタン化合物で被覆したマグネタイト粒子粉末を用いた場合には、磁化値 σ_{1000} が小さい粒子が得られやすいという点から好ましい。

【0042】

尚、粒子表面をチタン化合物で被覆したヘマタイト粒子粉末を用いた場合には、あらかじめ当該被覆したヘマタイト粒子粉末を還元性雰囲気（例えば、水素ガス等）中、350～500℃で還元して粒子表面をチタン化合物で被覆したマグネタイト粒子とし、非酸化性雰囲気下650～850℃の温度で加熱焼成する。

10

【0043】

チタン化合物としては、硫酸チタニル（ $TiOSO_4$ ）、四塩化チタン、三塩化チタン等を挙げることができる。

【0044】

チタン化合物の添加量は、被処理粒子粉末中の全Feに対してTi換算で0.5～10.0原子%である。チタン化合物の添加量が0.5原子%未満の場合には、磁化値 σ_{1000} が $50 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 以下とはならず、帯電量も小さい。10.0原子%を越える場合には、磁化値 σ_{1000} が $20 \text{ Am}^2 / \text{kg}$ 未満となるため、磁性トナー用材料粉末としては好ましくない。好ましい含有量としては0.5～8.0原子%であり、より好ましくは1.0～8.0原子%である。

20

【0045】

非酸化性雰囲気としては、 N_2 ガス等を用いることができる。雰囲気が酸化性或いは還元性雰囲気である場合には、目的とする黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得ることができない。

【0046】

加熱焼成温度は650～850℃の範囲である。650℃未満である場合には、マグネタイト粒子とチタン化合物の固相反応が十分生起せず、目的とする黒色磁性酸化鉄粒子粉末が得られない。850℃を越える場合には、黒色磁性粒子粉末の粒子間の焼結が著しく、焼結防止の効果が得られ難くなる。好ましくは650～750℃である。

30

【0047】

尚、必要により、加熱焼成前にあらかじめ周知の焼結防止剤で被処理粒子を被覆しておいてもよい。この場合には、加熱焼成時における粒子及び粒子相互間の焼結を防止することが出来、分散性に優れた黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得ることができる。

【0048】

また、目的とする黒色磁性酸化鉄粒子粉末の諸特性を損なわない焼結防止剤としては、Al、Si、Zr及びPから選ばれた元素の1種又は2種以上からなる化合物を用いることができる。適度な焼結防止剤を用いることにより帯電性を向上させることもできる。

【0049】

焼結防止剤の量は、黒色磁性酸化鉄粒子粉末中の全Feに対して0.1～15.0原子%である。十分な焼結防止効果を得る為には0.1原子%以上であることが好ましく、15.0原子%を越える場合には、被処理粒子とチタン化合物の固相反応が十分生起しないため、本発明の目的とする黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得ることが困難である。

40

【0050】

粉碎は、通常用いられるボールミル、アトライター、振動ミル等の粉碎機、シンプソンミックスマラー、マルチミル、ストッツミル、逆流混練機、アイリッヒミル、ウェットパンミル、メランジャ、ワールミックス、速練機等のホイール型混練機、ブレード型混練機等の混練機、らいかい機などを用いて行うことができる。

【0051】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末を、カップリング剤、シリコーン、高級脂肪酸等の

50

周知の疎水化処理剤によって被覆処理してもよい。疎水化処理剤の被覆量は、黒色磁性粒子粉末に対して炭素元素に換算して0.05～2.0重量%である。0.01重量%未満の場合、疎水化が不十分で分散性の改良が不十分である。2.0重量%を越える場合には、疎水化処理剤の全量が黒色磁性酸化鉄粒子表面に被覆されず、疎水化処理剤が単独に存在することとなり、好ましくない。

【0052】

カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニートカップリング剤等、シリコンとしては、シリコンオイル等、高級脂肪酸としては、ステアリン酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、イソパルミチン酸、オレイン酸等である。

10

【0053】

尚、帯電性を向上させるためには、前記疎水化処理剤の1分子当たりの被覆面積から計算される単分子量を磁性酸化鉄粒子粉末の粒子表面に処理することが好ましく、特に、シランカップリング剤のうちγ-クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等やシリコンオイルなどを、本発明で得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末に疎水化処理した場合には、当該黒色磁性酸化鉄粒子粉末の負の帯電量をより大きくすることができるので好ましい。

