(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(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 2007/086451 A1

(51) 国際特許分類:
G03G 9/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/051146

(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2006-020182 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]; 〒1368815 東京都江東区亀戸９丁目１１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１１番１号 Tokyo (JP). 田邉信司 (TANABE, Shinji) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１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１１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.); 〒1368815 東京都江東区亀戸９丁目１１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 especially a color toner, enhances 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 retains high image quality even in high temperature high humidity and low temperature low humidity environments. 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 having undergone coating treatment with a hydrophobicizing agent.

(57) 要約: 本発明は、特にカラートナーに配合した場合に、トナーの流動性、電気特性等の諸特性を向上させ、該トナーを用いたカラープリンターにおいて高い画像濃度と少ないバックグランドのかぶりを同時に実現し、更に更に高温高湿、低温低湿環境下においても高画質を維持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。 本発明のトナー用外添剤は、疎水化剤で被覆処理された球状のチタン酸バリウムからなることを特徴とする。

WO 2007/086451 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0．1～4μm、BET比表面積が0．5～20m^2/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0．5～5m^2/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、疎水化剤で被覆処理された球状のチタン酸バリウムを特にカラー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、該トナーを用いたカラープリンターにおいて高い画像濃度と少ないバックグランドのかぶりを同時に実現し、更に高温高湿、低温低湿環境下においても高画質を維持することができることを見出し、本発明を完成するに到った。

[0006] 即ち、本発明の目的とするところは、特にカラートナーに配合した場合に、トナーの流動性、電気特性等の諸特性を向上させ、該トナーを用いたカラープリンターにおいて高い画像濃度と少ないバックグランドのかぶりを同時に実現し、更に高温高湿、低温低湿環境下においても高画質を維持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、疎水化剤で被覆処理された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。

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、次いで該球状のチタン酸バリウムと疎水化剤とを接触させる第三工程とを、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

[0008] 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、疎水化剤で被覆処理された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、特にカラートナーに優れた流動性、電気特性等の諸特性を付与し、該トナーを用いたカラープリンターにおいて、高い画像濃度と少ないバックグランドのかぶりを同時に実現し、更に高温高湿、低温低湿環境下においても高画質を維持することができる。

[0009] 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疎水化剤で被覆処理した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疎水化剤で被覆処理した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。

[0010] 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。

[0011] 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。

[0012] 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100個の粒子の平均値で表される。

球形度＝最大径がなす真円面積／実面積・・・・(1)

凹凸度＝周囲長をなす真円面積／実面積・・・・(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。

[0013] 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を用いることに加えて、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を使用することが好ましい。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、本発明で使用する球状のチタン酸バリウムは比重が5．6g／ml以下、好ましくは5．55g／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ことが好ましく、このような比重が小さい球状のチタン酸バリウムを用いることにより、更に、トナー樹脂への付着率を向上させ、該トナーを用いたカラープリンターにおいて、高い画像濃度と少ないバックグランドのかぶり等の画像性能を向上させることができる。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。

[0014] 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0．05～0．7μm、好ましくは0．1～0．5μm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0．05μm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、0．7μm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。

[0015] なお、この平均粒径とは、単分散した一次粒子の状態で該疎水化剤で被覆処理した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疎水化剤で被覆処理した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。

[0016] また、使用する球状のチタン酸バリウムはBET比表面積が3～20m^2／g、好ましくは4～15m^2／gであり、BET比表面積が当該範囲にある球状のチタン酸バリウムを使用す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。

[0017] 本発明において、前記球状のチタン酸バリウムを被覆処理する疎水化剤としては、例えば、脂肪酸、脂環族カルボン酸、芳香族カルボン酸、それらの化合物のスルホン酸、及び樹脂酸等の有機酸、或いはこれらの有機酸の金属塩、アミン塩、エステル、或いはシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコーンオイル、パラフィン等が挙げられる。これらは単独で又は必要に応じ2種以上組み合わせて用いられる。

