



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 G03G 9/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/23533</p> <p>(43) 国際公開日 1999年5月14日(14.05.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04844</p> <p>(22) 国際出願日 1998年10月26日(26.10.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/299710 1997年10月31日(31.10.97) JP 特願平10/275634 1998年9月29日(29.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.)[JP/JP] 〒108-8506 東京都港区港南一丁目6番41号 Tokyo, (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) 稲垣元司(INAGAKI, Motoshi)[JP/JP] 清水浩二(SHIMIZU, Koji)[JP/JP] 原田陽子(HARADA, Yoko)[JP/JP] 中村純也(NAKAMURA, Junya)[JP/JP] 〒440-8601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社 豊橋事業所内 Aichi, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, 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>
<p>(54) Title: BINDER RESIN FOR TONERS AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 トナー用バインダー樹脂およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract A binder resin for toners, which comprises a styrene/acrylic copolymer or a mixture thereof, contains 1500 ppm or below of total volatile components, 1400 ppm or below of benzene ring-containing volatile components and 500 ppm or below of benzene ring-containing volatile components having a boiling point of below 200 °C, and is reduced in odor and excellent in stability in a charged state as the toner.</p>		

(57)要約

スチレン-アクリル系共重合体またはその混合体からなり、揮発成分の総含有量が1500ppm以下、ベンゼン環を有する揮発成分の含有量が1400ppm以下、ベンゼン環を有し、沸点が200℃未満である揮発成分の含有量が500ppm以下であり、臭気が少なく、トナーとしての帯電安定性に優れたトナー用バインダー樹脂。

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)

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

明 細 書

トナー用バインダー樹脂およびその製造方法

技術分野

本発明は、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等において、静電荷像または磁気潜像の現像に用いられるトナー用バインダー樹脂およびその製造方法に関する。特に、本発明のトナー用バインダー樹脂は、臭気が少なく、帯電安定性に優れるものである。

背景技術

電子写真法、静電印刷法による代表的な画像形成工程は、光電導性絶縁層を一様に帯電させ、その絶縁層を露光させた後、露光された部分上の電荷を消散させることによって電氣的な潜像を形成し、該潜像に電荷を持った微粉末のトナーを付着させることにより可視化させる現像工程、得られた可視像を転写紙等の転写材に転写させる転写工程、加熱あるいは加圧により永久定着させる定着工程からなる。

このような電子写真法あるいは静電印刷法に使用されるトナーおよびトナー用バインダー樹脂としては、上記各工程において様々な性能が要求される。例えば、現像工程においては、電氣的な潜像にトナーを付着させるために、トナーおよびトナー用バインダー樹脂は温度、湿度等の周囲の環境に影響されることなく、コピー機に適した帯電量を保持しなくてはならない。また、熱ローラー定着方式による定着工程においては、熱ローラーに付着しない非オフセット性、紙への定着性が良好でなくてはならない。さらに、コピー機内での保存中にトナーがブロッキングしない耐ブロッキング性も要求

される。

また、電子写真法、静電記録法、静電印刷法等に用いられるコピー機、プリンター、ファクシミリ等では、通常、100～230℃程度の温度に加熱された加熱ローラーを用いてトナーを紙等に定着している。このような定着工程では、連続して多数枚の紙等に定着されることが多く、加熱ローラー上に非オフセット性に影響のない程度の微量のトナーが蓄積されていく。そして、連続回転と紙等の連続供給のために加熱ローラーの温度が高くなり、加熱ローラー上に蓄積されたトナーが加熱されることによって、トナー中に残存している残存モノマーや残存溶剤が揮発し、臭気を発生する。近年、電子写真法等の応用が進み、コピー機、プリンター、ファクシミリ等が大衆化し、密閉化した一般のオフィスや家庭でも使用されるようになってきている。このため、画像形成や画像定着の際の低臭気性が求められ、またバインダー樹脂と他の添加剤とをニーダーやルーダー等により混練するトナー製造時においても、低臭気化が強く要求されてきている。

従来、トナー用バインダー樹脂としてはスチレン-アクリル系共重合体が多用されており、このような臭気の問題はトナー用バインダー樹脂に含まれる残存モノマーや残存溶剤に起因することから、バインダー樹脂中の残存モノマーおよび残存溶剤の低減が図られている。

バインダー樹脂中の残存モノマーおよび残存溶剤の低減については、例えば、特開平1-70765号公報に記載されているように、重合後に得られる樹脂のガラス転移温度以上の温度で加熱して、所定量の水を溜去することによって残存モノマーを低減させて低臭気化を図る方法等が提案されている。また、特開平7-104514号公報や特開平8-41123号公報においても、残存モノマー

や残存溶剤等の揮発成分を低減して臭気を抑える方法が提案されている。さらに、特開平 3-101745 号公報や特開平 3-101746 号公報に記載されているように、トナー用バインダー樹脂に含まれるベンズアルデヒドを低減させて低臭気化を図る方法が提案されている。

しかしながら、特開平 1-70765 号公報に記載の方法では、沸点が 150℃未満の揮発成分は効率的に減少させ得るものの、沸点の高い揮発成分の除去は困難であり、十分な低臭気化を図ることはできなかつた。また、所定量の水を溜去する方法では、処理の安定性が極端に悪化する場合があります、得られる樹脂粒子として粒径が 1000 μm を越えるものが 5%程度も含有されることがあり、このためトナーの帯電性の低下を招くという問題点をも有していた。この特開平 1-70765 号公報や、特開平 7-104514 号公報、特開平 8-41123 号公報に記載の方法においては、重合後に樹脂中に残存するモノマーや溶剤を減少させるだけであり、臭気の原因となるその他の揮発成分については特に考慮されておらず、十分な低臭気化を図ることができなかつた。さらに、特開平 3-101745 号公報や特開平 3-101746 号公報記載の方法においても、ベンズアルデヒドの低減は図れるものの、その他の揮発成分を十分に除去することはできず、十分な低臭気化を図ることはできなかつた。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、臭気が少なく、トナーとしての帯電安定性に優れたトナー用バインダー樹脂およびその製造方法を提供することにある。

本発明者等は、上記のような状況に鑑み、トナー用バインダー樹

脂について鋭意検討した結果、臭気の問題はバインダー樹脂中に含有される残存モノマー、残存溶剤やベンズアルデヒドにのみ起因するものではなく、他の揮発性成分も併せて減少させることによって臭気の少ないトナーが得られ、トナーとしての帯電安定性に優れたトナー用バインダー樹脂を得られることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明のトナー用バインダー樹脂は、スチレン-アクリル系共重合体またはその混合体からなり、揮発成分の総含有量が1500ppm以下、ベンゼン環を有する揮発成分の含有量が1400ppm以下、ベンゼン環を有し、沸点が200℃未満である揮発成分の含有量が500ppm以下であることを特徴とするものである。

