

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年8月2日 (02.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/086450 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051145

(22) 国際出願日: 2007年1月25日 (25.01.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-020181 2006年1月30日 (30.01.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 落合一男 (OCHIAI, Kazuo) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 Tokyo (JP). 田邊信司 (TANABE, Shinji) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 Tokyo (JP). 成重尚昭 (NARISHIGE, Naoaki) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 Tokyo (JP).

(74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社 (NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1番1号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: EXTERNAL ADDITIVE FOR TONER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: トナー用外添剤およびその製造方法

(57) Abstract: A barium titanate external additive for toner that when blended in a toner, enhances especially the toner fluidity, electrical properties and other relevant performance, and that in a printer making use of the toner, simultaneously realizes high image density and reduced background fog and suppresses image defects, such as void and fading. Further, there is provided an industrially advantageous process for producing the same. The external additive for toner is characterized by consisting of a spherical barium titanate of 5.6 g/ml or less specific gravity.

(57) 要約: 本発明は、トナーに配合した場合に、特にトナーの流動性、電気特性等の諸特性を向上させ、該トナーを用いたプリンターにおいて、高い画像濃度と少ないバックグラウンドのかぶりを同時に実現し、更に白抜け、カスレ等の画像不良を抑制することができるチタン酸バリウム系のトナー用外添剤およびその工業的に有利な製造方法を提供することを目的とする。本発明のトナー用外添剤は、比重が5.6 g/ml以下の球状のチタン酸バリウムからなることを特徴とする。

WO 2007/086450 A1

明 細 書

トナー用外添剤およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸バリウム系のトナー用外添剤およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、プリンターの高速化、高画質化のため、トナーの流動性、電気特性、清掃性を向上させる観点からトナーの表面には無機質又は有機質の微粉末の外添剤を付着させ、流動性を向上させることが行われている。

[0003] この外添剤として、チタン酸バリウムを用いることも提案されている。例えば、シュウ酸塩法により得られる平均粒径が $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ 、BET比表面積が $0.5 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ であるチタン酸バリウムを用いる方法(例えば、特許文献1～3参照。)、或いは液相法により得られた $0.5 \sim 5 \text{m}^2/\text{g}$ であるチタン酸バリウムを用いる方法(例えば、特許文献4参照。)等が提案されているが、更なるプリンターの高速化、高画質化にも適用できる外添剤用のチタン酸バリウムの開発が望まれている。

[0004] 特許文献1:特開平7-306542号公報

特許文献2:特開平7-295282号公報

特許文献3:特開平7-306543号公報

特許文献4:特開2002-107999号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、比重が特定値以下の球状のチタン酸バリウムをトナーに配合するとトナーの流動性、電気特性等の諸特性を向上させ、該トナーを用いたプリンターにおいて高い画像濃度と少ないバックグラウンドのかぶりを同時に実現し、更に白抜け、カスレ等の画像不良を抑制することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0006] 即ち、本発明の目的とするところは、トナーに配合した場合に、特にトナーの流動性

、電気特性等の諸特性を向上させ、該トナーを用いたプリンターにおいて高い画像濃度と少ないバックグラウンドのかぶりを同時に実現し、更に白抜け、カスレ等の画像不良を抑制することができるチタン酸バリウム系のトナー用外添剤およびその工業的に有利な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明が提供するトナー用外添剤は、比重が5.6g/ml以下の球状のチタン酸バリウムからなることを特徴とするものである。

[0008] また、本発明が提供するトナー用外添剤の製造方法は、チタンアルコキシドを水で加水分解して得られた水酸化チタンとバリウム化合物とを、水とアルコールを含む溶媒中で反応させる第一工程、次いで、該第一工程で得られた生成物を400～1000℃で加熱処理して球状のチタン酸バリウムを得る第二工程とを、含むことを特徴とするものである。

発明を実施するための最良の形態

[0009] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明のトナー用外添剤は、比重が5.6g/ml以下の球状のチタン酸バリウムからなることを特徴とし、かかる構成を有する外添剤は、トナーに優れた流動性、電気特性等の諸特性を付与し、該トナーを用いたプリンターにおいて、高い画像濃度と少ないバックグラウンドのかぶりを同時に実現し、更に白抜け、カスレ等の画像不良を抑制することができる。

[0010] 本発明において、前記球状のチタン酸バリウムとは、単分散した一次粒子の状態で該チタン酸バリウムをトナー用外添剤として使用する場合には、該一次粒子のチタン酸バリウム粒子自体の粒子形状が球状であることを示し、また、微細な一次粒子が集合体を形成している凝集体の状態で該チタン酸バリウムをトナー用外添剤として使用する場合には、該集合体自体の形状が球状であることを示す。

[0011] 本発明において、前記チタン酸バリウムは球状のものが用いられ、本発明において、球状とは、下記に定義する球形度が1.0～1.4の範囲のものを示す。本発明では、前記球状のチタン酸バリウムは、真球状のものが特に好ましいが、該球状のチタン酸バリウムの球形度が好ましくは1.0～1.3、特に好ましくは1.0～1.25の範囲に

