

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5491726号
(P5491726)

(45) 発行日 平成26年5月14日 (2014. 5. 14)

(24) 登録日 平成26年3月7日 (2014. 3. 7)

(51) Int. Cl.

F I

G 0 3 G 9/087 (2006.01)

G 0 3 G 9/08 3 3 1

G 0 3 G 9/08 3 8 1

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2008-308987 (P2008-308987)
 (22) 出願日 平成20年12月3日 (2008. 12. 3)
 (65) 公開番号 特開2009-139950 (P2009-139950A)
 (43) 公開日 平成21年6月25日 (2009. 6. 25)
 審査請求日 平成23年12月2日 (2011. 12. 2)
 (31) 優先権主張番号 11/949, 274
 (32) 優先日 平成19年12月3日 (2007. 12. 3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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、ビーオーボックス
 4505、グローバー・アヴェニュー 4
 5
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (72) 発明者 グエリノ ジー、 サクリバンテ
 カナダ国 エル6エイチ 4ティー7 オ
 ンタリオ州 オークビル エバーグリーン
 クレセント 349

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー組成物、電子写真画像形成装置、及びトナー粒子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステル - ワックス樹脂を含むポリエステル - ワックス樹脂エマルジョンを形成することと、

前記ポリエステル - ワックス樹脂エマルジョン及び着色剤からプレトナー混合物を形成し、前記プレトナー混合物の pH を 2 . 5 ~ 4 に調節することと、

前記プレトナー混合物を凝集及び融合してトナー粒子を形成することと、
 を含む、

前記ポリエステル - ワックス樹脂が、ポリエステル樹脂の主鎖に化学的に組み込まれたワックスを含み、前記ポリエステル - ワックス樹脂エマルジョンの形成が、前記ポリエステル - ワックス樹脂を溶媒中に溶解して溶液を形成し、前記溶液とエマルジョン媒質とを混合することを含む、
 トナー粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記ポリエステル - ワックス樹脂のワックス部分が、(i) 1 又は 2 個のヒドロキシル末端基、(ii) 1 又は 2 個のカルボン酸末端基、又は (iii) 1 個のヒドロキシル末端基と 1 個のカルボン酸末端基を有する、ポリプロピレン、ポリエチレン又はポリプロピレン - エチレンに由来する、請求項 1 に記載のトナー粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本明細書では、ポリエステル樹脂の主鎖に化学的に組み込まれたワックスを含むポリエステル - ワックス樹脂を含むトナー粒子を有するトナー組成物について開示する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

トナー粒子を有するトナー組成物がオイルレス溶融定着器において又は離型剤として極めて少量のオイルしか必要としない融着器と共に用いられ得るような、改良された離型特性を備えたトナー粒子に対する需要が存在する。トナー粒子を製造するための公知の方法においては、これらの種類の定着器 / 融着器内で使用するために、典型的にはワックスが乳化凝集プロセスの際にトナー調製物中に独立に組み込まれる。しかし、ある現像システムにおいては、トナー粒子表面に生成し得る遊離ワックス粒子が電子写真装置内のワイヤに悪影響を及ぼし得る。

10

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 3 】

具体的には、トナーがドナーロールから画像形成部材へ現像されるある現像システムにおいては、高電圧の DC 及び高 AC 電圧を印加することが必要であり、これは約 150 ミクロン以下の細いワイヤに対しそれぞれ約 1000 V もの高さとなり、このワイヤはドナーロールの全長にわたって延びており、トナーをドナーロールから分離して該トナーが画像形成部材へ現像されることを可能にする。このワイヤは、ワイヤ上に付着してワイヤ表面に蓄積する任意の物質による汚染から清浄に保たれる必要がある。この汚染は、ワイヤの汚染された領域が貧弱な現像をもたらすことにより起こる処理方向における筋のような粗悪な画像品質をもたらす、これは画像形成部材上の、及び紙上における最終的な画像上の、低いトナー画像密度の筋として明らかとなる。また、ワイヤの実質的な部分が一旦深刻に汚染されると、トナーの全体的な現像も減少する。これにより、最終的には画像濃度の低すぎる画像が生ずる。遊離ワックス、すなわちトナー中に組み込まれていないワックスは、現像装置外のワイヤに引きつけられ、このワイヤ上に時間とともに蓄積して溜まってゆく場合があることが知られている。その結果、機械が印刷し続けるにつれて印刷物上に筋が生じ、また現像が薄くなる。この問題はワイヤを除去および交換することなしに解決することは出来ず、また、そのような除去および交換は望ましい解決策ではない。従って、電子写真装置のどのような部材にも悪影響を与えることなくオイルレス溶融定着器において使用するのに適したトナー粒子を製造することが未だなお望まれている。

