



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

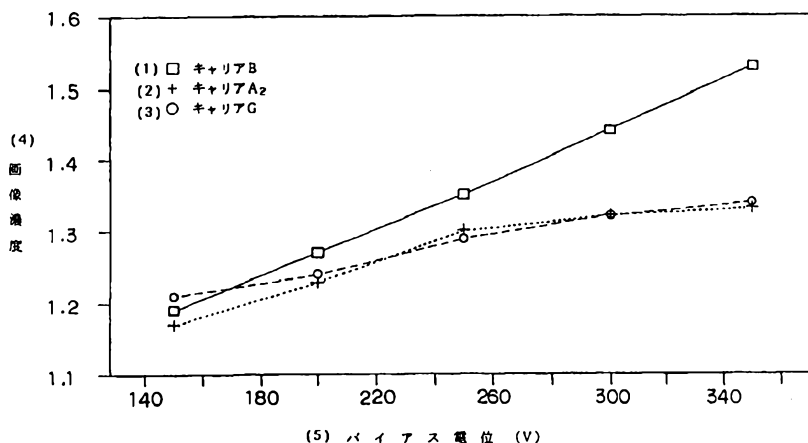
<p>(51) 国際特許分類6 <b>G03G 9/113</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) 国際公開番号 <b>WO98/26332</b></p> <p>(43) 国際公開日 1998年6月18日(18.06.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04563</p> <p>(22) 国際出願日 1997年12月11日(11.12.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/330757 1996年12月11日(11.12.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP) 京セラ株式会社(KYOCERA CORPORATION)(JP/JP) 〒607 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松崎滋夫(MATSUZAKI, Shigeo)(JP/JP) 荒金崇士(ARAKANE, Takashi)(JP/JP) 村形和夫(MURAKATA, Kazuo)(JP/JP) 〒299-02 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP) 菊地 進(KIKUCHI, Susumu)(JP/JP) 〒158 東京都世田谷区玉川台2-14-9 京セラ株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 渡辺喜平, 外(WATANABE, Kihei et al.) 〒101 東京都千代田区神田須田町一丁目5番 ダイヤモンドビル8階 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: **CARRIER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND DEVELOPER USING THE CARRIER**

(54)発明の名称 電子写真用キャリアおよびそれを用いた電子写真用現像剤

(57) Abstract

A carrier for electrophotography making the most of excellent characteristics of a carrier having a polyolefinic resin coating, being freely adjustable of its charge quantity and its static resistance, being also obtainable of an image having a stable density and being able to effectively prevent external additives from being spent due to adhesion of the external additives, and a developer for electrophotography using this carrier. In a carrier for electrophotography including a carrier core material having magnetism and a coating layer consisting of a high molecular weight polyethylene resin covering the surface of the carrier core material, the coating layer consisting of the high molecular weight polyethylene resin includes, at least as the outermost layer, a layer containing magnetic powder the cubic shape of which is a convexed polyheral body encompassed by at least six flat and/or curved surfaces, or a layer containing this magnetic powder, silica and/or a fine particle resin.



(5) バイアス電位 (V)

(1) ... carrier B  
(2) ... carrier A<sub>2</sub>  
(3) ... carrier G  
(4) ... image density  
(5) ... bias potential

(57) 要約

ポリオレフィン系樹脂被覆を有するキャリアのもつ優れた特性を生かしつつ、その帯電量調整、静的抵抗調整を自在に行なうことおよび濃淡の安定した画像を得ることが可能で、かつ外添剤の付着による外添剤のスペント化を有効に防止しうる電子写真用キャリアおよびそれを用いた電子写真用現像剤を提供する。

磁性を備えたキャリア芯材と、このキャリア芯材の表面を被覆する高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層とを有する電子写真用キャリアにおいて、

高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層が、少なくともその最外殻層として、その立体形状が6以上の平面および/または曲面に囲まれた凸多面体である磁性粉を含む層、またはこの磁性粉とシリカおよび/もしくは微粒子樹脂とを含む層を有することを特徴とする電子写真用キャリア。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AC	オーストラリア	GE	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GG	グアンタナボ	MD	モルドバ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GM	ガマニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GN	ギニア			TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モロニア	US	米国
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KR	韓国	PT	ポルトガル		
CN	中国	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KR	韓国	RU	ロシア		
CC	キプロス	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SI	スロベニア		
EE	エストニア	LR	リベリア	SK	スロバキア		
ES	スペイン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		

## 明 細 書

## 電子写真用キャリアおよびそれを用いた電子写真用現像剤

## 技術分野

本発明は、電子写真用キャリアおよびそれを用いた電子写真用現像剤に関する。さらに詳しくは、電子写真を利用した画像形成方法において、静電潜像の現像に用いられる電子写真用キャリアおよびそれを用いた電子写真用現像剤に関する。

## 背景技術

従来より、電子写真用静電潜像現像方式として、一成分磁性ジャンピング現像方式、一成分非磁性接触現像方式、および絶縁性非磁性トナーと磁性キャリア粒子とを混合することにより、トナーを摩擦帯電させるとともに現像剤を搬送させ、静電潜像と接触させて現像する二成分系現像方式が知られている。

特に二成分系現像方式は、カラープリンタへの応用が今後の展開として見直されてきている。

このような二成分系現像方式において使用される粒状キャリアは、キャリア表面へのトナーのフィルミング防止、キャリア均一表面の形成、現像剤の寿命の延長、感光体のキャリアによる傷または帯電量の調整等を目的として、磁性体であるキャリア芯材を適当な材料で被覆するのが通例である。

しかし、従来の樹脂被覆キャリアは、使用時に加わる攪拌等の衝撃などにより被覆が剥落しやすく、耐久性の点で満足し得るものではなかった。

このような問題点を解決する方法として、本発明者は、フェライト等のキャリア芯材粒子上で直接オレフィン系モノマーの重合を行ない、ポ

## 2

リオレフィン系樹脂被覆を形成する技術を開発し、先に提案した（例えば、特開平2-187771号公報等）。この方法により得られるポリオレフィン系樹脂被覆キャリアは、キャリア芯材粒子上で直接被覆が形成されるため、芯材と被覆との接着性が強固で、長期連続コピーを続けても画質に劣化がなく、耐久性、耐スペント性にも優れている。

しかし、一方において、このポリオレフィン系樹脂被覆キャリアは、帯電極性の制御や帯電量の調節等を自在に行なうことができない上、トナーの外添剤の付着によって発生する外添剤のスペント化等の問題が発生するなど、必ずしも十分に満足し得る耐久性を有しなかった。