[0018] 本発明に使用する上記脂肪酸、脂環族カルボン酸、芳香族カルボン酸、樹脂酸として例えば、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸、リグノセリン酸等の飽和脂肪酸、ソルビン酸、エライジン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、セトレイン酸、エルカ酸、リシノール酸等の不飽和脂肪酸、シクロペンタン環やシクロヘキサン

環を持つナフテン酸等の脂環族カルボン酸、酢酸、酪酸、安息香酸、フタル酸等に代表されるベンゼンカルボン酸類、ナフトエ酸やナフタル酸等のナフタレンのカルボン酸等の芳香族カルボン酸、アビエチン酸、ピマル酸、パラストリン酸、ネオアビエチン酸等の樹脂酸が挙げられる。

上記脂肪酸、脂環族カルボン酸、芳香族カルボン酸、樹脂酸の金属塩、アミン塩としては、例えば、ラウリン酸カリウム、ミリスチン酸カリウム、パルミチン酸カリウム、ナトリウム、ステアリン酸バリウム、カルシウム、亜鉛、カリウム、コバルト(II)、錫(IV)、ナトリウム、鉛(II)等の飽和脂肪酸塩、オレイン酸亜鉛、カリウム、コバルト(II)、ナトリウム、カリウムジエタノールアミン塩等の不飽和脂肪酸塩、ナフテン酸鉛、シクロヘキシル酪酸鉛等の脂環族カルボン酸塩、安息香酸ナトリウムやサリチル酸ナトリウム等の芳香族カルボン酸塩が挙げられる。

上記脂肪酸、脂環族カルボン酸、芳香族カルボン酸、樹脂酸のエステルとして例えば、カプロン酸エチル、カプロン酸ビニル、アジピン酸ジイソプロピル、カプリル酸エチル、カプリン酸アリル、カプリン酸エチル、カプリン酸ビニル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジイソプロピル、イソオクタン酸セチル、ジメチルオクタン酸オクチルドデシル、ラウリン酸メチル、ラウリン酸ブチル、ラウリン酸ラウリル、ミリスチン酸メチル、ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸イソセチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸イソトリデシル、パルミチン酸メチル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸オクチル、パルミチン酸セチル、パルミチン酸イソステアリル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸コレステリル、イソステアリン酸イソセチル、ベヘニン酸メチル、ベヘニル等の飽和脂肪酸エステル、オレイン酸メチル、リノール酸エチル、リノール酸イソプロピル、オリーブオレイン酸エチル、エルカ酸メチル等の不飽和脂肪酸エステル、その他、長鎖脂肪酸高級アルコールエステル、ネオペンチルポリオール(長鎖、中鎖を含む)脂肪酸系エステルおよび部分エステル化合物、ジペンタエリスリトール長鎖脂肪酸エステル、コンプレックス中鎖脂肪酸エステル、12－ステアロイルステアリン酸イソセチル、イソステアリル、ステアリル、牛脂脂肪酸オクチルエステル、多価アルコール脂肪酸エステル／アルキルグリセリルエーテルの脂肪酸エステ

ル等の耐熱性特殊脂肪酸エステル、安息香酸エステル系に代表される芳香族エステル等が挙げられる。

上記脂肪族、脂環族、芳香族のスルホン酸の例として、スルホ琥珀酸、ジオクチルスルホ琥珀酸、ラウリルスルホ酢酸、テトラデセンスルホン酸等のスルホン酸、ラウリル、ミリスチル、パルミチン、ステアリン、オレイン、セチル等のアルキル基からなるアルキル硫酸、ポリオキシエチレン(2) ラウリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(3) ラウリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(4) ラウリルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(3) アルキルエーテル硫酸、ポリオキシエチレン(4) ノニルフェニルエーテル硫酸等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸、直鎖(C10,C12,C14) アルキルベンゼンスルホン酸、分岐アルキルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の芳香族スルホン酸等が挙げられる。