あると、該外添剤を配合したトナーの流動性等の諸物性を更に向上させることができる観点から特に好ましい。

[0012] 更に、該球状のチタン酸バリウムは、前記範囲の球形度であることに加えて、下記に定義する凹凸度が1.0～1.4、好ましくは1.0～1.3、特に好ましくは1.0～1.25の範囲にあると、該外添剤を配合したトナーの流動性とトナー樹脂に対する付着性を更に向上させることができる観点から特に好ましい。

[0013] 本発明において前記球形度と凹凸度は、サンプルを倍率10,000～30,000倍で電子顕微鏡観察したときに任意に抽出した粒子100個について画像解析処理を行い、得られたパラメーターが用いられる。即ち、球形度は下記計算式(1)で求められる100個の粒子の平均値で表され、一方、凹凸度は下記計算式(2)で求められる10個の粒子の平均値で表される。

$$\text{球形度} = \text{最大径がなす真円面積} / \text{実面積} \cdots (1)$$

$$\text{凹凸度} = \text{周囲長をなす真円面積} / \text{実面積} \cdots (2)$$

かかる画像解析処理に用いられる画像解析装置としては、特に限定されず、例えば、LUZEX AP(ニレコ社製)が挙げられる。球形度の値は1に近づくほど真球状に近くなる。一方、凹凸度は1に近づくほど、真球状に近づくとともに粒子表面が滑らかであることを表す。

[0014] 更に、本発明のトナー用外添剤は、前記球状のチタン酸バリウムであることに加えて、比重が5.6g/ml以下、好ましくは5.55g/ml以下の物性を有するものであることも重要な構成要件となる。即ち、通常の製法で得られるチタン酸バリウムは仮焼後の比重が5.7～6.0g/mlの範囲であるが、本発明で使用するチタン酸バリウムは比重が5.6g/ml以下、好ましくは5.5g/ml以下であり、従来のチタン酸バリウム系の外添剤に比べ比重が小さいものを使用するものである。本発明において比重を前記範囲にする理由は、比重が5.6g/mlを越えるとトナー粒子への付着性が悪くなり、トナーに優れた流動性、電気特性等の諸特性を付与する効果が小さくなるため、該トナーを用いたプリンターにおいて、高い画像濃度と少ないバックグラウンドのかぶり、或いは白抜け、カスレ等の画像不良を抑制することが難しくなるからである。なお、本発明では比重が5.0g/mlより小さいチタン酸バリウムを製造することが技術的

に困難であることから、特に5.0～5.55g/mlの範囲の比重のものを使用することが特に好ましい。

[0015] 本発明のトナー用外添剤で用いることができる球状のチタン酸バリウムの他の好ましい物性としては、走査型電子顕微鏡により求められる平均粒径が0.05～0.7 μm 、好ましくは0.1～0.5 μm の範囲のものを使用することが好ましい。この理由は、該球状のチタン酸バリウムの平均粒径が0.05 μm 未満では球状のチタン酸バリウム同士が二次凝集し、球形度が高い高分散品を得がたくなる傾向があり、一方、0.7 μm を越えるとトナー樹脂への付着性能が低下し、本発明の目的とする前記効果も小さくなる傾向があるからである。

[0016] なお、この平均粒径とは、単分散した一次粒子の状態で該チタン酸バリウムをトナー用外添剤として使用する場合には、該一次粒子のチタン酸バリウム粒子自体の平均粒径を示し、一方、微細な一次粒子が集合体を形成している凝集体の状態で該チタン酸バリウムをトナー用外添剤として使用する場合には、該集合体自体の平均粒径を示す。

[0017] また、本発明のトナー用外添剤は、前記平均粒径の範囲であることに加え、1 μm 以上の粒子の含有率が10重量%以下、好ましくは5重量%以下であるとトナー樹脂に対する該チタン酸バリウムの付着率を向上させることができる点で特に好ましい。なお、この場合の粒子の粒径は、前記平均粒径の定義に準じる。

[0018] また、本発明のトナー用外添剤は、BET比表面積が3～20 m^2/g 、好ましくは4～15 m^2/g であり、BET比表面積が当該範囲にあるとトナー樹脂への付着性能を更に向上させることができる点で特に好ましい。

[0019] 本発明の前記トナー用外添剤は、基本的には水熱合成法或いはアルコキシド法等の湿式法でチタン酸バリウムを得た後、該チタン酸バリウムを400～1000℃で加熱処理して得ることができるが、特にチタンアルコキシドを水で加水分解して得られた水酸化チタンとバリウム化合物とを、水とアルコールを含む溶媒中で反応させてチタン酸バリウム(以下、「球状のチタン酸バリウム前駆体」と呼ぶ。)を得る第一工程、次いで、該球状のチタン酸バリウム前駆体を400～1000℃で加熱処理して球状のチタン酸バリウムを得る第二工程とを実施して製造されたものであることが特に球形度と凹