【0054】

疎水化処理は乾式処理又は湿式処理のいずれの方法でもよいが、好ましくは乾式処理で行うのがよく、この場合、ホイール型混練機、らいかい機、ヘンシェルミキサー等を用いることができる。添加量は黒色磁性酸化鉄粒子に対して0.25～5.0重量%が好ましく、0.25重量%未満の場合は、疎水化が不十分であり、また、5.0重量%を越える場合は疎水化処理剤が全量粒子表面に吸着されず、吸着していない疎水化処理剤が単独に存在する。

20

【0055】

【作用】

前述した通りの構成を採る本発明の作用は、次の通りである。

【0056】

前掲特開平4-184354号公報に記載される方法と同様にして得られた後出比較例1に示される亜鉛フェライト粒子粉末は、磁化値 σ_{1000} が $31.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、帯電量が $-10 \mu\text{C/g}$ であり、 L^* 値が20であるが、 a^* 値が+1.2であり、茶褐色を呈している。

30

【0057】

また、前掲特開平3-2276号公報に記載の黒色顔料粒子粉末は、黒色の Fe_2TiO_5 と Fe_2O_3 - FeTiO_3 固溶体との混合組成を有する多結晶粒子粉末であるが、磁化値 σ_{1000} は $0.5 \sim 5.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 程度であり、ほとんど磁性を有していない黒色顔料粒子粉末である。

【0058】

本発明者は、前掲特開平3-2276号公報に記載の黒色顔料粒子粉末に着目し、この顔料粒子粉末を改善することによって、磁性トナー用として優れた黒色磁性酸化鉄粒子粉末が得られないかと考え、更に検討した。

40

【0059】

先ず、上記黒色顔料粒子粉末の帯電量を測定した結果、帯電量は $-15 \sim -30 \mu\text{C/g}$ 程度であった。このことからマグネタイト粒子粉末にチタン化合物を含有させることにより帯電量を高めた。

【0060】

次に、マグネタイト粒子粉末に含有させるチタン化合物の含有量と磁化値 σ_{1000} との関係について種々検討した結果、図1に示すように磁性酸化鉄粒子粉末中の全Feに対してTi換算で0.5～10.0原子%のチタン化合物を含有させた場合には、磁化値 σ_{1000} が $20 \sim 50 \text{ Am}^2/\text{kg}$ の磁性酸化鉄粒子粉末が得られることが分かった。

50

【0061】

また、図2に示すように磁性酸化鉄粒子粉末中の全Feに対してTi換算で0.5原子%を越えるチタン化合物を含有させた場合には、磁性酸化鉄粒子粉末の帯電量が $-10\mu\text{C/g}$ を越える磁性酸化鉄粒子粉末が得られることが分かった。

【0062】

更に、磁性酸化鉄粒子粉末中の全Feに対してTi換算で0.5～10.0原子%のチタン化合物を含有させた場合の磁性酸化鉄粒子粉末の黒色度は、明度 L^* 値が0～25の範囲であり、 a^* 値が $-1.0\sim+1.0$ の範囲であることから、黒色度にも優れていることが分かった。

【0063】

以上の結果から、粒状マグネタイト粒子粉末の磁化値 σ_{1000} が $50\sim70\text{Am}^2/\text{kg}$ で帯電量が $-5\sim-10\mu\text{C/g}$ 程度であったものが、磁化値 σ_{1000} が $20\sim45\text{Am}^2/\text{kg}$ で帯電量が $-20\sim-40\mu\text{C/g}$ 程度となった。

【0064】

また、球状マグネタイト粒子粉末の磁化値 σ_{1000} が $60\sim75\text{Am}^2/\text{kg}$ で帯電量が $0\sim-7\mu\text{C/g}$ 程度であったものが、磁化値 σ_{1000} が $20\sim45\text{Am}^2/\text{kg}$ で帯電量が $-15\sim-35\mu\text{C/g}$ 程度となった。

【0065】

このように、被処理粒子であるマグネタイト粒子粉末に比べ、磁化値 σ_{1000} を $30\text{Am}^2/\text{kg}$ 程度低下させることができ、負の帯電量も2倍以上高くすることができたのである。

