

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6190279号
(P6190279)

(45) 発行日 平成29年8月30日(2017.8.30)

(24) 登録日 平成29年8月10日(2017.8.10)

(51) Int.Cl.	F 1
C08J 3/12 (2006.01)	C08J 3/12
A61K 8/85 (2006.01)	A61K 8/85
A61K 47/34 (2017.01)	A61K 47/34
C08J 9/28 (2006.01)	C08J 9/28 CFD

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2014-2913 (P2014-2913)
(22) 出願日	平成26年1月10日 (2014.1.10)
(65) 公開番号	特開2014-133741 (P2014-133741A)
(43) 公開日	平成26年7月24日 (2014.7.24)
審査請求日	平成29年1月6日 (2017.1.6)
(31) 優先権主張番号	13/740,314
(32) 優先日	平成25年1月14日 (2013.1.14)
(33) 優先権主張国	米国(US)

早期審査対象出願

(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 06856、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 45
(74) 代理人	110001210 特許業務法人 YKI 国際特許事務所
(72) 発明者	デイヴィッド・ジョン・ウィリアム・ロートン カナダ国 オンタリオ州 エル8イー 4 ゼット9 ストーニー・クリーク ウォーターフォード・クレス 72

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】無溶媒乳化によって製造される多孔性ナノ粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔性ナノ粒子を製造するプロセスであって、前記プロセスは、
スクリュー押出機のフィードセクションに、少なくとも1種類の樹脂を含む樹脂組成物
を連続的に加えることであって、前記スクリュー押出機がセグメント化され、少なくとも
1つのセグメントが 70 ~ 200 の温度に加熱される、ことと、

前記樹脂組成物に、界面活性剤を含む第1の水溶液を加え、前記スクリュー押出機内に
油中水エマルションを作成し、これにより、樹脂中に界面活性剤溶液の油中水エマルジョン
を作成することと、

前記スクリュー押出機内の前記油中水エマルションに、脱イオン水を含む第2の水溶液
を加え、セル壁の厚みが 10 nm ~ 50 nm のセル壁を有する多孔性ナノ粒子を含む水中
油中水二重重エマルションを作成することと、

前記スクリュー押出機内の前記二重重エマルションから多孔性ナノ粒子を回収することと
、を含み、

前記多孔性ナノ粒子は、粒径が 50 nm ~ 2 μm であり、孔直径が 20 nm ~ 400 nm
であり、

前記多孔性ナノ粒子の作成プロセス中に使われた前記第2の水溶液および前記樹脂組成
物の各々が、実質的に有機溶媒を含まない、プロセス。

【請求項 2】

前記樹脂組成物が、中和剤をさらに含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記中和剤が水酸化ナトリウムである、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記二重エマルションを作成した後に脱イオン水を加えることをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記二重エマルションから回収される前記多孔性ナノ粒子が、活性化合物、化粧品用化合物、医薬品用化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの要素を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 6】

界面活性剤を含む前記第 1 の水溶液が、活性化合物、化粧品用化合物、医薬品用化合物からなる群から選択される少なくとも 1 つの要素をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

10

【請求項 7】

前記第 2 の水溶液が、界面活性剤をさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種類の樹脂が、アモルファス樹脂、結晶性樹脂、およびその組み合せからなる群から選択されるポリエステル樹脂である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 種類の樹脂が、アモルファスポリエステル樹脂を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、多孔性ナノ粒子、および多孔性ナノ粒子を製造する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

表面積および空隙率が高い材料は、例えば、自動車、化粧品、コーティング、化学産業を含む範囲の産業で大きな有用性があることがわかっている。例えば、自動車産業では、現在、車両の部品を軽量化するため、材料費を減らすため、燃料効率を高めるために多孔性材料が研究されている。化粧品産業では、油および他の化粧品のための送達賦形剤として多孔性粒子を使用してもよく、これらの材料は、ペーストではなく粉末として取り扱うことができる。コーティング産業では、表面を覆うのに用いられる樹脂の量を減らすために多孔性材料または多孔性膜を使用してもよく、または、水分を移動し、制御するために、多孔性（呼吸可能な）塗料を製造するのに多孔性材料を使用してもよい。化学産業では、気体の吸着、濾過およびクロマトグラフィーにナノ多孔性材料を使用してもよい。

30

【0003】

粒径が小さな多孔性材料を製造するために、種々の方法が開発されてきた。しかし、ポリマー系材料から、大きさがナノ程度の多孔性粒子を製造するための手法は、開発されているものは数少ない。従来プロセスには、コアシェル粒子の製造を含むものがあるが、大きさがミクロン程度の中空球を製造するために用いられる手法は、大規模では現実的ではなく、複雑な転相化学、工程ごとのアセンブリ、または微小流体を利用する。

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

したがって、単純な製作プロセスによって多孔性ナノ粒子を製造する新しい機構または化学が望ましいことになる。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

50

本明細書には、多孔性ナノ粒子を作製するプロセスが開示されている。ある実施形態では、このプロセスは、少なくとも1種類の樹脂を含む樹脂組成物に、界面活性剤を含む第1の水溶液を加え、油中水エマルションを作成することを含む。転相し、多孔性ナノ粒子を含む水中油中水二重エマルションを作成する前に、油中水エマルションに、脱イオン水を含む第2の水溶液を加えててもよく、二重エマルションから多孔性ナノ粒子を回収してもよい。多孔性ナノ粒子は、粒径が約50nm～約2μmであり、孔直径が約20nm～約400nmであってもよい。

【0006】

さらに、連続的な多孔性ナノ粒子を製造するプロセスも提供され、ある実施形態では、スクリュー押出機のフィードセクションに、少なくとも1種類の樹脂を含む樹脂組成物を連続的に加えることを含む。樹脂組成物に、界面活性剤を含む第1の水溶液を加え、油中水エマルションを作成してもよく、転相し、多孔性ナノ粒子を含む水中油中水二重エマルションを作成する前に、油中水エマルションに、脱イオン水を含む第2の水溶液を加えててもよい。いくつかの実施形態では、二重エマルションから多孔性ナノ粒子を回収してもよい。

【0007】

さらに、有機溶媒および界面活性剤が存在しない状態で、少なくとも1種類のポリエステル樹脂を含む多孔性ナノ粒子が提供される。多孔性ナノ粒子は、粒径が約50nm～約2μmであり、孔直径が約20nm～約400nmであってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、本開示のプロセスで使用可能な例示的なスクリュー押出成形デバイスの断面図である。

