

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3984335号

(P3984335)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007.10.3)

(24) 登録日 平成19年7月13日(2007.7.13)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 63/20 (2006.01)

C O 8 G 63/20

C O 8 G 63/181 (2006.01)

C O 8 G 63/181

C O 8 G 63/685 (2006.01)

C O 8 G 63/685

G O 3 G 9/087 (2006.01)

G O 3 G 9/08 3 3 1

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平9-269195
 (22) 出願日 平成9年9月17日(1997.9.17)
 (65) 公開番号 特開平11-92553
 (43) 公開日 平成11年4月6日(1999.4.6)
 審査請求日 平成16年9月10日(2004.9.10)

(73) 特許権者 000006035
 三菱レイヨン株式会社
 東京都港区港南一丁目6番41号
 (74) 代理人 100069497
 弁理士 吉澤 敏夫
 (72) 発明者 岩崎 等
 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
 (72) 発明者 伊藤 弘一
 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

審査官 守安 智

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー用ポリエステル樹脂、その製造方法およびそれを用いたトナー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 全酸成分に対して70～100モル%のテレフタル酸成分および/またはイソフタル酸成分、(b) 全酸成分に対して0.1～30モル%の3価以上の多価カルボン酸成分および/または3価以上の多価アルコール成分、(c) 全酸成分に対して40～120モル%の脂肪族ジオール成分、(d) 全酸成分に対して0～80モル%のその他のジオール成分および(e) 全酸成分に対して0.01～10モル%の単官能アミン成分からなるポリエステル樹脂であって、軟化温度が100～150、酸価が5mg KOH/g以下、数平均分子量が1,000～10,000であることを特徴とするトナー用ポリエステル樹脂。

【請求項2】

(a) 全酸成分に対して70～100モル%のテレフタル酸成分および/またはイソフタル酸成分、(b) 全酸成分に対して0.1～30モル%の3価以上の多価カルボン酸成分および/または3価以上の多価アルコール成分、(c) 全酸成分に対して40～120モル%の脂肪族ジオール成分および(d) 全酸成分に対して0～80モル%のその他のジオール成分とを、酸成分に対するアルコール成分のモル比が2以下となるように混合し、140以上の温度でエステル化反応あるいはエステル交換反応を行った後、500mmHgの圧力下で脂肪族ジオール成分を系外に留出させて重縮合を行い、反応混合物が所定の熔融粘度になった時点で、(e) 単官能アミン成分を全酸成分に対して0.01～10モル%を添加することを特徴とする請求項1記載のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法

10

20

【請求項3】

請求項1記載のポリエステル樹脂および着色剤を含むトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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乾式トナーとして有用なポリエステル樹脂、その製造方法およびそれを用いたトナーに関し、より詳しくは、耐ブロッキング性、熔融流動性、低温定着性および帯電特性に優れ、特に高い熔融流動性が要求されるフルカラー用、低温定着性が要求される高速複写機および高速プリンター用として有用なトナー用ポリエステル樹脂、その製造方法およびそれを用いたトナーに関する。

10

【0002】

【従来の技術】

静電荷像より恒久的な顕像を得る方法においては、光導電性感光体または静電記録体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像した後、定着される。磁気潜像の場合は、磁気ドラム上の潜像を磁性体を含むトナーによって現像した後、定着される。定着は、光導電性感光体または静電記録体上に現像によって得られたトナー像を直接融着させるか、紙やフィルム上にトナー像を転写した後、これを転写シート上に融着させることによって行われる。トナー像の融着は、溶剤蒸気との接触、加圧および加熱によって行われ、加熱方式には、電気オープンによる無接触加熱方式と加圧ローラーによる圧着加熱方式があるが、定着工程の高速化が要請される最近では主として後者が用いられている。

20

【0003】

乾式現像方式で使用されるトナーには、1成分系トナーと2成分系トナーがある。2成分系トナーは、まず樹脂、着色剤、荷電制御剤およびその他必要な添加剤を熔融混練して十分に分散させた後、粗粉碎し、次いで微粉碎して、所定の粒度範囲に分級して製造される。1成分系トナーは、上記の2成分系のトナーの各成分の他に磁性鉄粉を添加して同様に製造される。

【0004】

樹脂は、トナー配合中の主成分であるため、トナーに要求される性能の大部分を支配する。このためトナー用樹脂には、トナー製造においては、熔融混練工程での着色剤の分散性、粉碎工程での粉碎性のよい事などが要求され、また、トナーの使用においては、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および電気的性質がよいことなど多様な性能が要求される。トナーの製造に用いられる樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、メタクリル系樹脂などが公知であるが、圧着加熱定着方式用は主にスチレンと(メタ)アクリル酸エステルの共重合体が用いられてきた。

30

【0005】

さらに、カラー画像を得るためには、上述の現像工程において、3～4色のトナーを転写紙に付着させ、次いで定着工程において、各種熔融混合しながら発色し、定着させなければならない。フルカラートナー用バインダーには、上述のごとく定着工程での混合性のよい樹脂、換言すれば、熔融流動性のよい樹脂が強く望まれている。熔融流動性の良好なバインダーを用いた場合、定着工程でのオフセット現象が生じる問題がある。しかし、オフセット現象を防止するため、バインダーに架橋構造をとらせたり、高分子量化させたりすると、熔融流動性が低下するため、フルカラートナー用のバインダー樹脂としては適さない。従って、フルカラー用複写機の場合、非オフセット性を得るため、定着ローラー表面にシリコンオイル等を塗布している。定着部の高速化、省エネルギー化が強く望まれている最近、フルカラー以外の一般複写機、プリンターにおいても、定着ローラーにシリコンオイル等を塗布するなどのオフセット防止の手法が用いられている例も少なくない。