また、抵抗値の微調整や画像濃度の調整に関しても必ずしも十分満足し得る性能を有していなかった。

上記問題を解決する方法として、特開昭53-100242号公報ではキャリア被覆樹脂中にニグロシンを含有させ負帯電量を向上させたものが開示されており、また、特開昭61-9661号公報では流動性向上剤を添加し流動性を向上させた例が開示されている。さらに、特開平2-210365号公報では導電性粒子、無機充填粒子、荷電制御剤のうちの一つを添加し、帯電性の均一化およびスペント化を防ぐ技術が開示されている。

しかしながら、これらの技術は、いずれも前述のポリオレフィン系樹脂被覆キャリアのもつ優れた特性を活かしつつ、帯電極性制御、帯電量調整、抵抗調整を自在に行なうこと、およびトナー外添剤のスペント化を防ぐことの両方を満足させることはできなかった。

本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、ポリオレフィン系樹脂被覆を有するキャリアのもつ優れた特性を生かしつつ、その帯電量調整、静的抵抗調整を自在に行なうことおよび濃淡の安定した画像を得ることが可能で、かつトナーの外添剤の付着による外添剤のスペント化を有効に防止しうる電子写真用キャリアおよびそれを用いた電子写真用現像剤を提供することを目的とする。

## 発明の開示

上記目的を達成するため、本発明によれば、磁性を備えたキャリア芯材と、このキャリア芯材の表面を被覆する高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層とを有する電子写真用キャリアにおいて、

高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層が、少なくともその最外殻層として、その立体形状が6以上の平面および／または曲面に囲まれた凸多面体である磁性粉を含む層、またはこの磁性粉とシリカおよび／もしくは微粒子樹脂とを含む層を有することを特徴とする電子写真用キャリアが提供される。

また、その好ましい態様として、前記磁性粉の平均粒径が、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項1記載の電子写真用キャリアが提供される。

また、その好ましい態様として、その抵抗値が、 $10^2 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする電子写真用キャリアが提供される。

さらに、その好ましい態様として、前記電子写真用キャリアと、このキャリアおよびトナーの合計量に対し2～40重量%の割合で混合されたトナーとからなることを特徴とする電子写真用現像剤が提供される。

## 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の応用例1における画像濃度のマグネットローラバIAS電位依存性を示す説明図である。

第2図は、本発明の応用例2における連続印字評価の結果を示す説明図である。

## 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の電子写真用キャリアおよびそれを用いた電子写真用現像剤の実施の形態を具体的に説明する。

### I. 電子写真用キャリア

本発明の電子写真用キャリアは、キャリア芯材と、このキャリア芯材の表面を被覆する高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層とを有し、その高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層が、少なくともその最外殻層として、その立体形状が6以上の平面および/または曲面に囲まれた凸多面体である磁性粉を含む層、またはこの磁性粉とシリカおよび/もしくは微粒子樹脂とを含む層を有している。

以下、各構成要素について具体的に説明する。

## 1. キャリア芯材

### (1) 材質

本発明に用いられるキャリア芯材としては、特に制限はなく、電子写真用二成分系キャリアとして公知のもの、たとえば①フェライト、マグネタイト等、及び鉄、ニッケル、コバルト等の金属、②これらの金属等と、銅、亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉛、スズ、ビスマス、ベリリウム、マンガン、マグネシウム、セレン、タングステン、ジルコニウム、バナジウム等の金属との合金または混合物、③前記フェライト等と、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化クロム、窒化バナジウム等の窒化物、炭化ケイ素、炭化タングステン等の炭化物との混合物、および④強磁性フェライト、並びに⑤これらの混合物等を挙げることができる。

### (2) 形状、粒径

形状としては、特に制限はなく、球形、不定形等のいずれであってもよい。粒径としても特に制限はないが、たとえば20~100 $\mu$ mのものを好適に用いることができる。20 $\mu$ m未満であると静電潜像担持体(一般には感光体)へのキャリア付着(飛散)を生ずることがあり、100 $\mu$ mを超えると、キャリアすじ等が発生し、画質の低下を来たすことがある。

### (3) 組成割合

キャリア芯材の組成割合は、キャリア全体の90重量%以上、好ましくは95重量%以上に設定する。この組成割合は、キャリアの樹脂被覆層の厚さを間接的に規定する。組成割合が90重量%未満であると、被覆層が厚くなりすぎ、実際に現像剤に適用しても、被覆層の剥がれ、帯電量の増大等、現像剤が要求される耐久性、荷電の安定性を満足することができない。また、画質的にも細線再現性が劣り、画像濃度が低下する等の問題が生じる。上限については特に制限はないが、被覆樹脂層がキャリア芯材の表面を完全に覆う程度とする。この値はキャリア芯材の物性や被覆方法により異なる。

### (4) 導電層

キャリア芯材粒子上には、必要に応じて、高分子量ポリエチレン樹脂による被覆に先立って、導電層を設けることもできる。

このキャリア芯材粒子上に形成される導電層としては、例えば導電性微粒子が適当な結着樹脂中に分散したものをを用いることができる。このような導電層の形成は現像性を高めること、画像濃度が高くコントラストの鮮明な画像を得ることに効果がある。これは導電層の存在により、キャリアの電気抵抗が適度に低下し、電荷のリーク、蓄積がバランスよく行なわれるためと考えられる。

導電層に添加する導電性微粒子としては、カーボンブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、SiCなどの炭化物、マグネタイトなどの磁性粉、SnO<sub>2</sub>、およびチタンブラック等を挙げることができる。導電層の結着樹脂としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン酸系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリブチラール系樹脂、尿素系樹脂、ウレタン/ウレア系樹脂、シリコン系樹脂、テフロン系樹脂等の各種熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂およびその混合物、並びに、これ

