

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6137775号
(P6137775)

(45) 発行日 平成29年5月31日 (2017.5.31)

(24) 登録日 平成29年5月12日 (2017.5.12)

(51) Int. Cl.	F I
G03G 9/087 (2006.01)	G03G 9/08 331
G03G 9/09 (2006.01)	G03G 9/08 361
G03G 9/08 (2006.01)	G03G 9/08 365
	G03G 9/08 381

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-58451 (P2012-58451)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成24年3月15日 (2012.3.15)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2012-220950 (P2012-220950A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成24年11月12日 (2012.11.12)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
審査請求日	平成27年3月10日 (2015.3.10)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
審査番号	不服2015-20251 (P2015-20251/J1)		4505、グローバー・アヴェニュー 4
審査請求日	平成27年11月11日 (2015.11.11)		5
(31) 優先権主張番号	13/082, 729	(74) 代理人	110001210
(32) 優先日	平成23年4月8日 (2011.4.8)		特許業務法人 Y K I 国際特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(72) 発明者	ケ・チョウ
早期審査対象出願			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
			2394

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー粒子を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機溶媒、生物由来のポリエステル樹脂を含む樹脂溶液と、前記有機溶媒に不溶な不溶性顔料、前記有機溶媒に不溶なワックスを含む水溶液とを混合し、前記生物由来のポリエステル樹脂、前記不溶性顔料、前記ワックスを同時乳化したラテックスからトナー粒子を製造する方法であって、

前記トナー粒子は、前記不溶性顔料及び前記ワックスが前記生物由来のポリエステル樹脂によって同時に包まれた、ラテックスに含まれる少なくとも1つの樹脂粒子を含み、

前記生物由来のポリエステル樹脂が、ナフタレンジカルボキシレートのモノマーを含む、ことを特徴とするトナー粒子を製造する方法。

【請求項 2】

前記生物由来のポリエステル樹脂が、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、およびこれらの組み合わせからなる群から選択されるアルコールをさらに含む、請求項1に記載のトナー粒子を製造する方法。

【請求項 3】

前記顔料が、カーボンブラック、Pigment Blue 15:3、Pigment Yellow 74、Pigment Yellow 14、Pigment Yellow 83、Pigment Orange 34、Pigment Red 238、Pigment Red 122、Pigment Red 48:1、Pigment Red 269、Pigment Red 53:1、Pigment Red 57:1、Pigme

nt Red 83:1、Pigment Violet 23、Pigment Green 7、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項1に記載のトナー粒子を製造する方法。

【請求項4】

前記ワックスが、直鎖ポリエチレンワックスおよび分岐ポリエチレンワックスを含むポリエチレン、直鎖ポリプロピレンワックスおよび分岐ポリプロピレンワックスを含むポリプロピレン、官能化ポリエチレンワックス、官能化ポリプロピレンワックス、ポリエチレン/アミド、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテトラフルオロエチレン/アミド、ポリブテンワックス、およびこれらの組み合わせのようなポリオレフィンからなる群から選択される、請求項1に記載のトナー粒子を製造する方法。

10

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

トナーを調製するために、当該技術分野の技術常識の範囲内に多くのプロセスが存在する。乳化凝集(EA)は、このような方法のひとつである。印刷物および/または電子写真術による画像を作成するのに乳化凝集トナーを用いてもよい。乳化凝集技術は、モノマーを加熱し、バッチ式または半連続式の乳化重合を行うことによってポリマーエマルションを作成することを含んでもよい。

【0002】

ポリエステルEA超低融点(ULM)トナーは、アモルファスポリエステル樹脂および結晶性ポリエステル樹脂を利用して調製されている。

20

【0003】

トナーの作成に利用される多くのポリマー材料は、化石燃料の抽出および処理に基づいており、最終的に温室ガスの量を増やし、環境中に非分解性物質を蓄積する。化石燃料原材料の必要性を減らすために、生物由来のポリエステル樹脂が利用されている。生物由来の樹脂によって生じると考えられるひとつの問題は、顔料および/またはワックスを含む他の不溶性物質をトナー粒子で使用するかどうかである。

【発明の概要】

【0004】

ラテックスを含むトナーは、ワックス分散物、顔料分散物、およびこれらの組み合わせからなる群から選択される要素を包む少なくとも1種類のポリエステル樹脂を含む樹脂粒子を含んでもよい。ポリエステル樹脂は、生物由来であってもよい。

30

【発明を実施するための形態】

【0005】

本開示は、トナーを作成するためにポリエステルラテックスを作成するプロセスを提供する。EAトナーの場合、乳化凝集(EA)プロセス中に顔料および/またはワックスを加えてもよい。他の不溶性物質をトナー粒子に組み込むことが難しいとされることがある。例えば、EAプロセス中および/またはトナー製造プロセスの洗浄段階中、顔料が排除されてしまい、これによってトナーの最終的な色が変わることがある。本開示のプロセスは、これらの問題をある程度防ぐことができるだろう。

40

【0006】

樹脂は、ポリエステル樹脂であってもよい。ワックスまたは顔料とポリエステル樹脂との同時乳化によって、ワックスおよび/または顔料をトナーに組み込むことができるだろう。例えば、ポリエチレンワックス分散物を水相に入れ、均質化させつつ、樹脂/溶媒溶液と混合してもよい。

【0007】

生物由来の樹脂または製品としては、全体または一部分が生体産物または再生可能な国内農業材料(植物、動物または海産物を含む)および/または森林材料で構成されていてもよい、市販製品および/または産業用製品(食品または餌以外)が挙げられる。

【0008】

50

トナーを作成するのに適したラテックスを作成するための樹脂は、生物由来の樹脂を含んでいてもよい。生物由来の樹脂は、石油化学薬品の代わりに植物油のような生物源から誘導される樹脂または樹脂配合物である。生物系樹脂は、いくつかの実施形態では、例えば、樹脂の少なくとも一部分が、天然生体材料（例えば、動物、植物、これらの組み合わせなど）から誘導される樹脂を含む。