40

【0006】

50

フルカートナー用や高速複写機用トナーに用いられるバインダー樹脂においては、溶融混合や低エネルギー溶融のため、低粘度化する必要がある。このためポリエステル樹脂の場合、低粘度化に適した酸成分とアルコール成分の組み合わせとして、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを用いることが望ましい。しかし、ポリエステル樹脂に弾性を付与するため3価以上の多官能化合物を重合成分として使用すると、反応性が高いために重合反応中の粘度上昇を止めることは容易ではなく、そのために適切な粘度を有するポリエステル樹脂を得ることは困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような欠点を解消するためになされたものであり、その目的とするところは、溶融流動性および低温定着性が良好で、かつ耐ブロッキング性および帯電安定性に優れたトナー用ポリエステル樹脂、その製造方法およびそれを用いたトナーを提供することにある。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討を進めた結果、酸成分およびジオール成分に特定量の特定成分を使用するとともに3価以上の多価カルボン酸および/または多価アルコールを重合成分として含み、特定の製造方法で得られた特定の物性を有するポリエステル樹脂がその目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

20

すなわち、本発明は、(a)全酸成分に対して70~100モル%のテレフタル酸成分および/またはイソフタル酸成分、(b)全酸成分に対して0.1~30モル%の3価以上の多価カルボン酸成分および/または3価以上の多価アルコール成分、(c)全酸成分に対して40~120モル%の脂肪族ジオール成分、(d)全酸成分に対して0~80モル%のその他のジオール成分および(e)全酸成分に対して0.01~10モル%の単官能アミン成分からなるポリエステル樹脂であって、軟化温度が100~150、酸価が5mg KOH/g以下、数平均分子量が1,000~10,000であることを特徴とするトナー用ポリエステル樹脂にある。

【0010】

また、本発明は、(a)全酸成分に対して70~100モル%のテレフタル酸成分および/またはイソフタル酸成分、(b)全酸成分に対して0.1~30モル%の3価以上の多価カルボン酸成分および/または3価以上の多価アルコール成分、(c)全酸成分に対して40~120モル%の脂肪族ジオール成分および(d)全酸成分に対して0~80モル%のその他のジオール成分とを、酸成分に対するアルコール成分のモル比が2以下となるように混合し、140以上の温度でエステル化反応あるいはエステル交換反応を行った後、500mmHgの圧力下で脂肪族ジオール成分を系外に留出させて重縮合を行い、反応混合物が所定の溶融粘度になった時点で、(e)単官能アミン成分を全酸成分に対して0.01~10モル%を添加することを特徴とする上記のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法にある。

30

【0011】

また、本発明は、上記のトナー用ポリエステル樹脂および着色剤を含むトナーにある。

40

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、(a)テレフタル酸成分および/またはテレフタル酸成分、(b)3価以上の多価カルボン酸成分および/または3価以上の多価アルコール成分、(c)脂肪族ジオール成分、(d)他のジオール成分および(e)単官能アミン成分より構成される。

【0013】

本発明において、(a)成分を構成するのに用いられるテレフタル酸成分および/またはイソフタル酸成分は、テレフタル酸、イソフタル酸およびそれらの低級アルキルエステ

50

ルからなるものである。テレフタル酸およびイソフタル酸の低級アルキルエステルの例としては、例えばテレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル等が挙げられるが、コストおよびハンドリングの点でテレフタル酸ジメチルやイソフタル酸ジメチルが好ましい。これらのジカルボン酸またはその低級アルキルエステルは、一種または二種以上を併用して使用される。上記のジカルボン酸は、得られる樹脂のガラス転移温度（以下、 T_g と略記する。）を上げて、トナーの耐ブロッキング性を向上させる効果があるため、全酸成分に対して70～100モル%、好ましくは80～100モル%が使用される。

【0014】

また、本発明において用いることのできるその他のジカルボン酸成分の例としては、フタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、およびこれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステル等ならびにこれらの酸無水物が挙げられる。これらのジカルボン酸は、トナーの定着性や耐ブロッキング性に大きく影響を与えるので、その要求性能に応じて本発明の目的を阻害しない範囲で使用することが好ましい。

【0015】

本発明において、(b)成分を構成するのに用いられる3価以上の多価カルボン酸成分および/または3価以上の多価アルコール成分は、3価以上の多価カルボン酸および3価以上の多価アルコールから選ばれるものである。3価以上の多価カルボン酸の例としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸、1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸およびこれらの酸無水物等を挙げることができる。また、3価以上の多価アルコールとして例えば、ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサテトラロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタトリオール、グリセロール、2-メチル-1,2,3-プロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。これらの中でも、トリメリット酸およびその酸無水物、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンの使用が特に好ましい。これらの3価以上の多価カルボン酸および3価以上の多価アルコールは、一種または二種以上併用して用いられる。これら成分は、共重合ポリエステル樹脂を架橋あるいは分岐化させて非オフセット性を高める効果があり、その含有量は全酸成分に対して0.1～30モル%、好ましくは0.1～27モル%である。これは、使用量が30モル%を超えるポリエステル樹脂を用いたトナーは数平均分子量が低く、定着性が劣る傾向にあるためである。