20

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 4 】

本明細書に記載されているポリエステル - ワックス樹脂を含むトナー粒子を有するトナー組成物は、電子写真装置に悪影響を与えることなくオイルレス溶融定着器において使用することが出来る。

本発明によれば、以下の < 1 > ~ < 3 > が提供される。

< 1 > バインダー樹脂及び必要に応じて着色剤を含むトナー粒子を有するエマルジョン凝集トナー組成物であって、前記バインダー樹脂がポリエステル樹脂の主鎖に化学的に組み込まれたワックスを含むポリエステル - ワックス樹脂である、組成物。

40

< 2 > 感光体と、オイルレス定着部材を有する現像システムと、バインダー及び必要に応じて着色剤を含むエマルジョン凝集トナーを含む現像剤のための現像システムと関連したハウジングと、を有する電子写真画像形成装置であって、前記バインダーがポリエステル樹脂の主鎖に化学的に組み込まれたワックスを含むポリエステル - ワックス樹脂である、装置。

< 3 > ポリエステル - ワックス樹脂を含むポリエステル - ワックス樹脂エマルジョンを形成することと、

前記ポリエステル - ワックス樹脂エマルジョン及び必要に応じて用いられる着色剤からプレトナー混合物を形成することと、

50

前記プレトナー混合物を凝集及び融合してトナー粒子を形成することと、
を含む、トナー粒子の製造方法。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

本明細書に記載されているのは、ポリエステル樹脂の主鎖に化学的に組み込まれたワックスを含むポリエステル-ワックス樹脂を含むトナー粒子を有するトナー組成物である。該トナー粒子は更に、着色剤又は光開始剤を含んでよい。

【0006】

ポリエステルの主鎖に化学的に組み込まれたワックスを含む本明細書に開示されるポリエステル-ワックス樹脂は、外部の又は第2のワックスエマルジョンを用いることなくトナーを製造することを可能にするとともに、オイルレス融着又は低オイル融着の使用を可能にする。外部の又は第2のワックスエマルジョンを用いないことにより、乳化凝集トナー粒子を形成するための費用及び時間が減少する。

10

【0007】

前記ポリエステル-ワックス樹脂は、ポリエステルの主鎖に化学的に組み込まれたワックスを含む。言い換えると、該ワックスは共有結合的に該ポリエステルに結合し、ポリエステル-ワックス樹脂を形成している。一般的に、ワックス成分はポリエステル-ワックス樹脂の主鎖、すなわち骨格中に見いだされる。

【0008】

本明細書のポリエステル-ワックス樹脂が乳化凝集法によるトナー粒子の製造に利用される場合、酸性末端基が必要である。ポリエステル-ワックス樹脂は該ポリエステル-ワックス樹脂の主鎖内に複数のワックス部分を有していてもよい。

20

【0009】

ポリエステル-ワックス樹脂のワックス部分は2つのポリエステル部分の間か、又は1つのポリエステル部分と1つの酸性末端基との間であってよい。ワックス部分が2つの酸性末端基、2つのヒドロキシル末端基、又は1つの酸性末端基と1つのヒドロキシル末端基とを有するワックスである場合、ポリエステル-ワックス樹脂のワックス部分は2つのポリエステル部分に結合し、その間に存在する。言い換えると、ワックス部分は典型的にはポリエステル-ワックス樹脂の主鎖にランダムに組み込まれ得る。しかし、ワックス部分が1つの酸性末端基又は1つのヒドロキシル末端基を有するワックスである場合、該ワックス部分は1つのポリエステル部分と1つの酸性末端基とに結合し、その間に存在するであろう。ワックス部分は3以上の酸性末端基又はヒドロキシル末端基を有するワックスであることが可能であり、ポリエステル-ワックス樹脂内にいくつかの架橋を有することが望ましい。