【図2A】図2Aは、40000倍に拡大した実施例1で製造した多孔性ナノ粒子のSEM画像である。

【図2B】図2Bは、60000倍に拡大した実施例1で製造した多孔性ナノ粒子のSEM画像である。

【図3A】図3Aは、20000倍に拡大した実施例2で製造した多孔性ナノ粒子のSEM画像である。

【図3B】図3Bは、10000倍に拡大した実施例2で製造した多孔性ナノ粒子のSEM画像である。

【図4A】図4Aは、20000倍に拡大した実施例3で製造した多孔性ナノ粒子のSEM画像である。

【図4B】図4Bは、10000倍に拡大した実施例3で製造した多孔性ナノ粒子のSEM画像である。

【図5A】図5Aは、20000倍に拡大した実施例4で製造した多孔性ナノ粒子のSEM画像である。

【図5B】図5Bは、10000倍に拡大した実施例4で製造した多孔性ナノ粒子のSEM画像である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

「エマルション」という用語は、2種類以上の液体の混合物であり、片方の液体（「分散相」）が第2の液体（「連続相」）に分散した混合物を指す。「連続的な転相」という句は、初期には連続相を含む物質が転相して分散相になる状況、またはその逆の状況を指す。

【0010】

多孔性ナノ粒子を作製するプロセスは、「有機溶媒が存在しない」状態で起こってもよく、このプロセスで利用される溶液および／または組成物が、実質的に有機溶媒を含まないか、または有機溶媒を含まないプロセスを指す。「実質的に有機溶媒を含まない」という句は、少量の有機溶媒のみが存在するか、および／またはほんの少量の有機溶媒が除去

10

20

30

40

50

されなかった組成物または溶液を指し、例えば、このプロセスで使用する任意の組成物および／または溶液中に、ほんの約2重量%未満の有機溶媒が存在するか、またはこのプロセスで使用する任意の組成物および／または溶液中に、約1重量%～約0.001重量%の有機溶媒が存在する。「有機溶媒を含まない」という句は、有機溶媒がまったく存在しないか、および／または組成物または溶液からすべての有機溶媒が除去された組成物または溶液を指す。具体的な実施形態では、多孔性ナノ粒子を作成するプロセス中で使用および／または添加する組成物および／または溶液は、それぞれ、有機溶媒を含まないか、または実質的に有機溶媒を含まない。

【0011】

例えれば、いくつかの実施形態では、乳化のためにポリエステル樹脂を溶解するために、有機溶媒を使用してもよい。しかし、ポリエステル樹脂を作成する製造プロセスで有機溶媒を使用した結果、この種の樹脂に少量の有機溶媒が存在していてもよいが、この溶媒は、乳化のためのポリエステル樹脂を溶解するのに十分な量で存在するわけではない。「少量」という用語は、樹脂中の痕跡量の有機溶媒を指し、例えれば、樹脂の合計重量を基準として、約1重量%未満の有機溶媒、例えれば、約1重量%～約0.001重量%の有機溶媒を指す。

【0012】

連続的なポリマー相から、流動可能なラテックスエマルションへの連続的な転相は、押出機、例えれば、二軸スクリュー押出機を用いて行われてもよい。いくつかの実施形態では、連続的なポリマー相から、流動可能なラテックスエマルションへと連続的に転相させることによって、有機溶媒が存在しない状態で多孔性ナノ粒子を作成することは、1個の押出機、例えれば、二軸スクリュー押出機の中で完全に行われてもよい。有機溶媒が存在しない状態で作成される多孔性ナノ粒子を使用し、ナノ孔、例えれば、直径が約400nm未満のナノ孔、例えれば、直径が約30nm～約100nmの範囲の孔、または直径が約40nm～約80nmの範囲の孔を有する多孔性ナノ粒子を製造してもよい。このナノ孔は、平均直径が約40nm～約100nm、または約50nm～約70nmの範囲であってもよい。多孔性ナノ粒子を使用し、セル壁の厚みが約5nm～約100nm、例えれば、セル壁の厚みが約15nm～約30nmのセル壁、またはセル壁の平均厚みが約18nm～約22nm、または約20nmのセル壁を有する多孔性ナノ粒子を製造してもよい。

【0013】

樹脂、例えれば、ポリエステル、またはアモルファスポリエステルを塩基性粉末、例えればNaOH粉末とブレンドし、押出機、例えれば、二軸スクリュー押出機のホッパーに加えることは、任意の適切な手段、例えれば、重量式フィーダーによって行われてもよい。この方法は、樹脂に界面活性剤溶液を加えることをさらに含んでいてもよい。界面活性剤溶液を樹脂とともにホッパーに加えてよく、または、ホッパーの下流にある押出機のセクションで加えてよい。さらに、押出機に沿って複数の位置で、界面活性剤溶液の直後と、さらなる下流の両方で脱イオン水を加えてよく、または、スクリュー押出機の外側で加えてよい。

【0014】

押出機内の平均滞留時間は、望ましい多孔性ナノ粒径を達成するために望ましいように調節されてもよい。「滞留時間」という用語は、樹脂構成要素を押出機に供給してから、押出機に多孔性ナノ粒子が存在するまでに経過する時間を指す。押出機内の平均滞留時間は、約1分～約2時間、例えれば、約4分～約10分であってもよい。

【0015】

ナノ多孔性ラテックスエマルションは、粒径が約50nm～約2μm、例えれば、約100nm～約500nmであってもよい。

【0016】

本開示は、多孔性ナノ粒子を製造する連続的なプロセスを提供する。「連続的な」という用語は、中断なく行われてもよいプロセス、すなわち、原材料が最終製品まで連続して処理されるプロセスを指す。したがって、連続的なプロセスが1日に24時間、週に7日

10

20

30

40

50

間行われてもよいが、このプロセスを例えばメンテナンス目的で周期的に止めてもよいことが理解される。

【0017】

本明細書に開示する連続的な多孔性ナノ粒子を製造するプロセスの実施形態は、スクリュー押出機のフィードセクションに構成要素を連続的に供給することを含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、このプロセスは、溶媒が存在しない状態で、少なくとも1種類の樹脂と中和剤とを乾燥状態でブレンドし、樹脂混合物を作成することを含んでいてもよい。「乾燥状態でブレンドする」という用語は、成分と一緒にブレンドし、比較的自由に流動する粒状形態の不均一な成分の混合物を作成する混合プロセス（典型的には、低剪断混合プロセス）を指す。中和剤は、約1ppH（百分率）～約3ppH、例えば、約0.25～約1.0ppHの濃度で存在していてもよい。10