【0066】

即ち、本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、磁化値 σ_{1000} が小さく、しかも、負の帯電量が大きく、黒色度にも優れている粒子粉末である。従って、樹脂中に分散混合して磁性トナーとする場合の磁性トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子粉末の含有量を多くすることができるので、高濃度現像及び高解像度の負に帯電させる磁性トナー用材料粒子粉末としても優れている。

【0067】

尚、前掲特開平3-2276号公報の「……マグネタイト粒子粉末、ヘマタイト粒子粉末としては、粒状、球状、針状等いかなる形態の粒子でもよく、……使用することができる。……」なる記載及び「……粒子表面をチタン化合物で被覆したマグネタイト粒子粉末、マグネタイト粒子粉末とチタン化合物との混合粉末又は粒子表面をチタン化合物で被覆したヘマタイト粒子粉末を還元して得られた還元粉末のそれぞれを非酸化性雰囲気下 700°C 以上の温度で加熱焼成した後粉碎する方法によって得られる。……」なる記載の通り、針状粒子も使用することができ、また、マグネタイト粒子粉末とチタン化合物との混合粉末を非酸化性雰囲気下 700°C 以上の温度で加熱焼成しても得られるとされている。

【0068】

しかし、後出比較例4に示す通り、被処理粒子を針状のマグネタイト粒子粉末とした場合には、磁化値 σ_{1000} が $36.0\text{Am}^2/\text{kg}$ 、帯電量が $-15\mu\text{C/g}$ であり、 a^* 値が $+0.8$ であるが、 L^* 値が 27 であるので、明度 L^* 値が大きく、黒色度に問題があるから、本発明の目的とする黒色磁性酸化鉄粒子粉末が得られない。また、得られた黒色磁性酸化鉄粒子粉末の磁場 79.58kA/m における残留磁化値 σ_r が $25\text{Am}^2/\text{kg}$ と大きいので、磁気凝集が起こり易く、分散不良になることもあり、好ましくない。

【0069】

また、後出比較例5に示す通り、マグネタイト粒子粉末とチタン化合物との混合粉末を、非酸化性雰囲気下 700°C の温度で加熱焼成した場合には、磁化値 σ_{1000} が $45.0\text{Am}^2/\text{kg}$ 、帯電量が $-12\mu\text{C/g}$ であり、 L^* 値が 23 であるが、 a^* 値が $+1.2$ であり、赤味が強いので黒色度に問題があるから、本発明の目的とする黒色磁性酸化鉄粒子粉末は得られない。

10

20

30

40

50

【0070】

また、本発明における所定範囲内のチタン化合物をマグネタイト粒子と混合した場合には、チタン化合物とマグネタイト粒子とを均一に混合することは難しく、得られた磁性酸化鉄粒子粉末を用いて磁性トナーとした場合には、均一に分散させることができないので磁性現像剤粒子間の帯電性、磁気特性の差を小さくすることが困難である。

【0071】

【実施例】

次に、実施例及び比較例により、本発明を説明する。

【0072】

尚、以下の実施例及び比較例における粒子の形状は、透過型電子顕微鏡及び走査型電子顕微鏡により観察したものである。 10

【0073】

Ti量は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICAP-575、（株）日本ジャーナル・アッシュ製）で測定した値である。

【0074】

磁性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 $79.58 \text{ kA/m (1 kOe)}$ の下で測定した値である。

【0075】

帯電量は、ブローオフ測定法により求めた。測定機としてTB-200（東芝ケミカル社製）を用い、キャリアはTEFV200/300（パウダーテック社製）を用いて磁性酸化鉄粒子粉末の濃度を5%とし、混合時間を30分間として測定した。 20

【0076】

黒色度は、 L^* （明度）及び a^* 値で示され、これらは、測色用試験片を光源分光測色計MSC-IS-2D（スガ試験機（株）製）を用いてHunterのLab空間により L^* 値及び a^* 値をそれぞれ測色し、CIE（国際照明委員会：Commission Internationale de l'Eclairage）1976（ L^* 、 a^* 、 b^* ）均等知覚色空間に従って表示した値で示した。