凸度に優れた球状のチタン酸バリウムを得ることができる点で特に好ましい。

[0020] 以下、本発明のトナー用外添剤の製造方法について説明する。

前記第一工程は、チタンアルコキシドを水で加水分解して得られた水酸化チタンとバリウム化合物とを、水とアルコールを含む溶媒中で反応させて球状のチタン酸バリウム前駆体を得るものである。この第一工程では、特に球形度と凹凸度に優れた球状のチタン酸バリウム前駆体を得ることが重要で、該球形度と凹凸度の優れた球状のチタン酸バリウム前駆体を用いて後述する第二工程を行うことにより、特に球形度と凹凸度の優れた球状のチタン酸バリウムを得ることができる。

[0021] 第一工程で用いる水酸化チタンは、チタンアルコキシドを水で加水分解して得られるもので、前記チタンアルコキシドとしては、例えばチタンメトキシド、チタンエトキシド、チタンプロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシド等が使用できる。この中、チタンブトキシドが工業的に容易に入手可能で、原料自体の安定性もよく、また、分離生成するブタノール自体も取り扱いが容易である等の諸物性面から特に好ましく用いられる。なお、このチタンアルコキシドは、例えば、アルコール、トルエン、ヘキサン等の溶媒に溶解した溶液として用いることもできる。チタンアルコキシドを水で加水分解する方法は、常法に従ってチタンアルコキシドと水とを接触させればよく、例えば、チタンアルコキシドを含む溶液に、水を添加する方法等が挙げられる。この加水分解反応における水の添加量はチタンアルコキシドに対するモル比で2倍モル以上、好ましくは20倍モル以上で行うことが好ましい。加水分解を行う温度は10～80℃、好ましくは20～70℃で行うことが好ましい。

[0022] かくして、チタンアルコキシドの加水分解により水酸化チタン、アルコール及び水を含む懸濁液が得られるが、本発明では、該懸濁液は後述する本発明の第一工程の水酸化チタン、アルコール及び水を含むA液の一成分としてそのまま用いることができる。

[0023] 次に前記で得られた水酸化チタンとバリウム化合物とを、水とアルコールを含む溶媒中で反応させる。

前記バリウム化合物としては、例えば、水酸化バリウム、塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム、バリウムアルコキシド等を用いることができ、この中、水酸化バリウムが

反応の推進力となる塩基性を有し、かつ安価である点で特に好ましい。

[0024] 前記水を含む溶媒に含有させるアルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の1種又は2種以上を使用することができるが、その使用に当たっては、前記チタンアルコキシドを加水分解する際に水酸化チタンとともに副生するアルコールと同じものを用いることが望ましい。

[0025] この第一工程において水酸化チタンとバリウム化合物との反応を水100重量部に対してアルコールを10～400重量部、好ましくは30～100重量部含む溶媒中で行うと特に球形度と凹凸度が優れた球状のチタン酸バリウム前駆体を得られる点で特に好ましく、このため、第一工程の反応でチタンアルコキシドを水で加水分解して得られた水酸化チタン、アルコール(A1)及び水(A2)を含む溶液(A液)に、バリウム化合物と水(B1)を含む溶液(B液)を水(A2+B1)100重量部に対してアルコール(A1)が10～400重量部、好ましくは30～100重量部となるように添加し反応を行うと、工業的に有利に球形度と凹凸度の優れた球状のチタン酸バリウム前駆体を得ることができる点で特に好ましい。なお、前記したとおりチタンアルコキシドを水で加水分解して得られる水酸化チタン、アルコール及び水を含有する懸濁液は、第一工程で用いる前記A液の一成分としてそのまま用いることができる。

[0026] 本発明の第一工程において、該チタン酸バリウム前駆体の生成反応は、pHが10以上で進行するため、バリウム化合物として水酸化バリウム等のアルカリ性を示す化合物を用いた場合を除いて、例えば、バリウム化合物として塩化バリウム、硝酸バリウム、酢酸バリウム等を用いた場合は、該バリウム化合物をA液に添加後、必要によりpHを10以上、好ましくは12～14にするためにアンモニア、水酸化ナトリウム等の常用のアルカリ剤を反応液に添加することが好ましい。

[0027] この第一工程での反応条件は、バリウム化合物の添加量がチタン化合物中のTiに対するバリウム化合物中のBaのモル比(Ba/Ti)で1.0～1.5、好ましくは1.1～1.2であると化学量論比のチタン酸バリウムを容易に調整できる点で好ましい。一方、このモル比が1.0未満では化学量論比に対してバリウムが不足となり、このモル比が1.5を超えると化学量論比に対して過剰なバリウムの洗浄工程が長くなるため好ましくない。

[0028] この第一工程において、反応温度及ぶ昇温速度等の反応条件を更に制御して反応を行うことにより、粒度分布がシャープで所望の平均粒径を有し、尚且つ球形度と凹凸度に優れた球状のチタン酸バリウム前駆体を得ることができる。