【0018】

界面活性剤を含む第1の水溶液を樹脂とともに一緒に押出機の供給ホッパーに供給してもよく、または、フィードセクションから下流にある押出機に沿った位置で、押出機内の樹脂混合物に第1の水溶液を加えてよい。界面活性剤が樹脂の約2重量%～約15重量%、例えば、約3重量%～約8重量%の濃度になるような速度で、界面活性剤を含む第1の水溶液を供給してもよい。

【0019】

乾燥状態でブレンドした樹脂組成物を押出機のフィードセクションに加えてもよく、次いで、中和剤と、界面活性剤を含む第1の水溶液を、フィードセクションから下流にある押出機のセクションと一緒に供給してもよい。20

【0020】

界面活性剤を含む第1の水溶液は、少なくとも1種類の活性化合物または活性材料（例えば、化粧品、化学品および/または医薬品）をさらに含んでいてもよい。「活性化合物」という用語は使用環境において、ある程度の化学的、生理学的、心理学的、生物学的、または薬理学的な、多くは有益な効果を与える薬剤、薬物、化合物、物質の組成物、またはその混合物を指す。

【0021】

適切な活性化合物は、食品、食品補助剤、栄養剤、薬物、酸中和剤、ビタミン、抗菌剤、抗真菌剤、抗生物質、抗炎症剤、使用環境に利益を与える他の化合物を含んでいてもよい。例えば、活性化合物は、動物、例えば、哺乳動物、例えば、ヒトに局所的または全身的な1つ以上の影響を与える生理学的または薬理学的に活性な物質を含んでいてもよい。30

【0022】

多孔性粒子中に存在する活性化合物の量を、例えば、所望な活性化合物含有量に達するように活性化合物を加える量および/またはタイミングを変えることによって、所望のように調節してもよい。

【0023】

界面活性剤溶液と同時に活性化合物を加えてもよい（場合により、混合してもよい）。界面活性剤溶液中の活性化合物の量は、望ましい効果および/または多孔性粒子中に含まれる活性化合物の望ましい量によってさまざまであってもよい。少なくとも1つの活性化合物と同時に活性化合物を加える（場合により、混合する）実施形態では、少なくとも1つの活性化合物または材料と、界面活性剤とを合わせ、例えば、第1の水溶液の約50重量%未満、例えば、約20～約40重量%含んでいてもよい。例えば、いくつかの実施形態では、少なくとも1つの活性化合物は、第1の水溶液の約1～約40重量%、例えば、約10～約25重量%含まれていてもよい。40

【0024】

界面活性剤溶液を樹脂（連続相）に乳化させ、分散させ、樹脂の中に界面活性剤溶液の油中水エマルションを作成してもよい。界面活性剤を含む第1の水溶液を加える位置からさらに下流にある位置で、脱イオン水を含む第2の水溶液をエマルションに加えてもよい。エマルションを転相刺せる前に、脱イオン水を含む第2の水溶液を加えてもよく、例え50

ば、界面活性剤を含む第1の水溶液を加えた直後に、脱イオン水を含む第2の水溶液を加えてよい。脱イオン水を含む第2の水溶液の添加は、押出機への水注入口から達成されてもよい。

【0025】

第2の水溶液は、界面活性剤をさらに含んでいてもよい。脱イオン水と界面活性剤とを含む第2の水溶液を注入すると、いくつかの実施形態では、表面空隙率の程度が増加した（内部の空隙率と比較して）、例えば、表面空隙率がナノ粒子表面の約10%～約60%、または約20%～約50%、または約30%～約40%の多孔性ナノ粒子が得られる。表面空隙率は、脱イオン水を含む第2の水溶液（必ずしも界面活性剤を含まない）の注入速度を上げることによっても増える場合がある。

10

【0026】

樹脂混合物および界面活性剤の油中水エマルションに脱イオン水を加えた後に転相を行い、多孔性ナノ粒子を含む二重エマルション（すなわち、水中油中水エマルション）を得てもよい。例えば、脱イオン水を加え、固体含有量（重量基準）が約5%～約75%、例えば、約10%～約50%、または約20%～約40%の二重エマルションを作成してもよい。「二重エマルション」という用語は、第1のエマルションが別の液体に分散したコロイドを指す。他の液体は、第3の液体であってもよく、または、第2の場合、第1のエマルションの内部液であってもよい。

【0027】

いくつかの実施形態では、第1の脱イオン水の添加位置から下流にある第2の位置で、および／または二重エマルションを押出機から集めた後に脱イオン水を加えてよい。例えば、押出機は、攪拌した反応器にエマルションを取り出してもよく、その反応器で脱イオン水を加えてよい。脱イオン水を、多孔性ナノ粒子を含む二重エマルションを希釈し、二重エマルションの流動性を高めるために任意の有効な量で加えてよい。

20

【0028】

押出機は、セグメント化された胴部と温度を含んでいてもよく、およびそれぞれの胴部セクションの他の処理パラメーターを独立して制御してもよい。例えば、それぞれの胴部の加熱および冷却を独立して制御してもよい。押出機のスクリュー要素は、設計の容易さのためにあってもよく、望ましい粒径および孔径を有する多孔性ナノ粒子（例えば、ナノ多孔性の特徴を有するナノ程度の大きさの粒子）を製造する特定の反応および適切な分散物（例えば、中和反応、油中水分散物、安定化、転相）のために異なるセクションで特定の混合力学に遭遇してもよい。本明細書で開示するプロセスを用い、望ましい粒径を有する完全に生成した多孔性ナノ粒子を製造してもよく、これを押出機から集めてもよい。本明細書で使用する場合、「完全に作成した」は、連続的な水系媒体内に別個のポリマー粒子が存在することを示す。