【0016】

本発明において(c)成分を構成するのに用いられる脂肪族ジオール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチルプロパン-1,3-ジオール、2-ブチル-2-エチルプロパン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールA等が挙げられ、これらは一種または二種以上を併用して使用される。これらの中でもトナーの定着性の点からエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。(c)成分は、ポリエステル樹脂の溶融粘度を下げる効果があるため、その含有量は、全ジカルボン酸成分に対し40～120モル%、好ましくは60～110モル%である。

【0017】

本発明において、(d)成分を構成するのに用いられるその他のジオール成分の具体例としては、ポリオキシエチレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)

10

20

30

40

50

) プロパン、ポリオキシプロピレン - (2 . 2) - ポリオキシエチレン - (2 . 0) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン - (6 . 0) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン - (2 . 2) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン - (2 . 3) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン - (2 . 4) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン - (3 . 3) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン - (5 . 0) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンなどの芳香族ポリエーテルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの脂肪族ポリエーテルグリコール等が挙げられる。これらは一種でまたは二種以上を併用し使用される。

10

【 0 0 1 8 】

芳香族ポリエーテルグリコールは、ポリエステル樹脂の T g を上げ耐ブロッキング性を高める効果がある。特に、ポリオキシプロピレン - (n) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンで表わされる芳香族ポリエーテルグリコールにおいて、n が 2 . 1 ~ 4 . 0 の範囲であるもの、およびポリオキシエチレン - (n) - 2 , 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンで表わされる芳香族ポリエーテルグリコールにおいて、n が 2 . 0 ~ 3 . 0 の範囲であるものの使用が好ましい。脂肪族ポリエーテルグリコールは、T g を下げ定着性をよくする効果があるため、樹脂の T g を調整するのに使用されるが、高温で熱分解を起こし易いため高い反応温度を必要とする芳香族ジカルボン酸との併用には、その量が限られる。(d) 成分の含有量は、全酸成分に対して 0 ~ 8 0 モル%であり、好ましくは 0 ~ 6 0 モル%、より好ましくは 0 ~ 3 0 モル%である。

20

【 0 0 1 9 】

本発明において、(e) 成分を構成するのに用いられる単官能アミン成分は、分子内に 1 つのアミノ基を持つ化合物であり、具体例としては、1 - アミノオクタン、2 - アミノオクタン、1 - アミノデカン、アニリン、o - アニシジン、m - アニシジン、4 - アミノペラトロール、2 - アミノアセトフェノン、3 - アミノアセトフェノン、4 - アミノアセトフェノン、o - アミノジフェニル、1 - ナフチルアミン、9 - アミノフェナントレンなどが挙げられ、カルボキシル基や水酸基などの官能基を持たないものが好ましい。単官能アミン成分は、ポリエステル末端のカルボキシル基と反応してアミド結合を生じ、ポリエステル末端を封止してエステル結合がさらに生じることによるポリエステルの粘度上昇を止める効果および樹脂の酸価を下げてトナー帯電量を調節する効果がある。しかし、アミド結合はトナーの耐湿性および耐ブロッキング性を損なう傾向にあるので、その使用量が限られる。その使用量は、全酸成分に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 モル%の範囲であり、好ましくは 0 . 1 ~ 7 モル%、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 モル%の範囲である。

30

【 0 0 2 0 】

また、本発明においては、ポリエステル樹脂の特性を損なわない限り、一般に全ジカルボン酸成分量に基づき、1 0 モル%以下の範囲で、上記以外のモノマーを使用してもさしつかえない。

【 0 0 2 1 】

本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造においては、上記の重合成分 (a) ~ (d) の所定量を、酸成分に対するアルコール成分のモル比が 2 . 0 以下となるように反応釜に仕込み、1 4 0 以上に加熱昇温することにより、エステル化反応またはエステル交換反応を行い、該反応で生じた水またはアルコールを系外に除去する。引き続き反応混合物の溶解粘度が所定の値になるまで反応を継続するが、この際 5 0 0 m m H g 以下の圧力下で脂肪族ジオール成分の一部を系外に留出させながら重縮合を行う。重縮合温度については特に限定されるものではなく、必要に応じて任意に設定すればよく、最終的に 1 8 0 ないし 2 6 0 で反応を行うのが好ましい。

40

【 0 0 2 2 】

また、重合に際しては通常公知の重合触媒、例えばチタンテトラブトキシド、ジブチルス

50

ズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等を用いることができる。

【0023】

本発明のトナー用ポリエステル樹脂の製造方法においては、重縮合段階で反応混合物が所定の溶融粘度に達したとき、上記の(e)成分である単官能アミン成分を添加して、ポリエステル末端のカルボキシル基と反応させて、重縮合による反応の進行を停止させることが重要である。ここで、所定の溶融粘度とは、反応混合物の軟化温度で100~150に相当するものであり、反応混合物をサンプリングして実測したり、攪拌軸トルクあるいは電力値から推測することができる。この際には反応系内に圧力をかけることが望ましく、その圧力は、好ましくは1kg/cm²以上、より好ましくは2kg/cm²以上である。

10

【0024】

以上の構成からなる本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、軟化温度が100~150、好ましくは110~145、酸価が5mg KOH/g以下、好ましくは4mg KOH/g以下、数平均分子量が1,000~10,000、好ましくは1,200~8,000であることが必要である。