【0009】

生物由来の樹脂としては、天然トリグリセリド植物油（例えば、菜種油、大豆油、ヒマワリ油）またはフェノール系植物油（例えば、カシューナッツ殻液（CNSL）、これらの組み合わせ）などを挙げることができる。生物由来の樹脂は、アモルファス樹脂であってもよい。適切な生物由来のアモルファス樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリイソブチレート、ポリオレフィン、これらの組み合わせなどが挙げられる。

10

【0010】

利用可能な生物由来のアモルファスポリマー樹脂の例としては、大豆油、D-イソソルビド、および/またはアミノ酸（例えば、L-チロシン、グルタミン酸）の脂肪族ダイマー酸またはジオールを含むモノマーから誘導されるポリエステルが挙げられる。

【0011】

利用可能な、適切な生物由来のポリマー樹脂としては、脂肪族ダイマー酸またはジオール、D-イソソルビド、ナフタレンジカルボキシレート、ジカルボン酸（例えば、アゼライン酸、コハク酸、シクロヘキサン二酸、ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、グルタミン酸）およびこれらの組み合わせ、場合により、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオールを含むモノマーから誘導されるポリエステルが挙げられる。上の生物由来の樹脂の組み合わせを利用してもよい。

20

【0012】

ポリエステル樹脂は、イソソルビドと、コハク酸またはアゼライン酸、またはコハク酸とアゼライン酸の混合物とを、触媒存在下で重縮合させることによって作られてもよい。イソソルビドは、例えば、ポリエステル樹脂の約40～約60mol%、約42～約55mol%、約45～約53mol%の量で選択されてもよい。二酸の合計量は、例えば、ポリエステル樹脂の約40～約60mol%、約42～約55mol%、約45～約53mol%の量で選択されてもよい。二酸が、コハク酸とアゼライン酸の組み合わせである場合、コハク酸の量は、ポリエステル樹脂の約30～約60mol%の量で選択されてもよく、アゼライン酸の量は、ポリエステル樹脂の約20mol%までの量で選択されてもよい。

30

【0013】

重縮合触媒としては、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；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など、およびこれらの組み合わせが挙げられる。触媒は、出発物質の二酸またはジエステルを基準として、約0.001～約0.55mol%の量で用いられてもよい。

【0014】

また、生物由来ではないポリエステル樹脂も用いてよい。生物由来ではない適切なポリエステル樹脂としては、例えば、スルホン酸化されたもの、スルホン酸化されていないもの、結晶性、アモルファス、これらの組み合わせなどが挙げられる。ポリエステル樹脂は、直鎖、分岐、これらの組み合わせなどであってもよい。また、適切な樹脂としては、アモルファスポリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂との混合物を含んでいてもよい。

40

【0015】

ポリエステル樹脂は、数平均分子量（ M_n ）が、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）で測定した場合、約1,000～約50,000、約2,000～約25,000であってもよく、重量平均分子量（ M_w ）が、GPCによって決定した場合、約2,000～約100,000、約3,000～約14,000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、約1～約6、約1.5～約4であってもよい。

50

【 0 0 1 6 】

ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度（ T_g ）が約 30 ～ 約 120 、約 40 ～ 約 90 、約 45 ～ 約 75 であってもよい。ポリマー配合物中のコハク酸の量に対し、もっと多くのアゼライン酸を加えると、樹脂の T_g が下がるだろう。

【 0 0 1 7 】

ポリエステル樹脂は、軟化点（ T_s ）が約 90 ～ 約 150 、約 95 ～ 約 135 、約 100 ～ 約 120 であってもよい。異なる軟化点によって、異なる光沢度を示すトナーを製造してもよい。例えば、軟化点が 101 ～ 103 の樹脂は、軟化点が 105 以上の樹脂を用いて作られたトナーよりも大きな光沢度を示すトナーを生成する。

【 0 0 1 8 】

ポリエステル樹脂は、酸価が約 2 ～ 約 30 mg KOH / g、約 9 ～ 約 16 mg KOH / g、約 10 ～ 約 14 mg KOH / g であってもよい。酸価は、既知の量のポリマーサンプルを有機溶媒に溶解し、色指示薬としてフェノールフタレインを用い、濃度が既知の水酸化カリウム（KOH）溶液で滴定することによって測定されてもよい。

【 0 0 1 9 】

ポリエステルラテックスの作成中に、顔料または他の着色剤を含む他の不溶性物質を加えてもよい。種々の既知の適切な着色剤（例えば、染料、顔料、染料混合物、顔料混合物、染料と顔料の混合物など）がトナーに含まれていてもよい。着色剤を、トナーの約 0 . 1 ～ 約 35 wt %、約 1 ～ 約 15 wt %、約 3 ～ 約 10 wt % の量で加えてもよい。

【 0 0 2 0 】

適切な着色剤の例として、 TiO_2 ; REGAL 330（登録商標）および NIPLEX（登録商標）35 のようなカーボンブラック；マグネタイト、例えば、Mobay マグネタイト MO8029（商標）、MO8060（商標）；Columbian マグネタイト；MAPICO BLACKS（商標）および表面処理されたマグネタイト；Pfizer マグネタイト CB4799（商標）、CB5300（商標）、CB5600（商標）、MCX6369（商標）；Bayer マグネタイト、BAYFERROX 8600（商標）、8610（商標）；Northern Pigment マグネタイト、NP-604（商標）、NP-608（商標）；Magnox マグネタイト TMB-100（商標）、または TMB-104（商標）などから作られるものを述べることができる。着色顔料として、シアン、マゼンタ、イエロー、オレンジ、レッド、グリーン、ブラウン、ブルー、またはこれらの混合物から選択されてもよい。一般的に、シアン、マゼンタまたはイエローの顔料または染料、またはこれらの混合物を用いる。1 つまたは複数の顔料は、一般的に、水系顔料分散物として用いられる。