30

【0010】

ポリエステル-ワックス樹脂は、重合度とジオールの二塩基酸モノマーに対する比の全体的な化学量論とに応じて、約5から約40を超える値までの範囲の酸価を有してよい。ポリエステル-ワックス樹脂が過剰の二塩基酸モノマー比を有している場合、該樹脂は高い酸価を有するが、ジオールモノマーが過剰に用いられると、約5などと酸価は低くなる。ワックスの官能性は（それが酸性基を含んでいてもヒドロキシル基を含んでいても）樹脂を製造するのに用いられるモノマー全体の一部にすぎない。

40

【0011】

本明細書において記載されるとおり、ポリエステル-ワックス樹脂は、ジオール；二塩基酸；及びカルボン酸基又はヒドロキシル基のいずれか又は両者である1又は2個の官能基を含むワックス成分；の縮合により得られる。ワックス成分は、エステル化により、ポリマーの末端ユニットを含むポリマーの主鎖上で、ポリエステル樹脂に化学的に結合する。上に説明した通り、任意のワックスが、それが1又は2個の官能基を有している限りは、本明細書に記載のポリエステル-ワックス樹脂を得るために用いるのに適している。すなわち、該ワックスは1個のヒドロキシル官能末端基、1個の酸性官能末端基、2個のヒドロキシル官能末端基、2個の酸性官能末端基、又は1個のヒドロキシル官能末端基と1

50

個の酸性官能末端基とを有してよい。

【0012】

ポリエステル - ワックス樹脂のワックス部分は、ポリプロピレン、ポリエチレン又はポリプロピレン - エチレンであってよい。選択される市販のポリエチレン類は通常約 1,000 ~ 約 1,500 の分子量を有するが、本発明のトナー組成物に利用される市販のポリプロピレン類は約 4,000 ~ 約 5,000 の分子量を有すると考えられる。官能化されたワックスの例としては、アミン類、アミド類、イミド類、エステル類、第四級アミン類、カルボン酸類又はアクリル系ポリマーエマルジョン、塩素化ポリプロピレン類及びポリエチレン類等があげられる。ポリプロピレンアルコール類も、ポリエステル - ワックス樹脂のワックス部分として用いるのに適している。

10

【0013】

ポリエステル - ワックス樹脂のポリエステル部分は、高い酸価、例えば高いカルボン酸価、例えば 40 mg / eq . KOH まで、を有するように合成されてよい。例えば、本明細書に記載のポリエステル - ワックス樹脂が乳化凝集法によるトナー粒子の形成に利用される場合、ポリエステル部分及び形成されるポリエステル - ワックス樹脂は、望ましくは高い酸価を有してよく、一実施形態においては例えば約 5 mg / eq . KOH ~ 約 40 mg / eq . KOH である。

【0014】

ポリエステル樹脂は、二塩基酸モノマーをジオールモノマーに対して過剰量用いることにより、又は酸無水物を用いてヒドロキシル末端を酸性末端に変換することにより、例えば該ポリエステルの公知の有機無水物と反応させることにより、高い酸価を有するように製造することが出来る。

20

【0015】

ヒドロキシル末端ポリエステル部分は、ヒドロキシル末端ポリエステルの多価の多塩基酸；多価の多塩基酸の酸無水物；多価の多塩基酸の低級アルキルエステル類；多価ポリオール類；それらの混合物等と反応させることにより、高い酸価のポリエステルへと変換することが出来る。

【0016】

ある実施形態において、ポリエステル - ワックス樹脂が紫外線硬化トナーにおいて利用される場合、該ポリエステル - ワックス樹脂のポリエステル部分は不飽和ポリエステルである。該樹脂は、例えばカルボキシル化、スルホン化等で官能化されてもよく、望ましい場合は、ナトリウムスルホン化 (sodium sulfonated) されてもよい。

30

【0017】

ある実施形態においては、ポリエステル部分は非晶質ポリエステルである。ここで用いるのに適した非晶質樹脂の例としては、ポリエステル樹脂、分岐ポリエステル樹脂及び線状ポリエステル樹脂等がある。

【0018】

分岐非晶質ポリエステル樹脂は一般に、有機ジオール、二塩基酸又はジエステル、及び分岐剤としての多価の多塩基酸又はポリオール、及び重縮合触媒による重縮合によって調製される。