本発明のトナー用バインダー樹脂においては、揮発成分の総含有量を1500ppm以下とするとともに、ベンゼン環を有する揮発成分の含有量を1400ppm以下とし、ベンゼン環を有し、沸点が200℃未満である揮発成分の含有量を500ppm以下とすることによって、トナー製造において樹脂を種々の添加剤と混練する際や、あるいはコピー機、プリンター、ファクシミリ等でトナーを使用する際の画像形成時や画像定着時の低臭気化を図ることができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明のトナー用バインダー樹脂は、揮発成分の総含有量を1500ppm以下とすることを特徴とするものである。これは、トナー用バインダー樹脂中に含有される揮発成分の総含有量が1500ppmを越えると、トナー製造において樹脂を種々の添加剤と混練する際や、あるいはコピー機、プリンター、ファクシミリ等でトナ

ーを使用する際の画像形成時や画像定着時の低臭気化を図ることができないためであり、好ましくは1000ppm以下の範囲であり、さらに好ましくは800ppm以下の範囲である。

トナーとしての臭気は、トナー用バインダー樹脂に含まれる揮発成分の中でも、ベンゼン環を有する揮発成分が臭気的主要原因であり、揮発成分中でもベンゼン環を有する揮発成分の含有量を1400ppm以下とすることが、低臭気化の点から好ましく、さらに好ましくは1000ppm以下の範囲であり、より好ましくは800ppm以下の範囲である。また、ベンゼン環を有する揮発成分の中でも、特に臭気の原因となるのは沸点が200℃未満の揮発成分であり、本発明においては、沸点が200℃未満のベンゼン環を有する揮発成分の含有量を500ppm以下とすることが好ましく、さらに好ましくは450ppm以下の範囲であり、より好ましくは400ppm以下の範囲である。なお、本発明において、沸点が200℃未満のベンゼン環を有する揮発成分は、*t*-ブトキシベンゼンを含む。さらに、臭気発現の最も大きな原因となる沸点が150℃未満のベンゼン環を有する揮発成分の含有量は、300ppm以下の範囲とすることが好ましく、さらに好ましくは250ppm以下、より好ましくは200ppm以下、特に好ましくは100ppm以下の範囲である。

本発明において、150℃未満のベンゼン環を有する揮発成分としては、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、*p*-キシレン、*m*-キシレン、*o*-キシレン、スチレン等が挙げられる。また、沸点が150℃以上200℃未満のベンゼン環を有する揮発成分としては、例えば、クメン、*n*-プロピルベンゼン、アリルベンゼン、ジエチルベンゼン、 α -メチルスチレン、ベンズアルデヒド、スチレンオキシド、安息香酸メチル、フェノール等が挙げられ

る。沸点が200℃以上のベンゼン環を有する揮発成分としては、例えば、アセトフェノン、ナフタレン、 α -メチルベンジルアルコール、ジベンジル、安息香酸、安息香酸フェニル、ビフェニル等が挙げられる。さらに、ベンゼン環を有しない揮発成分としては、アセトン、*t*-ブタノール、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、*n*-ブタノール、酢酸2-エチルヘキシル、2-エチルヘキサノール、その他の(メタ)アクリル系モノマーやその分解物、重合開始剤の分解物等が挙げられる。

本発明のトナー用バインダー樹脂は、スチレン系単量体および他の共重合可能なビニル系単量体からなるスチレン-アクリル系共重合体からなる。本発明において、高分子量重合体成分および低分子量重合体成分の重合のために使用されるスチレン系単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-フェニルスチレン、3,4-ジシクロヘキシルスチレン等が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。これらのスチレン系単量体は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

また、他の共重合可能なビニル系単量体としては、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、メタアクリル酸、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸*n*-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸2-エチル

ヘキシル、メタアクリル酸ステアリル等の不飽和モノカルボン酸エステル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ブチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル等の不飽和ジカルボン酸ジエステル等が挙げられる。

さらに、アクリル酸、メタクリル酸、ケイヒ酸等の不飽和モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル等の不飽和モノカルボン酸モノエステル等のカルボン酸基含有ビニル単量体を併用することもできる。

また、本発明のトナー用バインダー樹脂において、テトラヒドロフラン不溶解成分を形成させるためには、架橋性単量体により架橋構造を付与したり、金属架橋をさせる等の方法が挙げられるが、架橋性単量体を用いて高分子量重合体成分に架橋構造を導入することが好ましい。これは、低分子量重合体成分に架橋構造を導入した場合には、導入した架橋構造が脆くなるためトナーとしての非オフセット性が低下する傾向にあるためである。

テトラヒドロフラン不溶解成分を形成させるために使用される架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレー

ト、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの単量体の共重合比率は特に限定されるものではないが、得られるトナー用バインダー樹脂のガラス転移温度が40℃以上の範囲となるよう選定することが好ましい。これは、トナー用バインダー樹脂のガラス転移温度が40℃未満であると、トナーのブロッキング発生温度が低下し、保存安定性が極端に低下する場合があるためである。また、トナー用バインダー樹脂のガラス転移温度が80℃を超えると軟化温度が高くなり、トナーの定着性が低下する傾向にあり、好ましくは45～80℃の範囲であり、さらに好ましくは50～65℃の範囲である。

本発明のトナー用バインダー樹脂は、テトラヒドロフラン（THF）可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるクロマトグラムにおいて、分子量4000～50000の領域に少なくとも1つのピークを有することが、トナーの定着性、耐オフセット性や帯電特性の点で好ましく、さらに好ましくは分子量5000～45000の領域であり、より好ましくは分子量6000～40000の領域である。

さらに、トナーの耐オフセット性の観点から、THF不溶解成分5～55重量%の範囲で含有するか、GPCにおける分子量8000～500000の領域に少なくとも1つのピークを有する高分子量重合体成分を10～60重量%の範囲で含有させることが好ましい。これは、THF不溶解成分の含有量が5重量%未満であると、トナーの溶融粘度が低くなり、十分な耐オフセット性を付与することができない傾向にあるためであり、逆に55重量%を超えると、トナーの溶融粘度が高くなり、定着性が低下する傾向にあるとも

に、トナーの強度が高くなり、粉碎性が低下する傾向にあるためである。一方、高分子量重合体成分の含有量が10重量%未満であると、分子量を高くしたとしても十分な耐オフセット性を付与することができない傾向にあり、逆に60重量%を越えると、トナーの定着性が低下する傾向にあるためである。