[0029] 即ち、本発明では第一工程での反応は反応温度が10～100℃、好ましくは20～90℃で行われるが10～60℃、好ましくは50～60℃の温度域では、微細な該チタン酸バリウム前駆体が生成し、この温度から徐々に80～100℃の温度まで昇温し、次いで80～100℃に保持して、0.5～24時間、好ましくは1～10時間反応を行うことにより、該微粒なチタン酸バリウム前駆体が凝集した球状の集合体とすることができる。なお、前記昇温は、昇温速度が好ましくは5～50℃/時間、好ましくは10～30℃/時間として行うと工程時間と設備負荷との両面に対するバランスがとれ、尚且つ特に粒度分布がシャープで球形度と凹凸度の優れた球状のチタン酸バリウムが得られる点で特に好ましい。

反応終了後、固液分離し、必要により洗浄して球状のチタン酸バリウム前駆体を得ることができる。

[0030] 第二工程は、前記球状のチタン酸バリウム前駆体を400～1000℃、好ましくは600～900℃で加熱処理して、球状のチタン酸バリウムを得る工程である。

本発明の第二工程で、加熱温度を前記範囲とする理由は、加熱温度が400℃未満では湿式工程中の有機物が残留するケースがあり、一方、1000℃を超えると得られる球状のチタン酸バリウムの比重、球形度及び凹凸度が損なわれるからである。

[0031] 加熱雰囲気は大気中又は不活性ガス雰囲気中であってもよく、特に制限されるものではない。また、加熱時間は2～30時間、好ましくは4～10時間とすることが好ましい。なお、本発明において、この加熱処理は何度行ってもよく、加熱、粉碎を繰り返しながら行ってもよい。

[0032] 加熱終了後、冷却し必要により粉碎、分級して球状のチタン酸バリウムを得ることができる。

かくして得られる球状のチタン酸バリウムは、走査型電子顕微鏡から求められる平均粒径が0.05～0.7 μm 、好ましくは0.1～0.5 μm で、粒径が1 μm 以上の粒子の含有量が10重量%以下、好ましくは5重量%以下で、BET比表面積が3～20 m^2

／g、好ましくは $4\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ であり、且つ球形度と凹凸度の値がともに1.0～1.4、好ましくは1.0～1.3、特に好ましくは1.0～1.25で、比重が $5.6\text{g}/\text{ml}$ 以下、好ましくは $5.5\text{g}/\text{ml}$ 以下、特に好ましくは $5.0\sim 5.5\text{g}/\text{ml}$ の諸物性を有する球状のチタン酸バリウムである。

[0033] 本発明のトナー用外添剤は、磁性一成分トナー、二成分トナー及び非磁性トナー等の静電記記録方式に使用することができ、その製造履歴も特に制限されず、例えば、粉碎法或いは重合法で製造したトナーであってもよい。トナー用の結着剤樹脂としては、公知の合成樹脂或いは天然樹脂であってもよく、その一例を示せば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂、ジエン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリ塩化ビニル、マレイン酸樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール、ロジン、テルペン樹脂、キシレン樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂、シリコン系樹脂、フェノール系樹脂、石油樹脂及びウレタン系樹脂等が挙げられ、これらは1種又は2種以上で使用することができるが、特にこれらに制限されるものではない。また、帯電調整剤、離型剤、磁性粉末、着色剤、導電性付与材、滑剤等の従来トナーの分野で 사용되는添加剤を結着剤樹脂中に添加したトナーであってもよい。

[0034] 本発明の外添剤は、トナー粒子に0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%外添して使用することができる。更に、本発明の外添剤は、他の流動性改良剤と併用して用いることができる。他の流動化改良剤としては、例えば疎水性シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、窒化硼素、炭化珪素等の無機粉末や、脂肪族金属塩、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン等の微粉末が挙げられ、これらは1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0035] 本発明の外添剤を、前記トナー粒子に混合添加(外添)する方法は、トナー粒子と本発明の外添剤との均一な混合が達成されるもので行うことが好ましく、トナー粒子に本発明の外添剤を0.01～20重量%、好ましくは0.1～5重量%添加し、ヘンシェルミキサー等の混合機を用いて均一に混合することが好ましい。

実施例

[0036] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

(チタン酸バリウム試料の調製)

[0037] (チタン酸バリウム試料1-1);

(第一工程;球状のチタン酸バリウム前躯体の調製)

接液部がテフロン(登録商標)製の溶解槽に純水700重量部、試薬の水酸化バリウム八水和物(関東化学)230重量部を仕込み、傾斜パドル翼で攪拌しながら加熱し80℃の水溶液を調整する(B液)。接液部がテフロン(登録商標)製の反応槽にn-ブタノール(関東化学)560重量部、試薬のテトラ-n-ブトキシチタン(和光純薬)180重量部をそれぞれ仕込み、傾斜パドル翼を用いて攪拌しながら、純水500重量部を徐々に加えて加水分解し、25℃の水酸化チタンスラリーを調整した(A液)。この水酸化チタンスラリー(B液)に対し、水酸化バリウム水溶液(A液)を速やかに添加すると温度は50℃まで上昇した。容器を還流しながら毎時15℃の昇温速度にて90℃まで加熱し、更に90℃にて1時間熟成を行った。冷却後、ブフナーロートに濾紙(5C)を敷いて、アスピレーターで吸引しながら濾過を行い、析出した結晶のケーキを得た。分離で得られたケーキを接液部がテフロン(登録商標)製の洗浄槽に移し、2~4%の酢酸水溶液を300重量部加えて洗浄・濾過を2回繰り返した後、得られたケーキを105℃で24時間乾燥して第一工程の球状のチタン酸バリウム前躯体粉末を得た。