【0025】

これは、

(1) 軟化温度が100未満では、樹脂の凝集力が極端に低下し、一方、150を超えるとその樹脂を使用したトナーの溶融流動性および低温定着性が低下するため、フルカラー用および定着性本位の高速複写機トナー用バインダーには適さなくなる。

20

(2) 酸価が5mg KOH/gを超えると正負の極性を問わずその樹脂を使用したトナーのカブリが大きくなる。

(3) 数平均分子量が1,000未満の場合には、その樹脂を使用したトナーの耐ブロッキング性が悪くなり、一方、数平均分子量が10,000を超える場合には、溶融流動性および低温定着性が低下し、フルカラー用および高速複写機トナー用のバインダーには適さなくなる。

等の理由によるためである。

【0026】

なお、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、トナーの耐ブロッキング性および定着性能の観点からTgが45~70の範囲であることが好ましく、より好ましくは50~65である。

30

【0027】

本発明のトナーは、上記のポリエステル樹脂および着色剤を含有する。

【0028】

本発明で使用される着色剤としては、一般に使用されているカーボンブラック、カーボンブラックの表面を樹脂で被覆しているグラフト化カーボンブラック、有彩色の顔料および染料等が使用でき、特に限定されない。カラー用トナーの場合には、例えば、C.I.ソルベントイエロー21、C.I.ソルベントイエロー77、C.I.ソルベントイエロー114、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー14、C.I.ピグメントイエロー17、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ソルベントレッド19、C.I.ソルベントレッド49、C.I.ソルベントレッド128、C.I.ピグメントレッド5、C.I.ピグメントレッド13、C.I.ピグメントレッド22、C.I.ピグメントレッド48・2、C.I.ディスパーレッド11、C.I.ピグメントブルー25、C.I.ソルベントブルー94、C.I.ピグメントブルー60、C.I.ピグメントブルー15・3等が挙げられる。着色剤の使用量は、トナー中0.1~10重量%となる量が好ましく、より好ましくは0.5~8重量%である。

40

【0029】

また、本発明で必要に応じて使用される荷電制御剤としては、特に制限はなく、従来電子写真用に用いられている荷電制御剤を使用することが出来る。負帯電性の荷電制御剤とし

50

ては、例えば、オリエント化学工業（株）製のポントロンS - 31、ポントロンS - 32、ポントロンS - 34、ポントロンS - 36等、保土ヶ谷化学工業（株）製のアイゼンスピロンブラックTVH等の含金属アゾ塗料；オリエント化学工業（株）製のポントロンE - 85等のサリチル酸アルキル誘導体の金属錯体；ヘキスト社製のCopy Charge NXVP434等の四級アンモニウム塩；および銅フタロシアニン染料等が挙げられる。また、正帯電性の荷電制御剤としては、例えば、四国化成（株）製のPLS - 2001、PLZ - 8001等のイミダゾール誘導体；ヘキスト社製のCopy Charge BLUE PR等のトリフェニルメタン誘導体；オリエント化学工業（株）製のポントロンP - 51、ヘキスト社製のCopy Charge PXVP435、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド等の四級アンモニウム塩；オリエント化学工業（株）製のAFP - B等のポリアミン樹脂が挙げられる。負極性を示す荷電制御剤の使用量は、全トナー中に0.1～3.0重量%となる量が好ましく、より好ましくは0.4～2.5重量%である。また、正極性を示す荷電制御剤の使用量は、全トナー中に0.1～5.0重量%となる量が好ましく、より好ましくは0.4～4.5重量%である。これらの正極性および負極性の荷電制御剤は単独でまたは複数併用して使用してもよい。

10

【0030】

本発明のトナーにおいては、必要により他の添加剤として離型剤や流動性向上剤を使用することが出来る。離型剤は、ヒートローラーとの離型性をよくし、非オフセット性を改善する目的で使用される。離型剤としては、例えば、ポリオレフィン、脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル、部分ケン化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、パラフィンワックス、アミドワックス、多価アルコールエステル、シリコーンワニス、脂肪族フルオロカーボン、シリコンオイル等が挙げられる。これらは、一種以上を使用することができるが、その使用量は、トナー中8重量%以下となる量が好ましく、より好ましくは6重量%以下である。また、流動性向上剤としては、例えばシリカ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等を挙げる事ができる。これらの中でもシリカの微粉末の使用が好ましい。これら流動性向上剤の使用量は、得られたトナー微粉末に対して0.05～0.7重量%の範囲が好ましく、より好ましくは0.1～0.6重量%である。

20

30

【0031】

本発明のトナーは、上記の原材料を使用し、混練、粉碎および分級工程を経て、得られる。その際、使用される混練機、粉碎機、分級機は公知のものを用いることが出来る。トナーの体積平均粒径は、5～15 μ mの範囲であることが好ましく、より好ましくは6～13 μ mである。この領域の粒径を有するトナーは、画像性に優れる。

【0032】

また、本発明のトナーにおいては、必要によりシリカ等の無機粉末を加えて耐ブロッキング性を改良することができる。このシリカ粉末の添加はバインダー樹脂のTgが低い場合、その効果は特に顕著である。

40

【0033】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

なお、実施例におよび比較例における性能評価は以下の方法を用いて行った。

【0034】

(1) 軟化温度 ()

(株)島津製作所製、フロテスター(CFT - 500)を用いて、ノズル1.0mm x 10mm L、荷重30kgf、昇温速度3 /分の等速昇温下で測定した時、サンプル1.0g中の1/2が流出した時の温度を軟化温度()とした。