また、本発明のトナー用バインダー樹脂は、重量平均分子量が5000～30000の範囲、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が3～40の範囲、Z平均分子量 (M_z) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_z/M_n) が10～300の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは M_w が70000～200000の範囲、 M_w/M_n が5～30の範囲、 M_z/M_n が15～250の範囲である。

本発明のトナー用バインダー樹脂は、上記の重合性モノマーの混合物を懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法、塊状重合法等の公知の重合法によって製造することができる。中でも、懸濁重合法によって重合したものが、残存溶剤による臭気の問題がないとともに、トナーの保存性、感光体ドラムへのフィルミングや定着ロールへの付着等の原因となる分子量3000未満の超低分子量成分が少なく、発熱の制御も容易であり、分散剤の使用量も少なく、耐湿性を損なうこともない点で好ましい。また、残存モノマー等の揮発成分を低減させるためには、半減期温度の異なる2種以上の重合開始剤を併用して重合を行うことが好ましい。さらに、得られた樹脂中に重合開始剤が残存すると、トナー製造の際の混練時や保存中に重合開始剤が分解して揮発成分を生成する場合があります。重合後に、加圧状態で、例えば、110℃以上、好ましくは120℃以上の高温に昇温しながら熱処理を施した後、加圧状態を開放しながら揮発成分を反応系外から溜去させて除去することが好ましい。反応系内を加圧

状態にするには、反応系内に外部から圧力を付与してもよいが、オートクレーブ等の反応容器を使用して反応系を密閉状態にし、所望の温度まで加熱することによって加圧状態としてもよい。

懸濁重合に使用される重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、通常使用されるラジカル重合性を有する過氧化物やアゾ系化合物等が使用でき、例えば、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、オクタノニルパーオキシド、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*m*-トルオイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピペレート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカオ-ボネート、アゾビスイソブチルニトリル、2, 2-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、シクロヘキサノンパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、*p*-メタンハイドロパーオキシド、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル等が挙げられる。これら重合開始剤は、単独または2種以上を組み合わせて使用することができ、単量体100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用するのが好ましく、さらに好ましくは

0.5～10重量部の範囲である。

懸濁重合は、単量体に対して好ましくは1～10倍、さらに好ましくは2～4倍程度の水とともに、分散剤、重合開始剤、必要に応じて分散助剤あるいは連鎖移動剤等を添加して、所定の重合温度まで昇温し、所定の重合率となるまで加温を続けることによって行われる。

懸濁重合で使用される分散剤としては、ポリビニルアルコール、(メタ)アクリル酸の単独重合体あるいは共重合体のアルカリ金属塩、カルボキシチルセルロース、ゼラチン、デンプン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸カルシウム等が挙げられ、中でもポリビニルアルコールが好ましく、特に好ましくは酢酸基と水酸基がブロック的に存在する部分鹼化ポリビニルアルコールである。これらの分散剤は、水100重量部に対して、0.01～5重量部の範囲で使用することが好ましい。これは、分散剤の使用量が0.01重量部未満であると、懸濁重合の安定性が低下して生成粒子の凝集によって重合体が固化する傾向にあり、逆に5重量部を超えるとトナーの環境依存性、特に耐湿性が低下する傾向にあるためであり、さらに好ましくは0.05～2重量部の範囲である。また、必要に応じて、これら分散剤とともに、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の分散助剤を併用することもできる。さらに、分子量を調整するために、必要に応じて、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、 α -メチルスチレンダイマー等の連鎖移動剤を使用してもよい。

このようにして得られたスチレン-アクリル系共重合体は、平均粒子径が100～400 μ mであり、粒子径が1000 μ m以上の

粒子が5%以下であることが好ましく、さらに好ましくは平均粒子径が110～300 μm の範囲であり、粒子径が1000 μm を超える粒子が2%以下の範囲である。これは、平均粒子径が100 μm 未満であると、トナー製造の際の予備混合や混練時の流動性が低下して、フィーダー部での詰まりが発生しやすくなる傾向にあるとともに、微粒子の飛散により作業環境の悪化の原因となる傾向にあるためである。逆に、平均粒子径が400 μm を越えると、トナー製造の際の予備混合時に顔料、荷電制御剤等の添加剤との混合性が損なわれ、トナーの画像濃度が低下する傾向にあるためである。また、粒子径が1000 μm 以上の粒子が5%を超えると、トナー製造の際の予備混合時の混合性が極端に低下する傾向にあるためである。

本発明において、上記のようなバインダー樹脂は、2成分系トナー、1成分系トナー、磁性トナー、非磁性トナー等の各種トナーのバインダー樹脂として使用することができ、例えば、2成分系トナーとしては、トナー中に88～97重量%の範囲で含有されることが好ましく、さらに好ましくは90～95重量%の範囲である。これは、バインダー樹脂の含有量が88重量%未満であると、トナーとしての非オフセット性が低下する傾向にあり、逆に97重量%を超えるとトナーの帯電安定性に劣る傾向にあるためである。

本発明のバインダー樹脂は、着色剤、顔料、荷電制御剤、オフセット防止剤、磁性粉等の添加剤とともに、例えば、二軸押出機やミキサー等の混練機を用いて、バインダー樹脂の軟化温度よりも15～30 $^{\circ}\text{C}$ 程度高い温度で混練した後、微粉碎、分級を行い、トナー化される。得られたトナー粒子は、平均粒径が5～20 μm 程度、好ましくは8～15 μm 程度であり、粒径が5 μm 以下の微粒子が3重量%未満であることが好ましい。使用される着色剤、顔料、荷

電制御剤、オフセット防止剤、磁性粉は、通常使用されているものでよく、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、ランプ黒、スーダンプラック S M、ネーブルイエロー、ミネラルファーストイエロー、リソールレッド、パーマネントオレンジ 4 R 等の着色剤あるいは顔料、ニグロシン、アルキル基含有アジン系染料、塩基性染料、モノアゾ染料あるいはその金属錯体、サリチル酸あるいはその金属錯体、アルキルサルチル酸あるいはその金属錯体、ナフトエ酸あるいはその金属錯体等の荷電制御剤、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ポリプロピレン共重合体等のオフセット防止剤、フェライト、マグネタイト等の磁性粉が挙げられる。