ら樹脂の共重合体、ブロック重合体、グラフト重合体およびポリマーブレンド等を挙げるができる。

導電層は、上記導電性微粒子を上記した適当な結着樹脂に分散させた溶液をキャリア芯材粒子表面にスプレーコーティング法、ディッピング法等で塗布することにより形成することができる。また、芯材粒子、導電性微粒子および結着樹脂を熔融、混練粉碎することによっても形成可能である。また、導電性微粒子の存在下において、重合性モノマーを芯材粒子表面で重合することによっても形成可能である。上記導電性微粒子の大きさ、添加量等は最終的に得られる本発明のキャリアの電気抵抗等の諸特性を満足する限り特に制限はないが、導電性微粒子の大きさとしては、上記樹脂溶液中に均一に分散できる粒径、具体的には、平均粒径 $2 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 程度であればよい。導電性微粒子の添加量としても、その種類等にもより一概にその量を規定することができないが、導電層の結着樹脂に対して $0.1$ 重量%～ $60$ 重量%、好ましくは $0.1$ 重量%～ $40$ 重量%が適当である。特にキャリアの充填率が $90$ 重量%程度と小さく、被覆層の厚さが比較的厚い場合、このようなキャリアを使用して細線の連続コピーを行なうと、その再現性が低下するという問題が発生するが、このような問題が上記導電性微粒子の添加により解決される。

なお、以下、キャリア芯材粒子上に導電層等の機能層が形成されたものについても、誤解のない範囲で単にキャリア芯材粒子と呼ぶ。

## 2. 高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層

### (1) 樹脂の分子量

高分子量ポリエチレン樹脂は、通常単にポリエチレンと呼ばれるが、本発明においては、中でもその分子量範囲が、数平均分子量として1万以上、または重量平均分子量として5万以上のものが好ましい。一般に数平均分子量が1万未満の、たとえば、ポリエチレンワックス（三井ハイワックス（三井石油化学社製）、ダイヤレン30（三菱化学社製）、日

石レクスポール（日本石油社製）、サンワックス（三洋化成社製）、ポリレツツ（チュウセイワックス・ポリマー社製）、ネオワックス（ヤスハラケミカル社製）、ACポリエチレン（アライド・ケミカル社製）、エポレン（イーストマン・コダック社製）、ヘキストワックス（ヘキスト社製）、A-Wax（BASF社製）、ポリワックス（ペトロライト社製）、エスコマー（エクソンケミカル社製）等は、本発明に用いられる高分子量ポリエチレン樹脂とは区別される。ポリエチレンワックスは、熱トルエン等に溶解することにより、通常の浸漬法、スプレー法により被覆することが可能であるが、樹脂の機械的強度が弱いため、長期間の使用に伴い現像機内でのシェア等により芯材から剥がれてしまう。

また、上記の高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層中に、前記導電性微粒子や、後述する荷電制御能を有する微粒子などの機能性微粒子の一種以上を添加してもよい。

## （２）被覆層の形成方法

本発明において用いられる被覆層の形成方法としては、特に制限はなく、公知の方法、例えば浸漬法、流動床、乾式法、スプレードライ、重合法等を挙げることができるが、ポリエチレン系樹脂の被覆においては、樹脂被覆強度が強く、剥がれにくいことから次の重合法が好ましい。

### ①重合法

重合法とは、キャリア芯材の表面をエチレン重合触媒で処理し、表面上で直接エチレンを重合（生成）させながらポリエチレン樹脂被覆キャリアを製造する方法のことをいい、例えば特開昭60-106808号公報および特開平2-187770号公報に記載の方法等を挙げることができる。すなわち、ポリエチレン樹脂被覆層は、チタンおよび／またはジルコニウムを含有するとともに炭化水素溶媒（例えば、ヘキサン、ヘプタン等）に可溶性高活性触媒成分と、キャリア芯材とを予め接触処理して得られる生成物、並びに有機アルミニウム化合物を用い、前記炭

化水素溶媒に懸濁させ、エチレンモノマーを供給し、キャリア芯材の表面で重合させることにより形成することができる。さらに前記荷電付与機能を有する微粒子または導電性微粒子を添加する場合は、上記高分子量ポリエチレン樹脂被覆層形成時にそれらを添加して存在させておけばよい。

この製造方法は、キャリア芯材の表面上に直接ポリエチレン被覆層を形成するので得られる被膜は強度、耐久性に優れたものとなる。

このように、重合系中に導電性微粒子、荷電制御能を有する微粒子などの機能性微粒子を分散、共存させておくと、重合により高分子量ポリエチレン樹脂被覆が成長、形成されていく際に、この被覆中に機能性微粒子が取り込まれ、機能性微粒子を含有した高分子量ポリエチレン樹脂被覆が形成される。

## ②被覆量

高分子量ポリエチレン樹脂被覆は、重量比で、 $[\text{キャリア芯材粒子}] / [\text{高分子量ポリエチレン樹脂被覆}] = 99.5 / 0.5 \sim 90 / 10$  となるように形成することが好ましく、より好ましくは  $99 / 1 \sim 95 / 5$  である。

## ③機能性微粒子の添加、担持

高分子量ポリエチレン樹脂被覆中には、前述のように導電性微粒子、荷電制御能を有する微粒子などの機能性微粒子の1種以上を添加、担持せしめて改質することもできる。

高分子量ポリエチレン樹脂被覆中に添加、担持される導電性微粒子としては、従来公知のものが全て使用でき、例えば、前述のカーボンブラック、SiC等の炭化物、マグネタイト等の導電性磁性粉、SnO<sub>2</sub>、チタンブラック等を用いることができる。導電性微粒子の平均粒径は0.01～5.0 μmが好ましい。

### (3) 最外殻層

被覆層は、少なくともその最外殻層として、その立体形状が6以上の平面および／または曲面に囲まれた凸多面体である磁性粉を含む層、またはこの磁性粉とシリカおよび／もしくは微粒子樹脂とを含む層を有する。

#### ①磁性粉

本発明に用いられる磁性粉の材質としては、たとえば、マグネタイト、フェライト、鉄粉等を挙げることができる。

この磁性粉の立体形状は、6以上の平面および／または曲面に囲まれた凸多面体である。通常多面体とは平面のみによって囲まれた立体を意味するが、本発明においては全てのまたは一部の面が曲面であるものも含む。このような平面又は曲面により形成される稜や頂点の存在が重要である。

このような多面体であることによって、面での導電機構から多面体の凸部における点での導電機構に変わり導電効率が向上する。

なお、多面体は、単一種であっても複数種の組み合わせであってもよい。

その平均粒径としては、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好ましく、 $0.2 \sim 0.7 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、スペーサーとしての効果がなくなり、 $1 \mu\text{m}$ を超えると、最外殻層への添加ができなくなるおそれがある。

その抵抗としては、 $1 \text{E} + 7 \sim 1 \text{E} + 10 \Omega \cdot \text{cm}$ が好ましく、 $1 \text{E} + 7 \sim 1 \text{E} + 9 \Omega \cdot \text{cm}$ がさらに好ましい。 $1 \text{E} + 7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、帯電性を阻害するおそれがある。また、 $1 \text{E} + 10 \Omega \cdot \text{cm}$ を超えると、抵抗調整ができなくなり、磁性粉としての機能を果たさなくなるおそれがある。

