

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5977178号  
(P5977178)

(45) 発行日 平成28年8月24日(2016.8.24)

(24) 登録日 平成28年7月29日(2016.7.29)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 63/48 (2006.01)** CO8G 63/48  
**CO8G 63/40 (2006.01)** CO8G 63/40  
**GO3G 9/087 (2006.01)** GO3G 9/08 331

請求項の数 12 (全 17 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2013-4729 (P2013-4729)                  (22) 出願日 平成25年1月15日 (2013.1.15)                  (65) 公開番号 特開2013-155373 (P2013-155373A)                  (43) 公開日 平成25年8月15日 (2013.8.15)                  審査請求日 平成28年1月14日 (2016.1.14)                  (31) 優先権主張番号 13/359,034                  (32) 優先日 平成24年1月26日 (2012.1.26)                  (33) 優先権主張国 米国 (US)                   早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 596170170                  ゼロックス コーポレイション                  XEROX CORPORATION                  アメリカ合衆国、コネチカット州 068                  56、ノーウォーク、ピーオーボックス                  4505、グローバー・アヴェニュー 4                  5                  (74) 代理人 110001210                  特許業務法人YKI国際特許事務所                  (72) 発明者 ヴァレリー・エム・ファルジア                  カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ                  7ヴィ8 オークビル リンドハースト・                  ドライブ 2468</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 生物由来のポリエステル樹脂の製造方法およびトナー粒子の作成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

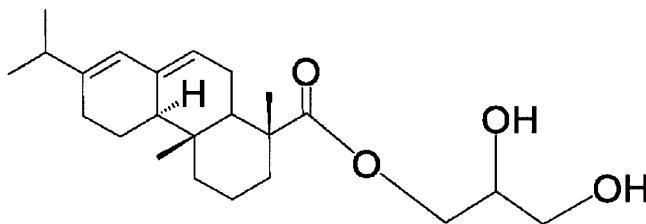
生物由来のポリエステル樹脂を製造する方法であって、この方法は、

(a) 未精製植物油のエステル交換物である生物由来のグリセロールを得ることと、

(b) 生物由来のアビエチン酸を得ることと、

(c) 前記生物由来のアビエチン酸と前記生物由来のグリセロールとのエステル化反応を行って、下記の化学式

【化1】



で表される 100mol% 生物由来のアビエチン酸グリセロールマクロマーを生成することと、

(d) 前記マクロマーと少なくとも2つの二酸とを触媒存在下で重縮合し、生物由来のポリエステル樹脂を得ることとを含み、

前記生物由来のポリエステル樹脂は、 少なくとも80mol%が生物由来であり、軟化

点が 90 ~ 150 であり、酸価が 8 ~ 16 mg KOH / g である、方法。

【請求項 2】

前記少なくとも 2 つの二酸のうち第 1 の二酸が、セバシン酸であり、  
前記少なくとも 2 つの二酸のうち第 2 の二酸がイソフタル酸またはコハク酸のいずれか  
である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記少なくとも 2 つの二酸が、セバシン酸、コハク酸、イソフタル酸、アジピン酸、ア  
ゼライン酸、グルタル酸からなる群から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記生物由来のポリエステル樹脂中の前記アビエチン酸グリセロールマクロマーの比率  
が、前記生物由来のポリエステル樹脂の 40 ~ 60 mol % である、請求項 1 に記載の方  
法。

10

【請求項 5】

前記生物由来のポリエステル樹脂は、ガラス転移点が 45 ~ 75 である、請求項 1  
に記載の方法。

【請求項 6】

前記生物由来のポリエステル樹脂は、軟化点が 115 . 7 ~ 121 . 6 である、請  
求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記生物由来のポリエステル樹脂は、酸価が 8 . 4 mg KOH / g または 14 . 5 mg  
KOH / g である、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 8】

前記生物由来のポリエステル樹脂は、前記少なくとも 2 つの二酸の合計量が、前記生物  
由来のポリエステル樹脂の 40 ~ 60 mol % である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

生物由来のポリエステル樹脂を含むトナー粒子を作成する方法であって、  
(A) 下記の成分：  
(i) 請求項 1 ~ 3 および 5 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法によって製造された生物  
由来のポリエステル樹脂を含むエマルジョン、  
(ii) 任意のワックス、  
(iii) 任意の着色剤、  
(iv) 任意の界面活性剤、  
(v) 任意の凝集剤、および、  
(vi) 任意の 1 種以上の他の添加剤、  
を混合してスラリーを作成することと、  
(B) 前記スラリーを加熱して、前記スラリー中に凝集した粒子を作成することと、  
(C) 前記スラリーの pH を調整することによって前記粒子の凝集を凍結させることと

30

、  
(D) 前記スラリー中の凝集した粒子を加熱して、前記凝集した粒子をトナー粒子に融  
合することにより、生物由来のポリエステル樹脂を含むトナー粒子を作成することと、を  
含む、方法。

40

【請求項 10】

前記生物由来のポリエステル樹脂中の前記アビエチン酸グリセロールマクロマーの比率  
が、前記生物由来のポリエステル樹脂の 5 ~ 95 mol % である、請求項 9 に記載の方法  
。

【請求項 11】

前記トナー粒子は、真円度が 0 . 920 ~ 0 . 999 である、請求項 9 または 10 に記  
載の方法。

【請求項 12】

前記トナー粒子は、体積平均粒子径が 3 ~ 25 μm である、請求項 9 ~ 11 のいずれか

50

一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、乳化凝集トナーを生産するのに使用可能な生物由来のポリエステル樹脂、生物由来のポリエステル樹脂を製造する方法、生物由来のポリエステル樹脂を含む乳化凝集トナーに関する。

【背景技術】

【0002】

乳化凝集（E A）トナーは、印刷画像および/またはゼログラフィック画像を作成するのに使用される。乳化凝集技術は、典型的には、樹脂を、必要な場合には、場合により溶媒とともに水中で加熱するか、または、乳化重合を用いて水中でラテックスを製造することによって、粒径が小さな（例えば、直径が約5～約500ナノメートルの）樹脂粒子のエマルジョンラテックスを作ることを含む。任意要素の着色剤分散物（例えば、顔料の水分散物）を、場合により、さらなる樹脂と共に別個に作成する。この着色剤分散物をエマルジョンラテックス混合物に加え、次いで、凝集剤または錯化剤を加えるか、および/または、他の方法で凝集を開始させ、凝集したトナー粒子を作成する。この凝集したトナー粒子を、融着/融合が起こるようになるまで加熱することにより、凝集し、融合したトナー粒子を得る。