30

【0029】

いくつかの実施形態では、多孔性ナノ粒子の製造を容易にするために、押出成形条件、例えば、温度、スクリュー速度、混合物の構成要素の供給速度を調節してもよい。例えば、スクリュー速度は、押出機の大きさに依存して変わり、約50 rpm～約600 rpm、例えば、約200 rpm～約300 rpmの速度であってもよい。例えば、18 mmの押出機の場合、スクリュー速度は、約100 rpm～約300 rpmであってもよい。いくつかの実施形態では、それぞれの胴部の温度は、約70～約200、例えば、約85～約175であってもよい。いくつかの実施形態では、それぞれの胴部の温度は、押出機内のゾーンによって変わってもよい。溶融ゾーンの中で、温度は、約65～約200、例えば、約85～約175であってもよく、分散ゾーンの中で、温度は、約50～約150、例えば、約80～約130であってもよい。

40

【0030】

押出機の長さ／直径（L/D）比は、長くてもよく、短くてもよい。それに加え、具体的なプロセスに望ましい混合力学に出会うように適切なスクリュー設計のために混合強度、剪断応力、剪断速度を調整してもよい。例えば、混合は、分配、分散、消散、および／

50

または無秩序であってもよい。例えば、スクリュー速度を変えることによって、全容積、局所的な圧力、フィード速度を制御してもよい。

【0031】

構成要素が押出機内に留まっている時間は、望ましい粒径および孔径を有する多孔性ナノ粒子を製造するために、長くてもよく、短くてもよい。押出機内の平均滞留時間は、約1分～約2時間、例えば、約4分～約10分であってもよい。押出機が、セグメント化された要素を有する場合、構成要素が1つのセグメントに留まっている時間は、長くてもよく、短くてもよい。

【0032】

スクリュー押出機から取り出したとき、二重エマルションから多孔性ナノ粒子を回収してもよい。10

【0033】

多孔性ナノ粒子の孔は、活性化合物または活性材料例えば、化粧品、化学品および／または医薬品で部分的または完全に充填されていてもよく、活性化合物または活性材料を保持していてもよい。このように保持している粒子は、少なくとも1つの活性化合物を含んでいてもよく、少なくとも1つの活性化合物は、粒子内部に存在するか、または保持している粒子の表面に存在する。

【0034】

粒子は、界面活性剤を含む第1の水溶液と共に活性化合物を押出機に供給することによって、活性材料を保持していてもよい。さらに、保持している粒子表面に活性化合物を加えてよい。少なくとも1つの化粧品または医薬品として活性な化合物と、多孔性粒子の重量比は、約1：1000～約10：1、例えば、約1：100～約1：1であってもよい。20

【0035】

活性化合物または材料、例えば、化粧品、化学品および／または医薬品は、保持されたら、多孔性粒子中、多孔性粒子の合計重量に対し、約1～約43重量%、例えば、約2～約40重量%、または約5～約30重量%の量で存在していてもよい。

【0036】

図1は、多孔性ナノ粒子を製造する連続的なプロセスの一実施形態の断面模式図である。このプロセスの実施形態は、スクリュー押出機5を使用し（複数のスクリュー押出機として示されている）、これに樹脂および中和剤の混合物が供給されてもよい。二軸スクリュー押出機を使用し、分配による混合、分散による混合、消散による混合、無秩序な混合、圧送のような種類の混合を与えてよい。二軸スクリュー押出機は、所定の速度で二軸スクリュー押出機に樹脂および中和剤と一緒に供給することができ、押出機の下流の部分で界面活性剤溶液を加えることができ、押出機のさらに下流で第1の水溶液および第2の水溶液を加えることができ、押出機内で構成要素を乳化することができる。30

【0037】

図1において、乾燥状態でブレンドした樹脂と中和剤の樹脂混合物を、重量式フィーダー（図示せず）を用い、ホッパー25によって制御された速度でスクリュー押出機5に供給してもよい。スクリュー押出機5に供給した後に、樹脂混合物は、押出機5のフィードセクションIを通る。界面活性剤を含む第1の水溶液を注入口N₀によって加え、押出機5のセクションIIを通るにつれて、樹脂溶液を含む油中水エマルションを作成してもよい。エマルションが転相を起こす前に、脱イオン水を含む第2の水溶液を注入口N₁によって加え、エマルションが、押出機5のセクションIIIを通るにつれて、ナノ孔の形態を有する水中油中水二重エマルションを得てもよい。脱イオン水を注入口N₃によって加え、水中油中水二重エマルションを希釈し、もっと自由に流動するようにしてもよい。所望の粒径および所望の孔径を有し、ナノ孔の形態を有するラテックスエマルションは、押出機の末端65で生じ、均一性、孔径、粒径について分析してもよい。40

【0038】

押出機5は、スクリューシャフトを備えており、スクリューシャフトはモーターを回転50

させるためにギアボックス（図示せず）によってモーター（図示せず）に接続していてもよい。スクリュー速度は、モーターおよびギアボックスによって正確に制御されてもよい。胴部（図示せず）は、スクリューのための筐体を与える。胴部およびスクリューは、両方ともセグメント化されていてもよく、それぞれのセクションを所望の温度に加熱してもよい。スクリュー押出機5がセグメント化されているため、それぞれのセクションの温度は、独立して所望な温度に制御されてもよい。例えば、複数のセグメントを、それぞれ約70～約200、例えば、約85～約175まで加熱してもよい。いくつかの実施形態では、セグメントを加熱し、温度勾配を作成してもよい。胴部に沿って異なる温度プロフィールに設定する能力によって、粒径および均一性をもっと制御することができるだろう。

10

【0039】

上述のように、樹脂および中和剤を、押出機5のフィードセクションIの中のホッパー25によって、押出機に加えてもよい。供給する前に、トナー構成要素を約5分～約60分、例えば、約15分～約45分の所定時間かけて乾燥状態でブレンドしてもよい。または、構成要素が押出機の溶融／計量領域で十分に混合されるため、別個の重量式フィーダーを用い樹脂と中和剤を一緒に独立して供給してもよい。

【0040】

界面活性剤と、場合により活性剤とを含む第1の水溶液を注入口N₀で加えてもよい。注入口N₀は、溶融／計量領域の下流にあり、分散領域の上流にあってもよい。押出機の胴部・壁部で十分な剪断を発生させるために、注入領域で押出機を完全に満たしてもよい。局所的な圧力は、加える水の量、胴部の温度、使用する界面活性剤の量によって変わるだろう。いくつかの実施形態では、圧力は、約100～約1000psiであってもよい。40L/dの18mm押出機の供給速度は、約0.5kg/hr～約2.5kg/hrであってもよい。スクリュー速度は、約100～600RPMであってもよい。界面活性剤溶液を、例えば、胴部の温度と合うようにあらかじめ加熱しておいてもよい。