市販品としては、三井金属社製のマグネタイトMG-1306（8面体）、マグネタイトMG-9300（多面体）などを挙げることができる。

## ②シリカ

本発明に用いられるシリカとしては、たとえばシリカを表面疎水化処理し、正帯電性または負帯電性としたものを挙げるができる。

その粒径としては、一次粒径が40 nm以下のものが好ましく、10～30 nmがさらに好ましい。40 nmを超えると、シリカ粒子同士の間隙が大きくなり、キャリア表面に凹凸が発生してくる。

市販品としては、正帯電性シリカとして、日本アエロジル社製のRA 200 HS, ワッカーケミカルズ社製の2015 EP, 2050 EPなどを、負帯電性シリカとして、日本アエロジル社製のR 812, RY 200, ワッカーケミカルズ社製の2000, 2000/4などを挙げるができる。

なお、正帯電トナーに対しては負帯電性シリカを、負帯電トナーに対しては正帯電性シリカを添加することが好ましい。

## ③微粒子樹脂

本発明に用いられる微粒子樹脂としては、たとえば下記の負帯電性樹脂(A)および正帯電性樹脂(B)を挙げるができる。

### (A) 負帯電性樹脂

フッ素系樹脂(例えば、フッ化ビニリデン樹脂, 四フッ化エチレン樹脂, 三フッ化塩化エチレン樹脂, 四フッ化エチレン～六フッ化プロピレン共重合体樹脂等), 塩化ビニル系樹脂, セルロイド

### (B) 正帯電性樹脂

アクリル樹脂, ポリアミド系樹脂(例えば、ナイロン-6, ナイロン-66, ナイロン-11等), スチレン系樹脂(ポリスチレン, ABS, AS, AAS等), 塩化ビニリデン樹脂, ポリエステル系樹脂(例えば、ポリエチレンテレフタレート, ポリエチレンナフタレート, ポリブチレンテレフタレート, ポリアクリレート, ポリオキシベンゾイル, ポリカーボネート等), ポリエーテル系樹脂(ポリアセタール, ポリフェニレン

エーテル等), エチレン系樹脂 (EVE, EEA, EAA, EMAA, EAAM, EMMA等)

なお、正帯電トナーに対しては負帯電性樹脂、負帯電トナーに対しては正帯電性樹脂を添加することが好ましい。

また、前記シリカと微粒子樹脂とを両方含有してもよく、片方だけであってもよい。さらにシリカと微粒子樹脂とは、それぞれ単一種であっても、複数種であってもよい。

#### ④層厚

最外殻の層厚としては、 $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ が好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、被覆が不完全となり、 $6 \mu\text{m}$ を超えると、外からの摩擦などの機械的衝撃による最外殻層の剥離が起こるおそれがある。

#### ⑤最外殻層の形成および固定化方法

本発明に用いられる最外殻層の形成及び固定化方法は、用いる磁性粉の粒径、形状およびシリカ種および／または樹脂の物性（粒径、有機溶媒への溶解度、融点、硬さ等）によって次の二通りから選択して、単独に、またはこれらを組合わせて用いることができる。

##### (i) 機械的衝撃による固定

ヘンシェルミキサ（三井三池化工機社製、FM10L型）等の解砕機を用い、キャリア芯材に高分子量ポリエチレン樹脂を被覆したものと適量の磁性粉または磁性粉とシリカおよび／もしくは微粒子樹脂とを混合したものによって最外殻層を形成する。このとき加える磁性粉または磁性粉とシリカおよび／もしくは微粒子樹脂との混合物の量は、変化させようとする抵抗値、帯電量の絶対値および実印字画像の濃度等の安定性によって決まる。

具体的には、高分子量ポリエチレン被覆キャリアの被覆ポリエチレン量に対して $0.1 \sim 50 \text{ phr}$ （被覆樹脂に対する添加物の重量%）の

割合で加えるのが通常であるが、耐久性や最外殻層形成に伴う抵抗変化、製造安定性等を考慮すると20～30 p h r程度が適量である。ヘンシェルミキサによる処理は、処理量1～5 k gの範囲で行ない加えた磁性粉、シリカ、微粒子樹脂が飛散しない低速回転で行なう。

また、処理時間は、加える磁性粉、並びにシリカおよび／または微粒子樹脂の量、被覆高分子量ポリエチレン量等によって異なるが、0.5～5時間程度行なう必要がある。この機械的衝撃による磁性粉、並びにシリカおよび／または微粒子樹脂の固定では、ゴミ（各種微粉等）が発生するため分級処理を十分に行なわなければならない。

(ii) 加熱による熱的な固定

熱球形化機（細川ミクロン社製、熱球形化機）等の加熱が可能な機器を用い、高分子量ポリエチレン樹脂被覆キャリアと適量の磁性粉、または磁性粉とシリカおよび／もしくは微粒子粒子とを混合したものによって、最外殻層を形成する。このとき加える磁性粉、並びにシリカおよび／または微粒子樹脂の量は、変化させようとする帯電量の絶対値および実印字画像の安定性によって決まる。

具体的には、高分子量ポリエチレン被覆キャリアの被覆ポリエチレン量に対して0.1～50 p h rの割合で加えるのが通常であるが、耐久性や最外殻層形成に伴う抵抗変化、製造安定性を考慮すると20～30 p h rが適当である。

熱球形化処理では、処理前に磁性粉、並びにシリカおよび／または微粒子樹脂を高分子量ポリエチレン樹脂被覆キャリア表面に均一に付着させておく必要がある。そのため、ボールミル処理、Vブレンダー処理等の他、ヘンシェルミキサ処理（1分間程度）等による混合処理を行ない、磁性粉並びにシリカおよび／または微粒子樹脂の微粉を静電的または機械的に高分子量ポリエチレン樹脂被覆キャリア表面に付着させる。高分子量ポリエチレン樹脂被覆キャリア表面に均一に付着させた状態で瞬間加熱することにより固定化され、最外殻層が形成される。

### 3. キャリアの導電特性

キャリアの導電特性については、キャリアを用いた現像剤のシステムにより最適値はさまざまであるが、一般には、抵抗測定において、 $10^2 \sim 10^{14}$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) の値を示すものが好ましい。

$10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  未満であるとキャリア現像や、かぶりが発生するおそれがあり、 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  を超えると画像濃度低下等画質劣化のおそれがある。