上記脂肪族、脂環族、芳香族のスルホン酸の金属塩の例として、上記の脂肪族、脂環族、芳香族のスルホン酸のナトリウム塩が挙げられる。

[0019] シランカップリング剤の例として、γ－(2－アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－(2－アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－(2－アミノエチル)3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－β－(N－ビニルベンジルアミノエチル)－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n－ブチルトリメトキシシラン、n－ヘキサデシルトリメトキシシラン、n－オクタデシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、β－(3, 4－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N－β－(アミノエチル)－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－ユレイドプロピルトリエトトキシシラン、アミノフッ

素シラン等が挙げられる。

[0020] また、チタネートカップリング剤としては、側鎖の型がアミノ、亜リン酸、ピロリン酸、カルボン酸が挙げられ、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2－ジアリルオキシメチル－1－ブチル)ビス(ジ－トリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N－アミノエチル－アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート、ポリジイソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、ポリジノルマルブチルチタネート等が挙げられる。

[0021] 本発明において、前記疎水化剤の中、特にシランカップリング剤が各種疎水基のバリエーションが多く、また、各種トナー樹脂への相性がよいので特に好ましく用いられる。

[0022] これら疎水化剤の被覆量は、球状のチタン酸バリウムに対して0．5～5重量%、好ましくは1～3重量%とすることが好ましい。この理由は、疎水化剤の被覆量が0．5重量%未満では当該チタン酸バリウムの表面積に対して、被覆する疎水化剤が3／4未満の被覆となり、添加効果が発現しない傾向があり、一方、5重量%を越えると二次凝集が進み、造粒するなどトナー樹脂との混合分散工程において不具合を生じる傾向があるためである。

[0023] 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℃で加熱処理して得られる球状のチタン酸バリウムと疎水化剤とを接触させる方法でも製造することができるが、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、次いで該球状のチタン酸バリウムと疎水化剤とを接触させる第三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外添剤を得ることができる点で特に好ましい。

[0024] 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、第三工程を行うことにより、特に球形度と凹凸度の優れた本発明の外添剤を得ることができる。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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種以上で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。

[0030] 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が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。

[0031] 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。

[0032] 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。

[0033] 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躯体を得ることができる。

[0034] 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躯体が生成し、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躯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躯体を得ることができる。

[0035] 第二工程は、前記球状のチタン酸バリウム前躯体を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球形度、凹凸度、更には比重が損なわれるからである。

[0036] 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、粉砕を繰り返しながら行ってもよい。

[0037] 加熱終了後、冷却し必要により粉砕、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0．05～0．7μm、好ましくは0．1～0．5μmで、粒径が1μm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3～20m^2／g、好ましくは4～15m^2／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5．6g／ml以下、好ましくは5．5g／ml以下、特に好ましくは5．0～5．5g／mlの諸物性を有する球状のチタン酸バリウムである。

[0038] 次いで、第三工程で、前記で得られた球状のチタン酸バリウムと疎水化剤とを接触させ、該球状のチタン酸バリウムを疎水化剤で被覆処理する。

該球状のチタン酸バリウムと疎水化剤の接触は、湿式又は乾式で行うことができる。湿式法により行う場合は、前記疎水化剤を所望の濃度含む溶媒に前記球状チタン酸バリウムを浸漬し、溶媒ごと噴霧乾燥するか、或いは固液分離後、乾燥を行うことにより、該球状のチタン酸バリウムを疎水化剤で被覆処理した本発明の外添剤を得ることができる。

一方、乾式法は疎水化剤と球状のチタン酸バリウムとをヘンシェルミキサー等を用いて乾式で十分混合する方法、或いは疎水化剤を溶剤で希釈し、球状のチタン酸バリウムに前記希釈液を加えて混合し、これを加熱、乾燥することにより、該球状のチタン酸バリウムを疎水化剤で被覆処理した本発明の外添剤を得ることができる。