10

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

エネルギーおよび環境に関する政策、揮発性油の価格上昇、世界的な化石燃料の埋蔵量がまもなく枯渇してしまうという社会認識/政治的な認識があり、生体材料から誘導される継続利用可能なモノマーを見つける必要性が生じている。再生可能なバイオ原料を用いることによって、製造業者は、二酸化炭素排出量を減らすことができ、二酸化炭素排出量をゼロにするか、またはニュートラルにしていくことができる。生物由来のポリマーは、特定のエネルギーおよび排出量の削減という観点でも、非常に魅力的である。生物由来の原料を用いると、埋め立て地に運ばれるプラスチックの量を減らすことができ、国内の農業の新しい収入源を得るのに役立つ、不安定な地域から輸入される石油に依存することに関連する経済的リスクや不確実性を減らすことができる。

30

【0004】

また、多くの現行のポリエステル系トナーが、ビスフェノールAモノマーから誘導される。ビスフェノールAは、発癌物質であり、内分泌かく乱物質であり、有害な発育に関する健康影響を生じることが特定されている。欧州の数カ国、カナダ、米国のいくつかの州は、ビスフェノールAの禁止を目標としている。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本明細書には、乳化凝集（E A）トナーのような画像形成用途向けのバインダーポリマーを生産するのに有用である、あらかじめ作成されたマクロマーから合成される生物由来の（「環境に優しい」）ポリエステルの改良された重縮合方法および対応する組成物が開示されている。

40

【発明を実施するための形態】

【0006】

本明細書および以下の特許請求の範囲において、「a」、「an」、「the」などの単数形は、本内容で他の意味であると明確に示されていない限り、複数の形態も含む。本明細書に開示されているあらゆる範囲は、具体的に示されていない限り、全ての終点および中間値を含む。それに加え、以下の様に定義すべき多くの用語について、以下のものを指しているだろう。

【0007】

50

「官能基」との用語は、例えば、これに結合している基および分子の化学的性質を決定づける様式で整列する原子群を指す。官能基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボン酸基などが挙げられる。

## 【0008】

「任意要素の」または「場合により」は、例えば、その後に記載されている状況が、起こってもよく、起こらなくてもよいことを意味し、その結果、その記載は、その状況が起こる場合と、起こらない場合とを含む。

## 【0009】

「1つ以上の」および「少なくとも1つの」との用語は、例えば、その後に記載されている状況のうち1つが起こるような状況、その後に記載されている状況のうち2つ以上が起こるような状況を指す。

## 【0010】

「生物由来」との用語は、例えば、生きている有機体（例えば、再生可能な原材料である植物、樹木、藻類、細菌、酵母、真菌、原虫、昆虫、動物）から得られる生物学的な原材料から作られるか、または生きている有機体から作られる生成物を指す。生物由来の生成物は、化石系生成物の代替物として役立つことが多く、典型的には、温室ガスの観点でニュートラルであり、エコロジカルフットプリントが小さくなる（すなわち、発生する廃棄物が少なく、使用するエネルギーおよび水が少ない）。生物由来の生成物は、通常は、生産中に消費する天然資源が少ないため、費用が安く、したがって、環境によい。

## 【0011】

生物由来のポリエステルを2段階プロセスによって得てもよい。第1の工程では、マクロマーは、樹脂酸（例えば、アビエチン酸およびデヒドロアビエチン酸）と生物由来のポリオール（例えば、グリセロール）とのエステル化によって作られる。第2の工程では、第1の工程で作られたマクロマーを少なくとも1つの二酸と重縮合させ、最終的なポリエステル生成物を生成し、これをE Aトナーのような画像形成材料のバインダーとして使用してもよい。

## 【0012】

マクロマーを作成するために用いられるアビエチン酸は、純粋ではない化合物（純度約70%）として供給されてもよく、さらに精製することなく使用されてもよい。デヒドロアビエチン酸は、アビエタンジテルペン系樹脂酸であり、Pinus樹脂または市販の不均化ロジンから（例えば、Halbrookら、J. Org. Chem., 31: 4246-4247 (1966)に開示されている方法によって）容易に得ることができる。デヒドロアビエチン酸は、Raoら、Heteroat. Chem., 19: 512-516 (2008); Raoら、Chem. Pharm. Bull., 56: 1575-1578 (2008); Sepulvedaら、Pharmacol. Res., 52: 429-437 (2005); Wadaら、Chem. Pharm. Bull. (東京), 33: 1472-1487 (1985)に記載されるように、生物学的化合物の設計および合成の出発物質としても広く用いられる。他の適切な樹脂酸としては、アビエチン型の酸、例えば、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、パルストリン酸、レボピマル酸が挙げられる。

## 【0013】

グリセロールまたはグリセリンは、トリグリセリドから得られるバイオディーゼル製造の廃棄物である（すなわち、未精製植物油のエステル交換）。他の適切な生物由来のポリオールとしては、アドニトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトール、ガラクトトール、イソマルト、イノシトール、ラクチトール、キシリトール、マルチトール、1-メチル-グルコピラノシド、1-メチル-ガラクトピラノシド、1-メチル-マンノピラノシド、エリトリトール、ジグリセロール、ポリグリセロール、スクロース、グルコース、アミロース、ニストース、ケストース、トレハロース、ラフィノース、ゲンチアノースが挙げられる。

## 【0014】

10

20

30

40

50

第1の工程でアビエチン酸 - グリセロールマクロマーをあらかじめ作成することによって、樹脂の主な生物由来成分が完全に反応する。マクロマー合成は、確実に生成するように核磁気共鳴 (NMR) によって追跡することができ、この時点で、残りのモノマーを加え、最終的なポリマー生成物を作成することができる。一方、マクロマー作成工程を用いる代わりに、全ての必要なモノマーをあらかじめ加えると(まとめて添加)、副反応がもっと起こり、樹脂の色が暗くなり、初期段階でのポリマー鎖の停止が起こり、分子量が非常に小さくなる。反応時間は、モノマーをまとめて添加するとかなり長くなり、得られた組成物およびその性質は、予測できない。この2段階重合反応の反応時間は、まとめて加えるプロセスで必要な時間の約半分にすることができ、この生物系樹脂を合成するために減圧蒸留は必要ない。

10

## 【0015】

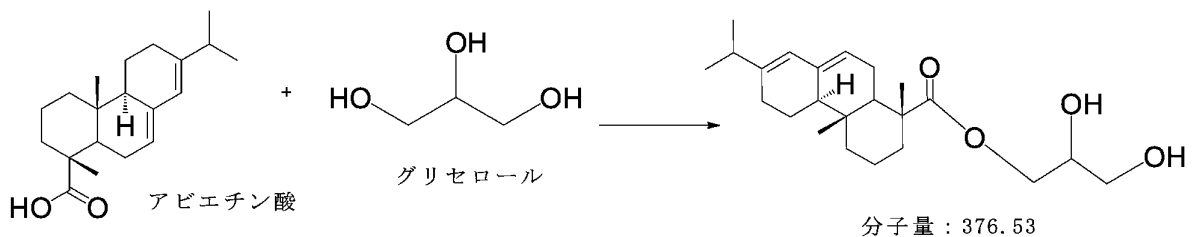
したがって、マクロマープロセスによって、重合プロセスをかなり制御することができ、まとめてマクロマーを合成すると、第2工程のモノマーを変えることによって、多くの異なる配合物の出発物質である生物系モノマーを得ることができる。また、この2段階プロセスから作られる樹脂は、まとめて加えるプロセスから作られる樹脂よりも大きいC/O比を示し、クエン酸または無水トリメリット酸の添加による酸官能性の必要がない。この2段階プロセスから作られる樹脂は、約5.5~約10.0、例えば、約6.0~約9.0、または約7.0~約8.0のC/O比を示していてもよい。C/O比は、約5.5より大きくてもよく、または約6.0より大きくてもよく、または約6.5より大きくてもよく、または約7.0より大きくてもよく、または約7.5より大きくてもよく、または約8.0より大きくてもよい。