(第二工程;球状のチタン酸バリウムの調製)

第一工程の球状のチタン酸バリウム前躯体粉末をロールミルにて解砕した後、ムライト製匣鉢に仕込み、850℃で4時間の仮焼を行った。乾燥工程から熱処理の工程において生成する凝集はジェットミルで除いてサンプルとした。得られたサンプルのバリウムとチタンのモル比(Ba/Ti)は蛍光X線分析から1.004であった。

また、得られた球状のチタン酸バリウムの電子顕微鏡写真を図1に示す。

[0038] (チタン酸バリウム試料1-2);

(第一工程;球状のチタン酸バリウム前躯体の調製)

接液部がテフロン(登録商標)製の溶解槽に純水600重量部、試薬の水酸化バリウム八水和物(関東化学)285重量部を仕込み、傾斜パドル翼で攪拌しながら加熱し80℃の水溶液を調整する(B液)。接液部がテフロン(登録商標)製の反応槽にn-ブタノール(関東化学)560重量部、試薬のテトラ-n-ブトキシチタン(和光純薬)220重

量部をそれぞれ仕込み、傾斜パドル翼を用いて攪拌しながら、純水200重量部を徐々に加えて加水分解し、25℃の水酸化チタンスラリーを調整した(A液)。この水酸化チタンスラリー(A液)に対し、水酸化バリウム水溶液(B液)を速やかに添加すると温度は50℃まで上昇した。容器を還流しながら毎時30℃の昇温速度にて90℃まで加熱し、更に90℃にて1時間熟成を行った。冷却後、ブフナーロートに濾紙(5C)を敷いて、アスピレーターで吸引しながら濾過を行い、析出した結晶のケーキを得た。分離で得られたケーキを接液部がテフロン(登録商標)製の洗浄槽に移し、2~4%の酢酸水溶液を300重量部加えて洗浄・濾過を2回繰り返した後、得られたケーキを105℃で24時間乾燥して第一工程の球状のチタン酸バリウム前駆体粉末を得た。

(第二工程;球状のチタン酸バリウムの調製)

第一工程の球状のチタン酸バリウム前駆体粉末をロールミルにて解砕した後、ムライト製匣鉢に仕込み、750℃で4時間の仮焼を行った。乾燥工程から熱処理の工程において生成する凝集はジェットミルで除いてサンプルとした。得られたサンプルのバリウムとチタンのモル比(Ba/Ti)は蛍光X線分析から1.004であった。得られたものをチタン酸バリウム試料1-2とした。

[0039] (チタン酸バリウム試料1-3);

前記チタン酸バリウム試料1-2の調製において、第二工程の熱処理温度を650℃で4時間とした以外は前記チタン酸バリウム試料1-2と同様にチタン酸バリウムを得た。

[0040] (チタン酸バリウム試料2);

前記チタン酸バリウム試料1-1の調製において、第二工程の熱処理温度を1050℃、4時間とした以外は前記チタン酸バリウム試料1-1と同様にチタン酸バリウムを得た。

[0041] (チタン酸バリウム試料3);

接液部がテフロン(登録商標)製の反応槽に純水720重量部を入れ、傾斜パドル翼で攪拌しながら試薬の炭酸バリウム(関東化学)106重量部を加えスラリーを作製した。接液部がテフロン(登録商標)製の調合槽に純水560重量部を入れ、攪拌子で攪拌しながら試薬の蔞酸二水和物(関東化学)130重量部を加える。更に四塩化チタ

ン(住友チタニウム)を酸化チタン換算濃度15%に希釈調整した水溶液256重量部を加える。この段階で蓚酸チタニル水溶液が得られる。炭酸バリウムスラリーを25℃に保ちながら、蓚酸チタニル水溶液を2時間かけて定速添加した。添加終了後更に30分間攪拌したのち、ブフナーロートに濾紙(5C)を敷いて、アスピレーターで吸引しながら濾過を行い、反応により析出した蓚酸バリウムチタニル四水和物のケーキを得た。この蓚酸バリウムチタニルのケーキを接液部がテフロン(登録商標)製の洗浄槽に移し、純水1200重量部を加えて攪拌し、30分間リパルプ洗浄を行った。反応後と同様に濾過を行い、得られたケーキを80℃で24時間乾燥して蓚酸バリウムチタニル四水和物の乾燥粉215重量部を得た。得られた蓚酸バリウムチタニル四水和物の平均粒径は $12\mu\text{m}$ であり、バリウムとチタンのモル比(Ba/Ti)は蛍光X線分析から1.003であった。