【 0 0 2 1 】

顔料の特定例としては、SUNSPERSE 6000、FLEXIVERSE および AQUATONE 水系顔料分散物（SUN Chemicals 製）、HELIOGEN BLUE L6900（商標）、D6840（商標）、D7080（商標）、D7020（商標）、PYLAM OIL BLUE（商標）、PYLAM OIL YELLOW（商標）、PIGMENT BLUE 1（商標）（Paul Uhlich & Company, Inc. から入手可能）、PIGMENT VIOLET 1（商標）、PIGMENT RED 48（商標）、LEMON CHROME YELLOW DCC 1026（商標）、E.D.TOLUIDINE RED（商標）および BON RED C（商標）（Dominion Color Corporation, Ltd.、トロント、オンタリオから入手可能）、NOVAPERM YELLOW FGL（商標）、HOSTAPERM PINK E（商標）（Hoechst 製）、CINQUASIA MAGENTA（商標）（E.I. DuPont de Nemours & Company から入手可能）などが挙げられる。一般的に、選択可能な着色剤は、黒色、シアン、マゼンタまたはイエロー、およびこれらの混合物である。マゼンタの例は、CI 60710、CI Dispersed Red 15 として Color Index で特定される 2, 9 - ジメチル置換されたキナクリドンおよびアントラキノン染料

10

20

30

40

50

、CI 26050、CI Solvent Red 19としてColor Indexで特定されるジアゾ染料などである。シアンの実例としては、CI 74160、CI Pigment Blue、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4としてColor Indexで特定される銅テトラ（オクタデシルスルホンアミド）フタロシアニン、x-銅フタロシアニン顔料、CI 69810、Special Blue X-2137としてColor Indexで特定されるAnthracene Blueなどが挙げられる。イエローの実例は、CI 12700、CI Solvent Yellow 16としてColor Indexで特定されるジアリールイデオール 3,3-ジクロロベンジデンアセトアセトアニリド、モノアゾ顔料、Faron Yellow SE/GLN、CI Dispersed Yellow 33としてColor Indexで特定されるニトロフェニルアミンスルホンアミド、2,5-ジメトキシ-4-スルホンアニリドフェニルアゾ-4'-クロロ-2,5-ジメトキシアセトアセトアニリド、Permanent Yellow FGLである。着色したマグネタイト（例えば、MAPICO BLACK（商標）の混合物）およびシアン要素も、着色剤として選択されてもよく、他の既知の着色剤、例えば、Levanyl Black A-SF（Miles、Bayer）およびSunsperse Carbon Black LHD 9303（Sun Chemicals）を選択してもよく、Neopen Blue（BASF）、Sudan Blue OS（BASF）、PV Fast Blue B2G01（American Hoechst）、Sunsperse Blue BHD 6000（Sun Chemicals）、Irgalite Blue BCA（Ciba-Geigy）、Paliogen Blue 6470（BASF）、Sudan III（Matheson、Coleman、Bell）、Sudan II（Matheson、Coleman、Bell）、Sudan IV（Matheson、Coleman、Bell）、Sudan Orange G（Aldrich）、Sudan Orange 220（BASF）、Paliogen Orange 3040（BASF）、Ortho Orange OR 2673（Paul Uhlich）、Paliogen Yellow 152、1560（BASF）、Lithol Fast Yellow 0991K（BASF）、Paliotol Yellow 1840（BASF）、Neopen Yellow（BASF）、Novoperm Yellow FG 1（Hoechst）、Permanent Yellow YE 0305（Paul Uhlich）、Lumogen Yellow D0790（BASF）、Sunsperse Yellow YHD 6001（Sun Chemicals）、Suco-Gelb L1250（BASF）、Suco-Yellow D1355（BASF）、Hostaperm Pink E（American Hoechst）、Fanal Pink D4830（BASF）、Cinquasia Magenta（DuPont）、Lithol Scarlet D3700（BASF）、Toluidine Red（Aldrich）、Scarlet for Thermoplast NSD PS PA（Ugine Kuhlmann of Canada）、E.D. Toluidine Red（Aldrich）、Lithol Rubine Toner（Paul Uhlich）、Lithol Scarlet 4440（BASF）、Bon Red C（Dominion Color Company）、Royal Brilliant Red RD-8192（Paul Uhlich）、Oracet Pink RF（Ciba-Geigy）、Paliogen Red 3871K（BASF）、Paliogen Red 3340（BASF）、Lithol Fast Scarlet L4300（BASF）、上のものの組み合わせなども、着色剤として選択されてもよい。種々の供給業者から入手可能な他の顔料としては、以下のPigment Yellow 74、Pigment Yellow 14、Pigment Yellow 83、Pigment Orange 34、Pigment Red 238、Pigment Red 122、Pigment Red 48:1、Pigment R

10

20

30

40

50

ed 269、Pigment Red 53:1、Pigment Red 57:1、Pigment Red 83:1、Pigment Violet 23、Pigment Green 7、これらの組み合わせなどとして特定される種々の顔料が挙げられる。

【0022】

ポリエステルラテックスを作成している間に、ワックスを含む不溶性物質を、顔料と一緒に加え、または顔料の代わりに加えてもよい。1種類のワックスまたは2種類以上の異なるワックスの組み合わせを加えてもよい。