以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。

ベンゼン以外の揮発成分の定量

樹脂 1 g に、3-メトキシ-3-メチルブタノール 0.2 g をアセトンで 100 ml に希釈した内部標準液 1 ml を添加した後、アセトン 15 ml を添加して 39 時間静置した。次いで、1 時間振とうし、30 分間超音波抽出を行った後、6 時間振とうして 68 時間静置し、上澄み液を測定試料としてガスクロマトグラフ（島津製作所社製 GC-14B 型）を用いて測定した。注入量は 0.5 μ l で、S U P E L C O 社製 S P W A X - 1 0（30 m \times 0.53 mm \times 1.0 μ m）と S U P E L C O 社製 S P B - 5（30 m \times 0.53 mm \times 1.5 μ m）をカラムとして並列分流した。検出器は F I D（水素イオン検出器）であり、キャリアガスとして H e を 0.3 k g / c m² の圧力で用いた。注入口温度を 150 $^{\circ}$ C、検出器温度を 220 $^{\circ}$ C とし、40 $^{\circ}$ C で 3 分間保持した後、40 $^{\circ}$ C から 200 $^{\circ}$ C まですべて 6 $^{\circ}$ C / 分の速度で昇温して、200 $^{\circ}$ C で 5 分間保持した。

ベンゼンの定量

樹脂 1 g に、3-メトキシ-3-メチルブタノール 0.2 g をメ

チルイソブチルケトン (MIBK) で 100 ml に希釈した後、2 ml を MIBK で 100 ml に希釈した内部標準溶液を 10 ml 添加した。次いで、MIBK を 5 ml 添加して 2 時間振とうし、65 時間静置した。その後、30 分間超音波抽出を行い、7 時間振とうして 41 時間静置し、上澄み液を測定試料として、上記条件と同様にしてガスクロマトグラフ (島津製作所社製 GC-14B 型) を用いて測定した。

THF 不溶解成分の測定

セライト 545 (片山化学品社製) を充填したガラスフィルター (1G-3 または 2G-3) の重量 (W_1) を秤量した。次いで、ガラスフィルターに 0.5 g 程度の樹脂 (W_2) に 50 ml の THF を添加して、60 °C で 3 時間加熱処理した THF 溶液を吸引濾過した。ガラスフィルター上に残存した THF 不溶解成分をアセトンで完全に洗い流し、セライト 545 を充填したガラスフィルターを 80 °C で 3 時間以上真空乾燥した。その後、乾燥させたセライト 545 を充填したガラスフィルターの重量 (W_3) を秤量し、以下の式により算出した。

$$\text{THF 不溶解成分 (重量\%)} = \{ (W_3 - W_1) / W_2 \} \times 100$$

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布

THF を溶剤とした 0.04 重量% の樹脂溶液を PTFE 膜 (東ソー社製マイショリディスク H-25-5) で濾過し、3 本のカラム (東ソー社製 TSK gel / GMH_{XL} カラム) から構成されたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (東ソー社製 HCL-8020) によって温度 38 °C で測定し、F2000 / F700 / F288 / F128 / F80 / F40 / F20 / F2 / A1000 (東ソー社製ポリスチレン) およびスチレンモノマーを用いた検量線にて、ポリスチレン換算により求めた。なお、測定温度は 38 °C、検

出器は R I にて行った。

ガラス転移温度

サンプルを 100℃まで昇温し、メルトクエンチした後、DSC 法（昇温速度 10℃/分）により求めた。

軟化温度

1mmφ×10mmのノズルを有するフローテスター（島津製作所製 CFT-500）を用い、荷重 30kgf、昇温速度 3℃/分の条件下で、サンプルの 1/2 が流出した時の温度で示した。

定着温度領域

複写機（パナソニック社製 GP-1570）により得られた未定着画像を、ローラー温度可変の定着試験機を用いて、定着速度 150mm/秒でトナー像の定着を行い、定着されたトナー像を砂消しゴム（JIS 512）で 9 回擦り、その前後の画像濃度をマクベス濃度計で測定し、濃度の低下が 20% 未満となる最低温度（定着下限温度）と、ローラーにトナーが移行する最低温度（定着上限温度）として表示した。

画像カブリ

定着温度領域の評価時に得られた画像の白色部を目視により、次の基準で評価した。

- ：問題ないレベルのもの。
- △：やや問題あるが実用レベルのもの。
- ×：実用レベルに達していないもの。

樹脂の臭気

樹脂を 10g を 200cc の密閉ガラス容器に入れ、180℃で 1 時間加熱した後、加熱下で樹脂の臭気を以下の基準で評価した。

- ：臭気をほとんど感じない。
- △：やや臭気を感じられる。

×：臭気を感じられる。

トナーの臭気

複写機（パナソニック社製GP-1570を32m²程度の部屋の中央に設置して10枚のベタ印刷を行った後、無作為に選んだ10人で官能試験を行った。官能試験は、全く臭気を感じなかった場合は0点、やや臭気があるが不快ではない場合は1点、臭気があり不快であると感じた場合は2点として、10人の合計点により以下の基準で評価を行った。

○：0～5点

△：5～10点

×：11～20点

樹脂の粒子径

平均粒子径は、目開きが1000μm、710μm、500μm、355μm、250μm、150μm、75μmの篩をこの順に取り付け、サンプル500gを振動機を用いて篩い分けし、粒子径分布の累積50重量%の値で示した。粒子径が1000μm以上の粒子の量は、目開き1000μmの篩上に残った粒子の質量を測定し、そのg数を500で割って求めた。

実施例1

4リットルのオートクレーブに、脱イオン水200重量部と部分鹼化ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製ゴーセノールGH-23）0.2重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン74重量部、アクリル酸n-ブチル26重量部とジビニルベンゼン0.315重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド3重量部を溶解して、攪拌しながらオートクレーブ内に投入した。次いで、反応系を密閉状態とし、85℃まで昇温して4時間の懸濁重合を行った後、30分間かけて130℃ま

で昇温しながら熱処理を行い、反応系を徐々に開放しながらコンデンサーを介して揮発成分の系外溜去を10分間行った。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量 (M_w)、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n)、Z平均分子量 (M_z) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_z/M_n) および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体93重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック(三菱化成社製#40)4重量部、荷電制御剤(オリエント化学工業社製ボントロンS-34)1重量部およびポリプロピレンワックス(三洋化成社製660P)2重量部を配合し、2軸押出機を用いて150℃で約5分間熔融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径13 μ mのトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表3に示す。

実施例2

4リットルのオートクレーブに、脱イオン水200重量部と部分鹼化ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製ゴーセノールGH-23)0.2重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン74重量部、アクリル酸n-ブチル26重量部とジビニルベンゼン0.315重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド3重量部を溶解して、攪拌しながらオートクレーブ内に投入した。次いで、反応系を密閉状態とし、85℃まで昇温して4時間の懸濁重合を行った後、30分間かけて130℃ま

で昇温しながら熱処理を行い、反応系を徐々に開放しながらコンデンサーを介して揮発成分の系外溜去を30分間行った。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量(M_w)、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)、Z平均分子量(M_z)と数平均分子量(M_n)の比(M_z/M_n)および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体93重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック(三菱化成社製#40)4重量部、荷電制御剤(オリエント化学工業社製ボントロンS-34)1重量部およびポリプロピレンワックス(三洋化成社製660P)2重量部を配合し、2軸押出機を用いて150℃で約5分間熔融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径13μmのトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表3に示す。