【0035】

50

(2) T_g ()

(株)島津製作所製、示差走査熱量計を用い、昇温速度5 /分で測定した時のチャートのベースラインとT_g近傍の吸熱カーブの接線との交点の温度をT_gとした。

【0036】

(3) 酸価

ベンジルアルコール中で水酸化カリウム溶液で滴定した。

【0037】

(4) 水酸基価

ピリジン中無水酢酸でアセチル化した後、過剰の酢酸を水酸化ナトリウム溶液で滴定して算出した。

【0038】

(5) 樹脂組成分析

樹脂をヒドラジンで加水分解し、液体ガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーで定量した。

【0039】

(6) 数平均分子量

ポリエステル樹脂の酸価と水酸基価より、次式から算出した。

【0040】

【数1】

$$1000 / ((\text{酸価} + \text{水酸基価}) / 56.11 / 2)$$

【0041】

(7) 樹脂中の単官能アミン成分由来の官能基の定量

¹H-NMRスペクトル法で定量した。

【0042】

(8) 定着性

トナー4重量部に対して鉄キャリアー(パウダーテック社製、EFV-200/300)100重量部をポリエチレン製容器に入れ、ロールミルで30分間攪拌して、現像剤を調製した。市販複写機(シャープ(株)製、SF-7850)の改造機でテストチャートを複写し定着部を通さずにトナーの乗ったテスト紙を取り出した。このテスト紙をローラー速度400mm/sec、ニップ幅8.0mmに設定した温度可変定着ローラーに通り、トナーがテスト紙のみに定着し、定着ローラーにトナーが移行しないときの最低温度を最低定着温度とし、以下の基準を用いて定着性を判断した。

○ : 最低定着温度が130 以下である(優)

△ : 最低定着温度が131~160 である(良)

□ : 最低定着温度が161~170 である(可)

× : 最低定着温度が171 以上である(不可)

【0043】

(9) 非オフセット性

定着性評価を行ったのと同様の操作を行い、最低定着温度から定着ローラーの温度を上昇させ、定着ローラーに再びトナーが付着し始める温度をホットオフセット開始温度とし、以下の基準を用いて非オフセット性を判断した。

○ : ホットオフセット開始温度が220 以上である(優)

△ : ホットオフセット開始温度が200 以上である(良)

× : ホットオフセット開始温度が180 以上である(不可)

【0044】

(10) 耐ブロッキング性

トナー約5gを秤量しサンプル瓶に入れ、これを50 の恒温槽に24時間放置し、トナーの凝集の程度を評価して耐ブロッキング性の指標とした。耐ブロッキング性は以下の基準で判定した。

○ : サンプル瓶を逆さにするだけで分散する(優)

10

20

30

40

50

- ：サンプル瓶を逆さにし、2～3回叩くと分散する（良）
 ×：サンプル瓶を逆さにし、4～5回叩くと分散する（不良）

【0045】

(11) 画像安定性

上記定着性評価と同様にして現像剤を調製した。ロールミルで7日間攪拌し、次いで、上記定着性評価に用いた試験機を使用し、耐刷テスト(10, 000枚)を行い、トナーの帯電量を基準として画像安定性について以下の基準で評価した。

- ：帯電量(画像濃度)が安定している(優)
 ：初期帯電量と最終帯電量に若干変化があるが、画像濃度に影響が少ない(良)
 ×：画像濃度が大きく変化し、カブリやカスレが生じる(不可)

10

【0046】

また、実施例および比較例で用いた略記号は、以下のモノマーを表わす。

ジオールA：ポリオキシプロピレン-(2.3)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

ジオールB：ポリオキシエチレン-(2.0)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン

【0047】

[実施例1]

テレフタル酸1, 993重量部、イソフタル酸2, 076重量部、トリメリット酸無水物96重量部、エチレングリコール1, 242重量部、1, 2-プロパンジオール761重量部および三酸化アンチモン1.25重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を260、攪拌回転数を120rpmに保ち、常圧下で6時間エステル化反応させた後、反応系内を30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温を220に保ち、エチレングリコールおよび1, 2-プロパンジオールを留出せしめながら重縮合反応を4時間行い、軸トルクの上昇が著しくなった時点で窒素を導入して反応系内を1kg/cm²にし、アニリン12重量部を添加した。軸トルクが安定するまで20分攪拌した後、黄色透明のポリエステル樹脂R-1を得た。得られたポリエステル樹脂R-1の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表1に示した。

20

【0048】

次に、得られた樹脂R-1 92重量部、カーボンブラック(三菱化学(株)製、#44)5重量部、ポリプロピレンワックス(三洋化成工業(株)製、ビスコール660P)2重量部および正帯電性の荷電制御剤(オリオン化学工業(株)製、P-51)1重量部をヘンシェルミキサーで30分間混合した。次いで、得られたその混合物をインターナルミキサー(栗本鉄工(株)製)で熔融混練した。熔融混練物を室温まで冷却し、ハンマーミルで粗粉碎した後、ジェットミル(日本ニューマチック社製)を用いて微粉碎した。その後、風力分級機(日本ニューマチック社製)を用いて分級し体積平均粒径7μmのトナーT-1を得た。得られたトナーT-1について性能評価結果を表2に示した。トナーT-1は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

30

【0049】

[実施例2]