40

【0019】

非晶質ポリエステル類の調製のために選択される二塩基酸又はジエステルの例としては、ジカルボン酸類又はジエステル類等が挙げられる。有機二塩基酸又はジエステルは、例えば樹脂の約 4.5 ~ 約 5.2 モルパーセントとなるように選択される。

【0020】

選択される有機ジオールの量は様々であり得るが、より具体的には例えば樹脂の約 4.5 ~ 約 5.2 モルパーセントである。しかし、ポリエステル - ワックス樹脂が乳化凝集法によるトナー粒子の形成で利用される場合は、上記の通り過剰の酸が必要である場合があり、従ってある実施形態においてはより少量のジオールが用いられ得る。

【0021】

50

分岐非晶質ポリエステル樹脂を生成するための分岐剤としては、例えば、多価の多塩基酸、それらの酸無水物、及びそれらの低級アルキルエステル類、炭素数 1 ~ 約 6 ; 多価ポリオール、それらの混合物等が挙げられる。選択される分岐剤の量は、例えば樹脂の約 0 . 1 ~ 約 5 モルパーセントである。

【 0 0 2 2 】

非晶質樹脂は、例えば、ゲル濾過クロマトグラフィー (G P C) で測定した約 1 0 , 0 0 0 ~ 約 5 0 0 , 0 0 0、及び例えば約 5 , 0 0 0 ~ 約 2 5 0 , 0 0 0 の数平均分子量 (M n) ; ポリスチレン標準を用いた G P C で測定した、例えば約 2 0 , 0 0 0 ~ 約 6 0 0 , 0 0 0、及び例えば約 7 , 0 0 0 ~ 約 3 0 0 , 0 0 0 の重量平均分子量 (M w) ; を有してよく、またここで分子量分布 (M w / M n) は例えば約 1 . 5 ~ 約 6 である。

10

【 0 0 2 3 】

上に説明した通り、ポリエステル樹脂は一般に二塩基酸モノマーをジオールモノマーと混合することにより調製される。ポリエステル - ワックス樹脂を調製するために、ワックスを二塩基酸モノマー及びジオールモノマーに添加する。該ワックスは二塩基酸若しくはジオールモノマー又はヒドロキシル - 酸モノマーとしてふるまい、用いたジオール及び二塩基酸モノマーと共にエステル化する。従って、ポリエステル樹脂が生成する代わりに、ポリエステル - ワックス樹脂が生成する。ワックスは二塩基酸モノマー、ジオールモノマー及びワックスモノマー混合物中において、混合物全体の約 1 重量パーセント ~ 約 2 0 重量パーセントの量で存在する。

【 0 0 2 4 】

20

ポリエステル - ワックス樹脂としては市販のものを得ることも出来、例えば S K C h e m i c a l s から市販されている E T - U P 3 0 0 w がある。

【 0 0 2 5 】

ポリエステル - ワックス樹脂及び形成されるトナーのオンセット T g (ガラス転移温度) は約 5 3 ~ 約 7 0 であってよい。ポリエステル - ワックス樹脂及び形成されるトナーの T s (軟化温度)、すなわちポリエステル - ワックス樹脂及び形成されるトナーが軟化する温度は、約 9 0 ~ 約 1 3 5 であってよい。

【 0 0 2 6 】

本明細書に記載のポリエステル - ワックス樹脂から得られたトナー粒子は、該トナー粒子の別の成分として結晶性ポリエステル樹脂を含んでいてよい。すなわち、該結晶性ポリエステル樹脂は本明細書に記載のポリエステル - ワックス樹脂の一部ではない。結晶性ポリエステル樹脂が存在する場合、それは一般的にトナー粒子のコア部分内において見いだされる。しかし、本明細書に記載のポリエステル - ワックスは、トナー粒子のコア部分及び外殻部分の両者に見いだされてよい。

30

【 0 0 2 7 】

本明細書における使用に適した結晶性ポリエステル樹脂の例としては、例えばアルカリスルホン化ポリエステル樹脂が挙げられる。

【 0 0 2 8 】

ここで、「結晶性」という語は、三次元オーダーを有するポリマーを指す。ここで、「半結晶性」という語は、例えば約 1 0 ~ 約 6 0 パーセントの結晶パーセンテージを有する材料を指す。さらに以下、特に断りがない限り、「結晶性」という語は、結晶性樹脂及び半結晶性材料の両者を包含し、ここには飽和及び不飽和の結晶性材料等が含まれる。