【0023】

ワックスが含まれる場合、ワックスは、トナー粒子の約1～約25wt%、約5～約20wt%の量で存在していてもよい。

10

【0024】

ワックスは、乳化凝集トナー組成物中で従来から用いられている種々の任意のワックスを含んでいてもよい。選択可能なワックスとしては、例えば、平均分子量が約500～約20,000、約1,000～約10,000のワックスが挙げられる。使用可能なワックスとしては、例えば、直鎖ポリエチレンワックスおよび分岐ポリエチレンワックスを含むポリエチレン、直鎖ポリプロピレンワックスおよび分岐ポリプロピレンワックスを含むポリプロピレン、官能化ポリエチレンワックス、官能化ポリプロピレンワックス、ポリエチレン/アミド、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテトラフルオロエチレン/アミド、ポリブテンワックスのようなポリオレフィン、例えば、Allied ChemicalおよびPetro-lite Corporationから市販されているもの、例えば、POLYWAX（商標）ポリエチレンワックス（例えば、Baker Petro-liteから市販されているもの）、Michaelman, 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（商標）、VISCOL 550-P（商標）（三洋化成工業株式会社から入手可能な重量平均分子量が小さいポリプロピレン）；植物由来のワックス、例えば、カルナバワックス、ライスワックス、カンデリラワックス、木蠟、ホホバ油；動物由来のワックス、例えば、蜜蠟；鉱物由来のワックスおよび石油由来のワックス、例えば、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、パラフィンワックス、微晶質ワックス（例えば、未精製油の蒸留から誘導されるワックス）、シリコーンワックス、メルカプトワックス、ポリエステルワックス、ウレタンワックス；改質ポリオレフィンワックス（例えば、末端がカルボン酸のポリエチレンワックスまたは末端がカルボン酸のポリプロピレンワックス）；Fischer-Tropschワックス；高級脂肪酸と高級アルコールとから得られるエステルワックス、例えば、ステアリン酸ステアリルおよびベヘン酸ベヘニル；高級脂肪酸と一価または多価の低級アルコールと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；高級脂肪酸と多価アルコールマルチマーと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、ステアリン酸コレステリルが挙げられる。使用可能な官能化ワックスの例としては、例えば、アミン、アミド、例えば、AQUA SUPERSLIP 6550（商標）、SUPERSLIP 6530（商標）（Micro Powder Inc.から入手可能）、フッ素化ワックス、例えば、POLYFLUO 190（商標）、POLYFLUO 200（商標）、POLYSILK 19（商標）、POLYSILK 14（商標）（Micro Powder Inc.から入手可能）、混合フッ素化アミドワックス、例えば、脂肪族極性アミド官能化ワックス；ヒドロキシ化した不飽和脂肪酸のエステルから構成される脂肪族ワックス、例えば、MICROSPERSION 19（商標）

20

30

40

50

(これもまたMicro Powder Inc. から入手可能)、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のエマルジョン、例えば、JONCRYL 74 (商標)、89 (商標)、130 (商標)、537 (商標)、538 (商標) (すべてSC Johnson Waxから入手可能)、塩素化ポリプロピレンおよび塩素化ポリエチレン(Allied ChemicalおよびPetro-lite CorporationおよびSC Johnson waxから入手可能)が挙げられる。いくつかの実施形態では、上のワックスの混合物および組み合わせを使用してもよい。ワックスは、例えば、フューザーロール剥離剤として含まれていてもよい。いくつかの実施形態では、ワックスは、結晶性であってもよく、非結晶性であってもよい。

【0025】

いくつかの実施形態では、ワックスは、粒径が約100nm~約300nmの粒子を含んでいてもよい。

【0026】

溶媒を用い、生物由来の樹脂および不溶性物質(例えば、顔料および/またはワックス)を含むラテックスを作成してもよい。溶媒は、酢酸エチル、メチルエチルケトン、ジクロロメタン、ヘキサン、これらの組み合わせなどを含んでいてもよい。

【0027】

溶媒は、樹脂の約25~約5000wt%、約50~約2000wt%、約100~約500wt%の量であってもよい。

【0028】

本開示にしたがって作成したエマルジョンは、水(いくつかの実施形態では、脱イオン水(DIW))を、約30%~約95%、約35%~約80%の量で含んでいてもよい。

【0029】

エマルジョンの粒径は、約50nm~約300nm、約100nm~約250nmであってもよい。

【0030】

樹脂および不溶性要素(例えば、顔料および/またはワックス)を弱塩基または中和剤と混合してもよい。中和剤を用い、樹脂中の酸基を中和してもよく、そのため、本明細書で、中和剤は、「塩基性中和剤」と呼ばれることもある。適切な塩基性中和剤は、無機塩基剤および有機塩基剤を両方とも含んでいてもよい。適切な塩基性薬剤としては、水酸化アンモニウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、これらの組み合わせなどを挙げることができる。また、適切な塩基性薬剤としては、少なくとも1個の窒素原子を有する単環化合物および多環化合物(例えば、二級アミン)を挙げることができ、アジリジン、アゼチジン、ピペラジン、ピペリジン、ピリジン、ピピリジン、ターピリジン、ジヒドロピリジン、モルホリン、N-アルキルモルホリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビシクロウンデカン、1,8-ジアザビシクロウンデセン、ジメチル化ベンチルアミン、トリメチル化ベンチルアミン、ピリミジン、ピロール、ピロリジン、ピロリジノン、インドール、インドリン、インダノン、ベンズインダゾン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、イミダゾロン、イミダゾリン、オキサゾール、イソオキサゾール、オキサゾリン、オキサジアゾール、チアジアゾール、カルバゾール、キノリン、イソキノリン、ナフチリジン、トリアジン、トリアゾール、テトラゾール、ピラゾール、ピラゾリン、およびこれらの組み合わせが挙げられる。いくつかの実施形態では、単環化合物および多環化合物は、置換されていなくてもよく、環の任意の炭素位置で置換されていてもよい。

【0031】

塩基性薬剤を樹脂の約0.001~約50wt%、約0.01~約25wt%、約0.1~約5wt%の量で利用してもよい。中和剤を、水溶液の形態で加えてもよく、固体として加えてもよい。