20

## 【0016】

以下の反応スキームは、ここに開示した2段階プロセスの第1の工程に注目したものであり、アビエチン酸 - グリセロールマクロマーの作成である。

## 【化1】



30

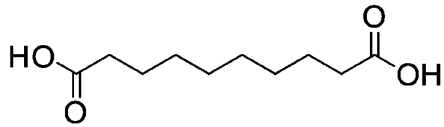
アビエチン酸とグリセロールのエステル結合生成を監視するためにNMRを用いてもよい。プロトンNMRスペクトルおよび炭素NMRスペクトルは特異的なピークシフトを示す。例えば、この反応では、アビエチン酸の酸部と、グリセロールのヒドロキシル部とが反応してエステル結合し、アビエチン酸のカルボニル基の $^{13}\text{C}$  NMRにシフトがみられる。

## 【0017】

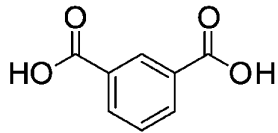
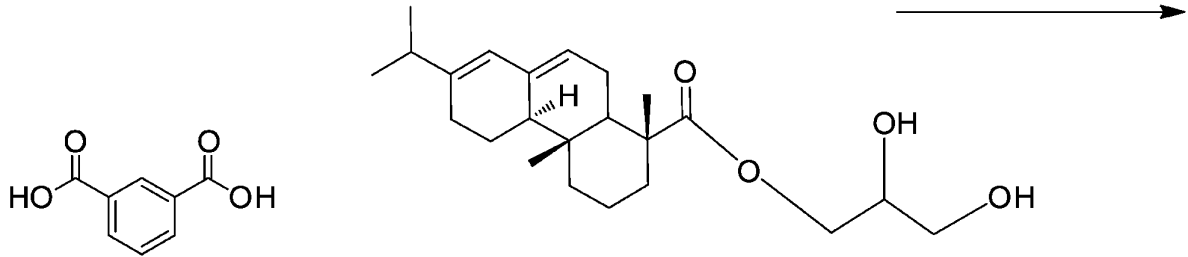
工程2を以下に示し、工程1で合成されたマクロマーをセバシン酸およびイソフタル酸という二種類の二酸とさらに反応させ、

40

## 【化2】



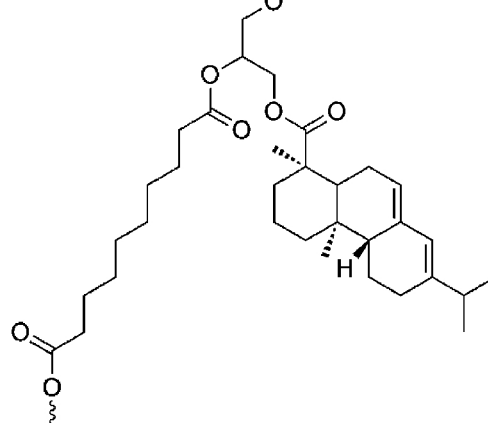
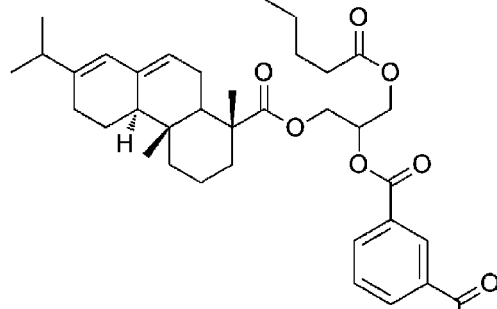
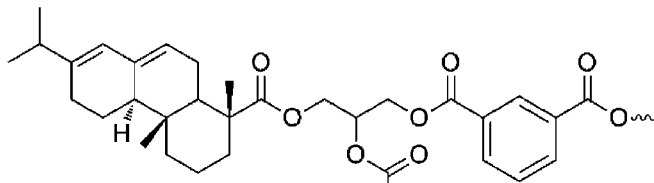
セバシン酸



イソフタル酸

目的のポリマー（以下に示すポリマーフラグメント）を作成する。

## 【化3】



セバシン酸は、ヒマシ油から誘導される生物由来のモノマーでもあり、一方、イソフタル酸は、酸素を用いてメタ-キシレンを酸化することによって合成的に作られる。

## 【0018】

樹脂由来のマクロマーは、100mol%生物由来であってもよく、ポリエステル配合

10

20

30

40

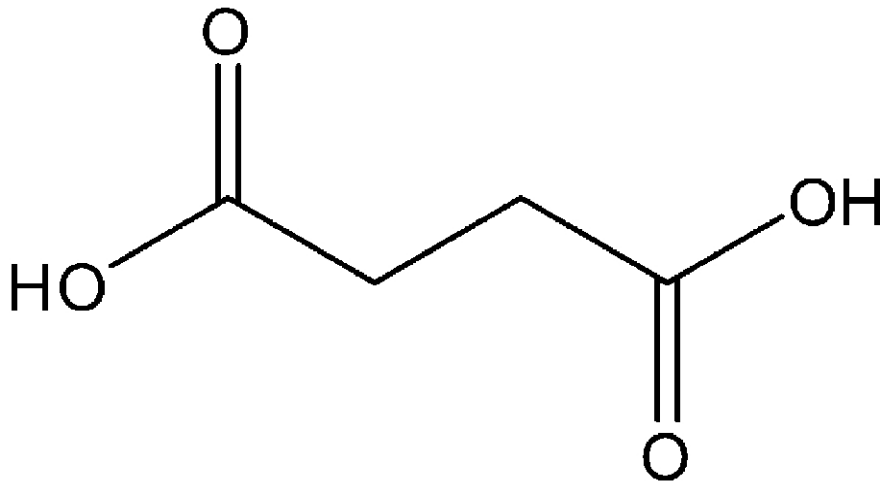
50

物に対するバイオマス含量が約 80 mol % より大きくなるような量で存在していてもよく、その結果、少なくとも 80 mol % が生物由来、例えば、少なくとも 85 mol %、90 mol %、または 95 mol % が生物由来であるポリエステルが得られる。もちろん、ポリエステルは、バイオマス含量が 80 mol % 未満、例えば、少なくとも 70 mol %、60 mol %、または 50 mol %、またはそれよりも低くなるように配合されてもよい。