40

【 0 0 2 9 】

半結晶性ポリエステル樹脂が本明細書において用いられる場合、該半結晶性樹脂は例えば約 7 , 0 0 0 ~ 約 2 0 0 , 0 0 0 等の好適な重量平均分子量 M w、例えば約 1 , 0 0 0 ~ 約 6 0 , 0 0 0 の数平均分子量 M n を有する。

【 0 0 3 0 】

前記結晶性樹脂は例えば約 3 0 ~ 約 1 2 0 といった様々な融点、ゲル濾過クロマトグラフィー (G P C) による測定で例えば約 1 , 0 0 0 ~ 約 5 0 , 0 0 0 という数平均分子量 (M n)、ポリスチレン標準を用いた G P C による測定で例えば約 2 , 0 0 0 ~ 約 1

50

00, 000 という樹脂の重量平均分子量 (Mw) を有してよい。該結晶性樹脂の分子量分布 (Mw / Mn) は例えば約 2 ~ 約 6 である。

【0031】

前記結晶性樹脂は、重縮合触媒の存在下において有機ジオール及び有機二塩基酸を反応させる重縮合過程によって調製され得るが、該結晶性ポリエステル樹脂の製造はこのような方法に限定される必要は無い。一般的に、ほぼ化学量論的に等モル比の有機ジオール及び有機二塩基酸が利用されるが、該有機ジオールの沸点が約 180 ~ 約 230 である例では、重縮合過程にジオールの過剰量を用い、除去することが出来る。利用する触媒の量は様々であり得るが、例えば前記樹脂の約 0.01 ~ 約 1 モルパーセントの量で選択され得る。さらに、有機二塩基酸の代わりに有機ジエステルを選択してもよく、ここではアルコール副生成物が生成される。好適な有機ジオール類及び有機ジエステル類の例としては上に記載したものが挙げられる。

10

【0032】

本明細書に記載されるポリエステル - ワックス樹脂を有するトナー粒子は、任意の好適な方法により製造され得る。しかし、乳化凝集法が粒子サイズ及び粒子サイズ分散を制御するのが容易なために望ましい。

【0033】

ポリエステル - ワックス樹脂を有するトナー粒子の製造のための樹脂エマルジョンを生成するための方法の一例が米国特許第 7,029,817 号に開示されている。乳化凝集トナー分散物は、11/094,413 に開示されている熔融混合法及び転相法を含むがこれらに限定されない他の方法によって生成され得る。

20

【0034】

前記ポリエステルトナー粒子は乳化凝集 (EA) 法により調製することが出来、これは多くの特許、例えば米国特許第 5,593,807 号、米国特許第 5,290,654 号、米国特許第 5,308,734 号、及び米国特許第 5,370,963 号において例示されている。前記ポリエステル - ワックス樹脂のポリエステル部分は上記文献に記載されている任意のポリエステル材料を含んでいてよい。

【0035】

ある実施形態において、トナー組成物は任意の公知の乳化凝集法、例えば必要に応じて用いられる着色剤及び任意の他の望ましい又は必要な添加剤の混合物と前記ポリエステル - ワックス樹脂を含むエマルジョンとを凝集させ、続いて該凝集体混合物を融合することを含む方法によって調製されてもよい。ポリエステル - ワックス樹脂エマルジョンは前記樹脂を好適な溶媒に溶解させることによって調製され得る。ある実施形態において、該樹脂エマルジョンは溶媒中にポリエステル - ワックス樹脂を溶解することにより調製される。結晶性ポリエステルエマルジョンは同様に調製され得る。

30

【0036】

好適な溶媒としてはアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、塩素系溶媒、窒素含有溶媒及びこれらの混合物等が挙げられる。望ましい場合又は必要な場合、前記樹脂は前記溶媒に約 40 ~ 約 80 の高温で溶解させてよいが、温度は望ましくは前記ワックス及び樹脂のガラス転移温度よりも低い。ある実施形態においては、前記樹脂は、高い温度だが前記溶媒の沸点よりも低い温度、例えば該溶媒の沸点よりも約 2 ~ 約 15 低い温度で前記溶媒に溶解される。