【0032】

上述の塩基性中和剤を、酸基を有する樹脂と組み合わせて利用し、約25%~約500

10

20

30

40

50

%、約50%～約300%の中和比率を達成してもよい。中和比率は、樹脂中に存在する酸基を基準とした、塩基性中和剤を用いて与えられる塩基性基のモル比に100%を掛けて算出されてもよい。

【0033】

塩基性中和剤を加え、酸基を有する樹脂を含むエマルションのpHを約8～約14、約9～約11まで上げてよい。酸基を中和することによって、エマルションを生成しやすくしてもよい。

【0034】

エマルションを作成するために、樹脂、不溶性要素（例えば、顔料および/またはワックス）、溶媒に界面活性剤を加えてもよい。

10

【0035】

樹脂エマルションは、1種類、2種類またはそれ以上の界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤は、イオン系界面活性剤または非イオン系界面活性剤であってもよい。界面活性剤を固体として加えてもよく、濃度が約5%～約100%（純粋な界面活性剤）、約10%～約95重量%の溶液として加えてもよい。界面活性剤を、樹脂の約0.01wt%～約20wt%、約0.1wt%～約16wt%、約1～約14wt%の量で存在するように利用してもよい。

【0036】

利用可能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、NEOGEN R（商標）、NEOGEN SC（商標）（第一工業製薬から入手）、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、いくつかの実施形態では、DOWFAX（商標）2A1、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、および/または分岐ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムであるTayca Corporation（日本）製のTAYCA POWER BN2060が挙げられる。いくつかの実施形態では、これらの界面活性剤と、上のアニオン系界面活性剤の組み合わせを利用してもよい。

20

【0037】

通常は正に帯電している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、アルキルベンジルジ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ブロミド、塩化ベンザルコニウム、臭化セチルピリジニウム、C₁₂、C₁₅、C₁₇トリメチルアンモニウムブロミド、四級化ポリオキシエチルアルキルアミンのハロゲン塩、ドデシルベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、MIRAPOL（商標）およびALKALQUAT（商標）（Alkaryl Chemical Companyから入手可能）、Kao Chemicals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。

30

40

【0038】

本明細書に示したプロセスで利用可能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ノ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、IGEPAAL CA-210（商標）、IGEPAAL CA-520（商標）、IGEPAAL CA-720（商標

50

)、IGEPA L CO - 890 (商標)、IGEPA L CO - 720 (商標)、IGEPA L CO - 290 (商標)、IGEPA L CA - 210 (商標)、ANTAROX 890 (商標)、ANTAROX 897 (商標)として入手可能)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が挙げられ、SYNPERONIC PE/Fとして市販されているものを含み、いくつかの実施形態では、SYNPERONIC PE/F 108を含む。いくつかの実施形態では、これらの界面活性剤と上のいずれかの界面活性剤との組み合わせを利用してよい。

【0039】

顔料またはワックスのような不溶性要素をトナー配合物に別個の分散物として加える代わりに、不溶性要素を樹脂ラテックス粒子で包んでもよい。溶媒フラッシュまたは溶媒系であってもよく、無溶媒系であってもよい転相乳化(P I E)によって顔料および/またはワックスを生物由来の樹脂とともに同時乳化させることによって不溶性要素をラテックスで包んでもよい。不溶性要素を水相の一部分として入れてもよいが、不溶性要素は、有機相に移動し、有機相に残留するはずである(溶解した樹脂または溶融した樹脂)。したがって、顔料および/またはワックスが樹脂の中に封入されると、顔料および/またはワックスを含むラテックスを凝集させることによって、顔料および/またはワックスをトナー粒子にうまく組み込むことができるだろう。

【0040】

ラテックスを作成するときに、2種類以上の樹脂を使用してもよい。上述のように、樹脂は、生物由来の樹脂であってもよく、場合により、アモルファス樹脂および/またはアモルファス樹脂と結晶性樹脂との混合物と組み合わせてもよい。

【0041】

不溶性要素を水相の一部分として導入してもよい。したがって、本開示のプロセスは、少なくとも1種類の樹脂と水混和性の溶媒とを接触させて樹脂混合物を作成することと、この混合物を均質化しつつ水相に加え、ラテックスエマルションを作成し、ここで、水相は、他の不溶性物質の分散物、例えば、顔料分散物またはワックス分散物と、場合により、界面活性剤と、場合により、樹脂の酸基を中和するための中和剤とを含むことと、このラテックスを蒸留し、蒸留物中の水/溶媒混合物を除去することと、高品質のラテックスを製造することとを含んでいてもよい。

【0042】

乳化プロセスで、ポリエステル樹脂を溶媒中の樹脂の濃度が約1~約85wt%、約5~約60wt%になるように溶媒に溶解してもよい。溶媒中の樹脂は、有機相または有機溶媒相と呼ばれることもある。

【0043】

次いで、一定量の塩基溶液(例えば、水酸化アンモニウム)を、他の不溶性材料の分散物(例えば、顔料分散物またはワックス分散物)と組み合わせ、DIWを含む水相に加えた後、有機溶媒相と水相とを接触させ、転相によって水中にポリエステル粒子の均一な分散物が生成する。この段階で、ポリエステル粒子および水相の両方に、溶媒が残留している。減圧蒸留によって、溶媒を取り除く。

【0044】

水相と有機溶媒相とを接触させるときに、攪拌を利用する。水相を有機溶媒相に加えてもよく、その逆に、有機溶媒相に水相を加えてもよい。任意の適切な攪拌デバイスを利用してよい。攪拌速度は、毎分約10回転(rpm)~約50,000rpm、約20~約20,000rpm、約50~約10,000rpmであってもよい。攪拌を変化させてもよい。例えば、混合物の加熱がもっと均一になるにつれて、攪拌速度を上げてよい。ホモジナイザ(すなわち、高剪断デバイス)を利用し、エマルションを作成してもよい。ホモジナイザを利用する場合、ホモジナイザを約3,000~約10,000rpmの速度で操作してもよい。