なお、疎水化剤の添加量は、前述したように球状のチタン酸バリウムに対して0．5～5重量%、このましくは1～3重量%となるように調製することが好ましい。

[0039] 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、粉砕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、シリーコン系樹脂、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、導電性付与財、滑剤等の従来トナーの分野で使用される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。

[0040] 本発明の外添剤は、トナーに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。

[0041] 本発明の外添剤を、前記トナーに混合添加（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

[0042] 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。

なお、実施例においてチタン酸バリウム試料の物性評価は下記のとおり行った。

（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。

（比表面積）

BET法モノソーブ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。

[0043] (チタン酸バリウム試料1);

(第一工程;球状のチタン酸バリウム前駆体の調製)

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、傾斜パドル翼で撹拌しながら加熱し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撹拌しながら、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、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。得られたものをチタン酸バリウム試料1とし、このチタン酸バリウム試料1の諸物性値を表1に示す。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。

[0044] [表1]

ﾁﾀﾝ酸ﾊﾞﾘｳﾑ試料	SEM 平均粒径 (μm)	BET 法 比表面積 (m^2／g)	球形度	凹凸度	比重
試料1	0.15	11.04	1.18	1.17	5.51

[0045] (チタン酸バリウム試料2);

前記チタン酸バリウム試料1粉末220重量部をコーヒーミルに仕込み、撹拌しながら疎水基がエポキシ系に分類される3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学)3重量部を1分間かけて滴下した。さらに2分間撹拌した後、処理した粉末を取り出し、再度コーヒーミルに仕込み2分間攪拌して処理粉を取り出した。これにより疎水化剤の添加濃度は1．35重量%と計算される。この処理粉末を80℃にて20時間静置乾燥した。乾燥時に疎水化剤は加水分解、脱水縮合工程を経て基材であるチタン酸バリウム表面に定着する。3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランの場合、メタノールの脱離、水の脱離により分子量は乾燥処理前の74．1%となる。処理粉末のカーボン量を固相TC測定により定量し、疎水化剤の定着量を算出したところ1．00重量%となり、理論値通りの定着が得られたことを確認した。得られた疎水化剤で被覆処理されたチタン酸バリウムを試料2とした。

[0046] (チタン酸バリウム試料3);

前記チタン酸バリウム試料1の調製において、第二工程の熱処理を1050℃で4時間とし第二工程を実施した以外は前記チタン酸バリウム試料1と同様な操作で第一工程、第二工程を実施しチタン酸バリウム試料3を得た。得られたチタン酸バリウム試料3の諸物性値を表2に示す。

[0047] [表2]

ﾁﾀﾝ酸ﾊﾞﾘｳﾑ試料	SEM 平均粒径 (μm)	BET 法 比表面積 (m^2／g)	球形度	凹凸度	比重
試料3	0.66	2.60	1.60	1.39	5.90

[0048] (チタン酸バリウム試料4);

前記で調製したチタン酸バリウム試料3をチタン酸バリウム試料2の調製と同様にして3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランで被覆処理した。疎水化剤の定着量を算出したところ1．00重量%となり、理論値通りの定着が得られたことを確認した。得られた疎水化剤で被覆処理されたチタン酸バリウムを試料4とした。

[0049] (チタン酸バリウム試料5);

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、傾斜パドル翼で撹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、撹拌子で撹拌しながら試薬の蓚酸二水和物(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分間撹拌したのち、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重量部を加えて撹拌し、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12μm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(150mmφ)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。得られた粉末の比表面積は7．05m^2／gであった。この粉末をコーヒーミルにて10分間解砕した後、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ボールミルで除いた。容器の容積は700ml、ボールは5mmφのZrO_2を1100gとし、溶媒はエタノール100gとし、熱処理した粉末を60g仕込み、密閉した後100rpmの回転数で4時間に渡り粉砕した。粉砕終了後はボール込みで全量を乾燥

し、篩でボールと分離した粉末をさらにコーヒーミルにて10分間解砕したものをチタン酸バリウム試料5とした。得られたチタン酸バリウム試料5の諸物性値を表3に示す。

[0050] [表3]