【0019】

イソフタル酸を、生物由来の芳香族モノマーまたは生物由来の直鎖二酸（例えば、コハク酸）と置き換える場合、ポリエステルは、100 mol % 生物由来であってもよい。コハク酸は、以下の構造

【化4】

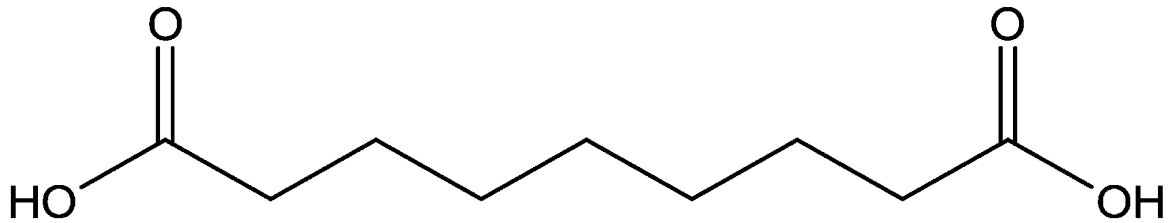


を有し、液内培養による嫌氣的発酵において、さまざまな種類の細菌およびカビ類によって、シュウ酸、フマル酸およびリンゴ酸と一緒に用いる生体経路によって産生されてもよい。この産生プロセスは、Lockwood、L. B.、*「Production of Organic Acids by Fermentation」*、In Microbial Technology、Peppler、H. J. および Perlman、D. 編集、Academic Press: New York、pp. 356 - 387 (1979) に記載されている。

【0020】

他の適切な二酸としては、アジピン酸、アゼライン酸およびグルタル酸が挙げられる。アゼライン酸は、オレイン酸から始まる化学合成経路によって作られる。オレイン酸は、ほとんどの動物性脂肪および植物油中にみられる一価不飽和 18 炭素脂肪酸 (monosaturated 18-carbon fatty acid) である。アゼライン酸は、クロム酸を用いたオレイン酸の酸化的開裂またはオゾン分解によって作られてもよい。オゾン分解は、Cyberlipid、2009 において、[www.cyberlipid.org/cyberlip/home0001.htm](http://www.cyberlipid.org/cyberlip/home0001.htm) に開示されている。アゼライン酸は、以下の構造を有する。

## 【化5】



## 【0021】

10

アビエチン酸系マクロマーと二酸とを重縮合する工程において、マクロマーは、例えば、ポリエステル樹脂の約5～約95mol%、例えば、約5～約80mol%、約10～約70mol%；約20～約60mol%；または約40～約60mol%の量で存在してもよい。二酸の合計量は、例えば、ポリエステル樹脂の約5～約95mol%、例えば、約5～約80mol%、約10～約70mol%；約20～約60mol%；または約40～約60mol%の量になるように選択されてもよい。

## 【0022】

重縮合触媒としては、チタン酸テトラアルキル、例えば、チタニウム(IV)ブトキシドまたはチタニウム(IV)イソプロポキシド；ジアルキルスズオキシド、例えば、ジブチルスズオキシド；テトラアルキルスズ、例えば、ジブチルスズジラウレート；ジアルキルスズオキシド水酸化物、例えば、ブチルスズオキシド水酸化物；アルミニウムアルコキシド；アルキル亜鉛；ジアルキル亜鉛；酸化亜鉛；酸化第一スズ；およびこれらの組み合わせが挙げられる。この触媒は、ポリエステル樹脂を生成するために用いられる出発物質の二酸またはジエステルを基準として、例えば、約0.001mol%～約0.55mol%、または約0.001mol%～約0.30mol%、または約0.25mol%～約0.55mol%の量になるように選択されてもよい。

20

## 【0023】

ポリエステル樹脂は、例えば、トナー成分の約5～約50wt%、例えば、約5～約25wt%、約10～約35wt%、約30～約40wt%、または約25～約50wt%の量で存在してもよい。ポリエステル樹脂は、数平均分子量( $M_n$ )が、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定した場合、例えば、約1,000～約50,000、例えば、約2,000～約25,000、または約10,000～約20,000であってもよく、重量平均分子量( $M_w$ )が、ポリスチレン標準を用いたGPCによって決定される場合、例えば、約2,000～約100,000、例えば、約3,000～約30,000、または約5,000～約25,000であってもよい。ポリエステル樹脂の分子量分布( $M_w/M_n$ )は、例えば、約1～約15、例えば、約1.5～約10、または約3～約8、または約2～約3.5であってもよい。

30

## 【0024】

ポリエステル樹脂は、ガラス転移点( $T_g$ )が、例えば、約30～約120、例えば、約40～約90、または約45～約75であってもよい。

40

## 【0025】

ポリエステル樹脂は、軟化点( $T_s$ )が、例えば、約90～約150、例えば、約95～約135、または約100～約120であってもよい。異なる軟化点によって、異なる光沢レベルを示すトナーを生産してもよい。例えば、ある実施形態では、軟化点が101～103の樹脂は、軟化点が105またはそれより高い樹脂を用いて生産されたトナーよりも光沢が大きいトナーを生産する。

## 【0026】

ポリエステル樹脂は、酸価が、約2～約30mg KOH/g、例えば、約8～約16mg KOH/g、または約10～約14mg KOH/gであってもよい。酸価(または「中和価」または「酸値」または「酸性度」)は、有機溶媒に既知の量のポリマーサンプルを

50

溶解し、濃度が既知の水酸化カリウム (KOH) 溶液と、変色指示薬としてフェノールフタレインを用いて滴定することによって測定されてもよい。酸値は、化学物質 1 グラムを中和するのに必要なミリグラム単位の水酸化カリウムの質量である。ポリエステル樹脂の場合、酸値は、ポリエステル分子中のカルボン酸基の量の指標である。

【0027】

トナー組成物を作るのに使用される着色剤、ワックス、他の添加剤は、界面活性剤を含む分散物の形態であってもよい。さらに、トナー粒子を、樹脂および他のトナー成分を 1 種類以上の界面活性剤と接触させてエマルジョンを作り、トナー粒子を凝集させ、融着させ、場合により、洗浄し、乾燥し、回収するような乳化凝集法によって作成してもよい。

【0028】

1 種類、2 種類またはそれ以上の界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤は、イオン系界面活性剤および非イオン系界面活性剤から選択されてもよい。アニオン性界面活性剤およびカチオン性界面活性剤は、用語「イオン系界面活性剤」に包含される。界面活性剤は、トナー組成物の約 0.01 ~ 約 5 重量%、例えば、約 0.75 ~ 約 4 重量%、または約 1 ~ 約 3 重量%の量で存在してもよい。