40

【0037】

前記樹脂は前記溶媒中に溶解され、エマルジョン媒質、例えば、必要に応じて安定剤及び必要に応じて界面活性剤を含む脱イオン水等の水の中に混合される。前記安定剤が前記組成物中に用いられる場合、それは典型的には該樹脂の重量に対し約 0.1 パーセント ~ 約 5 パーセントの量で存在する。このような塩が前記組成物に安定剤として添加される場合、ある実施形態においては、不適合な金属塩が該組成物中に存在しないことが望ましい。例えば、これらの塩が用いられる場合、前記組成物は亜鉛、及び水不溶性の塩を生ずる他の不適合な金属イオンを完全に又は基本的に含まないべきである。「基本的に含まない

50

」という語は、例えば、前記ワックス及び樹脂の重量に対し約 0.01 パーセント未満の水準で存在する前記不適合金属イオンを指す。望ましい又は必要な場合、前記安定剤は室温で前記混合物に添加されてよく、又は添加の前に該混合物の温度に加熱されてもよい。

【0038】

さらなる安定化を前記樹脂に対して提供するなどのために、必要に応じて界面活性剤等の追加の安定剤を前記の水性エマルジョン媒質に添加してもよい。好適な界面活性剤としては、陰イオン、陽イオン及び非イオン性界面活性剤等が挙げられる。ある実施形態においては、陰イオン及び非イオン性界面活性剤の使用が凝集剤の存在下においてさらに前記凝集過程を安定化するのに役立ち得るものであり、さもなければ凝集の不安定性がもたらされ得る。

10

【0039】

前記安定剤の添加後、得られた混合物を任意の望ましい時間混合又はホモジナイズすることが出来る。

【0040】

次に、前記混合物を加熱して前記溶媒をフラッシュオフ (flash off) し、続いて室温まで冷却する。例えば、この溶媒フラッシング (flushing) は、水中で該溶媒の沸点よりも高い、該溶媒をフラッシュオフするであろう任意の好適な温度、例えば約 60 ~ 約 100 の温度において実施することが出来るが、この温度は例えば用いられる用いられる特定のワックス、樹脂及び溶媒に基づいて調節され得る。

【0041】

20

この溶媒フラッシュ工程後、前記ポリエステル - ワックス樹脂エマルジョンは、Honeywell MICROTRAC (登録商標) UPA 150 粒子サイズアナライザによる測定で約 100 ~ 約 500 ナノメートルの範囲の平均粒径を有し得る。

【0042】

他の実施形態においては、前記ポリエステル - ワックス樹脂エマルジョンは、溶媒フラッシュ又は転相乳化等の好適な方法により調製され得る。

【0043】

着色剤、及び必要に応じて他の材料、界面活性剤、及び前記ポリエステル - ワックス樹脂エマルジョンを混合することによりプレトナー (pre-toner) 混合物を調製する。ある実施形態においては、該プレトナー混合物の pH は約 2.5 ~ 約 4 に調節される。該プレトナー混合物の pH は例えば酢酸、硝酸等の酸により調節されてよい。さらに、ある実施形態において、該プレトナー混合物は必要に応じてホモジナイズされてよい。該プレトナー混合物がホモジナイズされる場合、ホモジナイゼーションは 1 分間あたり約 600 ~ 約 4,000 回転で混合することにより達成され得る。ホモジナイゼーションは例えば IKA ULTRA TURRAX T50 プロープホモジナイザー等の任意の手段により達成され得る。

30

【0044】

前記プレトナー混合物の調製後、凝集剤 (凝固剤 (coagulant)) を該プレトナー混合物に添加することにより凝集体混合物が生成する。該凝集剤は一般的に二価の陽イオン又は多価の陽イオン材料の水溶液である。ある実施形態においては、前記凝集剤を前記エマルジョン樹脂のガラス転移温度 (Tg) よりも低い温度で前記プレトナー混合物に添加することが出来る。ある実施形態においては、該凝集剤はトナーの重量に対して約 0.05 ~ 約 3.0 pph の量で添加することが出来る。該凝集剤は約 0 ~ 約 60 分間の時間にわたって前記プレトナー混合物に添加することが出来る。凝集はホモジナイゼーションを維持しながら又は維持することなく達成することが出来る。凝集は約 60 よりも高い場合のある温度で達成される。

40

【0045】

従って、本方法は、前記の必要に応じて用いられる結晶性ポリエステル樹脂及び前記ポリエステル - ワックス樹脂エマルジョンを、着色剤及び必要に応じて用いられる他の添加剤の存在下で共に混合し、該混合物を室温から約 60 に加熱することを必要とする。F