なお、抵抗値は、電極面積  $5 \text{ cm}^2$ 、荷重  $1 \text{ kg}$  に  $0.5 \text{ cm}$  の厚さのキャリア層を設け、上下の電極に、 $1 \sim 500 \text{ V}$  の電圧を印加し、底に流れる電流値を測定し、換算して求めた。

## II. 電子写真用現像剤

本発明の電子写真用現像剤は、前記キャリアに各種トナーを混合することによって得ることができる。

### 1. トナー

本発明に用いられるトナーとしては、公知の方法で製造されたトナー、例えば懸濁重合法、粉碎法、マイクロカプセル法、スプレードライ法、メカノケミカル法で製造されたトナーが使用可能であり、少なくともバインダー樹脂、着色剤、及び必要に応じて他の添加剤、例えば荷電制御剤、滑剤、オフセット防止剤、定着向上助剤などを配合することができる。磁性材を添加して磁性トナーとすることもでき、現像特性の改善、トナーの機内飛散の防止に有効である。また、流動性向上のために、流動化剤を外部混合してもよい。バインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン・ブタジエン共重合体、スチレン・アクリル共重合体等のポリスチレン系樹脂、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体のようなエチレン系共重合体、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリルフタレート樹脂、ポリアミド樹

脂、ポリエステル系樹脂、マレイン酸樹脂などを用いることができる。着色剤としては、公知の染顔料、例えばカーボンブラック、フタロシアニンブルー、インダスレンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、ベンガラ、アリザリンレーキ、クロムグリーン、マラカイトグリーンレーキ、メチルバイオレットレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、酸化チタンを；荷電制御剤としては、ニグロシン、ニグロシン塩基、トリフェニルメタン系化合物、ポリビニルピリジン、第4級アンモニウム塩等の正荷電制御剤、及びアルキル置換サリチル酸の金属錯塩（たとえばジ-tert-ブチルサリチル酸のクロム錯塩又は亜鉛錯塩）等の負荷電制御剤を；滑剤としてはテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリフッ化ビニリデン等を；オフセット防止剤、定着向上助剤としては低分子量ポリプロピレンまたはその変性物等のポリオレフィンワックス等を；磁性材としてはマグネタイト、フェライト、鉄、ニッケル等を；流動化剤としてはシリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム等を用いることができる。

トナーの平均粒径は、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $5\sim 15\mu\text{m}$ である。

## 2. 混合割合

本発明におけるトナーの混合割合は、キャリアおよびトナーの合計量に対しトナー $2\sim 40$ 重量%、好ましくは $3\sim 30$ 重量%、より好ましくは $4\sim 25$ 重量%である。トナーの混合割合が $2$ 重量%未満であると、トナー帯電量が高くなって、十分な画像濃度が得られなくなり、 $40$ 重量%を超えると十分な帯電量が得られなくなるため、トナーが現像機から飛散し複写機内を汚染したり、画像上にトナーカブリが生じる。

## 3. 用途

本発明の現像剤は、 $2$ 成分系及び $1.5$ 成分系現像方式の電子写真システム、例えば複写機（アナログ、デジタル、モノクロ、カラー）、プ

リントー（モノクロ、カラー）、ファックス等に用いられる。中でも現像機内で現像剤に加わるストレスが大きい高速・超高速の複写機、プリンター等において最適に用いられる。画像形成方式、露光方式、現像方式（装置）及び各種制御方式（例えば現像機内のトナー濃度制御方式等）にも特に制限はなく、システムによって最適なキャリア及びトナーの抵抗、粒径・粒径分布、磁気力、帯電量等に調整すればよい。

### 実施例

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

#### <キャリアの製造>

##### (1) チタン含有触媒成分の調製

アルゴン置換した内容積500mlのフラスコに、室温にて脱水n-ヘプタン200mlおよび予め120℃で減圧（2mmHg）脱水したステアリン酸マグネシウム15g（25ミリモル）を入れてスラリー化した。攪拌下に四塩化チタン0.44g（2.3ミリモル）を滴下後昇温を開始し、還流下にて1時間反応させ、粘性を有する透明なチタン含有触媒（活性触媒）の溶液を得た。

##### (2) チタン含有触媒成分の活性評価

アルゴン置換した内容積1リットルのオートクレーブに脱水ヘキサン400ml、トリエチルアルミニウム0.8ミリモル、ジエチルアルミニウムクロリド0.8ミリモルおよび上記（1）で得られたチタン含有触媒をチタン原子として0.004ミリモルを採取して投入し、90℃に昇温した。このとき、系内圧は1.5kg/cm<sup>2</sup>Gであった。次いで水素を供給し、5.5kg/cm<sup>2</sup>Gに昇圧したのち、全圧が9.5kg/cm<sup>2</sup>Gに保たれるようにエチレンを連続的に供給し、1時間重合を行い70gのポリマーを得た。重合活性は、365kg/g・Ti/Hrであり、得られたポリマーのMFR（190℃、荷重2.16k

gにおける溶融流れ性；J I S K 7 2 1 0) は40であった。

### (3) ポリエチレン被覆キャリアの製造

アルゴン置換した内容積2リットルのオートクレーブに焼結フェライト粉F-300 (パウダーテック社製、平均粒径50  $\mu\text{m}$ ) 960 gを入れ、80°Cまで昇温し1時間減圧(10 mmHg)乾燥を行った。その後40°Cまで降温して脱水ヘキサン800 mlを入れ攪拌を開始した。次いでジエチルアルミニウムクロリド5.0ミリモル及び上記(1)のチタン含有触媒成分をチタン原子として0.05ミリモル添加して30分間反応を行った。その後90°Cまで昇温し、エチレンを4 g導入した。この時内圧は3.0 kg/cm<sup>2</sup>Gであった。その後水素を供給し3.2 kg/cm<sup>2</sup>Gに昇圧したのちトリエチルアルミニウム5.0ミリモルを添加し重合を開始したところ約5分間で系内圧は2.3 kg/cm<sup>2</sup>Gまで低下して安定した。その後、カーボンブラック(三菱化学社製；MA-100) 5.5 gを脱水ヘキサン100 mlでスラリー状としたものを投入し、次いで系内圧を4.3 kg/cm<sup>2</sup>Gに保つようにエチレンを連続的に供給しながら45分間(系内にエチレンが合計で40 g導入された時点で導入停止)重合を行い、全量1005.5 gのカーボンブラック含有ポリエチレン樹脂被覆フェライトを得た。乾燥した粉末は均一に黒色を呈し、電子顕微鏡によるとフェライト表面は薄くポリエチレンに覆われ、カーボンブラックはそのポリエチレンに均一に分散していることが観察された。なお、この組成物をTGA(熱天秤)により測定したところ、フェライト、カーボンブラック、ポリエチレンの組成比は95.5 : 0.5 : 4.0(重量比)であった。