【0029】

適切な非イオン系界面活性剤の例としては、例えば、ポリアクリル酸、メタロース、メチルセルロース、エチルセルロース、プロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ジアルキルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、Rhône-Poulenc から、IGEPAL CA-210 (商標)、IGEPAL CA-520 (商標)、IGEPAL CA-720 (商標)、IGEPAL CO-890 (商標)、IGEPAL CO-720 (商標)、IGEPAL CO-290 (商標)、IGEPAL CA-210 (商標)、ANTAROX 890 (商標)、ANTAROX 897 (商標)として入手可能なものが挙げられる。適切な非イオン系界面活性剤の他の例としては、ポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドのブロックコポリマー、(SYNPERONIC PE/Fとして市販されているもの、例えば、SYNPERONIC PE/F 108を含む)が挙げられる。

【0030】

適切なアニオン系界面活性剤としては、サルフェートおよびスルホネート、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレン硫酸ナトリウム、ジアルキルベンゼンアルキルサルフェートおよびジアルキルベンゼンアルキルスルホネート、Aldrich から入手可能なアビエチン酸のような酸、第一工業製薬株式会社から得られる NEOGEN R (商標)、NEOGEN SC (商標)、これらの組み合わせなどが挙げられる。他の適切なアニオン系界面活性剤としては、The Dow Chemical Company 製のアルキルジフェニルオキシドジスルホネート DOWFAX (商標) 2A1、および/または、テイカ株式会社 (日本) 製の分枝型ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム TAYCA POWER BN2060 が挙げられる。これらの界面活性剤と任意の上述のアニオン系界面活性剤との組み合わせを用いてもよい。

【0031】

通常は正電荷をもつカチオン系界面活性剤の例としては、例えば、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド、ジアルキルベンゼンアルキルアンモニウムクロリド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルメチルアンモニウムクロリド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムプロミド、臭化セチルピリジニウム、塩化ベンザルコニウム、C<sub>12</sub>、C<sub>15</sub>、C<sub>17</sub> トリメチルアンモニウムプロミド、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン化物塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムク

10

20

30

40

50

ロリド、Alkaril Chemical Companyから入手可能なMIRAPOL（商標）およびALKAQUAT（商標）、Kao Chemicalから入手可能なSANIZOL（商標）（塩化ベンザルコニウム）など、およびこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0032】

ワックスを含むように樹脂エマルジョンを調製してもよい。これらの実施形態では、エマルジョンは、樹脂とワックス粒子とを、別個の樹脂およびワックスのエマルジョンとから作られるのではなく、単一の樹脂およびワックスのエマルジョンを作ることができるような所望の保有量で含んでいるであろう。さらに、この組み合わせたエマルジョンによって、トナー組成物に組み込むために別個のエマルジョンを調製するのに必要な界面活性剤の量を減らすことができる。このことは、特に、他の方法によってはワックスをエマルジョンに組み込むことが困難な場合に有用である。しかし、ワックスを、例えば、樹脂と別個に乳化させ、最終製品に別個に組み込むことも可能である。

10

#### 【0033】

ポリマーバインダー樹脂に加え、トナーにワックスが含まれていてもよく、このワックスは、1種類のワックスであってもよく、2種類以上の、好ましくは異なるワックスの混合物であってもよい。例えば、特定のトナー特性（例えば、トナー粒子の形状、トナー粒子表面にワックスが存在すること、およびその量、電荷および/または溶解特性、光沢、はぎ取り、オフセット特性など）を高めるために、1種類のワックスをトナー配合物に加えてもよい。または、トナー組成物に複数の特性を与えるために、ワックスを組み合わせたものを加えてもよい。

20

#### 【0034】

適切なワックスの例としては、天然の植物ワックス、天然の動物ワックス、鉱物ワックス、合成ワックス、官能化ワックスから選択されるワックスが挙げられる。天然植物ワックスとしては、例えば、カルナバろう、カンデリラろう、米ろう、ウルシろう、ホホバ油、和ろう、ヤマモモろうが挙げられる。天然動物ワックスの例としては、例えば、蜜ろう、ブニクワックス、ラノリン、ラックワックス、シェラックワックス、鯨ろうが挙げられる。鉱物系ワックスとしては、例えば、パラフィンワックス、微晶質ワックス、モンタンワックス、オゾケライトワックス、セレシンワックス、ペトロラタムワックス、石油ワックスが挙げられる。合成ワックスとしては、例えば、Fischer-Tropschワックス；アクリレートワックス；脂肪酸アミドワックス；シリコーンワックス；ポリテトラフルオロエチレンワックス；ポリエチレンワックス；高級脂肪酸および高級アルコールから得られるエステルワックス、例えば、ステアリル酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル；高級脂肪酸および一価または多価の低級アルコールから得られるエステルワックス、例えば、ステアリン酸ブチル、オレイン酸プロピル、グリセリドモノステアレート、グリセリドジステアレート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート；高級脂肪酸および多価アルコールマルチマーから得られるエステルワックス、例えば、ジエチレングリコールモノステアレート、ジグリセリルジステアレート、ジプロピレングリコールジステアレート、ジグリセリルジステアレート、トリグリセリルテトラステアレート；ソルビタン高級脂肪酸エステルワックス、例えば、ソルビタンモノステアレート；コレステロール高級脂肪酸エステルワックス、例えば、コレステリルステアレート；ポリプロピレンワックス；およびこれらの混合物が挙げられる。

30

40

#### 【0035】

ある実施形態では、ワックスは、Allied ChemicalおよびBaker Petroliteから市販されているポリプロピレンおよびポリエチレン（例えば、Baker Petrolite製のPOLYWAX（商標）ポリエチレンワックス）、Michelman Inc.およびDaniels Products Companyから入手可能なワックスエマルジョン、Eastman Chemical Products, Inc.から市販されているEPOLENE N-15、三洋化成株式会社から入手可能な、重量平均分子量が小さなポリプロピレンVISCOL 550-P、および

50

同様の物質から選択されてもよい。市販のポリエチレンは、通常は、分子量（Mw）が、約500～約2,000、例えば、約1,000～約1,500であり、一方、使用されている市販のポリプロピレンは、分子量が、約1,000～約10,000である。官能基化したワックスの例としては、アミン、アミド、イミド、エステル、四級アミン、カルボン酸、またはアクリルポリマーエマルジョン、例えば、JONCRYL 74、89、130、537および538（全てJohnson Diversey, Inc.から入手可能）、Allied ChemicalおよびPetrolite CorporationおよびJohnson Diversey, Inc.から入手可能な塩素化ポリプロピレンおよび塩素化ポリエチレンが挙げられる。ポリエチレンおよびポリプロピレンの組成物は、英国特許第1,442,835号（全開示内容が、本明細書に参考として組み込まれる）に示されているものから選択されてもよい。

10

## 【0036】

トナーは、任意の量で、例えば、乾燥基準で、トナーの約1重量%～約25重量%、例えば、約3～約15重量%の量でワックスを含有していてもよく、または、トナーの約5～約20重量%、例えば、約5～約11重量%の量で含有していてもよい。