ﾁﾀﾝ酸ﾊﾞﾘｳﾑ試料	SEM 平均粒径 (μm)	BET法 比表面積 (m^2／g)	球形度	凹凸度	比重
試料5	0.33	4.52	1.50	1.36	5.84

[0051] (チタン酸バリウム試料6);

前記で調製したチタン酸バリウム試料5をチタン酸バリウム試料2の調製と同様にして3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランで被覆処理した。疎水化剤の定着量を算出したところ1．00重量%となり、理論値通りの定着が得られたことを確認した。得られた疎水化剤で被覆処理されたチタン酸バリウムを試料6とした。

[0052] (チタン酸バリウム試料7);

前記チタン酸バリウム試料1の調製で第二工程の焼成条件を750℃で4時間とした以外はチタン酸バリウム試料1と同様にチタン酸バリウム試料7Aを得た。得られたチタン酸バリウム試料7Aの諸物性値を表4に示す。

[表4]

ﾁﾀﾝ酸ﾊﾞﾘｳﾑ試料	SEM 平均粒径 (μm)	BET法 比表面積 (m^2／g)	球形度	凹凸度	比重
試料7A	0.15	12.09	1.36	1.30	5.43

前記で調製したチタン酸バリウム試料7Aを用いて前記チタン酸バリウム試料2と同様に3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランで疎水化処理を行い、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1．0重量%で被覆処理されたチタン酸バリウム試料7を得た。

[0053] (チタン酸バリウム試料8);

前記チタン酸バリウム試料1の調製で第二工程の焼成条件を650℃で4時間とした以外はチタン酸バリウム試料1と同様にチタン酸バリウム試料8Aを得た。得られたチタン酸バリウム試料8Aの諸物性値を表5に示す。

[表5]

ﾁﾀﾝ酸ﾊﾞﾘｳﾑ試料	SEM 平均粒径 (μm)	BET法 比表面積 (m^2/g)	球形度	凹凸度	比重
試料8A	0.15	12.13	1.30	1.25	5.39

前記で調製したチタン酸バリウム試料8Aを用いて前記チタン酸バリウム試料2と同様に3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランで疎水化処理を行い、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1．0重量%で被覆処理されたチタン酸バリウム試料8を得た。

[0054] (トナー用外添剤としての評価)

実施例1～3、参考例1及び比較例1～4

ポリエステル樹脂(Mn;4300、Mw;42000、酸価:6mgKOH／g、Tg:61℃)100重量部、下記顔料5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砕機を用いて粉砕し、気流分級機を用いて分級することにより平均粒径9μmのトナー粒子を得た。

顔料;カーボンブラック(ブラック)

顔料;ベンジン系顔料(イエロー)

顔料;アゾ顔料(マゼンタ)

顔料;銅フタロシアニン顔料(シアン)

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)1．5重量部、及び前記で調製した各チタン酸バリウム試料0．5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。

[0055] このトナー試料を用いて市販のカラーレーザープリンターを用いてテストパターンを常温／常湿（20℃／50%）、低温／低湿（10℃／20%）、高温／高湿（30℃／80%）の各環境下で印刷し、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、目視にてバックランドのカブリを評価した。なお、バックグランドのカブリの評価は以下のとおりである。

[0056] バックグラ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

[0057] [表6]

	BT試料の種類	試験条件	画像濃度				バックグラウンドのかぶりの評価
		温度/湿度	マゼンタ	シアン	イエロー	ブラック	
実施例1	試料2	20℃/50%	1.38	1.44	1.5	1.57	○
		10℃/20%	1.2	1.28	1.29	1.47	○
		30℃/80%	1.57	1.60	1.50	1.63	○
実施例2	試料7	20℃/50%	1.33	1.42	1.45	1.55	○
		10℃/20%	1.15	1.23	1.20	1.45	○
		30℃/80%	1.53	1.59	1.50	1.63	○
実施例3	試料8	20℃/50%	1.35	1.43	1.49	1.56	○
		10℃/20%	1.18	1.25	1.25	1.45	○
		30℃/80%	1.55	1.60	1.50	1.63	○