実施例3

4リットルのオートクレーブに、脱イオン水200重量部と部分鹼化ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製ゴーセノールGH-23)0.2重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン74重量部、アクリル酸n-ブチル26重量部とジビニルベンゼン0.315重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド3重量部を溶解して、攪拌しながらオートクレーブ内に投入した。次いで、反応系を密閉状態とし、85℃まで昇温して4時間の懸濁重合を行った後、30分間かけて130℃ま

で昇温しながら熱処理を行い、反応系を徐々に開放しながらコンデンサーを介して揮発成分の系外溜去を60分間行った。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量 (M_w)、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n)、Z平均分子量 (M_z) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_z/M_n) および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体93重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック(三菱化成社製#40)4重量部、荷電制御剤(オリエント化学工業社製ポントロンS-34)1重量部およびポリプロピレンワックス(三洋化成社製660P)2重量部を配合し、2軸押出機を用いて140℃で約5分間熔融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径13 μ mのトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表3に示す。

実施例4

4リットルのオートクレーブに、脱イオン水200重量部と部分鹼化ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製ゴーセノールGH-23)0.2重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン75重量部、アクリル酸n-ブチル25重量部とジビニルベンゼン0.3重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド3.5重量部とt-ブチルパーオキシベンゾエート0.5重量部を溶解して、攪拌しながらオートクレーブ内に投入した。次いで、反応系を密閉状態とし、85℃まで昇温して4時間

の懸濁重合を行った後、30分間かけて130℃まで昇温しながら熱処理を行い、反応系を徐々に開放しながらコンデンサーを介して揮発成分の系外溜去を90分間行った。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量 (M_w)、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n)、Z平均分子量 (M_z) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_z/M_n) および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体93重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック(三菱化成社製#40)4重量部、荷電制御剤(オリエント化学工業社製ボントロンS-34)1重量部およびポリプロピレンワックス(三洋化成社製660P)2重量部を配合し、2軸押出機を用いて140℃で約5分間熔融混練した。次いで、ジェットミル粉砕機を用いて粉砕し、分級して平均粒子径13 μ mのトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表3に示す。

実施例5

4リットルのオートクレーブに、脱イオン水200重量部と部分鹼化ポリビニルアルコール(日本合成化学工業社製ゴーセノールGH-23)0.2重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン32.5重量部、アクリル酸n-ブチル7.5重量部とジビニルベンゼン0.02重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤として2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン(化薬アクゾ社製パーカドックス12)0.024重

量部を溶解して、攪拌しながらオートクレーブ内に投入した。次いで、反応系を密閉状態とし、130℃まで昇温して2時間の高分子量重合体成分の懸濁重合を行った。さらに、40℃まで冷却した高分子量重合体成分の懸濁液中にスチレン56重量部、アクリル酸n-ブチル4重量部、ベンゾイルパーオキシド6重量部とt-ブチルパーオキシベンゾエート1重量部の混合液を添加し、反応系を密閉状態とし、130℃まで昇温して2時間の低分子量重合体成分の懸濁重合を行った。次いで、反応系を徐々に開放しながらコンデンサーを介して揮発成分の系外溜去を60分間行った。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量(Mw)、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)、Z平均分子量(Mz)と数平均分子量(Mn)の比(Mz/Mn)および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体93重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック(三菱化成社製#40)4重量部、荷電制御剤(オリエント化学工業社製ボントロンS-34)1重量部およびポリプロピレンワックス(三洋化成社製660P)2重量部を配合し、2軸押出機を用いて150℃で約5分間熔融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径13μmのトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表3に示す。

実施例6

4リットルのオートクレーブに、脱イオン水200重量部と部分

鹼化ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製ゴーセノールGH-23）0.2重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン24重量部とアクリル酸n-ブチル6重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤として2,2-ビス(4,4-ジ-tert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン（化薬アクゾ社製パーカドックス12）0.018重量部を溶解して、攪拌しながらオートクレーブ内に投入した。次いで、反応系を密閉状態とし、130℃まで昇温して2時間の高分子重合体成分の懸濁重合を行った。さらに、40℃まで冷却した高分子量重合体成分の懸濁液中にスチレン65重量部、アクリル酸n-ブチル5重量部、ベンゾイルパーオキシド6重量部とtert-ブチルパーオキシベンゾエート1重量部の混合液を添加し、反応系を密閉状態とし、130℃まで昇温して2時間の低分子重合体成分の懸濁重合を行った。次いで、反応系を徐々に開放しながらコンデンサーを介して揮発成分の系外溜去を90分間行った。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解成分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量(Mw)、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)、Z平均分子量(Mz)と数平均分子量(Mn)の比(Mz/Mn)および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体93重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック（三菱化成社製#40）4重量部、荷電制御剤（オリエント化学工業社製ボントロンS-34）1重量部およびポリプロピレンワックス（三洋化成社製660P）2重量部を配合し、2軸押出機を用いて150℃で約5分間溶

融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径 $1.3 \mu\text{m}$ のトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表 3 に示す。

比較例 1

4 リットルのオートクレーブに、脱イオン水 200 重量部と部分鹼化ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製ゴーセノール G H - 23）0.2 重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン 7.4 重量部、アクリル酸 n - ブチル 2.6 重量部とジビニルベンゼン 0.315 重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド 3 重量部を溶解して、攪拌しながらオートクレーブ内に投入した。次いで、反応系を密閉状態とし、 85°C まで昇温して 4 時間の懸濁重合を行った後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン - アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン - アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF 不溶解分量、THF 可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量 (M_w)、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n)、Z 平均分子量 (M_z) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_z/M_n) および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表 1 に示す。また、揮発成分の測定結果を表 2 に示す。

得られたスチレン - アクリル系共重合体 9.3 重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック（三菱化成社製 # 40）4 重量部、荷電制御剤（オリエント化学工業社製ボントロン S - 34）1 重量部およびポリプロピレンワックス（三洋化成社製 660 P）2 重量部を配合し、2 軸押出機を用いて 150°C で約 5 分間融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径 $1.3 \mu\text{m}$ のトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表 3 に示す。