得られた蓚酸バリウムチタニル四水和物をムライト製匣鉢に仕込み、エアを通じながら800℃で20時間の脱蓚酸処理を行った。得られた粉末のBET比表面積は $7.05\text{m}^2/\text{g}$ であった。この粉末をロールミルにて解砕した後、再びムライト製匣鉢に仕込み、950℃で20時間の仮焼を行った。熱処理の工程において生成する凝集はジェットミルで除いてサンプルとした。

[0042] (チタン酸バリウム試料4)；

ナイロン製ポットに5mmφジルコニアボールを1100重量部入れ、純水120重量部、ポリカルボン酸アンモニウム0.1重量部、試薬の炭酸バリウム(関東化学)42.4重量部、試薬の酸化チタン(高純度化学)17.2重量部をそれぞれ仕込み、密封した後回転速度100rpmにて24時間の媒体粉碎・混合を行った。ポットの内容物をバットに移して105℃で24時間の乾燥を行い、 $300\mu\text{m}$ の篩にてボールと分離して混合粉末を得た。この粉末をムライト製匣鉢に仕込み、950℃で20時間の仮焼を行った。熱処理の工程において生成する凝集はジェットミルで除いてサンプルとした。

[0043] (チタン酸バリウムの物性評価)

(粒度特性)

平均粒径は任意に抽出した1000個の粒子について走査型電子顕微鏡写真から、その平均値として求めた。また、 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の含有量はレーザー法マイクロトラ

ック粒度分析計により求めた。

(比表面積)

BET法モノソープ比表面積測定装置を用いて常法にて測定した。

(形状係数)

画像解析装置LUZEX AP(ニレコ社製)を用いて、任意に抽出した100個の粒子について画像解析より得たパラメーターを用いて算出した。球形度は(最大径がなす真円面積)/(実面積)を、凹凸度は(周囲長をなす真円面積)/(実面積)をそれぞれ計算し、その平均値としてそれぞれ求めた。

(比重)

液相置換法の原理で比重測定を行う自動比重測定装置MAT-7000(セイシン企業社製)を用いて、液相をエタノールとして常温(25℃)にて測定した。

[0044] [表1]

チタン酸バリウム 試料	SEM 平均粒径 (μm)	BET 法 比表面積 (m^2/g)	1 μm 以上の粒 子含有量 (重 量%)	球形度	凹凸度	比重
試料 1-1	0.34	4.42	0	1.23	1.17	5.30
試料 1-2	0.15	12.09	0	1.36	1.30	5.43
試料 1-3	0.15	12.13	0	1.30	1.25	5.39
試料 2	0.66	2.60	45.2	1.60	1.39	5.90
試料 3	0.33	4.52	10.6	1.50	1.36	5.84
試料 4	0.39	4.04	22.9	1.50	1.40	5.83

[0045] 実施例1～3及び比較例1～4

(トナー用外添剤としての評価)

(トナーの調製)

ポリエステル樹脂 (Mn; 4300、Mw; 42000、酸価: 6mgKOH/g、Tg: 61℃)、カーボンブラック (商品名; キャボット リーガル330)、含金属染料 (商品名; オリエント 化学工業 ポントロンE-84) 1重量部及び低分子量ポリプロピレン (商品名; 三洋化成工業 ビスコール660P) 2重量部をヘンシェルミキサーで混合し、シリンダー温度を160℃に設定した二軸混練押出機を用いて混練した。得られた混合物を冷却したのち、ジェットミルによる微粉碎機を用いて粉碎し、気流分級機を用いて分級することにより平均粒径9 μ mのトナー粒子を得た。

次いで、前記で得られたトナー粒子100重量部、疎水性シリカ (商品名; 日本エアロジル R-972) 0.6重量部、及び前記で調製した各チタン酸バリウム試料1重量部をヘンシェルミキサーを用いて十分に混合し、次いで100メッシュのフルイをとおして各トナー試料を得た。なお、チタン酸バリウムを添加していないものを比較例4とした。

このトナー試料を用いて市販のレーザープリンターを用いてテストパターンを印刷し、1,000枚目の印刷物についてマスベク濃度計を用いて画像濃度を、目視にてバックグラウンドのカブリ及び黒ベタ均一性を評価した。なお、バックグラウンドのカブリと黒ベタ均一性の評価は以下のとおりである。

[0046] バックグラウンドのかぶりの評価

○; かぶりを全く生じていない

△; わずかなかぶりを生じている

×; 著しいかぶりを生じている

[0047] 黒ベタ均一性の評価

○; 濃度ムラが全くない

△; わずかに濃度のムラがある

×; 著しい濃度のムラがある

これらの評価結果を表2に示した。

[0048] [表2]

	チタン酸ハブリウム試料 の種類	画像濃度	バックグラウンドのかぶり の評価	黒べた均一性の評 価
実施例 1	試料 1-1	1.47	○	○
実施例 2	試料 1-2	1.46	○	○
実施例 3	試料 1-3	1.45	○	○
比較例 1	試料 2	1.39	×	×
比較例 2	試料 3	1.42	△	×
比較例 3	試料 4	1.39	△	×
比較例 4	—	1.33	×	×