テレフタル酸2, 699重量部、イソフタル酸1, 246重量部、トリメリット酸無水物240重量部、エチレングリコール1, 242重量部、ネオペンチルグリコール1, 041重量部および酢酸亜鉛二水和物1.26重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を260、攪拌回転数を120rpmに保ち、常圧下で6時間エステル化反応させた後、反応系内を30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温を220に保ち、エチレングリコールおよびネオペンチルグリコールを留出せしめながら重縮合反応を3時間行い、軸トルクの上昇が著しくなった時点で窒素を導入して反応系内の圧力を1kg/cm²にし、アニリン23重量部を添加した。軸トルクが安定するまで20分攪拌した後、黄色透明のポリエステル樹脂R-2を得た。得られたポリエステル樹脂R-2の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表1に示した。

40

50

【0050】

次に、上記樹脂 R - 2 を用いて、実施例 1 と同様の操作を行い、トナー T - 2 を得た。得られたトナー T - 2 の特性値を表 2 に示した。トナー T - 2 は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

【0051】

[実施例 3]

テレフタル酸 4 , 1 5 3 重量部、トリメチロールプロパン 3 3 5 重量部、エチレングリコール 7 7 6 重量部、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール 1 , 4 4 2 重量部、ジオール A 1 , 8 0 9 重量部およびジブチルスズオキシド 2 . 9 1 重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を 2 6 0 、 攪拌回転数を 1 2 0 r p m に保ち、常圧下で 6 時間エステル化反応させた後、反応系内を 3 0 分かけて 1 . 0 m m H g まで減圧し、内温を 2 2 0 に保ち、エチレングリコールおよび 1 , 4 - シクロヘキサジメタノールを留出せしめながら重縮合反応を 3 時間行い、軸トルクの上昇が著しくなった時点で窒素を導入して反応系内の圧力を 1 k g / c m ² にし、1 - ナフチルアミン 3 6 重量部を添加した。軸トルクが安定するまで 2 0 分攪拌した後、淡黄色透明のポリエステル樹脂 R - 3 を得た。得られたポリエステル樹脂 R - 3 の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表 1 に示した。

10

【0052】

次に、上記樹脂 R - 3 を用いて、実施例 1 と同様の操作を行い、トナー T - 3 を得た。得られたトナー T - 3 の特性値を表 2 に示した。トナー T - 3 は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

20

【0053】

[実施例 4]

テレフタル酸 1 , 2 4 6 重量部、イソフタル酸 2 , 9 0 7 重量部、ペンタエリスリトール 1 0 2 重量部、エチレングリコール 1 , 9 7 2 重量部、ジオール B 7 9 1 重量部および酢酸亜鉛二水和物 2 . 0 8 重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を 2 6 0 、 攪拌回転数を 1 2 0 r p m に保ち、常圧下で 6 時間エステル化反応させた後、反応系内を 3 0 分かけて 1 . 0 m m H g まで減圧し、内温を 2 2 0 に保ち、エチレングリコールを留出せしめながら重縮合反応を 3 時間行い、軸トルクの上昇が著しくなった時点で窒素を導入して反応系内の圧力を 1 k g / c m ² にし、1 - ナフチルアミン 1 8 重量部を添加した。軸トルクが安定するまで 2 0 分攪拌した後、淡黄色透明のポリエステル樹脂 R - 4 を得た。得られたポリエステル樹脂 R - 4 の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表 1 に示した。

30

【0054】

次に、上記樹脂 R - 4 を用いて、実施例 1 と同様の操作を行い、トナー T - 4 を得た。得られたトナー T - 4 の特性値を表 2 に示した。トナー T - 4 は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

【0055】

[実施例 5]

テレフタル酸 1 , 4 5 3 重量部、イソフタル酸 2 , 0 7 6 重量部、トリメリット酸無水物 7 2 0 重量部、エチレングリコール 1 , 7 0 8 重量部、1 , 4 - シクロヘキサジメタノール 7 2 1 重量部および三酸化アンチモン 1 . 2 8 重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を 2 6 0 、 攪拌回転数を 1 2 0 r p m に保ち、常圧下で 6 時間エステル化反応させた後、反応系内を 3 0 分かけて 1 . 0 m m H g まで減圧し、内温を 2 2 0 に保ち、エチレングリコールおよび 1 , 4 - シクロヘキサジメタノールを留出せしめながら重縮合反応を 4 時間行い、軸トルクの上昇が著しくなった時点で窒素を導入して反応系内の圧力を 1 k g / c m ² にし、アニリン 1 1 6 重量部を添加した。軸トルクが安定するまで 2 0 分攪拌した後、黄色透明のポリエステル樹脂 R - 5 を得た。得られたポリエステル樹脂 R - 5 の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表 1 に示した。

40

【0056】

次に、上記樹脂 R - 5 を用いて、実施例 1 と同様の操作を行い、トナー T - 5 を得た。得

50

られたトナー T - 5 の特性値を表 2 に示した。トナー T - 5 は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

【 0 0 5 7 】

〔実施例 6〕

テレフタル酸 1 , 1 2 1 重量部、イソフタル酸 2 , 0 7 6 重量部、トリメリット酸無水物 1 , 1 0 5 重量部、エチレングリコール 1 , 2 4 2 重量部、1 , 2 - プロパンジオール 7 6 1 重量部、ジオール A 1 , 8 0 9 重量部および三酸化アンチモン 1 . 2 9 重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を 2 6 0 、攪拌回転数を 1 2 0 r p m に保ち、常圧下で 6 時間エステル化反応させた後、反応系内を 3 0 分かけて 1 . 0 m m H g まで減圧し、内温を 2 2 0 に保ち、エチレングリコールおよび 1 , 2 - プロパンジオールを留出せしめながら重縮合反応を 4 時間行い、軸トルクの上昇が著しくなった時点で窒素を導入して反応系内を圧力を 1 k g / c m ² にし、アニリン 1 6 3 重量部を添加した。軸トルクが安定するまで 2 0 分攪拌した後、黄色透明のポリエステル樹脂 R - 6 を得た。得られたポリエステル樹脂 R - 6 の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表 1 に示した。