【0077】

黒色度の測定用試料片は、チタン化合物を含有する黒色磁性酸化鉄粒子粉末0.5gとヒマシ油0.5ccをフーバー式マーラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリヤラッカー4.5gを加え混練し塗料化して、キャストコート紙上に6milのアプリータを用いて塗布することによって得た。 30

【0078】

<黒色磁性酸化鉄粒子の製造>

実施例1～11、比較例1～6；

【0079】

実施例1平均径 $0.2 \mu\text{m}$ であって磁化値 σ_{1000} が $66.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、帯電量が $-4 \mu\text{C/g}$ である球状マグネタイト粒子粉末10kgを TiOSO_4 を0.065mol含有する水溶液中（磁性酸化鉄粒子粉末中の全Feに対してTi換算で5.0原子%に相当する。）に分散させ、次いで、該混合液中にNaOHを添加・中和してpH値を9.0にし、粒子表面にチタンの水酸化物を沈着させた後、希硫酸を加えてpH値を7.0にし、濾別、水洗、乾燥して粒子表面がチタンの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。 40

【0080】

上記粒子表面がチタンの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10kgを N_2 ガス流下 700°C で60分間加熱焼成した後、シンプソンミックスマーラー（サンドミルMPUV-2：（株）松本鑄造鉄工所製）で線荷重 30 kg/cm で60分間処理して、黒色磁性酸化鉄粒子粉末を得た。

【0081】

この黒色磁性酸化鉄粒子粉末のTi量は、粒子粉末中の全Feに対して5.2原子%であ 50

った。また、磁化値 σ_{1000} が $35.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、帯電量が $-21 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、 L^* 値が 18 、 a^* 値が $+0.4$ であった。

【0082】

比較例 1

内容積 180 l の気泡酸化型反応塔に、 NaOH 濃度 183 g/l の溶液 40 l を投入し、次いで、 Fe^{2+} 濃度 135 g/l の溶液 36 l を、当該 NaOH 溶液中に攪拌しながら加えて中和を行った（残留 NaOH は約 4.7 g/l であった。）。これに水酸化亜鉛を溶解した pH 値が 11.3 の溶液を 50 l （ Zn 濃度が 40 g/l である。）加え、 Fe^{2+} 濃度が約 39 g/l の反応液を準備した。

【0083】

上記反応液の温度 80°C を維持しながら空気を 10 l/min の割合で吹き込み酸化反応を行った。反応は 7 時間で終了した。次いで、この反応沈殿物を濾別、水洗、乾燥して亜鉛フェライト粒子粉末を得た。

【0084】

上記亜鉛フェライト粒子粉末 10 kg をシンプソンミックスマラー（サンドミル MPUV-2 ：（株）松本鑄造鉄工所製）で線荷重 30 kg/cm で 60 分間処理した。

【0085】

得られた亜鉛フェライト粒子粉末は、磁化値 σ_{1000} が $31.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、帯電量が $-10 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、 L^* 値が 20 、 a^* 値が $+1.2$ であり、茶褐色を呈していた。

【0086】

実施例 2～11、比較例 2～6

被処理粒子粉末の種類、チタン化合物による被覆工程におけるチタン化合物の種類、添加量及び中和時の pH 値、焼結防止剤による処理の有無、種類及び量、熱処理工程における温度及び時間並びに粉碎処理における線荷重を種々変化させた以外は、実施例 1 と同様にして磁性酸化鉄粒子粉末を得た。