20

【0041】

図1は、樹脂および中和剤がホッパー25によって加えられ、界面活性剤（と、場合により活性剤）を注入口N₀によって加えることを示すが、他の位置（例えば、注入口N₀）で、中和剤を界面活性剤（と、場合により活性剤）と一緒に供給してもよく、または、樹脂、中和剤、界面活性剤（と、場合により活性剤）をホッパー25によって一緒に供給してもよい。

30

【0042】

押出機5のセクションIIで、界面活性剤を含む第1の水溶液（と、場合により活性剤）を、樹脂および中和剤と混合してもよく、その結果、油中水エマルションが生成する。押出機5のセクションIIIでエマルションを転相させる前に、脱イオン水を注入口N₁によって加えてもよい。例えば、注入口N₁は、注入口N₀に直接隣接して位置してもよく（界面活性剤を含む第1の水溶液を注入口N₀によって加える場合）、またはホッパー25に直接隣接して位置していてもよい（界面活性剤をホッパー25によって加える場合）。脱イオン水を、押出機の胴部の中で温度低下が最低限になるように、注入前に例えば胴部の温度まであらかじめ加熱しておいてもよい。混合物が押出機5のセクションIIを通るにつれて、水中油中水二重エマルションを製造してもよい。

40

【0043】

次いで、混合物を押出機5のセクションIVに連続して供給してもよく、セクションIVで、場合により、脱イオン水を注入口N₂によって加え、二重エマルションを希釈し、もっと流動可能にしてもよい。脱イオン水を、押出機の胴部の中で温度低下が最低限になるように、注入前に例えば胴部の温度まであらかじめ加熱しておいてもよい。他の実施形態では、二重エマルションを作成した後に脱イオン水を押出機に加えず、集めるために、希釈していない二重エマルションを押出機の圧送ゾーンVに直接進めてよい。

【0044】

次いで、二重エマルションを押出機5の圧送ゾーンによって圧送し、押出機の末端で集

50

めてもよく、多孔性ナノ粒子を連続して集めてよい。押出機内の平均滞留時間は、約1分～約2時間、例えば、約4分～約10分であってもよい。

【0045】

溶液を希釈し、流動可能にするために、第2の脱イオン水の注入が押出機に加えられない場合、または、二重エマルションのさらなる希釈が望ましい場合、連続攪拌した塔型反応器中で二重エマルションを集めてよく、脱イオン水を押出機の外側で加えてよい。次いで、多孔性ナノ粒子を集めてよい。

【0046】

樹脂は、アモルファス樹脂、結晶性樹脂、および／またはその組み合わせ、例えば、ポリエステル樹脂であってもよい。適切な樹脂は、アモルファスピリエステル樹脂と結晶性ポリエステル樹脂の混合物をさらに含んでいてもよい。10

【0047】

樹脂は、任意要素の触媒存在下、ジオールと二酸とを反応させることによって作られるポリエステル樹脂であってもよい。結晶性ポリエステルを作成する場合、適切な有機ジオールとしては、約2～約36個の炭素原子を含む脂肪族ジオール、例えば、1,2-エタングジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールが挙げられる。脂肪族ジオールは、約40～約60mol%、例えば、約45～約53mol%の量になるように選択されてもよく、第2のジオールは、樹脂の約0～約10mol%、例えば、約1～約4mol%の量になるように選択されてもよい。20

【0048】

結晶性樹脂を調製するために、ビニル二酸またはビニルジエステルを含む有機二酸またはジエステルを選択してもよい。有機二酸は、約40～約60mol%、例えば、約45～約50mol%の量になるように選択されてもよく、第2の二酸は、樹脂の約0～約10mol%、例えば、約2～約8mol%の量になるように選択されてもよい。

【0049】

結晶性樹脂の例としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリブチレン、ポリイソブチレート、エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、ポリブロピレンが挙げられる。30

【0050】

結晶性樹脂は、構成要素の約1～約50重量%、例えば、約5～約35重量%の量で存在していてもよい。結晶性樹脂は、種々の融点を有していてもよく、例えば、約30～約120、または約50～約90であってもよい。結晶性樹脂は、数平均分子量(M_n)が、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定される場合、約1,000～約50,000、例えば、約2,000～約25,000であってもよく、重量平均分子量(M_w)は、ポリスチレン標準を用いたゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される場合、約2,000～約100,000、例えば、約3,000～約80,000であってもよい。結晶性樹脂の分子量分布(M_w/M_n)は、約2～約6、例えば、約3～約4であってもよい。40

【0051】

アモルファスピリエステルを調製するために利用されるビニル二酸またはビニルジエステルを含む二酸またはジエステルの例としては、ジカルボン酸またはジエステルが挙げられる。有機二酸またはジエステルは、樹脂の約40～約60mol%、例えば、約45～約50mol%の量で存在していてもよい。

【0052】

アモルファスピリエステルを作成する際に利用可能なジオールの例としては、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、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、2,2-

ジメチルプロパンジオール、2,2,3-トリメチルヘキサンジオール、ヘプタンジオール、ドデカンジオール、ビス(ヒドロキシエチル)-ビスフェノールA、ビス(2-ヒドロキシプロピル)-ビスフェノールA、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、キシレンジメタノール、シクロヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ビス(2-ヒドロキシエチル)オキシド、ジプロピレングリコール、ジブチレン、およびその組み合わせが挙げられる。有機ジオールの量は、樹脂の約40～約60mol%、例えば、約45～約53mol%であってもよい。

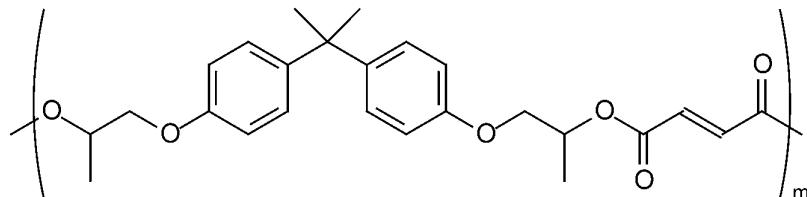
【0053】

結晶性ポリエステルまたはアモルファスポリエステルのいずれかを作成するのに利用可能な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、アルキル亜鉛、ジアルキル亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一スズが挙げられる。このような触媒は、ポリエステル樹脂を作成するために使用される出発物質の二酸またはジエステルを基準として、約0.01～約5mol%、または約0.5～約4mol%の量で利用されてもよい。