[0049] 表2の結果より、本発明のチタン酸バリウムを外添したトナーを用いたプリンターは高い画像濃度と少ないバックグラウンドのかぶりを同時に実現し、更にかぶりやカスレ等の画像不良が何れも比較例のものと比べて改良されていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明のチタン酸バリウム系の外添剤をトナーに配合することにより、特にトナーの流動性、電気特性等の諸特性を向上させ、高い画像濃度と少ないバックグラウンドのかぶりを同時に実現し、更に白抜け、カスレ等の画像不良を抑制することができる。

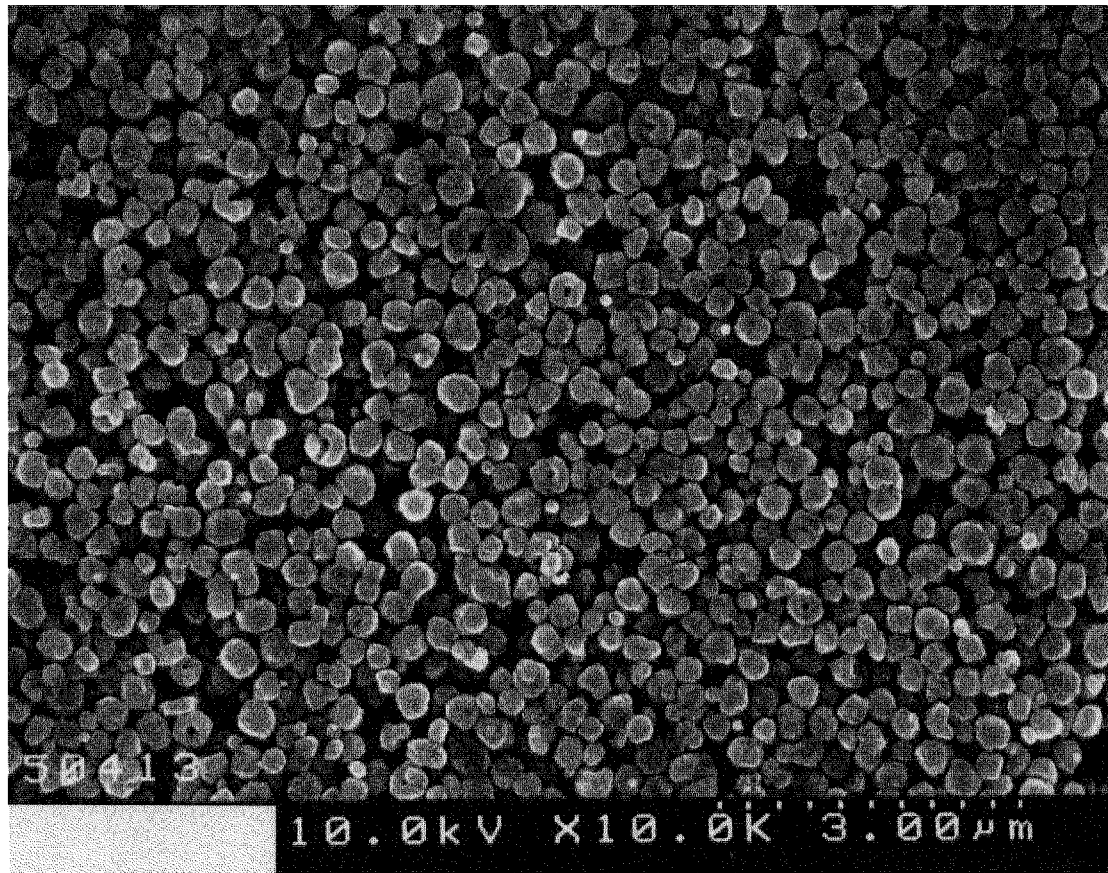
図面の簡単な説明

[0051] [図1]チタン酸バリウム試料1-1の粒子形状を示す電子顕微鏡写真。

請求の範囲

- [1] 比重が5.6g/ml以下の球状のチタン酸バリウムからなることを特徴とするトナー用外添剤。
- [2] 前記球状のチタン酸バリウムは球形度が1.0～1.4である請求項1記載のトナー用外添剤。
- [3] 前記球状のチタン酸バリウムは凹凸度が1.0～1.4である請求項2記載のトナー用外添剤。
- [4] 前記球状のチタン酸バリウムは平均粒径が0.05～0.7 μ mである請求項1乃至3記載のトナー用外添剤。
- [5] 前記球状のチタン酸バリウムは1 μ m以上の粒子の含有量が10重量%以下である請求項4記載のトナー用外添剤。
- [6] チタンアルコキシドを水で加水分解して得られた水酸化チタンとバリウム化合物とを、水とアルコールを含む溶媒中で反応させる第一工程、次いで、該第一工程で得られた生成物を400～1000℃で加熱処理して球状のチタン酸バリウムを得る第二工程とを、含むことを特徴とするトナー用外添剤の製造方法。
- [7] 前記第一工程で用いる水とアルコールを含む溶媒が水100重量部に対してアルコールを10～400重量部含むものである請求項6記載のトナー用外添剤の製造方法。
- [8] 前記第一工程は、チタンアルコキシドを水で加水分解して得られた水酸化チタン、アルコール(A1)及び水(A2)を含む溶液(A液)に、バリウム化合物と水(B1)を含む溶液(B液)を水(A2+B1)100重量部に対してアルコール(A1)が10～400重量部となるように添加し反応を行うものである請求項7記載のトナー用外添剤の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03G9/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03G9/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-55609 A (Canon Inc.), 03 March, 2005 (03.03.05), Claims 3, 4, 5; Par. Nos. [0031], [0032], [0122] (Family: none)	1-8
Y	JP 7-295282 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 November, 1995 (10.11.95), Claim 1; Par. No. [0031] & EP 681224 A1 & US 5561019 A & US 5702858 A	1-8
Y	JP 2005-316226 A (Canon Inc.), 10 November, 2005 (10.11.05), Claims 1, 4; Par. Nos. [0079] to [0083]; table 2 (Family: none)	4, 5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 February, 2007 (14.02.07)

Date of mailing of the international search report
27 February, 2007 (27.02.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/051145

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-316225 A (Canon Inc.), 10 November, 2005 (10.11.05), Claims 1, 4; Par. Nos. [0051] to [0056] (Family: none)	4, 5
Y	JP 2004-287197 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 14 October, 2004 (14.10.04), Claim 2; Par. Nos. [0041], [0076], [0084], [0086] & US 2004/0197693 A1	1-4
Y	JP 2001-66820 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 16 March, 2001 (16.03.01), Claim 1; Par. Nos. [0009], [0028], [0029] & US 2002/0115008 A1	1-4