この段階を経て得られた中間段階のキャリアをキャリアA<sub>1</sub>とする。被覆ポリエチレンの重量平均分子量をGPCで測定したところ、206,000であった。

次にキャリアA<sub>1</sub>を、125  $\mu\text{m}$ の篩いで分級し、125  $\mu\text{m}$ 以上の大粒径粒子を除去した。分級後のキャリアを塔径14 cmの流動層型気

流分級機中に入れ、分級機本体の気流線速が20 (cm/s) になるように熱した空気 (115°C) を入れ、キャリアを10時間流動させた。得られたキャリアをキャリアA<sub>2</sub>とする。

#### [実施例1]

キャリアA<sub>2</sub>1000gを容量10リットルのヘンシェルミキサ (三井三池化工機社製: FM10L型) 中に入れ、1時間攪拌し機械的衝撃を与えることによりキャリアA<sub>2</sub>の表面を平滑化した。その後、磁性粉 (三井金属社製: マグネタイトMG1306 (8面体)) を8g混合し、更に1時間ヘンシェルミキサにより機械的衝撃を与え、磁性粉含有最外殻層を形成した。固定化されずに遊離の状態で存在する磁性粉を除去する目的で、篩処理による大粒径キャリアおよび凝集磁性粉の除去を行った。また、固定化されなかった磁性粉等を除去する目的で、流動層型気流分級機を用い線速20cmで2時間処理した。この結果、キャリアBを得た。

#### [実施例2]

実施例1において、磁性粉混合量を8gから20gに変えたこと以外は、実施例1と同様にした。この結果、キャリアCを得た。

#### [実施例3]

キャリアA<sub>2</sub>1000gを容量10リットルのヘンシェルミキサ (三井三池化工機社製: FM10L型) 中に入れ、1時間攪拌し機械的衝撃を与えることによりキャリアA<sub>2</sub>の表面を平滑化した。その後、磁性粉 (三井金属社製: マグネタイトMG1306 (8面体)) を8g混合し、更に1時間ヘンシェルミキサにより機械的衝撃を与え、更にシリカ (日本アエロジル社製: R812) を12g混合し、更に1時間ヘンシェルミキサにより機械的衝撃を与え、磁性粉、シリカ混合最外殻層を形成した。固定化されずに遊離の状態で存在する磁性粉、シリカを除去する目

的で、篩処理による大粒径キャリアおよび凝集磁性粉、凝集シリカの除去を行った。また、固定化されなかった磁性粉、シリカ微粒子等を除去する目的で、流動層型気流分級機を用い線速20cmで2時間処理した。この結果キャリアDを得た。

#### [実施例4]

キャリアA<sub>2</sub>1000gを容量10リットルのヘンシェルミキサ（三井三池化工機社製：FM10L型）中に入れ、磁性粉（三井金属社製：マグネタイトMG1306（8面体））を8gおよび微粒子樹脂（綜研化学社製：MP2701）8gを混合し、1分間攪拌してキャリアA<sub>2</sub>表面に静電的または機械的に付着させた。その後、熱球形化機（細川ミクロン社製：熱球形化機）により200℃の熱風で加熱処理を行い被覆ポリエチレン樹脂中に磁性粉、微粒子樹脂を溶融固定化させ、磁性粉、樹脂混合最外殻層を形成した。固定化されずに遊離の状態で存在する磁性粉、樹脂を除去する目的で、篩処理による大粒径キャリアおよび凝集磁性粉、凝集樹脂の除去を行った。また、固定化されなかった磁性粉、微粒子樹脂等を除去する目的で、流動層型気流分級機を用い線速20cmで2時間処理した。この結果、キャリアEを得た。

#### [実施例5]

実施例1において、磁性粉種を三井金属社製マグネタイトMG1306から同社製マグネタイトMG9300（多面体）に変えたこと以外は、実施例1と同様にした。この結果、キャリアFを得た。

#### [比較例1]

キャリアの製造例で得られたキャリアA<sub>2</sub>に何の処理も施さなかった。

#### [比較例2]

実施例1において、磁性粉（三井金属社製：マグネタイトMG130

6 (8面体)) の代わりに磁性粉 (同和鉄粉社製: DFC450, 25  $\mu\text{m}$ ) を用いたこと以外は実施例1と同様にした。この磁性粉では粒径が大きすぎて、固定化できなかつた。

[比較例3]

実施例2において、磁性粉種を三井金属社製マグネタイトMG1306から同社製フェライトMG8200 (球状) に変えたこと以外は、実施例1と同様にした。この結果、キャリアGを得た。

[応用例1]

実施例1～5および比較例1, 3で得られたキャリアA<sub>2</sub>～Gそれぞれについて、トナーA, Bを用いて実印字評価を実施した。実印字評価は、エコシス3550 (京セラ社製) を改造した機器を用いて実施した。改造点は、正帯電性トナー評価時は感光体にアモルファスシリコン製を用い、負帯電性トナー評価時は有機電子写真感光体製を用いた。また、感光体表面電位およびマグネットローラバイアス電位を調整できるように改造した。実印字評価、帯電量および静的抵抗値の結果を表1に示す。

なお、トナーA、トナーBとしては、下記のものを用いた。

トナーA…スチレン-n-ブチルメタクリレート共重合体樹脂

100重量部

カーボンブラック (三菱化学社製, MA#8)

5重量部

染料 (オリエント化学工業社製, N07)

5重量部

上記材料をボールミルで十分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で混練した。混合物を放置冷却後、フェザーミルを用いて粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎してトナーAを得た。

トナーB…ビスフェノールA系ポリエステル樹脂

100重量部

カーボンブラック（キャボット社製，BPL）

8重量部

染料（オリエント化学工業社製，E-84）

5重量部

上記材料をボールミルで十分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で混練した。混合物を放置冷却後、フェザーミルを用いて粗粉碎し、更にジェットミルで微粉碎してトナーBを得た。