## 【0037】

また、トナーは、少なくとも1つの着色剤を含んでいてもよい。例えば、着色剤または顔料は、本明細書で使用される場合、顔料、染料、染料と顔料の混合物、顔料混合物、染料混合物などを含む。単純化するために、用語「着色剤」は、本明細書で使用される場合、特定の顔料または他の着色剤成分であると特定されていない限り、このような着色剤、染料、顔料、混合物を包含するという意味である。着色剤は、顔料、染料、これらの組み合わせ、カーボンブラック、マグネタイト、ブラック、シアン、マゼンタ、イエロー、レッド、グリーン、ブルー、ブラウン、およびこれらの混合物を、組成物の合計重量を基準として、約0.1～約35重量%、例えば、約1～約25重量%、または約2～約15重量%の量で含んでいてもよい。

20

## 【0038】

着色剤（例えば、カーボンブラック、シアン、マゼンタおよび/またはイエローの着色剤）を、トナーに望ましい色を付与するのに十分な量で組み込んでよい。一般的に、顔料または染料は、トナー粒子の固形分を基準として約1～約35重量%、例えば、約5～約25重量%、または約5～約15重量%の量で使用される。しかし、これらの範囲から外れた量で使用することも可能である。

30

## 【0039】

トナーを製造する乳化凝集プロセスで使用する凝集剤としては、一価金属凝集剤、二価金属凝集剤、多価イオン凝集剤などが挙げられる。本明細書で使用される場合、「多価イオン凝集剤」は、塩または酸化物、例えば、価数が少なくとも3、少なくとも4、または少なくとも5の金属種から生成する金属塩または金属酸化物である凝集剤を指す。適切な凝集剤としては、例えば、アルミニウム系凝集剤、例えば、ポリアルミニウムハロゲン化物、例えば、ポリアルミニウムフルオリド、ポリアルミニウムクロリド（PAC）、ポリアルミニウムシリケート、例えば、アルミニウムスルホシリケート（PASS）、ポリアルミニウム水酸化物、ポリアルミニウムホスフェート、硫酸アルミニウムなどが挙げられる。他の適切な凝集剤としては、チタン酸テトラアルキル、ジアルキルスズオキシド、テトラアルキルスズオキシド水酸化物、ジアルキルスズオキシド水酸化物、アルミニウムアルコキシド、アルキル亜鉛、ジアルキル亜鉛、酸化亜鉛、酸化スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズオキシド水酸化物、テトラアルキルスズなどが挙げられる。凝集剤が多価イオン凝集剤である場合、凝集剤には、任意の所望な数の多価イオン原子が存在していてもよい。例えば、適切なポリアルミニウム化合物は、化合物中に約2～約13個、例えば、約3～約8個、または約4～約7個のアルミニウムイオンが存在していてもよい。

40

## 【0040】

このような凝固剤を、粒子を凝集させている間にトナー粒子に組み込んでよい。この場合、凝固剤は、外部添加剤を除き、乾燥重量を基準として、トナー粒子の0～約5重量

50

%の量でトナー粒子中に存在していてもよく、例えば、0%より多く、約3重量%までの、または約0.5~2重量%の量で存在してもよい。

【0041】

制限事項なく、本明細書に開示されるアモルファスポリエステル樹脂を含む乳化凝集トナー粒子を作るのに任意の適切な乳化重合の手順を用い、改変してもよい。これらの手順は、典型的には、ポリマーまたは樹脂と、場合により1種以上のワックス、1種以上の着色剤、1種以上の界面活性剤、場合により凝集剤と、1種以上のさらなる任意要素の添加剤とを含むエマルジョンを混合し、スラリーを加熱してスラリー中に凝集した粒子を作成し、pHを調整することによって粒子の凝集物を凍結させ、スラリー中の凝集した粒子を加熱してトナー粒子に粒子を融合し、次いで回収し、場合により洗浄し、場合により、得られた乳化重合トナー粒子を乾燥させるという基本的な処理工程を含む。

10

【0042】

トナー粒子は、真円度が、約0.920~約0.999、例えば、約0.940~約0.980、または約0.962~約0.980、または約0.965より大きいか、または約0.965から約0.990までであってもよい。真円度1.000は、完全な球であることを示す。真円度は、例えば、Sysmex FPIA 2100分析機を用いて測定してもよい。

【0043】

乳化凝集プロセスによって、トナーの粒径分布を大きく制御することができ、トナー中の微細なトナー粒子および粗大トナー粒子の量を制限することができる。ある実施形態では、トナー粒子は、相対的に狭い粒径分布を有していてもよく、数による幾何標準偏差(GSD<sub>n</sub>)の小さい側の比率が、約1.15~約1.40、例えば、約1.15~約1.25、または約1.20~約1.35であってもよい。また、トナー粒子は、体積による幾何標準偏差の大きい側(GSD<sub>v</sub>)が、約1.15~約1.35、例えば、約1.15~約1.21、または約1.18~約1.30を示してもよい。

20

【0044】

トナー粒子は、体積平均径(「体積平均粒子径」または「D<sub>50v</sub>」とも呼ばれる)が、約3~約25μm、例えば、約4~約15μm、または約5~約12μmであってもよい。

【0045】

D<sub>50v</sub>、GSD<sub>v</sub>およびGSD<sub>n</sub>は、製造業者の指示にしたがって操作されたBeckman Coulter Multisizer 3のような測定装置を用いて決定されてもよい。代表的なサンプリングは、以下のように行ってもよい。少量のトナーサンプル(約1g)を得て、25マイクロメートルのふるいで濾過し、次いで、等張性溶液に入れ、濃度約10%を得て、次いで、このサンプルをBeckman Coulter Multisizer 3で操作する。

30

【0046】

トナー粒子は、形状因子SF1\*aが、約105~約170、例えば、約110~約160、または約115~約130であってもよい。走査型電子顕微鏡法(SEM)を用い、トナーの形状因子の分析をSEMおよび画像分析(IA)によって決定してもよい。平均的な粒子の形状は、以下の形状因子(SF1\*a)の式： $SF1*a = 100 \cdot d^2 / (4A)$ を用いることによって定量化され、式中、Aは、粒子の面積であり、dは、主要な軸である。完全に円形または球状の粒子は、形状因子がほぼ100である。形状がより不規則になるか、または表面積が大きくなるような形状に伸ばされると、形状因子SF1\*aは、大きくなる。

40

【0047】

トナー粒子の特性は、任意の適切な技術および装置によって決定されてもよく、本明細書で上に示した装置および技術に限定されない。

【0048】

トナー粒子は、重量平均分子量(Mw)が約2,500~約60,000ダルトン、数

50

平均分子量 ( $M_n$ ) が約 1,500 ~ 約 18,000 ダルトン、MWD (トナー粒子の  $M_n$  に対する  $M_w$  の比率、ポリマーの多分散性の指標または幅) が約 1.7 ~ 約 1.0 であってもよい。シアンおよびイエローのトナーの場合、トナー粒子は、約 2,500 ~ 約 45,000 ダルトンの  $M_w$ 、約 1,500 ~ 約 15,000 ダルトンの  $M_n$ 、約 1.7 ~ 約 1.0 の MWD を示すだろう。ブラックおよびマゼンタの場合、トナー粒子は、約 2,500 ~ 約 45,000 ダルトンの  $M_w$ 、約 1,500 ~ 約 15,000 ダルトンの  $M_n$ 、約 1.7 ~ 約 1.0 の MWD を示すだろう。