【0045】

転相後、転相エマルジョンを希釈するために、界面活性剤、水、および/またはアルカリ水溶液を、場合により追加してもよいが、必須ではない。

【0046】

利用するプロセスにかかわらず、不溶性化合物（例えば、顔料および/またはワックス）が水相ではなく有機相（溶解した樹脂または溶融した樹脂）に残留しているため、有機溶媒を除去した後に、顔料および/またはワックスを樹脂ラテックス粒子で包んでもよい。

【0047】

次いで、この時点で樹脂に封入されている不溶性化合物を、不溶性化合物を含むラテックスを凝集させることによって、トナー粒子に組み込んでもよい。

10

【0048】

水系媒体に乳化した樹脂粒子は、ミクロン未満の大きさを有していてもよく、例えば、粒径が約1 μm 以下、約500 nm以下、約10 nm～約500 nm、約50 nm～約400 nm、約100 nm～約300 nmであってもよい。粒径の調節は、樹脂に対する水の比率、中和比率、溶媒濃度、溶媒の組成を変えることによって行うことができる。

【0049】

本開示のラテックスの粗粒子含有量は、約0.01～約5 wt%、約0.1～約3 wt%であってもよい。ラテックスの固体含有量は、約5～約50 wt%、約20～約40 wt%であってもよい。

【0050】

20

樹脂エマルジョン粒子の分子量は、約18,000～約26,000 g/mol、約21,500～約25,000 g/mol、約23,000～約24,000 g/molであってもよい。

【0051】

得られたラテックス中の樹脂粒子は、顔料を樹脂粒子の約0.1重量%～約35重量%、約1重量%～約20重量%の量で含んでいてもよい。得られたラテックス中の樹脂粒子は、ワックスを樹脂粒子の約0.1重量%～約25重量%、約5重量%～約20重量%の量で含んでいてもよい。

【0052】

樹脂混合物を水と接触させ、エマルジョンを作成し、この混合物から上述のように溶媒を除去したら、次いで、得られたラテックスを利用し、当該技術分野の技術常識の範囲内にある任意の方法によってトナーを作成してもよい。ラテックスエマルジョンを任意要素の樹脂、着色剤および/またはワックス（場合により、分散物の状態）、他の添加剤と接触させ、適切なプロセス、いくつかの実施形態では、乳化凝集および融着プロセスによって超低融点トナーを作成してもよい。

30

【0053】

当該技術分野の技術常識の範囲内にある任意の方法によって、不溶性要素が包まれた樹脂を含む上のラテックスを用いてトナー粒子を調製してもよい。トナー粒子の製造に関連する実施形態を、乳化凝集プロセスに関して以下に記載しているが、懸濁およびカプセル化のプロセスのような化学プロセスを含む、トナー粒子を調製する任意の適切な方法を用いてもよい。

40

【0054】

いくつかの実施形態では、乳化凝集プロセス、例えば、任意要素の着色剤と、任意要素のワックスおよび任意の他の望ましい添加剤または必要な添加剤と、上述の樹脂に包まれたトナー要素を含むエマルジョンとを、場合により上述の界面活性剤中に含む混合物を凝集させ、次いで、凝集混合物を融着することを含むプロセスによってトナー組成物を調製してもよい。

【0055】

上の混合物を調製した後、混合物に凝集剤を加えてもよい。任意の適切な凝集剤を利用し、トナーを作成してもよい。適切な凝集剤としては、例えば、二価のカチオン材料また

50

は多価カチオン材料の水溶液が挙げられる。樹脂のガラス転移温度（ T_g ）より低い温度で、混合物に凝集剤を加えてもよい。

【0056】

トナーを作成するために利用される混合物に、例えば、混合物中の樹脂の約0～約10 wt%、約0.2～約8 wt%、約0.5～約5 wt%の量で凝集剤を加えてもよい。

【0057】

所定の望ましい粒径が得られるまで、粒子を凝集させてもよい。したがって、凝集した粒子を得るために、攪拌を維持しつつ、高温に維持することによって、または、例えば、約40～約100の温度までゆっくりと上げ、混合物をこの温度に約0.5時間～約6時間、約1～約5時間維持することによって、凝集を進めてもよい。所定の望ましい粒径に到達したら、成長プロセスを止める。

【0058】

トナー粒子の望ましい最終粒径に到達したら、塩基を用いて混合物のpHを約3～約10、いくつかの実施形態では、約5～約9の値になるまで調節してもよい。pHを調節することによって、トナーの成長を凍結させ（すなわち、止め）てもよい。トナーの成長を止めるために利用される塩基としては、任意の適切な塩基を挙げることができ、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、これらの組み合わせなどのようなアルカリ金属水酸化物が挙げられる。pHを上述の望ましい値に調節しやすくするために、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を加えてもよい。

【0059】

粒子の粒径は、約2～約12 μm 、約3～約10 μm である。

【0060】

凝集が終わってから融着の前に、凝集した粒子に樹脂コーティングを塗布し、粒子表面にシェルを形成させてもよい。上述の任意の樹脂をシェルとして利用してもよい。上述のポリエステルアモルファス樹脂ラテックスがシェルに含まれていてもよい。上述のポリエステルアモルファス樹脂ラテックスを異なる樹脂と合わせてもよく、次いで、樹脂コーティングとして粒子に加え、シェルを作成してもよい。