比較例 2

4 リットルのオートクレーブに、脱イオン水 200 重量部と部分鹼化ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製ゴーセノール G H - 23）0.2 重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン 74 重量部、アクリル酸 n - ブチル 26 重量部とジビニルベンゼン 0.315 重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド 3 重量部を溶解して、攪拌しながらオートクレーブ内に投入した。次いで、反応系を密閉状態とし、85℃まで昇温して4時間の懸濁重合を行った後、130℃まで昇温して120分間保持した。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量（ M_w ）、重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）、Z平均分子量（ M_z ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_z/M_n ）および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体 93 重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック（三菱化成社製 #40）4 重量部、荷電制御剤（オリエント化学工業社製ボントロン S - 34）1 重量部およびポリプロピレンワックス（三洋化成社製 660 P）2 重量部を配合し、2軸押出機を用いて150℃で約5分間熔融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径 1.3 μm のトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表3に示す。

比較例 3

4 リットルのガラス製フラスコに、脱イオン水 300 重量部と部

分鹼化ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製ゴーセノールGH-23）0.2重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン7.4重量部、アクリル酸n-ブチル2.6重量部とジビニルベンゼン0.315重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド3重量部を溶解して、攪拌しながらガラス製フラスコ内に投入した。85℃まで昇温して4時間の懸濁重合を行った後、103℃まで昇温して120分間コンデンサーを介して重合終了時の水量に対して20重量%の水を系外へ溜去した。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量（M_w）、重量平均分子量（M_w）と数平均分子量（M_n）の比（M_w/M_n）、Z平均分子量（M_z）と数平均分子量（M_n）の比（M_z/M_n）および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体9.3重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック（三菱化成社製#40）4重量部、荷電制御剤（オリエント化学工業社製ボントロンS-34）1重量部およびポリプロピレンワックス（三洋化成社製660P）2重量部を配合し、2軸押出機を用いて150℃で約5分間熔融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径1.3μmのトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表3に示す。

比較例 4

4リットルのガラス製フラスコに、脱イオン水300重量部と分鹼化ポリビニルアルコール（日本合成化学工業社製ゴーセノール

GH-23)0.2重量部との混合溶液を投入した。次いで、スチレン7.4重量部、アクリル酸n-ブチル2.6重量部とジビニルベンゼン0.315重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド3重量部を溶解して、攪拌しながらガラス製フラスコ内に投入した。85℃まで昇温して4時間の懸濁重合を行った後、103℃まで昇温して480分間コンデンサーを介して重合終了時の水量に対して50重量%の水を系外へ溜去した。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量(M_w)、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)、Z平均分子量(M_z)と数平均分子量(M_n)の比(M_z/M_n)および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体9.3重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック(三菱化成社製#40)4重量部、荷電制御剤(オリエント化学工業社製ボントロンS-34)1重量部およびポリプロピレンワックス(三洋化成社製660P)2重量部を配合し、2軸押出機を用いて150℃で約5分間熔融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径1.3μmのトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表3に示す。

比較例5

スチレン7.4重量部、アクリル酸n-ブチル2.6重量部とジビニルベンゼン0.315重量部からなる単量体混合物に、重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド3重量部を溶解した後、部分鹼化ポリ

ビニルアルコール（日本合成化学工業社製ゴーセノールGH-23）0.2重量部を溶解した脱イオン水270重量部を添加して懸濁分散液とした。4リットルのガラス製フラスコに、脱イオン水30重量部を投入し、窒素導入管により窒素を導入し、40～45℃の温度で溶存酸素の濃度が1.3mg/l（日科機社製YSI DOメーターを用いて測定した）となるように窒素を流した。この状態で、ガラス製フラスコに上記で得られた懸濁分散液を添加し、85℃まで昇温して4時間の懸濁重合を行った後、103℃まで昇温して480分間コンデンサーを介して重合終了時の水量に対して50重量%の水を系外へ溜去した。その後、室温まで冷却し、十分に洗浄し、脱水し、乾燥を行い、スチレン-アクリル系共重合体を得た。得られたスチレン-アクリル系共重合体のガラス転移温度、軟化温度、THF不溶解分量、THF可溶分の分子量分布ピーク、重量平均分子量（Mw）、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）、Z平均分子量（Mz）と数平均分子量（Mn）の比（Mz/Mn）および粒子径の測定結果、臭気の評価結果を表1に示す。また、揮発成分の測定結果を表2に示す。

得られたスチレン-アクリル系共重合体93重量部をバインダー樹脂として用い、これにカーボンブラック（三菱化成社製#40）4重量部、荷電制御剤（オリエント化学工業社製ボントロンS-34）1重量部およびポリプロピレンワックス（三洋化成社製660P）2重量部を配合し、2軸押出機を用いて150℃で約5分間熔融混練した。次いで、ジェットミル粉碎機を用いて粉碎し、分級して平均粒子径13μmのトナーを得た。得られたトナーの定着温度領域、画像カブリおよび臭気の評価結果を表3に示す。

表 1

	ガラス転移 温度 (°C)	軟化温度 (°C)	THF 不溶解 成分(wt%)	GPC ピーク分子量	重量平均分 子量 (Mw)	Mw/Mn	Mz/Mn	平均粒子径 (μm)	1000 μ 以上 粒子(wt%)	臭 気
実施例 1	54	153	39.4	34,000	101,000	5.4	20.0	250	0.5	△
実施例 2	54	154	41.5	34,000	100,000	5.2	19.3	250	0.8	○
実施例 3	54	153	38.1	34,000	102,000	5.8	22.8	250	1.4	○
実施例 4	54	136	14.3	1,550,000, 32,000	169,000	22.2	116.3	250	2.1	○
実施例 5	61	138	11.8	1,600,000, 150,000, 8,000	100,000	21.0	207.2	278	1.8	○
実施例 6	61	125	0.2	180,000, 8,000	82,000	18.0	115.2	257	2.8	○
比較例 1	53	150	37.8	34,000	100,000	5.5	20.8	250	0.4	×
比較例 2	54	153	38.7	34,000	101,000	5.4	20.0	250	2.0	×
比較例 3	54	153	39.0	34,000	100,000	5.0	19.1	280	4.6	×
比較例 4	54	153	39.4	33,000	100,000	5.0	19.1	330	6.8	×
比較例 5	55	155	41.4	33,000	100,000	5.0	18.9	400	8.0	×

表 2

揮発成分	実施例 (ppm)						比較例 (ppm)				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
ベンゼン	19	10	—	—	—	—	110	180	48	—	—
トルエン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エチルベンゼン	14	—	—	—	17	—	59	68	43	27	33
p-キシレン	15	8	—	—	18	—	35	39	29	21	31
m-キシレン	58	23	10	—	44	6	260	257	180	94	91
o-キシレン	52	22	13	5	45	5	136	127	111	98	95
スチレン	62	12	—	—	35	—	197	158	105	65	52
クメン	40	26	20	—	25	7	88	85	80	72	86
n-プロピルベンゼン	11	7	—	—	5	—	38	45	29	22	36
アリルベンゼン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ジエチルベンゼン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
α -メチルスチレン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ベンズアルデヒド	147	104	80	67	134	74	280	324	233	200	53
スチレンオキシド	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
安息香酸メチル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェノール	—	—	—	—	—	—	18	23	19	20	28