尚、比較例 5 は、球状マグネタイト粒子粉末と TiOSO_4 粉末とを乾式で混合した後、熱処理を行った。

【0087】

この時の主要製造条件及び諸特性を表 1 及び表 2 に示す。

【0088】

【表 1】

10

20

30

【0089】
【表2】

	磁気処理磁性粒子粉末						Ti化合物による磁気処理		焼結防止剤		熱処理		粉砕	
	種類	形状	平均 粒子径 (μm)	磁化値 σ_{1000} (Am^2/kg)	残留 磁化値 (Am^2/kg)	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	Ti化合物の 種類	量 Ti/全Fe (%)	中和時 のpH (-)	種類	量 (原子%)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	時間 (分)	荷重 (kg/cm)
実施例 1	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	5.0	9.0	--	--	700	60	30
実施例 2	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	0.5	9.0	--	--	680	60	30
実施例 3	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	1.0	8.8	--	--	700	60	30
実施例 4	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	8.0	9.0	--	--	720	60	30
実施例 5	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	9.5	9.2	--	--	750	60	30
実施例 6	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	5.0	9.2	9号水ガラス	1.0	750	60	30
実施例 7	湿式法のマグネタイト	球状	0.13	64.0	9.2	-2	TiOSO_4	5.0	9.1	--	--	720	60	50
実施例 8	湿式法のマグネタイト	球状	0.30	68.0	4.0	-5	TiOSO_4	5.0	8.9	--	--	670	60	20
実施例 9	湿式法のマグネタイト	六面体	0.20	65.5	10.5	-7	TiOSO_4	5.0	9.0	--	--	700	60	30
実施例 10	湿式法のマグネタイト	八面体	0.23	61.0	11.0	-9	TiOSO_4	5.0	9.0	--	--	700	60	30
実施例 11	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiCl_4	1.0	9.1	--	--	720	60	30
比較例 1	湿式法の亜鉛フェライト ※1	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	30
比較例 2	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	0.3	9.0	--	--	700	60	30
比較例 3	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	18.0	9.0	--	--	700	60	30
比較例 4	乾式法のマグネタイト ※2	針状	長軸径 0.50	60.0	30.0	-9	TiOSO_4	5.0	9.1	--	--	700	60	30
比較例 5	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	5.0	※3	--	--	700	60	40
比較例 6	湿式法のマグネタイト	球状	0.20	66.0	5.5	-4	TiOSO_4	5.0	9.0	--	--	600	60	30

(備考)

※1 特開平4-18434号公報の合成例に記載されている方法で得られた亜鉛フェライト粉末。

※2 湿式法で得られた針状 $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子を脱水・還元して得られた針状マグネタイト粉末。

※3 球状マグネタイト粉末と TiOSO_4 粉末とを乾式で混合した。

実施例	生成黒色磁性粒子粉末						
	平均 粒子径 (μm)	量 Ti／全Fe (原子%)	磁化値 σ_{1000} (Am^2/kg)	残留 磁化値 (Am^2/kg)	帯電量 ($\mu\text{C}/\text{g}$)	L*値	a*値
実施例 1	0.22	5.2	35.0	5.0	-21	18	+0.4
実施例 2	0.22	0.5	48.0	5.5	-15	16	+0.8
実施例 3	0.22	1.1	46.0	5.3	-16	16	+0.7
実施例 4	0.22	8.3	28.0	4.0	-24	20	+0.5
実施例 5	0.21	9.8	23.5	3.0	-26	24	+0.8
実施例 6	0.21	5.2	36.0	5.1	-25	17	+0.4
実施例 7	0.15	5.2	36.0	8.0	-17	20	+0.7
実施例 8	0.31	5.2	34.0	3.5	-22	17	+0.2
実施例 9	0.22	5.2	37.0	9.0	-25	18	-0.1
実施例 10	0.24	5.2	37.5	9.5	-25	19	-0.4
実施例 11	0.22	5.1	35.0	5.0	-20	19	+0.6
比較例 1	0.26	—	31.5	5.2	-10	20	+1.2
比較例 2	0.23	0.3	55.0	5.4	-8	18	+0.9
比較例 3	0.22	19.0	1.0	0.4	-30	23	+0.8
比較例 4	長軸径 0.50	5.2	36.0	25.0	-15	27	+0.8
比較例 5	0.22	5.2	45.0	5.4	-12	23	+1.2
比較例 6	0.22	5.2	45.0	5.4	-12	23	+1.2

【0090】

<黒色磁性酸化鉄粒子粉末の疎水化処理>

実施例 12～15；

【0091】

実施例 12

実施例 1 で得られた磁化値 σ_{1000} が $35.0 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、帯電量が $-20 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、L* 値が 18、a* 値が +0.5 である黒色磁性酸化鉄粒子粉末 10 kg をシン
 プソンミックスマラー（サンドミルMPUV-2：（株）松本鑄造鉄工所製）に投入し
 、シランカップリング剤（ γ -クロロプロピルトリメトキシシラン：A-143：日本ユ
 ニカー製）を 100 g を添加してで線荷重 $30 \text{ kg}/\text{cm}$ で 60 分間処理した。