実印字評価は、バイアス電位を変えながら、実際に印字し、ベタ部の濃度をマクベスにより評価した。また、同時に、静的抵抗値および帯電量を測定した。帯電量の測定は、帯電量測定装置（東芝ケミカル社製：TB-200型）を用いて行なった。この時の測定条件は、トナー0.5gとキャリア9.5gとを混合し、50mlポリビン中に入れ、ボールミルにより1時間攪拌、ブロー圧0.8kg/cm<sup>2</sup>、ブロー時間50秒、500メッシュステンレス製金網使用で実施した。



応用例 1 における画像濃度のマグネットローラバイアス電位依存性を図 1 に示す。

上記から明らかなように、電子写真用現像剤に用いられる電子写真用キャリアの最外殻層に添加する磁性粉の形状を 8 面体等により、バイアス電位に対して画像濃度は比例関係にあり、高バイアス電位域においても画像濃度の増加率が低下することなく高くなり、明確な印字濃淡と安定した画像を得ることが可能となる。

#### [応用例 2]

実施例 1, 比較例 1 および比較例 3 で得られたキャリア B, A<sub>2</sub>, および G を京セラ社製トナー (商品名: エコトーン) とトナー濃度 T/C = 5 重量% に調合し、攪拌処理した後、京セラ社製エコシスプリンタ FS 3550 に搭載し連続印字評価を行なった。その結果を図 2 に示す。

#### 産業上の利用可能性

以上、説明したように、本発明によって、耐久性、帯電性に優れるとともに、従来のものに比較し実印字における印字濃淡を明確にすること並びに微妙な静的抵抗調整および帯電量の調整を自在に行なうことが可能な、電子写真用キャリアおよびそれを用いた電子写真用現像剤を提供することができる。

## 請求の範囲

1. 磁性を備えたキャリア芯材と、このキャリア芯材の表面を被覆する高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層とを有する電子写真用キャリアにおいて、

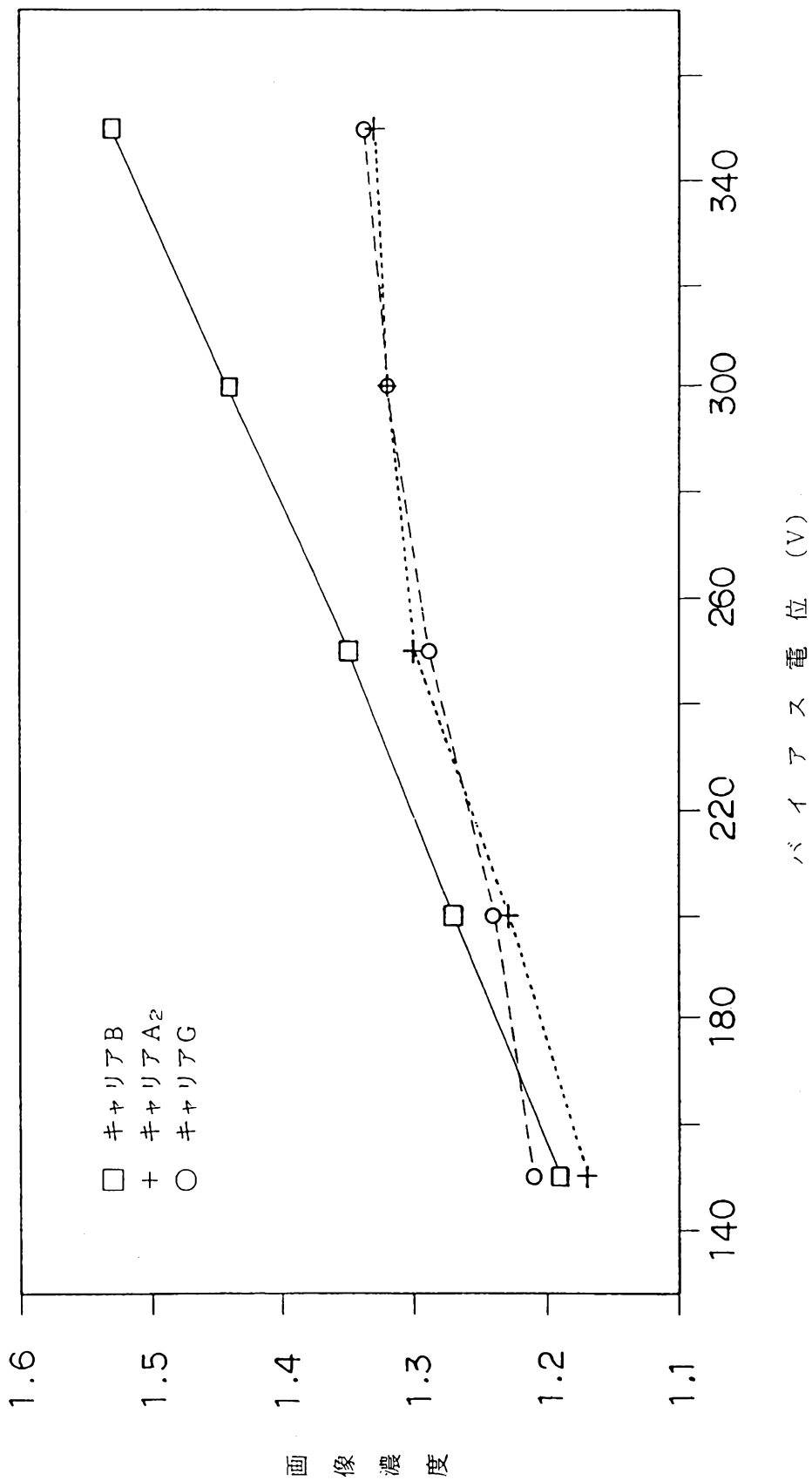
高分子量ポリエチレン樹脂からなる被覆層が、少なくともその最外殻層として、その立体形状が6以上の平面および/または曲面に囲まれた凸多面体である磁性粉を含む層、またはこの磁性粉とシリカおよび/もしくは微粒子樹脂とを含む層を有することを特徴とする電子写真用キャリア。

2. 前記磁性粉の平均粒径が、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とする請求の範囲第1項記載の電子写真用キャリア。