表 2 (つづき)

揮発成分	実施例 (ppm)						比較例 (ppm)				
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
t-ブトキシベンゼン	13	8	—	—	23	10	131	130	114	98	81
アセトフェノン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ナフタレン	24	19	15	13	—	—	63	73	68	78	65
α -メチルベンジル アルコール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ビフェニル	23	20	19	12	27	17	112	108	110	110	119
ジベンジル	—	—	—	—	52	20	—	—	—	—	—
安息香酸	682	502	350	—	—	—	1822	1780	1267	892	872
安息香酸フェニル	220	198	180	134	313	206	321	304	317	320	318
アセトン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
t-ブタノール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ジ-n-ブチルエーテル	27	12	—	—	18	—	83	85	72	51	36
酢酸ブチル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
プロピオン酸ブチル	—	—	—	—	7	—	56	62	45	37	41
n-ブタノール	13	—	—	—	—	—	62	70	17	—	—
n-ブチルアクリレート	7	—	—	—	—	—	45	30	30	13	15
酢酸2-エチルヘキシル	18	—	—	—	—	—	37	29	30	25	38
2-エチルヘキサノール	19	10	—	—	—	—	40	42	38	34	34
沸点 150°C未満のベン ゼン環を有する成分	220	75	23	5	159	11	797	829	516	305	302
沸点 200°C未満のベン ゼン環を有する成分	431	230	123	72	346	102	1352	1424	991	717	584
ベンゼン環を有する成分	1380	959	687	231	738	345	3670	3701	2753	2117	1958
総揮発成分	1464	981	687	231	763	345	3993	4019	2985	2277	2124

表 3

	定着温度領域 (°C)	画像カブリ	臭 気
実施例 1	135 - 230	○	△
実施例 2	135 - 230	○	○
実施例 3	135 - 230	○	○
実施例 4	130 - 220	△	○
実施例 5	120 - 230	○	△
実施例 6	120 - 230	△	○
比較例 1	135 - 230	○	×
比較例 2	135 - 230	○	×
比較例 3	135 - 230	△	×
比較例 4	135 - 230	×	△
比較例 5	135 - 230	×	○

産業上の利用可能性

本発明によれば、バインダー樹脂に含有される揮発成分の含有量、特にベンゼン環を有する揮発成分の含有量を減少させることによって、臭気が少なく、帯電安定性に優れたトナー用バインダー樹脂を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. スチレン-アクリル系共重合体またはその混合体からなり、揮発成分の総含有量が1500ppm以下、ベンゼン環を有する揮発成分の含有量が1400ppm以下、ベンゼン環を有し、沸点が200℃未満である揮発成分の含有量が500ppm以下であることを特徴とするトナー用バインダー樹脂。
2. 揮発成分の総含有量が1000ppm以下である、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。
3. 揮発成分の総含有量が800ppm以下である、請求項2記載のトナー用バインダー樹脂。
4. ベンゼン環を有する揮発成分の含有量が1000ppm以下である、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。
5. ベンゼン環を有する揮発成分の含有量が800ppm以下である、請求項4記載のトナー用バインダー樹脂。
6. ベンゼン環を有し、沸点が200℃未満である揮発成分の含有量が450ppm以下である、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。
7. ベンゼン環を有し、沸点が200℃未満である揮発成分の含有量が400ppm以下である、請求項6記載のトナー用バインダー樹脂。
8. ベンゼン環を有し、沸点が150℃未満である揮発成分の含有量が300ppm以下である、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。
9. ベンゼン環を有し、沸点が150℃未満である揮発成分の含有量が250ppm以下である、請求項8記載のトナー用バインダー樹脂。

10. ベンゼン環を有し、沸点が150℃未満である揮発成分の含有量が200ppm以下である、請求項9記載のトナー用バインダー樹脂。

11. ベンゼン環を有し、沸点が150℃未満である揮発成分の含有量が100ppm以下である、請求項10記載のトナー用バインダー樹脂。

12. ガラス転移温度が40℃以上である、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。

13. ガラス転移温度が45～80℃である、請求項12記載のトナー用バインダー樹脂。

14. テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、分子量4000～50000の領域に少なくとも1つのピークを有する、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。

15. テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、分子量5000～45000の領域に少なくとも1つのピークを有する、請求項14記載のトナー用バインダー樹脂。

16. テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、分子量4000～50000の領域に少なくとも1つのピーク、分子量80000～500000の領域に少なくとも1つのピークを有する、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。

17. テトラヒドロフラン可溶分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布において、分子量80000～500000の領域に少なくとも1つのピークを有する成分を10～60重量%含有する、請求項16記載のトナー用バインダー樹脂。

18. テトラヒドロフラン不溶解分を5～55重量%含有する、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。
19. 平均粒子径が10～400 μm である、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。
20. 粒子径が1000 μm 以上の粒子が5重量%以下である、請求項19記載のトナー用バインダー樹脂。
21. 平均粒子径が110～300 μm である、請求項19記載のトナー用バインダー樹脂。
22. 粒子径が1000 μm 以上の粒子が2重量%以下である、請求項21記載のトナー用バインダー樹脂。
23. 重量平均分子量が50000～300000の範囲である、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。
24. 重量平均分子量が70000～200000の範囲である、請求項23記載のトナー用バインダー樹脂。
25. 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が3～40の範囲である、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。
26. M_w/M_n が5～30の範囲である、請求項25記載のトナー用バインダー樹脂。
27. Z平均分子量 (M_z) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_z/M_n) が10～300の範囲である、請求項1記載のトナー用バインダー樹脂。
28. M_z/M_n が15～250の範囲である、請求項27記載のトナー用バインダー樹脂。
29. トナー用バインダー樹脂を重合した後、加圧状態で110 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温に昇温しながら熱処理を行い、揮発成分を反応系外へ溜去し、除去することを特徴とするトナー用バインダー樹脂の製造