【0049】

さらに、トナーは、所望な場合、ラテックスバインダーの分子量と、乳化凝集手順の後に得られるトナー粒子の分子量との間に特定の関係があってもよい。当該技術分野で理解される場合、バインダーは、処理中に架橋し、架橋度は、処理中に制御することができる。この関係は、バインダーの分子ピーク値 ( $M_p$ ) という観点から最もよく理解することができ、 $M_p$  は、 $M_w$  の最も大きなピークをあらわす。本開示では、バインダーは、 $M_p$  値が約 5,000 ~ 約 30,000 ダルトン、例えば、約 7,500 ~ 約 29,000 ダルトンであってもよい。このバインダーから調製されるトナー粒子も大きな分子ピークを示し、例えば、約 5,000 ~ 約 32,000、例えば、約 7,500 ~ 約 31,500 ダルトンであり、このことは、分子ピークが、着色剤のような別の成分よりもバインダーの性質によるものであることを示している。

【0050】

本開示にしたがって生産されるトナーは、極端な相対湿度 (RH) 条件にさらされたとき、優れた帯電特性を有していてもよい。低湿度ゾーン (Cゾーン) は、約 12 / 15 % RH であってもよく、一方、高湿度ゾーン (Aゾーン) は、約 28 / 85 % RH であってもよい。本開示のトナーは、元々のトナーの電荷質量比 ( $Q/M$ ) が約  $-2 \mu C/g$  ~ 約  $-50 \mu C/g$ 、例えば、約  $-4 \mu C/g$  ~ 約  $-35 \mu C/g$  であってもよく、表面添加剤をブレンドした後の最終的なトナーの電荷が、 $-8 \mu C/g$  ~ 約  $-40 \mu C/g$ 、例えば、約  $-10 \mu C/g$  ~ 約  $-25 \mu C/g$  であってもよい。

【0051】

トナーは、54 で、例えば、約 0% ~ 約 60%、例えば、約 5% ~ 約 20%、または約 0% ~ 約 10%、または約 5% が熱凝固を示してもよい。トナーは、55 で、例えば、約 0% ~ 約 80%、例えば、約 5% ~ 約 20%、または約 0% ~ 約 60%、または約 8% が熱凝固を示してもよい。トナーは、56 で、例えば、約 0% ~ 約 90%、例えば、約 5% ~ 約 30%、または約 0% ~ 約 70%、または約 20% で熱凝固を示してもよい。

【0052】

トナーは、例えば、約 100 ~ 約 140、例えば、約 110 ~ 約 130、または約 115 ~ 約 120 の冷オフセット温度を示してもよい。

【0053】

トナー組成物は、BYK 75°マイクロ光沢度計で測定すると、最低固定温度 (MFT) で測定される光沢が約 10 ~ 約 50 光沢単位、例えば、約 20 ~ 約 40 光沢単位、または約 25 ~ 約 35 光沢単位であってもよい。「光沢単位」は、普通紙 (例えば、Xerox 90 gsm COLOR XPRESSIONS + 紙または Xerox 4024 紙) の上で測定したガードナー光沢単位 (ggu) を指す。トナーは、例えば、約 170 ~ 約 210、例えば、約 180 ~ 約 200、または約 185 ~ 約 195 の温度で 40 光沢単位 (TG40) に達してもよい。トナーは、ピーク光沢値が、例えば、約 40 ggu ~ 約 75 ggu、例えば、約 50 ggu ~ 約 70 ggu、または約 55 ggu ~ 約 65 ggu であってもよい。

【0054】

折り目固定 MFT は、広範囲の融合温度で融合させた画像を折り曲げ、次いで、折り曲げた領域全体にわたって規定の塊を転がすことによって測定される。また、印刷物を、Duplo D-590 紙挟みのような市販の書類挟みを用いて折り曲げてよい。次いで、紙シートの折り目を広げ、紙シートから砕けたトナーを表面から拭き取る。次いで、内

10

20

30

40

50

部標準チャートに対し、砕けた領域の比較を行う。砕けた領域が小さいことは、トナーの接着性が良好であることを示しており、許容され得る接着性を達成するのに必要な温度は、折り目固定MFTとして定義される。トナー組成物は、折り目固定MFTが、例えば、約115 ~ 約145、例えば、約120 ~ 約140、または約125 ~ 約135であってもよい。

#### 【0055】

3ッ首丸底フラスコにパドルスターラー、熱電対、水冷凝縮器を取り付けたディーンスタークを設置し、これに83グラムの純度70%アビエチン酸(275mmol、1.0当量)、25.3グラムの99.5%グリセロール(275mmol、1.0当量)、0.201グラムのFascat 4100触媒を入れた。窒素下、フラスコの内容物を攪拌しつつ加熱した。温度を225まで徐々に上げていき、225で4~5時間保持した。エステル化生成物が生成したら、13.9グラムのセバシン酸(68.8mmol、0.15当量)、19.04グラムのイソフタル酸(115mmol、0.25当量)、0.191グラムのFascat 4100触媒をフラスコに加え、樹脂の軟化点(Ts)が115.7に達するまで、220で加熱を14時間続けた。樹脂のTsは、FP80 Central ProcessorおよびFP83 Dropping Cellを備えるMettler FP800 Thermosystemによって決定された。温度は、目標Tsに達するまで、プログラムによって1/分で上げられた。

#### 【0056】

上記で得られたポリマー樹脂(樹脂1)を室温まで冷却した後、のみを用いてポリマーを小さな塊に砕き、少量をM20 IKA Werkeミルで粉碎した。粉碎したポリマーについて、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって分子量を分析し、示差走査熱量測定(DSC)によってガラス転移点(Tg)を、AR-2000 Rheometric Scientificレオメーターによって粘度を分析した。酸価(または「中和価」または「酸値」または「酸性度」)は、有機溶媒に既知の量のポリマーサンプルを溶解し、濃度が既知の水酸化カリウム溶液と、変色指示薬としてフェノールフタレインを用いて滴定することによって測定された。酸値は、化学物質1グラムを中和するのに必要なミリグラム単位の水酸化カリウム(KOH)の質量である。この場合、酸値は、ポリエステル分子中のカルボン酸基の量の指標であった。