10

【 0 0 5 8 】

次に、上記樹脂 R - 6 を用いて、実施例 1 と同様の操作を行い、トナー T - 6 を得た。得られたトナー T - 6 の特性値を表 2 に示した。トナー T - 6 は、定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が良好であった。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

20

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	R - 1	R - 2	R - 3	R - 4	R - 5	R - 6
テレフタル酸	48.1	65.0	100.0	29.9	35.1	26.9
イソフタル酸	50.0	29.9	-	70.1	49.9	50.1
トリメリット酸	1.9	5.1	-	-	15.0	23.0
トリメチロールプロパン	-	-	9.9	-	-	-
ペンタエリスリトール	-	-	-	2.9	-	-
エチレンジグリコール	68.2	72.2	45.1	95.0	100.0	73.2
1,2-プロパンジオール	34.1	-	-	-	-	36.6
ネオペンチルグリコール	-	36.1	-	-	-	-
1,4-シクロヘキサジメタノール	-	-	36.1	-	18.2	-
ジオールA	-	-	19.9	-	-	20.0
ジオールB	-	-	-	10.0	-	-
フェニル基	0.5	0.9	-	-	4.9	6.8
ナフチル基	-	-	1.0	0.5	-	-
軟化温度 (°C)	137	124	120	122	140	111
Tg (°C)	65.9	54.4	51.2	55.8	53.4	50.1
酸価 (mgKOH/g)	3.5	2.0	0.2	0.3	2.5	4.3
水酸基価 (mgKOH/g)	13.6	41.9	57.5	38.4	85.4	96.2
数平均分子量	6,570	2,560	1,950	2,910	1,276	1,116

樹脂組成
(モル%)

樹脂特性

【0060】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
	T - 1	T - 2	T - 3	T - 4	T - 5	T - 6
定着性	○	◎	◎	○	○	○
非オフセット性	○	○	◎	○	◎	○
耐ブロッキング性	◎	○	○	○	○	○
画像安定性	○	○	◎	◎	○	○
トナー特性						

10

20

30

40

【 0 0 6 1 】

[比較例 1]

テレフタル酸 1, 4 5 3 重量部、イソフタル酸 2, 0 7 6 重量部、トリメリット酸無水物 7 2 0 重量部、エチレングリコール 1, 7 0 8 重量部、1, 4 - シクロヘキサジメタン

50

ール721重量部およびジブチルスズオキシド2.13重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を260、攪拌回転数を120rpmに保ち、常圧下で5時間エステル化反応させた後、反応系内を30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温を220に保ち、エチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールを留出せしめながら重縮合反応を4時間行い、軸トルクの上昇が著しくなった時点で窒素を導入して反応系内の圧力を1kg/cm²にした。しかし、単官能アミンを添加しなかったため反応の進行を止めることができず、2分後に攪拌不可能となった。得られたポリエステル樹脂R-7の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。

【0062】

次に、上記樹脂R-7を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-7を得た。得られたトナーT-7の特性値を表4に示した。トナーT-7は、使用した樹脂R-7の軟化温度が高すぎるため定着性が悪く、また、樹脂R-7中の酸価が高いため、画像安定性が悪かった。

10

【0063】

[比較例2]

テレフタル酸1,453重量部、イソフタル酸1,246重量部、トリメリット酸無水物1,681重量部、エチレングリコール1,553重量部、ネオペンチルグリコール1,302重量部、三酸化アンチモン1.31重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を260、攪拌回転数を120rpmに保ち、常圧下で4時間エステル化反応させた後、反応系内を30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温を220に保ち、エチレングリコールおよびネオペンチルグリコールを留出せしめながら重縮合反応を2時間行った時点で、軸トルクの上昇が激しくなったので、窒素を導入し反応系内の圧力を1kg/cm²にして、アニリン12重量部を添加した。軸トルクが安定するまで20分攪拌した後、黄色透明の樹脂R-8を得た。得られたポリエステル樹脂R-8の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。

20

【0064】

次に、上記樹脂R-8を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-8を得た。得られたトナーT-8の特性値を表4に示した。トナーT-8は、樹脂R-8の軟化温度およびTgが低く、かつ数平均分子量が小さく、酸価が高いため、非オフセット性、耐ブロッキング性および画像安定性が悪かった。

30

【0065】

[比較例3]

テレフタル酸2,076重量部、イソフタル酸2,076重量部、エチレングリコール1,242重量部、1,2-プロパンジオール761重量部および三酸化アンチモン1.25重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を260、攪拌回転数を120rpmに保ち、常圧下で6時間エステル化反応させた後、反応系内を30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温を220に保ち、エチレングリコールおよび1,2-プロパンジオールを留出せしめながら重縮合反応を4時間行ったが、軸トルクは徐々にしか上昇しなかった。この時点で窒素を導入して反応系内の圧力を1kg/cm²にし、1-ナフチルアミン18重量部を添加した。軸トルクが安定するまで20分攪拌した後、黄色透明の樹脂R-9を得た。得られたポリエステル樹脂R-9の組成分析結果および樹脂物性値を表3に示した。