【0054】

不飽和アモルファスポリエステル樹脂をラテックス樹脂として利用してもよい。例示的な不飽和アモルファスポリエステル樹脂としては、ポリ(プロポキシル化ビスフェノールコ-フマレート)、ポリ(エトキシル化ビスフェノールコ-フマレート)、ポリ(ブチルオキシル化ビスフェノールコ-フマレート)、ポリ(コ-プロポキシル化ビスフェノールコ-エトキシル化ビスフェノールコ-フマレート)、ポリ(1,2-プロピレンフマレート)、ポリ(プロポキシル化ビスフェノールコ-マレート)、ポリ(エトキシル化ビスフェノールコ-マレート)、ポリ(ブチルオキシル化ビスフェノールコ-マレート)、ポリ(コ-プロポキシル化ビスフェノールコ-エトキシル化ビスフェノールコ-マレート)、ポリ(1,2-プロピレンマレート)、ポリ(プロポキシル化ビスフェノールコ-イタコネート)、ポリ(エトキシル化ビスフェノールコ-イタコネート)、ポリ(ブチルオキシル化ビスフェノールコ-イタコネート)、ポリ(コ-プロポキシル化ビスフェノールコ-エトキシル化ビスフェノールコ-イタコネート)、ポリ(1,2-プロピレンイタコネート)、およびその組み合わせが挙げられる。適切なアモルファスポリエステル樹脂は、以下の式を有するポリ(プロポキシル化ビスフェノールAコ-フマレート)樹脂であってもよく、

【化1】



式中、mは、約5～約1000、例えば、約10～約500であってもよい。

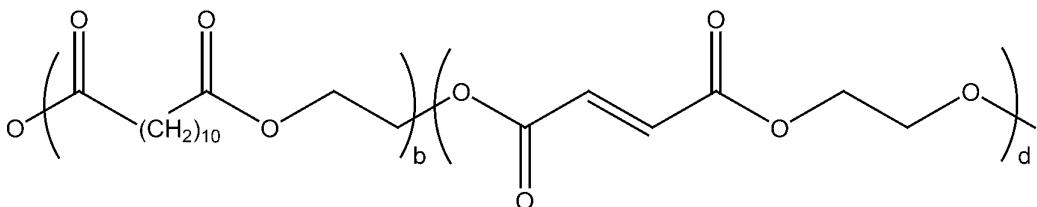
【0055】

直鎖プロポキシル化ビスフェノールAフマレート樹脂の一例は、Resana S/A Industrias Quimicas (Sao Paulo, Brazil) 製のSPARI Iである。他のプロポキシル化ビスフェノールAフマレート樹脂としては、花王株式会社(日本)製のGTUFおよびFPESL-2、Reichhold, Research Triangle Park, N.C. 製のEM181635が挙げられる。式中、mは、約5～約1000、例えば、約10～約500であってもよい。

【0056】

適切な結晶性樹脂は、以下の式を有する、エチレングリコールと、ドデカン二酸およびフマル酸コモノマーの混合物とで構成されていてもよく、

【化2】



式中、bは、約5～約2000、例えば、約10～約1500であってもよく、dは、約5～約2000、例えば、約10～約1500であってもよい。 10

【0057】

アモルファス樹脂は、構成要素の約30～約90重量%、例えば、約40～約80重量%存在していてもよい。ラテックスで使用するアモルファス樹脂、またはアモルファス樹脂の組み合わせは、ガラス転移温度が約30～約80、例えば、約35～約70であってもよい。ラテックスで利用される組み合わせた樹脂は、約130での溶融粘度が約10～約1,000,000PaS、例えば、約50～約100,000PaSであってもよい。

【0058】

1種類、2種類またはそれ以上の樹脂を使用してもよい。2種類以上の樹脂を用いる場合、樹脂は、任意の適切な比率（例えば、重量比）であってもよく、例えば、約1%（第1の樹脂）/99%（第2の樹脂）～約99%（第1の樹脂）/1%（第2の樹脂）、例えば、約10%（第1の樹脂）/90%（第2の樹脂）～約90%（第1の樹脂）10%（第2の樹脂）であってもよい。樹脂がアモルファス樹脂と結晶性樹脂を含む場合、この2種類の樹脂の重量比は、約99%（アモルファス樹脂）：1%（結晶性樹脂）～約1%（アモルファス樹脂）：99%（結晶性樹脂）であってもよい。 20

【0059】

樹脂は、酸価が約2mg(KOH)/g(樹脂)～約200mg(KOH)/g(樹脂)、または約5mg(KOH)/g(樹脂)～約50mg(KOH)/g(樹脂)であるポリエステル樹脂であってもよい。酸を含有する樹脂をテトラヒドロフラン溶液に溶解してもよい。酸価は、指示薬としてフェノーフタレンを含有するKOH/メタノール溶液を用いて滴定することによって検出されてもよい。次いで、樹脂が滴定の終点であると特定されたときに、すべての酸基を中和するのに必要なKOH/メタノールの当量を基準として、酸化を計算してもよい。 30

【0060】

樹脂を、弱塩基または中和剤とともにあらかじめブレンドしておいてもよい。塩基は、固体であってもよく、溶液圧送に伴うリスクおよび困難が避けられる。

【0061】

樹脂および中和剤を、同時供給プロセスによって同時に供給してもよく、プロセスの間、押出機に入る塩基および樹脂の供給速度を正確に制御してもよい。このプロセスを利用すると、塩基濃度を制御することができ、もっと効率的なプロセスにすることができる。同時供給は、プロセスの反復性および安定性を可能にし、初期の開始時の廃棄物を顕著に減らすことができる。 40

【0062】

中和剤を使用し、樹脂中の酸基を中和してもよく、そのため、本発明の中和剤は、「塩基性中和剤」とも呼ばれることがある。適切な塩基性中和剤としては無機塩基中和剤および有機塩基中和剤を挙げることができる。適切な塩基性中和剤としては、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。適切な塩基性中和剤としては、少なくとも1個の窒素原子を有する单環化合物および多環化合物も挙 50