【0092】

得られた疎水化処理された黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、磁化値 σ_{1000} が $34.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 、帯電量が $-55 \mu\text{C}/\text{g}$ であり、L* 値が 17、a* 値が +0.5 であ
 った。

【0093】

実施例 13～15

疎水化処理剤の種類を変えた以外は実施例 12 と同様にして疎水化処理された黒色磁性酸
 化鉄粒子粉末を得た。

10

20

30

40

50

【0094】

この時の諸特性を表3に示す。

【0095】

【表3】

	黒色磁性粒子粉末の疎水化処理				疎水化処理した黒色磁性粒子粉末						
	生成黒色磁性粒子粉末	疎水化処理剤の種類	処理量 (重量部)	平均 粒子径 (μm)	量 Ti/全Fe (原子%)	保磁力 (kA/m)	磁化値 σ_{1000} (Am^2/kg)	残留 磁化値 (Am^2/kg)	帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	L*値	a*値
実施例 12	実施例 1 で得られた黒色 磁性粒子粉末	ランカッブ リンガ 剤 (γ -クロロアロピロトリエチレンジアリン)	1.0	0.22	5.2	<u>9.55</u>	34.5	4.9	-55	17	+0.5
実施例 13	実施例 1 で得られた黒色 磁性粒子粉末	ランカッブ リンガ 剤 (メチルトリメチレンジアリン)	1.0	0.22	5.2	<u>9.55</u>	34.5	4.9	-40	16	+0.4
実施例 14	実施例 1 で得られた黒色 磁性粒子粉末	ランカッブ リンガ 剤 (メチルトリエチレンジアリン)	1.0	0.22	5.2	<u>9.55</u>	34.5	4.9	-40	16	+0.4
実施例 15	実施例 1 で得られた黒色 磁性粒子粉末	ランカッブ リンガ 剤 (ジメチルトリメチレンジアリン)	1.0	0.22	5.2	<u>9.55</u>	34.5	4.9	-35	16	+0.5

【0096】

10

20

30

40

50

【発明の効果】

本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、前出実施例にも示す通り、磁化値 σ_{1000} が小さく、しかも、負の帯電量が大きく、黒色度に優れている黒色磁性酸化鉄粒子粉末であるから、樹脂中への分散性にも優れているので、負に帯電させる磁性トナー用、磁性キャリア用材料粒子粉末として好適である。

【0097】

また、本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、磁性トナー中に含まれる磁性酸化鉄粒子粉末の含有量を多くすることができるので、高濃度現像及び高解像度の負に帯電させる磁性トナー用材料粒子粉末として好適である。

【0098】

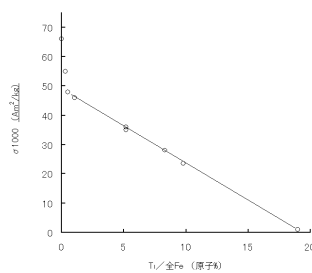
また、本発明に係る黒色磁性酸化鉄粒子粉末は、黒色度に優れているから塗料用、印刷インキ用、ゴム・プラスチック用の黒色着色顔料粉末としても使用できる。

【図面の簡単な説明】

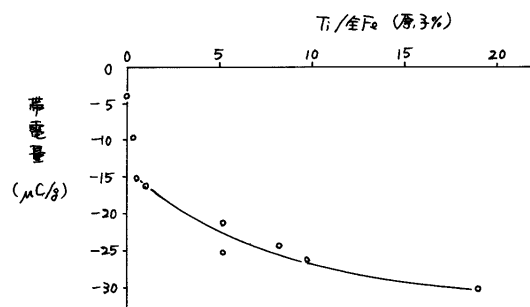
【図1】磁性酸化鉄粒子粉末のチタン化合物の含有量と磁化値 σ_{1000} との関係を示す図である。

【図2】磁性酸化鉄粒子粉末のチタン化合物の含有量と帯電量との関係を示す図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 内田 直樹
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸田工業株式会社創造センター内
- (72)発明者 片元 勉
広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸田工業株式会社創造センター内

審査官 平塚 政宏

- (56)参考文献 特開平03-002276 (JP, A)
特開平07-267646 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
- C01G 49/00
 - C01G 49/08
 - C09C 1/24
 - H01F 1/00
 - G03G 9/083
 - G11B 5/706