注）表中の「BT試料」はチタン酸バリウム試料を示す。

[表7]

	BT試料の種類	試験条件	画像濃度				ﾊﾞｯｸｸﾞﾗﾝﾄﾞのかぶりの評価
		温度/湿度	マゼンタ	シアン	イエロー	ブラック	
参考例1	試料1	20℃/50%	1.29	1.37	1.39	1.6	○
		10℃/20%	0.95	1.1	1.12	1.47	○
		30℃/80%	1.49	1.59	1.47	1.63	△
比較例1	試料3	20℃/50%	1.11	1.28	1.35	1.47	△
		10℃/20%	0.89	0.98	1.1	1.39	△
		30℃/80%	1.32	1.45	1.45	1.57	×
比較例2	試料4	20℃/50%	1.21	1.29	1.45	1.47	△
		10℃/20%	0.95	1.21	1.2	1.42	△
		30℃/80%	1.35	1.46	1.49	1.49	△
比較例3	試料5	20℃/50%	1.21	1.28	1.43	1.49	△
		10℃/20%	0.97	1.2	1.1	1.34	△
		30℃/80%	1.31	1.43	1.45	1.45	×
比較例4	試料6	20℃/50%	1.31	1.28	1.45	1.5	△
		10℃/20%	0.97	1.23	1.24	1.36	△
		30℃/80%	1.44	1.49	1.45	1.49	△

注)表中の「BT試料」はチタン酸バリウム試料を示す。

[0058] 表6、7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カラープリンターは高い画像濃度と少ないバックグランドのかぶりを同時に実現し、更に高温高湿、低温低湿環境下においても高画質を維持していることが分かる。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明のチタン酸バリウム系の外添剤を特にカラートナーに配合することにより、トナーの流動性、電気特性等の諸特性を向上させ、該トナーを用いたカラープリンターにおいて高い画像濃度と少ないバックグランドのかぶりを同時に実現し、更に高温高湿、低温低湿環境下においても高画質を維持することができる。

図面の簡単な説明

[0060] [図1]チタン酸バリウム試料1の粒子形状を示す電子顕微鏡写真。

請求の範囲

[1] 疎水化剤で被覆処理された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比重が5．6g／ml以下である請求項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平均粒径が0．05～0．7μmである請求項1乃至4記載のトナー用外添剤。