げることができる。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。単環化合物および多環化合物は、水素を1個以上の官能基と置き換えることによって置換され、単環および多環の誘導体化合物を作成してもよい。「官能基」という用語は、接続している群および分子の化学特性を決定づける様式で整列した原子群を指す。官能基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボン酸基が挙げられる。「誘導体」という用語は、別の化合物から誘導体化された化合物を指す。

【0063】

塩基性中和剤を、樹脂の約0.001重量%～約50重量%、例えば、約0.1重量%～約5重量%の量で固体として利用してもよい。

10

【0064】

このようにして、塩基性中和剤を添加すると、酸基を含む樹脂のエマルションのpHが約5～約12、例えば、約5～約10まで上がるだろう。酸基の中和によって、エマルションの生成を促進することがある。

【0065】

このプロセスは、樹脂を押出成形している間に界面活性剤を含んでいてもよい。利用される場合、樹脂エマルションは、1種類、2種類またはそれより多い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。アニオン系界面活性剤およびカチオン系界面活性剤は、「イオン系界面活性剤」という用語に包含される。界面活性剤を、約5重量%～約100重量%（純粋な界面活性剤）、または約30重量%～約95重量%の量で溶液として加えてよい。界面活性剤は、樹脂の約0.01重量%～約20重量%、例えば、約1重量%～約8重量%の量で存在していてもよい。

20

【0066】

非イオン系界面活性剤の例としては、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オレエート、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、Rhone-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。他の例としては、SYNPERONIC PE/F、いくつかの実施形態では、SYNPERONIC PE/F 108として市販されるものを含め、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る。

30

【0067】

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スルホネート、酸、例えば、Aldrichから入手可能なアビエチン酸、第一工業製薬株式会社から得られるNEOGEN R（商標）、NEOGEN SC（商標）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、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/またはティカ株式会社（日本）製の分岐したドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムであるTAYCA POWER BN2060が挙げられる。

40

【0068】

50

カチオン系界面活性剤の例としては、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、ベンザルコニウムクロリド、セチルピリジニウムプロミド、C₁₂, C₁₅, C₁₇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ロリド、MIRAPOL（商標）、ALKQUAT（商標）、SANIZOL（商標）（ベンザルコニウムクロリド）が挙げられる。

【実施例】

【0069】

実施例1：アモルファスポリエステル樹脂から作られる、ナノ多孔性形態を有する、大きさがミクロン未満のラテックスエマルションの調製

100部のアモルファスポリエステル樹脂を1部の水酸化ナトリウム粉末とブレンドした。混合物を、重量式フィーダーのホッパーに加え、7個の加熱したゾーンと加熱したダイとで合計7個の加熱したゾーンを備え、1個の冷却した供給ゾーンを備える二軸スクリュー押出機の供給スロートに1.25kg/時間の速度で供給した。二軸スクリュー押出機の8個の加熱したゾーンの温度を表1にまとめている。押出機のスクリュー速度を300RPMに設定した。ゾーン2では、47%のDOWFAX 2A1を含む界面活性剤水溶液を2.89mL/分の速度で注入した。ゾーン3では、脱イオン水を4.44mL/分の速度で注入した。ゾーン6では、脱イオン水を24.97mL/分の速度で注入した。押出機から取り出した後、多孔性ナノ粒子を集めた。実施例1の処理条件を表1にまとめている。実施例1で製造される多孔性ナノ粒子の代表的なサンプルのSEM画像を図2A(40000倍拡大)および図2B(60000倍拡大)に示す。

【0070】

実施例2：ナノ多孔性形態を有する、大きさがミクロン未満のラテックスエマルションの調製。100分のアモルファスポリエステル樹脂を1部の水酸化ナトリウム粉末とブレンドした。混合物を、重量式フィーダーのホッパーに加え、7個の加熱したゾーンと加熱したダイとで合計8個の加熱したゾーンを備え、1個の冷却した供給ゾーンを備える二軸スクリュー押出機のゾーン0にある供給スロートに1.25kg/時間の速度で供給した。二軸スクリュー押出機の8個の加熱したゾーンの温度を表1にまとめている。押出機のスクリュー速度を300RPMに設定した。ゾーン2では、47%のDOWFAX 2A1を含む界面活性剤水溶液を2.89mL/分の速度で注入した。ゾーン3では、脱イオン水を6.51mL/分の速度で注入した。ゾーン6では、脱イオン水を50.00mL/分の速度で注入した。押出機から取り出した後、多孔性ナノ粒子を集めた。実施例2の処理条件を表1にまとめている。実施例2で製造される多孔性ナノ粒子の代表的なサンプルのSEM画像を図3A(20000倍拡大)および図3B(10000倍拡大)に示す。

【0071】

上述のように、多孔性ナノ粒子の形態は、脱イオン水を含む第2の水溶液の注入速度を調節することによって制御されてもよい。例えば、このような多孔性ナノ粒子の代表的なサンプルを図3Aおよび図3Bに示し、N1で、脱イオン水を含む第2の水溶液の注入速度を増やすことによって、(実施例2で使用されるのと同様のプロセスで)表面空隙率が作られた(図1を参照のこと)。

10

20

30

40

【表1】

表1：実施例2の処理条件

実施例	樹脂 (1 pH NaOH)	界面活性剤 [NO]	Z ₃ D I W [N1]	Z ₆ D I W [N2]	RPM	ゾーン温度 (°C)							
						Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
1	1.25 kg/h	2.89 mL/min	4.44 mL/min	24.97 mL/min	300	160	170	150	130	110	110	90	90
2	1.25 kg/h	2.89 mL/min	6.51 mL/min	50.00 mL/min	300	160	170	150	130	110	100	90	90