【0061】

複数の樹脂を任意の適切な量で利用してもよい。

【0062】

シェルの樹脂を、当業者の技術常識の範囲内にある任意の方法によって、凝集した粒子に塗布してもよい。

【0063】

シェルの形成は、約30～約80、または約35～約70の温度に加熱しつつ行ってもよい。シェルの形成は、約5分～約10時間、または約10分～約5時間行ってもよい。

【0064】

シェルは、トナー要素の約1～約80%、約10～約40%、約20～約35重量%の量で存在していてもよい。

【0065】

所望の粒径になるまで凝集させ、場合により任意のシェルを塗布した後、粒子が最終形状になるまで融着させてもよく、融着は、例えば、混合物を約45～約100、または約55～約99の温度（この温度は、利用される樹脂の T_g 以上の温度であってもよい）まで加熱し、および/または、例えば、約1,000 rpmから約100 rpmまで、または約800 rpmから約200 rpmまで攪拌を下げることによって行われてもよい。融着は、約0.01～約9時間、または約0.1～約4時間で達成されてもよい。

【0066】

凝集および/または融着の後、混合物をRTまで冷却してもよい。冷却は、所望な場合、迅速であってもゆっくりであってもよい。冷却した後、トナー粒子を、場合により、水で洗浄し、次いで乾燥してもよい。

【0067】

トナー粒子は、所望な場合、または必要な場合に、他の任意要素の添加剤も含んでいてもよい。例えば、トナーは、陽電荷制御剤または負電荷制御剤を、例えば、トナーの約0.1～約10wt%、約1～約3wt%の量で含んでいてもよい。

【0068】

また、作成した後に、トナー粒子と、外部添加剤粒子（流動補助添加剤を含む）とをブレンドしてもよく、この場合、添加剤はトナー粒子表面に存在するだろう。これらの添加剤の例としては、金属酸化物；コロイド状シリカおよびアモルファスシリカ；金属塩および脂肪酸金属塩などが挙げられる。

【0069】

外部添加剤は、それぞれ、トナーの約0.1～約5wt%、約0.25～約3wt%の量で存在していてもよいが、添加剤の量は、これらの範囲から外れていてもよい。

【0070】

本開示にしたがって製造したトナーは、他の方法ではトナー粒子を作成するために利用するラテックス中に不溶性であろう顔料および/またはワックスをほとんど排除しないことがわかっている。したがって、例えば、ラテックスを作成するときに利用される顔料またはワックスの少なくとも約80重量%は、後でこのラテックスを用いて製造されるトナー中に存在していてもよく、ラテックスを作成するときに利用される顔料またはワックスの約90%～約100%、約92重量%～約98重量%は、後でこのラテックスを用いて製造されるトナー中に存在していてもよい。

【0071】

他の意味であると示されていない限り、部およびパーセントは重量基準である。本明細書で使用する場合、「室温（RT）」は、約20～約25の温度を指す。

【実施例】

【0072】

（比較例1）

顔料分散物をトナー配合物に別個に加えた、乳化凝集（EA）トナーの調製。1000 mLのガラスビーカーに磁気攪拌棒とホットプレートを取り付け、50%のイソソルビド、45%のコハク酸、5%のアゼライン酸から作られた100重量%の生物由来の樹脂を含む約296.74 gのエマルションと、約20.45 gのシアン顔料分散物（Pigment Blue 15:3（17重量%））と、約2.91 gのDOWFAX（商標）2A1、アルキルジフェニルオキシドジスルホネート（Dow Chemical Co. DE）（約47重量%）を入れた。上の混合物を、氷浴を用いて約8℃まで冷却した。pHを約4.2に調節した後、均質化しつつ約22.29 gの $Al_2(SO_4)_3$ 溶液（約1重量%）を加えた。約900 rpmで攪拌しつつ、混合物の温度を約17.9℃まで上げた。コア粒子の平均体積粒径が約5.83 μm 、体積平均幾何粒径分布（GSDv）が約1.27になるまで、Coulter Counterを用いて粒径を監視した。

【0073】

この時点で採取したサンプルから、顔料がかなり排除されていることが明白にわかった。

【0074】

約1.72 gのEDTA（約39重量%）およびNaOH（約4重量%）を用いて反応物スラリーのpHを約7.5まで上げ、トナーの成長を凍結させた。凍結させた後、反応混合物を約40.7℃まで加熱し、融着させるためにpHを約7.01まで下げた。トナーをクエンチし、最終粒径は約5.48 μm であり、GSDvは約1.33であり、真円度は約0.965であった。

【0075】

上のトナースラリーのサンプルを採取し、ガラスバイアル中で沈降させた。このサンプルは、顔料をかなり排除しており、バイアルの底に、非常に淡い色のトナーが沈降した。

【0076】

(実施例1)

生物由来の樹脂粒子に包まれた顔料を含むラテックスの調製。約56.7gの上述の比較例1の100%の生物由来の樹脂を、約500gのジクロロメタン(DCM)が入った2Lビーカー中で測定した。この混合物をRTで、約300rpmで攪拌し、樹脂をDCMに溶解させ、これによって、樹脂溶液を作成した。

【0077】

約21.16gの上述の比較例1のシアン顔料分散物(Tayca Corporation(日本)製の9パーツパーハンドレッド(pph)の分岐ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤を含有する約17重量%)を、約1.14gの炭酸水素ナトリウム、約2.41gのDOWFAX(商標) 2A1とともに、約300gのDIWの入った3LのPyrexガラスフラスコ反応器内で秤量し、水溶液を作成した。IKA Ultra Turrax T50ホモジナイザを約4,000rpmで操作し、均質化した。次いで、樹脂溶液を上の水溶液にゆっくりと注いだ。混合物の均質化を続けつつ、ホモジナイザの速度を約8,000rpmまで上げ、約30分間均質化した。均質化を終えたら、このガラスフラスコ反応器を加熱マントルに入れ、蒸留デバイスに接続した。

【0078】

この混合物を約200rpmで攪拌し、混合物の温度を約1 /分の速度で約50 まで上げ、混合物からDCMを蒸留した。約50 で攪拌を約180分間続けた後、RTまで約2 /分で冷却した。25μmのふるいで生成物をふるった。