方法。

30. 熱処理を120℃以上で行う、請求項29記載の方法。

31. 熱処理を反応系を密閉した状態で行う、請求項29記載の方法。

32. 半減期温度の異なる2種以上の重合開始剤を併用して重合を行う、請求項29記載の方法。

33. 重合が懸濁重合である、請求項32記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/04844

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁶ G03G9/08</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.Cl⁶ G03G9/08</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 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>Y</td> <td>JP, 64-70765, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 March, 1989 (16. 03. 89), Full text (Family: none)</td> <td>1-13, 29-31, 33</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 5-66613, A (Canon Inc.), 19 March, 1993 (19. 03. 93), Full text (Family: none)</td> <td>1-13, 29-31, 33</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 7-120971, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 May, 1995 (12. 05. 95), Full text (Family: none)</td> <td>1-13, 29-31, 33</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 5-333596, A (Canon Inc.), 17 December, 1993 (17. 12. 93), Full text (Family: none)</td> <td>1-13, 29-31, 33</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 5-249733, A (Canon Inc.), 28 September, 1993 (28. 09. 93), Full text (Family: none)</td> <td>1-18, 29-31, 33</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP, 64-70765, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 March, 1989 (16. 03. 89), Full text (Family: none)	1-13, 29-31, 33	Y	JP, 5-66613, A (Canon Inc.), 19 March, 1993 (19. 03. 93), Full text (Family: none)	1-13, 29-31, 33	Y	JP, 7-120971, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 May, 1995 (12. 05. 95), Full text (Family: none)	1-13, 29-31, 33	Y	JP, 5-333596, A (Canon Inc.), 17 December, 1993 (17. 12. 93), Full text (Family: none)	1-13, 29-31, 33	Y	JP, 5-249733, A (Canon Inc.), 28 September, 1993 (28. 09. 93), Full text (Family: none)	1-18, 29-31, 33
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	JP, 64-70765, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 March, 1989 (16. 03. 89), Full text (Family: none)	1-13, 29-31, 33																		
Y	JP, 5-66613, A (Canon Inc.), 19 March, 1993 (19. 03. 93), Full text (Family: none)	1-13, 29-31, 33																		
Y	JP, 7-120971, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 May, 1995 (12. 05. 95), Full text (Family: none)	1-13, 29-31, 33																		
Y	JP, 5-333596, A (Canon Inc.), 17 December, 1993 (17. 12. 93), Full text (Family: none)	1-13, 29-31, 33																		
Y	JP, 5-249733, A (Canon Inc.), 28 September, 1993 (28. 09. 93), Full text (Family: none)	1-18, 29-31, 33																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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							
* Special categories of cited documents:	"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																			
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																			
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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																			
"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)	"&" document member of the same patent family																			
"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																				
<p>Date of the actual completion of the international search 10 December, 1998 (10. 12. 98)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 22 December, 1998 (22. 12. 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>																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04844

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, 7-120972, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 12 May, 1995 (12. 05. 95), Full text (Family: none)	1-18, 29-33
Y	JP, 5-204187, A (Mita Industrial Co., Ltd.), 13 August, 1995 (12. 08. 95), Full text ; Fig. 1 (Family: none)	32
Y	JP, 1-219764, A (Canon Inc.), 1 September, 1989 (01. 09. 89), Full text ; Figs. 1 to 12 (Family: none)	1-33
Y	JP, 3-85547, A (Mita Industrial Co., Ltd.), 10 April, 1991 (10. 04. 91), Full text (Family: none)	32
Y	JP, 58-37651, A (Konica Corp.), 4 March, 1983 (04. 03. 83), Full text (Family: none)	32
PY	JP, 10-10783, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 16 January, 1998 (16. 01. 98), Full text (Family: none)	29-33
Y	JP, 3-223768, A (Mita Industrial Co., Ltd.), 2 October, 1991 (02. 10. 91), Full text (Family: none)	19-28
Y	WO, A2, 91/10171 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 11 July, 1991 (11. 07. 91), Full text (Family: none)	27-28
Y	JP, 7-295283, A (Canon Inc.), 10 November, 1995 (10. 11. 95), Full text ; Figs. 1 to 3 (Family: none)	19-22
Y	JP, 7-209906, A (Konica Corp.), 11 August, 1995 (11. 08. 95), Full text (Family: none)	19-22
Y	JP, 6-266157, A (Minolta Camera Co., Ltd.), 22 September, 1994 (22. 09. 94), Full text ; Figs. 1, 2 (Family: none)	19-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁶ G03G9/08

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. Cl⁶ 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 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998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, 64-70765, A (三菱レーヨン株式会社) 16. 3月. 1989 (16. 03. 89) 全文 (ファミリーなし)	1-13, 29-31, 33
Y	J P, 5-66613, A (キャノン株式会社) 19. 3月. 1993 (19. 03. 93) 全文 (ファミリーなし)	1-13, 29-31, 33
Y	J P, 7-120971, A (三菱レーヨン株式会社) 12. 5月. 1995 (12. 05. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-13, 29-31, 33

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 10. 12. 98
 国際調査報告の発送日 22. 12. 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) 菅野 芳男 印	2C 8305
電話番号 03-3581-1101 内線 6217		

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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, 5-333596, A (キャノン株式会社) 17. 12月. 1993 (17. 12. 93) 全文 (ファミリーなし)	1-13, 29-31, 33
Y	J P, 5-249733, A (キャノン株式会社) 28. 9月. 1993 (28. 09. 93) 全文 (ファミリーなし)	1-18, 29-31, 33
Y	J P, 7-120972, A (三菱レーヨン株式会社) 12. 5月. 1995 (12. 05. 95) 全文 (ファミリーなし)	1-18, 29-33
Y	J P, 5-204187, A (三田工業株式会社) 13. 8月. 1995 (12. 08. 95) 全文、図1 (ファミリーなし)	32
Y	J P, 1-219764, A (キャノン株式会社) 1. 9月. 1989 (01. 09. 89) 全文、図1-12 (ファミリーなし)	1-33
Y	J P, 3-85547, A (三田工業株式会社) 10. 4月. 1991 (10. 04. 91) 全文 (ファミリーなし)	32
Y	J P, 58-37651, A (ユニカ株式会社) 4. 3月. 1983 (04. 03. 83) 全文 (ファミリーなし)	32
PY	J P, 10-10783, A (三菱レーヨン株式会社) 16. 1月. 1998 (16. 01. 98) 全文 (ファミリーなし)	29-33
Y	J P, 3-223768, A (三田工業株式会社) 2. 10月. 1991 (02. 10. 91) 全文 (ファミリーなし)	19-28
Y	WO, A2, 91/10171 (三井東圧化学株式会社) 11. 7月. 1991 (11. 07. 91) 全文 (ファミリーなし)	27-28
Y	J P, 7-295283, A (キャノン株式会社) 10. 11月. 1995 (10. 11. 95) 全文、図1-3 (ファミリーなし)	19-22
Y	J P, 7-209906, A (ユニカ株式会社) 11. 8月. 1995 (11. 08. 95) 全文 (ファミリーなし)	19-22
Y	J P, 6-266157, A (ミノルタカメラ株式会社) 22. 9月. 1994 (22. 09. 94) 全文、図1-2 (ファミリーなし)	19-22