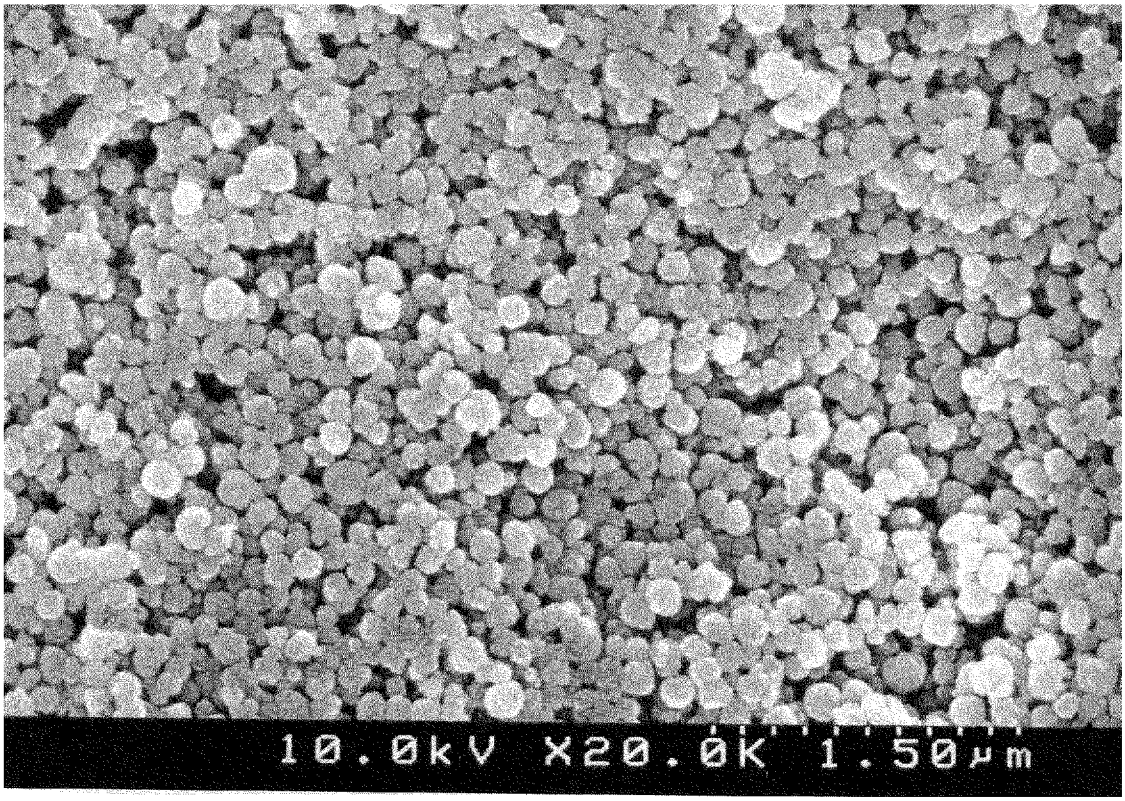
[6] 前記疎水化剤がシランカップリング剤である請求項1乃至5記載のトナー用外添剤。

[7] 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、次いで該球状のチタン酸バリウムと疎水化剤とを接触させる第三工程とを、含むことを特徴とするトナー用外添剤の製造方法。

[8] 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7記載のトナー用外添剤の製造方法。

[9] 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8記載のトナー用外添剤の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/051146

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.
X 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)	1,5,6 2,3,4,7-9
X Y	JP 2005-316225 A (Canon Inc.), 10 November, 2005 (10.11.05), Claims 1, 4; Par. Nos. [0051] to [0056] (Family: none)	1,5,6 3,4 7-9
Y	JP 2005-55609 A (Canon Inc.), 03 March, 2005 (03.03.05), Claims 3, 4, 5; Par. Nos. [0031], [0032], [0122] (Family: none)	1-9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 February, 2007 (13.02.07)	27 February, 2007 (27.02.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/051146

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 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	1-6
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	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	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)	7-9
A	JP 2005-306691 A (Fukuoka-Ken), 04 November, 2005 (04.11.05), Claims 1, 3; examples (Family: none)	7-9
A	JP 5-330824 A (Tayca Corp.), 14 December, 1993 (14.12.93), Claims 1, 11; Par. Nos. [0025] to [0027]; examples (Family: none)	7-9
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)	7-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５１１４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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（ＩＰＣ））

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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
Ｘ	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）	１，５，６
Ｙ		２，３，４，７－９
Ｘ	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）	１，５，６
Ｙ		３，４，７－９

☑　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の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	国際調査報告の発送日
１３．０２．２００７	２７．０２．２００７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　２Ｈ　３４９３
鈴木　雅雄
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

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　２００５－５５６０９　Ａ（キヤノン株式会社） ２００５．０３．０３，請求項３，請求項４，請求項５， 段落【００３１】，【００３２】，【０１２２】（ファミリーなし）	１－９
Ｙ	ＪＰ　７－２９５２８２　Ａ（松下電器産業株式会社） １９９５．１１．１０，請求項１，段落【００３１】 ＆　ＥＰ　６８１２２４　Ａ１　＆　ＵＳ　５５６１０１９　Ａ ＆　ＵＳ　５７０２８５８　Ａ	１－６
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	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	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）	７－９
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）	７－９
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）	７－９
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）	７－９