【0079】

得られた樹脂エマルションは、水中に約19.39重量%の固体を含んでおり、平均粒径は141.2nmであった。

【0080】

(実施例2)

生物由来の樹脂エマルションに包まれた顔料を含むEATナーの調製。1000mLのガラスビーカーに磁気攪拌棒とホットプレートを取り付け、約3.07gのDOWFAX(商標) 2A1を、シアン顔料が包まれた生物由来の樹脂を含む約304.05gの実施例1のラテックスと合わせた。この混合物を、氷浴を用いて約8 まで冷却した。要素のpHを約4.2に調節した後、均質化しつつ約23.02gのAl₂(SO₄)₃溶液を加えた。約900rpmで攪拌しつつ、混合物の温度を約19 まで上げた。コア粒子の平均体積粒径が約6.15μm、GSDvが約1.26になるまで、Coulter Counterを用いて粒径を監視した。

【0081】

この時点で採取したサンプルは、透明な母液を含んでいた。次いで、約1.79gのEDTAおよびNaOHを用いて反応スラリーのpHを約7.3まで上げ、トナーの成長を凍結させた。

【0082】

凍結させた後、反応混合物を約40.3 まで加熱し、pHは約7であった。融着させた後にトナーをクエンチし、最終粒径は約5.48μmであり、体積平均幾何粒径分布は約1.26であり、真円度は約0.969であった。

【0083】

上のトナースラリーのサンプルを採取し、ガラスバイアル中で沈降させた。サンプルは、適度に透明な母液を含んでおり、底部に沈降したトナーは、予定通りのシアン色を有していた。

【0084】

有機系顔料は、ラテックス粒子中およびトナー粒子中に存在していた。

【0085】

(実施例3)

生物由来の樹脂粒子に包まれたワックスを含むラテックスの調製。約69gの上述の比較例1の生物由来の樹脂を、約700gのDCMが入った2Lビーカー内で秤量した。こ

の混合物をRTで、約300rpmで攪拌し、樹脂をDCMに溶解させ、これによって、樹脂溶液を作成した。

【0086】

約36.45gのIGIから市販されている分散物の状態のポリエチレンワックス(約30.37重量%)、約41.8gの上述の比較例1のシアン顔料分散物(Tayca Corporation製の9パーツパーハンドレッド(pph)の分岐ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム界面活性剤を含有する約17重量%)を、約1.1gの炭酸水素ナトリウム、約2.94gのDOWFAX(商標) 2A1とともに、約500gのDIWの入った3LのPyrexガラスフラスコ反応器に入れ、水溶液を作成した。IKA Ultra Turrax T50ホモジナイザを約4,000rpmで操作し、均質化した。次いで、樹脂溶液を上の水溶液にゆっくりと注いだ。混合物の均質化を続けつつ、ホモジナイザの速度を約8,000rpmまで上げ、約30分間均質化した。

10

【0087】

均質化を終えたら、このガラスフラスコ反応器を加熱マントルに入れ、蒸留デバイスに接続した。この混合物を約200rpmで攪拌し、混合物の温度を約1 / 分の速度で約50 / まで上げ、混合物からDCMを留去した。約50 / でこの混合物の攪拌を約150分間続けた後、RTまで約2 / 分で冷却した。25μmのふるいで生成物をふるった。得られた樹脂エマルジョンには、水中に約14.26重量%の固体が含まれていた。

【0088】

(実施例4)

20

樹脂に包まれたワックスを含むEATナーの調製。約3.59gのDOWFAX(商標) 2A1、約391.13gの実施例3のラテックスを、オーバーヘッドスターラーを取り付けた2Lのガラス反応器に加えた。この混合物を、氷浴を用いて約8 / まで冷却し、pHを約4.2に調節した。均質化しつつ、約46.79gのAl₂(SO₄)₃溶液を加えた。約300rpmで攪拌しつつ、温度を約17.1 / まで上げた。コア粒子の平均体積粒径が約4.78μm、GSDvが約1.19になるまで、Coulter Counterを用いて粒径を監視した。エマルジョンの状態の約150.48gの実施例3で使用したのと同じ生物由来の樹脂(約17.84重量%、ワックスまたは顔料を含まない)をシェルとして加え、約6.21μm、GSDvが約1.23の粒子を得た。

【0089】

30

その後、約3.62gのEDTAおよびNaOHを用いて反応スラリーのpHを約8に上げ、トナーの成長を凍結させた。凍結させた後、反応混合物を約40.3 / まで加熱し、pHは約7であった。融着させた後にトナーをクエンチし、最終粒径は約9.44μmであり、体積平均GSDは約1.35であった。

【0090】

トナーサンプルの示差走査熱量測定(DSC)から、最初にトナー配合物に入れた9%のワックスと比較して、トナーに約11%のワックスが組み込まれていることがわかった。したがって、ワックスを含むラテックスを凝集させた後、DSCから、IGIポリエチレンワックスが、トナーにうまく組み込まれていることが示された。

フロントページの続き

- (72)発明者 キンバリー・ディー・ノセッラ
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 7ジェイ9 ミシソーガ サン・マルタン・ミューズ 4
8 2 1
- (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
3 4 9
- (72)発明者 ソニア・ハッドジデディック
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ アイジェイ3 オークビル オークデイル・ドライブ
1 5 0

合議体

審判長 中田 誠

審判官 渡邊 勇

審判官 樋口 信宏

- (56)参考文献 特開2007-57764(JP,A)
特開2010-102338(JP,A)
特表2008-537786(JP,A)
特開2009-294492(JP,A)
特開2006-84953(JP,A)
特開2005-165068(JP,A)
特開2005-249848(JP,A)
特開2007-199463(JP,A)
特開2009-145890(JP,A)
特開2010-60847(JP,A)
特開2010-280995(JP,A)
特開2010-280750(JP,A)
特許第4106873(JP,B2)
国際公開第2009/145342(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03G9/00-9/113

G03G9/16