10

【0072】

実施例3：アモルファスポリエステル樹脂から作られる、ナノ多孔性形態を有する、大きさがミクロン未満のラテックスエマルションの調製。100部のアモルファスポリエステル樹脂を1部の水酸化ナトリウム粉末とブレンドした。混合物を、重量式フィーダーのホッパーに加え、7個の加熱したゾーンと加熱したダイとで合計8個の加熱したゾーンを備え、1個の冷却した供給ゾーンを備える二軸スクリュー押出機のゾーン0にある供給スロートに1.25 kg/h時間の速度で供給した。二軸スクリュー押出機の8個の加熱したゾーンの温度を表2にまとめている。押出機のスクリュー速度を200 RPMに設定した。ゾーン2では、21%のDOWFAX 2A1を含む界面活性剤水溶液を6 mL/minの速度で注入した。ゾーン3では、21%のDOWFAX 2A1を含む界面活性剤水溶液を3 mL/minの速度で注入した。ゾーン6では、脱イオン水を38.43 mL/minの速度で注入した。押出機から取り出した後、多孔性ナノ粒子を集めた。実施例3の処理条件を表2にまとめている。実施例3で製造される多孔性ナノ粒子の代表的なサンプルのSEM画像を図4A(20000倍拡大)および図4B(10000倍拡大)に示す。

20

【0073】

【表2】

表2：実施例4の処理条件

実施例	樹脂 (1 pH NaOH)	Z ₂ 21% DOWFA X 2A1 [NO]	Z ₃ 21% DOWFA X 2A1 [N1]	Z ₆ D I W [N2]	RPM	ゾーン温度 (°C)							
						Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
3	1.25 kg/h	6 mL/min	3 mL/min	38.43	200	160	165	135	115	95	95	95	125
4	1.25 kg/h	8 mL/min	1 mL/min	38.43	200	160	165	135	115	95	95	95	125

30

40

【図1】

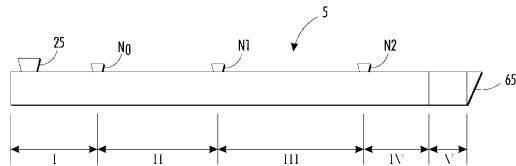


図1

【図2A】

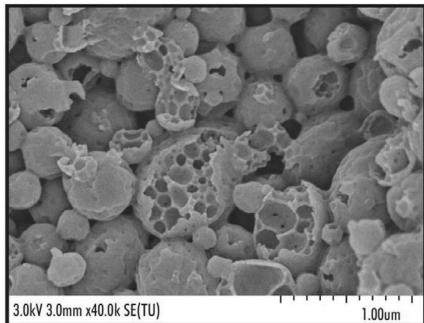


図2A

【図2B】

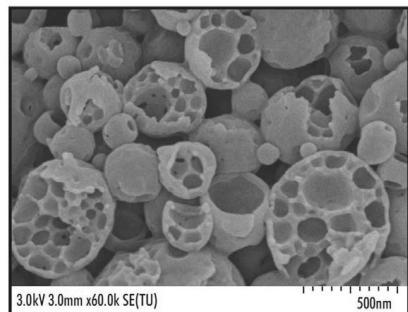


図2B

【図3A】

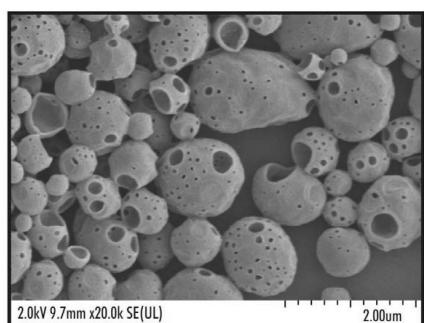


図3A

【図3B】

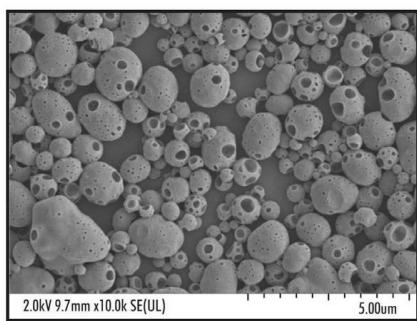


図3B

【図4A】

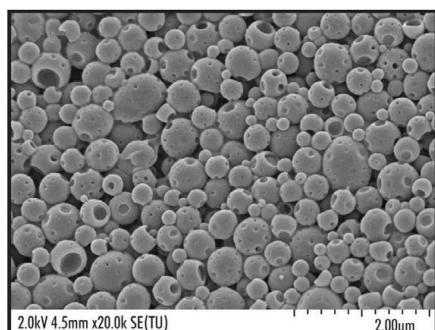


図4A

【図4B】

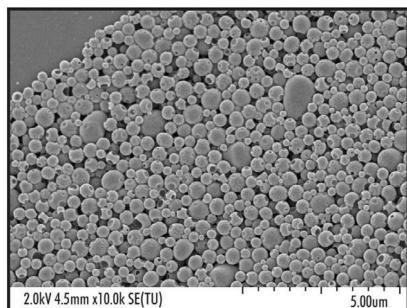


図4B

【図 5 A】

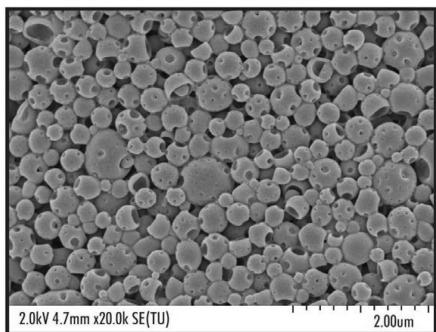


図 5 A

【図 5 B】

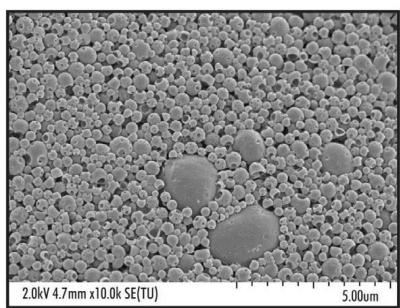


図 5 B

フロントページの続き

(72)発明者 サンティアゴ・フォーシエ
カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ 5ダブリュ2 オークビル エルダーウッド・トレイル
219

審査官 大村 博一

(56)参考文献 特開2011-240334(JP,A)
特開2009-237572(JP,A)
特開2012-001718(JP,A)
特表2010-517073(JP,A)
特開2012-126898(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 J	3 / 00 - 3 / 28 ; 99 / 00
C 08 J	9 / 00 - 9 / 42
B 01 J	3 / 00 - 3 / 08
G 03 G	9 / 00 - 9 / 10 ; 9 / 16
B 29 B	7 / 00 - 11 / 14
B 29 B	13 / 00 - 15 / 06
B 29 C	47 / 00 - 47 / 96
A 61 K	8 / 00 - 9 / 72 ; 47 / 00 - 47 / 48
A 61 Q	1 / 00 - 99 / 00