A	JP 2004-26641 A (Hokko Chemical Industry Co., Ltd.), 29 January, 2004 (29.01.04), Claims 1, 4; Par. No. [0049]; example 2 (Family: none)	6-8
A	JP 2005-306691 A (Fukuoka-ken), 04 November, 2005 (04.11.05), Claims 1, 3; examples (Family: none)	6-8
A	JP 5-330824 A (Tayca Corp.), 14 December, 1993 (14.12.93), Claims 1, 11; Par. Nos. [0025] to [0027]; examples (Family: none)	6-8
A	JP 2005-289668 A (Toda Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 October, 2005 (20.10.05), Claim 1; Par. Nos. [0037], [0049]; example 7; tables 1, 2 (Family: none)	6-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03G9/08 (2006. 01) i			
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（I P C）） Int.Cl. G03G9/08			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 7 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 7 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 7 年			
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	
Y	J P 2 0 0 5 - 5 5 6 0 9 A (キヤノン株式会社) 2 0 0 5 . 0 3 . 0 3 , 請求項 3 , 請求項 4 , 請求項 5 , 段落【0 0 3 1】 , 【0 0 3 2】 , 【0 1 2 2】 (ファミリーなし)	1 - 8	
Y	J P 7 - 2 9 5 2 8 2 A (松下電器産業株式会社) 1 9 9 5 . 1 1 . 1 0 , 請求項 1 , 段落【0 0 3 1】 & E P 6 8 1 2 2 4 A 1 & U S 5 5 6 1 0 1 9 A & U S 5 7 0 2 8 5 8 A	1 - 8	
☒ 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」 国際出願日前の出願または特許であるが、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 1 4 . 0 2 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 7 . 0 2 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 鈴木 雅雄 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1	2 H 3 4 9 3

C (続き). 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
Y	JP 2005-316226 A (キヤノン株式会社) 2005. 11. 10, 請求項1, 請求項4, 段落【0079】～ 【0083】, 表2 (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP 2005-316225 A (キヤノン株式会社) 2005. 11. 10, 請求項1, 請求項4, 段落【0051】～ 【0056】 (ファミリーなし)	4, 5
Y	JP 2004-287197 A (富士ゼロックス株式会社) 2004. 10. 14, 請求項2, 段落【0041】, 【0076】, 【0084】, 【0086】 & US 2004/0197693 A1	1-4
Y	JP 2001-66820 A (富士ゼロックス株式会社) 2001. 03. 16, 請求項1, 段落【0009】, 【0028】, 【0029】 & US 2002/0115008 A1	1-4
A	JP 2004-26641 A (北興化学工業株式会社) 2004. 01. 29, 請求項1, 請求項4, 段落【0049】, 実施例2 (ファミリーなし)	6-8
A	JP 2005-306691 A (福岡県) 2005. 11. 04, 請求項1, 請求項3, 実施例 (ファミリー なし)	6-8
A	JP 5-330824 A (テイカ株式会社) 1993. 12. 14, 請求項1, 請求項11, 段落【0025】 ～【0027】, 実施例 (ファミリーなし)	6-8
A	JP 2005-289668 A (戸田工業株式会社) 2005. 10. 20, 請求項1, 段落【0037】, 【0049】, 実施例7, 表1, 表2 (ファミリーなし)	6-8