#### 【0057】

3ッ首丸底フラスコにパドルスターラー、熱電対、水冷凝縮器を取り付けたディーンスタークを設置し、これに83グラムの純度70%アビエチン酸(275mmol、1.0当量)、25.3グラムの99.5%グリセロール(275mmol、1.0当量)、0.201グラムのFascat 4100触媒を加えた。フラスコの内容物を窒素下で攪拌しつつ加熱した。温度を225まで徐々に上げていき、225で10~13時間保持した。エステル化生成物が生成したら、13.9グラムのセバシン酸(68.8mmol、0.15当量)、19.04グラムのイソフタル酸(115mmol、0.25当量)、0.191グラムのFascat 4100触媒をフラスコに加え、樹脂の軟化点(Ts)が121.6に達するまで、220で加熱を14時間続けた。樹脂のTsは、FP80 Central ProcessorおよびFP83 Dropping Cellを備えるMettler FP800 Thermosystemによって決定された。温度は、目標Tsに達するまで、プログラムによって1/分で上げられた。

#### 【0058】

上記で得られたポリマー樹脂(樹脂2)を室温まで冷却した後、のみを用いてポリマーを小さな塊に砕き、少量をM20 IKA Werkeミルで粉碎した。粉碎したポリマーサンプルのGPC、DSC、レオロジー、酸価を分析した。

#### 【0059】

2リットルのガラス反応器にオーバーヘッドミキサーを設置し、これに133.87gの樹脂1エマルジョン(18.65wt%)、32.65gの結晶性樹脂エマルジョン(35.17wt%)、18.76gのIGIワックス分散物(30.98wt%)、21

10

20

30

40

50

、95 gのシアン顔料PB15:3(17.21wt%)を入れた。別個に、均質状態で、0.54 gの $Al_2(SO_4)_3$ (27.85wt%)をフロック生成剤として加えた。この混合物を300rpmで攪拌しつつ39.3まで加熱し、粒子を凝集させた。コア粒子の体積平均粒径が4.94 $\mu$ m、GSD体積が1.25に達するまでCoulter Counterを用いて粒径を監視し、次いで、94.58 gの樹脂1エマルジョンをシェル材料として加え、平均粒径が5.60 $\mu$ m、GSD体積が1.23のコア-シェル構造の粒子を得た。その後、4wt% NaOH溶液を用いて反応スラリーのpHを8.45まで上げた後、1.16 gのVersene 100(EDTA、39wt%)によってトナーの成長を凍結させた。凍結させた後、反応混合物を78まで加熱し、pH5.7の酢酸/酢酸ナトリウム(HAc/NaAc)バッファ溶液を用い、融着のためにpHを7.65まで下げた。融着させた後、トナーの反応を停止させ、最終粒径5.96 $\mu$ m、GSD体積1.29、GSD数1.41を得た。次いで、トナースラリーを室温まで冷却し、ふるい(25mm)で分け、濾過した後、洗浄し、凍結乾燥させた。

10

## 【0060】

樹脂1の製造において、重合の第1工程から、(1R, 4aR, 4bR)-2,3-ジヒドロキシプロピル 7-イソプロピル-1,4a-ジメチル-1,2,3,4,4a,4b,5,6,10,10a-デカヒドロフェナントレン-1-カルボキシレートまたはアビエチン-グリセロールジオールマクロマーを合成した。この反応の分析結果は、以下の表1にある。

## 【表1】

20

AV	Mw	Mn	PDI	Tg(開始)	Tg(中間)	Tg(終了)
17.2	1513	1436	1.05	37.0	42.0	47.1

## 【0061】

この結果は、このマクロマーの酸価(AV)がジオールについて高いことを示しており、これは、アビエチン酸(例えば、二酸)またはもっと反応性の低い一塩基酸中に不純物が30%みられるためである。とにかく、アビエチン酸の純度は、最終的なポリマー生成物の品質を妨害しないか、または影響を与えない。ある試験では、未精製のトルオイル、脂肪酸、ロジン酸生成物は、ガスクロマトグラフィーで分析すると複数のピークの混合物であることがわかった。2つの主要なロジン酸は、アビエチン酸とデヒドロアビエチン酸であった。オレイン酸、リノレン酸、パルミチン酸、ステアリン酸は、主な脂肪酸であり、オレイン酸およびリノレン酸が一般的である。少量のロジン成分(イソピマル酸、ピマル酸、ネオアビエチン酸)は、GC-MSのWiley質量スペクトルライブラリを用いて同定された(Taylorら、J.Chromatogr.Sci.39,270-272(2001))。カルボン酸とヒドロキシルとの間の分子活性が、一級>二級>三級の順序に従うため、ロジン酸のカルボン酸基付近に嵩高い基が存在することによって、エステル交換が阻害され、次いで、滴定によって遊離酸基が生じるであろう。

30

## 【0062】

40

重合の第2の工程によって、既知の方法によって生産される2種類のBPA含有樹脂(BPA樹脂1およびBPA樹脂2)と非常によく似た性質をもつポリマー材料が生じる。樹脂1および樹脂2の多分散性は、このポリマーの鎖の集合が短いため(アビエチン酸純度の結果)、BPA樹脂1およびBPA樹脂2よりも広い。しかし、多分散性が広いことは、樹脂の特徴またはレオロジーに影響を与えない。樹脂2は、第1工程で樹脂1よりも長時間反応し、ある程度ごく少量の架橋を生じた。架橋があるにもかかわらず、樹脂2は、それでもテトラヒドロフラン(THF)に100%可溶性であり、ゲル化はみられない。最終的に、樹脂1および樹脂2のレオロジーは、低温から高温で良好な粘度遷移を示し、これはEAトナーのアモルファス樹脂に特徴的なことである。

## 【0063】

50

以下の表 2 には、B P A 樹脂 1 および 2 と比較した樹脂 1 および 2 の実験的な配合および性質をまとめている。

【表 2】

樹脂 I D	モノマー (mol / eq)			生物系 含有量	T s (°C)	T g (開始) (°C)	A V	M n	M w
	ロジン 酸-グ リセロ ールマ クロマ ー	セバシ ン酸 (eq)	i P A (eq)						
樹脂 1	0.60	0.15	0.25	86.1%	115.7	55.3	14.5	1755	29888
樹脂 2	0.60	0.15	0.25	86.1%	121.6	53.7	8.4	1300	26718
B P A 樹脂 1	n / a			0%	129.0	55.2	12.7	5600	53300
B P A 樹脂 2	n / a			0%	118.0	58.8	14.7	5000	19400

\* i P A = イソフタル酸

## フロントページの続き

(72)発明者 ゲリノ・ジー・サクリバンテ  
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 4ティ7 オークビル エヴァーグリーン・クレセント  
349

(72)発明者 ケ・チョウ  
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 0シー6 オークビル テイラーウッド・ドライブ 2  
394

審査官 藤井 勲

(56)参考文献 特開昭62-129364(JP,A)  
特開昭62-104834(JP,A)  
特開昭63-127253(JP,A)  
特開昭62-131006(JP,A)  
特開2009-145890(JP,A)  
特開2011-118391(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G 63/48  
C08G 63/40  
C08G 63/18  
CAplus/REGISTRY(STN)