40

【0066】

次に、上記樹脂R-9を用いて、実施例1と同様の操作を行い、トナーT-9を得た。得られたトナーT-9の特性値を表4に示した。トナーT-9は、樹脂R-9に(b)成分を使用しなかったため、非オフセット性が悪く、また、軟化温度および数平均分子量が高いため定着性が悪かった。

【0067】

[比較例4]

テレフタル酸1,246重量部、イソフタル酸1,906重量部、ペンタエリスリトール

50

102重量部、エチレングリコール574重量部、ジオールB6, 328重量部および酢酸亜鉛二水和物1.25重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を260、攪拌回転数を120rpmに保ち、常圧下で10時間エステル化反応させた。その後反応系内を30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温を220に保ち、エチレングリコールを留出せしめながら重縮合反応を6時間行った時点で、軸トルクの上昇が激しくなったので、窒素を導入して反応系内を1kg/cm²にし、1-ナフチルアミン18重量部を添加した。軸トルクが安定するまで20分攪拌した後、黄色透明のポリエステル樹脂R-10を得た。得られたポリエステル樹脂R-10の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。

【0068】

次に、上記樹脂R-10を用いて、実施例1と同様な操作を行い、トナーT-10を得た。得られたトナーT-10の特性値を表4に示した。トナーT-10は、樹脂R-10中の(c)成分量が少なく、(d)成分量が多いために定着性に劣り、また、酸価が高いため、画像安定性が悪かった。

【0069】

[比較例5]

テレフタル酸4,153重量部、トリメチロールプロパン503重量部、エチレングリコール621重量部、1,4-シクロヘキサジメタノール1,442重量部、ジオールA1,809重量部および三酸化アンチモン1.25重量部を蒸留塔を有する反応容器に投入した。内温を260、攪拌回転数を120rpmに保ち、常圧下で15時間エステル化反応させた。その後反応系内を30分かけて1.0mmHgまで減圧し、内温220に保ち、エチレングリコールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールを留出せしめながら重縮合反応を4時間行った時点で、軸トルクの上昇が激しくなったので、窒素を導入して反応系内の圧力を1kg/cm²にし、1-ナフチルアミン394重量部を添加した。軸トルクが安定するまで20分攪拌した後、黄色透明のポリエステル樹脂R-11を得た。得られたポリエステル樹脂R-11の組成分析結果ならびに樹脂物性値を表3に示した。

【0070】

次に、上記樹脂R-11を用いて、実施例1と同様な操作を行い、トナーT-11を得た。得られたトナーT-11の特性値を表4に示した。トナーT-11は、軟化温度が低いために非オフセット性に劣り、また、単官能アミンの使用量が多すぎるために耐ブロッキング性が悪かった。

【0071】

【表3】

10

20

30

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
	R - 7	R - 8	R - 9	R - 10	R - 11
樹脂組成 (モル%)					
テレフタル酸	35.1	35.0	50.1	29.9	100.0
イソフタル酸	50.0	29.9	49.9	70.1	-
トリメリット酸	14.9	35.1	-	-	-
トリメチロールプロパン	-	-	-	-	14.8
ペンタエリスリトール	-	-	-	2.9	-
エチレングリコール	98.9	85.9	67.1	31.5	34.2
1, 2-プロパンジオール	-	-	33.6	-	-
ネオペンチルグリコール	-	42.9	-	-	-
1,4-シクロヘキサジメタノール	18.0	-	-	-	34.9
ジオールA	-	-	-	-	19.9
ジオールB	-	-	-	80.0	-
フェニル基	-	0.5	-	-	-
ナフチル基	-	-	0.5	0.5	10.8
軟化温度 (°C)	154	95	173	113	98
Tg (°C)	57.6	45.5	64.3	59.3	50.9
酸価 (mgKOH/g)	13.5	22.7	2.2	7.3	2.1
水酸基価 (mgKOH/g)	72.1	90.6	8.2	23.2	57.3
数平均分子量	1,310	990	10,800	3,690	1,890
樹脂特性					

【 0 0 7 2 】

【 表 4 】

比較例 5	T-11	○	×	×	○
比較例 4	T-10	△	△	○	×
比較例 3	T-9	×	×	◎	○
比較例 2	T-8	○	×	×	×
比較例 1	T-7	×	◎	○	×
		定着性	非オフセット性	耐ブロッキング性	画像安定性
		トナー特性			

10

20

30

40

【0073】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のトナー用ポリエステル樹脂は、単官能アミン成分をポリマーの末端に導入しているために、耐ブロッキング性、熔融流動性および帯電性能に優れ、特に高い熔融流動性が要求されるフルカラー用、低温定着性が要求される高速複写機および高速プリンター用のトナー結着剤樹脂として有用である。

本発明のポリエステル樹脂を結着剤とするトナーは、優れた低温定着性、非オフセット性、耐ブロッキング性、画像安定性を有する。

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01 - 267661 (JP, A)
特開平06 - 049188 (JP, A)
特開平01 - 105957 (JP, A)
特開平05 - 295092 (JP, A)
特開平09 - 152742 (JP, A)
特開平4 - 234767 (JP, A)
特開昭54 - 10736 (JP, A)
特開昭54 - 105550 (JP, A)
特開平9 - 1729 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00-91