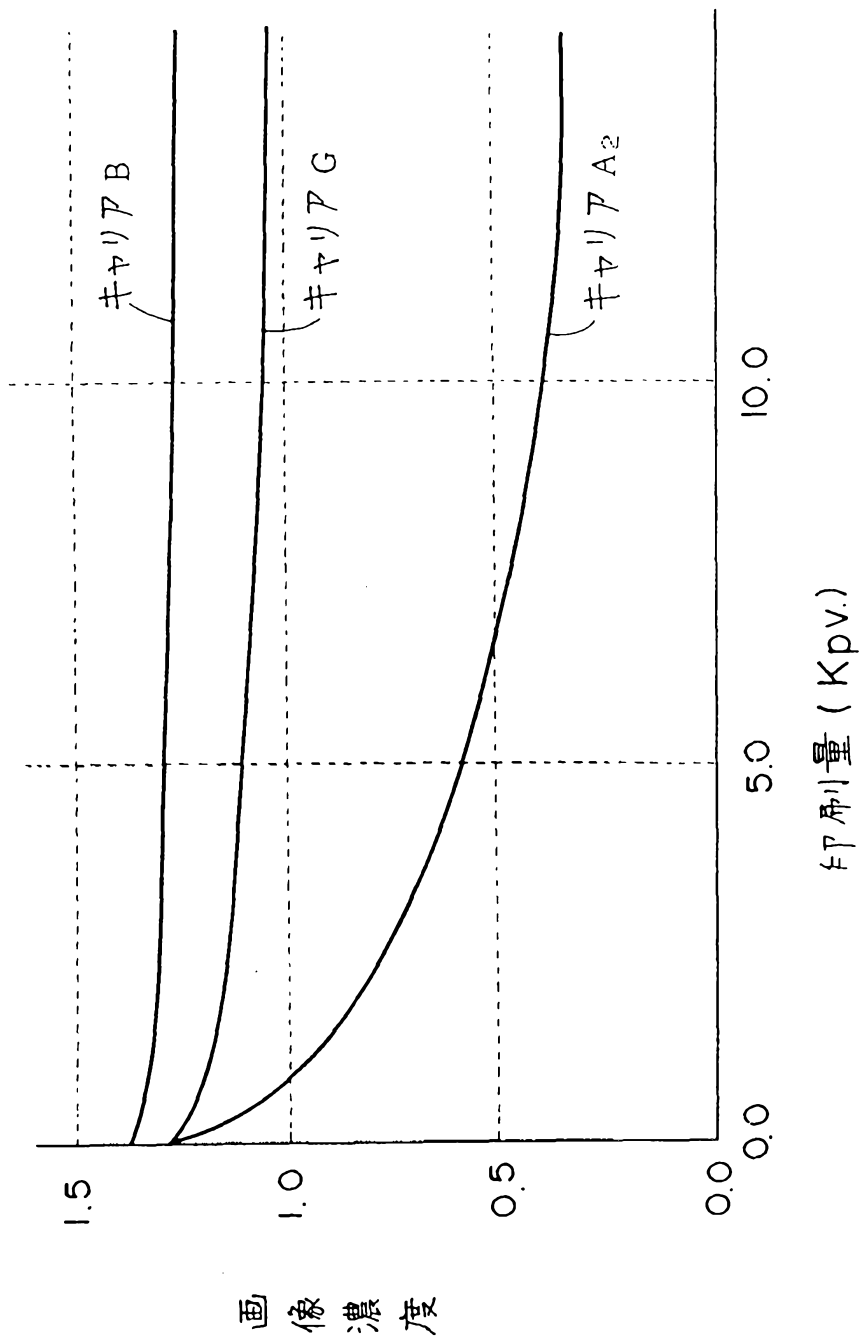
3. その抵抗値が、 $10^2 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の電子写真用キャリア。

4. 請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載の電子写真用キャリアと、このキャリアおよびトナーの合計量に対し2～40重量%の割合で混合されたトナーとからなることを特徴とする電子写真用現像剤。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP97/04563

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>6</sup> G03G9/113</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>6</sup> G03G9/113</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1998 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																	
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, 2-187771, A (Minolta Camera Co., Ltd. and another), July 23, 1990 (23. 07. 90), Full text (Family: none)</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 8-211658, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), August 20, 1996 (20. 08. 96), Full text (Family: none)</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 8-234500, A (Kyocera Corp. and another), September 13, 1996 (13. 09. 96), Full text (Family: none)</td> <td>1-4</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 8-248718, A (Konica Corp.), September 27, 1996 (27. 09. 96), Full text (Family: none)</td> <td>1-4</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP, 2-187771, A (Minolta Camera Co., Ltd. and another), July 23, 1990 (23. 07. 90), Full text (Family: none)	1-4	A	JP, 8-211658, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), August 20, 1996 (20. 08. 96), Full text (Family: none)	1-4	A	JP, 8-234500, A (Kyocera Corp. and another), September 13, 1996 (13. 09. 96), Full text (Family: none)	1-4	A	JP, 8-248718, A (Konica Corp.), September 27, 1996 (27. 09. 96), Full text (Family: none)	1-4
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	JP, 2-187771, A (Minolta Camera Co., Ltd. and another), July 23, 1990 (23. 07. 90), Full text (Family: none)	1-4															
A	JP, 8-211658, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), August 20, 1996 (20. 08. 96), Full text (Family: none)	1-4															
A	JP, 8-234500, A (Kyocera Corp. and another), September 13, 1996 (13. 09. 96), Full text (Family: none)	1-4															
A	JP, 8-248718, A (Konica Corp.), September 27, 1996 (27. 09. 96), Full text (Family: none)	1-4															
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>													
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>																
<p>Date of the actual completion of the international search March 10, 1998 (10. 03. 98)</p>		<p>Date of mailing of the international search report March 24, 1998 (24. 03. 98)</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>															
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>															

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G03G9/113

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G03G9/113

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

- 日本国実用新案公報 1922-1998
- 日本国公開実用新案公報 1971-1998
- 日本国登録実用新案公報 1994-1998
- 日本国実用新案登録公報 1996-1998

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 2-187771, A (ミノルタカメラ株式会社 外1名), 23. 7月. 1990 (23. 07. 90), 全文 (ファミリーなし)	1~4
A	J P, 8-211658, A (出光興産株式会社), 20. 8月. 1996 (20. 08. 96), 全文 (ファミリーなし)	1~4
A	J P, 8-234500, A (京セラ株式会社 外1名), 13. 9月. 1996 (13. 09. 96), 全文 (ファミリーなし)	1~4
A	J P, 8-248718, A (コニカ株式会社), 27. 9月. 1996 (27. 09. 96), 全文 (ファミリーなし)	1~4

- C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
  - 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
  - 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
  - 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
  - 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
  - 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
  - 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
  - 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
  - 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 10. 03. 98

国際調査報告の発送日 24.03.98

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
栗原 由紀 印  
2C 9112  
電話番号 03-3581-1101 内線 3221