50

P I A S Y S M E X アナライザによる測定で例えば約 1 1 5 ~ 約 1 3 0 の形状係数を有する約 6 ミクロン ~ 約 1 2 ミクロンの粒子を提供するために、温度を緩やかに 6 5 まで上昇させ、そこで約 3 時間 ~ 約 9 時間維持することが出来る。

【 0 0 4 6 】

凝集後にその凝集体を融合することが出来る。融合は該凝集体混合物を前記非晶質樹脂の T g よりも約 5 0 ~ 約 2 0 0 高い温度まで加熱することにより達成することが出来る。一般的には、該凝集体混合物は約 5 0 0 ~ 約 8 0 0 の温度まで加熱される。ある実施形態においては、前記混合物を 1 分間あたり約 2 0 0 ~ 7 5 0 回転で攪拌し、前記粒子を融合してもよい。融合は約 3 ~ 約 9 時間の時間で達成することが出来る。

【 0 0 4 7 】

融合中、必要に応じて、前記トナー粒子の粒子サイズを前記混合物の p H の調節により望ましいサイズへと制御及び調節することが出来る。一般的に、粒子サイズを制御するためには、例えば水酸化ナトリウム等の塩基を用いて該混合物の p H を約 5 ~ 約 7 に調節する。

【 0 0 4 8 】

融合後、前記混合物を室温まで冷却してもよい。冷却後、ある実施形態のトナー粒子の混合物は水で洗浄し、その後乾燥してもよい。乾燥は凍結乾燥を含む任意の好適な乾燥のための方法により達成され得る。凍結乾燥は典型的には約 - 8 0 で約 7 2 時間の時間をかけて達成される。

【 0 0 4 9 】

凝集及び融合後、ある実施形態の前記トナー粒子は約 1 ~ 約 1 5 ミクロンの平均粒子サイズを有する。ある実施形態の前記トナー粒子の (D 8 4 / D 5 0) の体積による体積幾何学粒度分布 (v o l u m e g e o m e t r i c s i z e d i s t r i b u t i o n) (G S D v) は約 1 . 2 0 ~ 約 1 . 3 5 の範囲であってよい。

【 0 0 5 0 】

ある実施形態において、前記方法は、上記されたものような界面活性剤、乳化剤、及び他の添加物の使用を含んでいてよい。同様に、上記の方法の様々な改変が明白であり、本明細書に包含されている。

【 0 0 5 1 】

本明細書に記載されているトナー粒子はさらに着色剤及び様々な外部添加剤等の他の成分を含んでいてもよい。着色剤としては、顔料、染料、染料の混合物、顔料の混合物、染料と顔料との混合物等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

存在する場合、前記着色剤は例えば前記粒子の約 1 ~ 約 2 5 重量パーセントの有効な量で添加することが出来る。

【 0 0 5 3 】

ある実施形態において、本明細書に記載されているトナー粒子は例えば U V 照射に暴露された際に硬化するものであってよく、ここで前記ポリエステル - ワックス樹脂のポリエステル部分は上記の不飽和部分を有する。このような実施形態においては、前記トナーは好適な光開始剤をさらに含んでいてもよい。

【 0 0 5 4 】

ある実施形態においては、前記トナー組成物は約 0 . 5 ~ 約 1 5 重量 % の U V - 光開始剤等の光開始剤を含む。もちろん、他の量も所望により用いることが出来る。

【 0 0 5 5 】

前記トナーは任意の好適な表面添加物も含んでいてよい。表面添加物の例としては表面処理したヒュームドシリカ ; 金属酸化物、及び潤滑剤等が挙げられる。一般的には、シリカは、トナー流動性、摩擦の増進、混合制御、現像及び転写安定性の改良、並びに高いトナーブロッキング温度 (t o n e r b l o c k i n g t e m p e r a t u r e) のためにトナー表面に付与される。T i O₂ は、相対湿度 (R H) 安定性の改良、摩擦制御並びに現像及び転写安定性の改良のために付与される。好適な S i O₂ 及び T i O₂ の例とし

10

20

30

40

50

ては、化合物で表面処理されたものが挙げられる。

【0056】

前記 SiO_2 及び TiO_2 は一般に、例えば透過型電子顕微鏡 (TEM) により測定された、又はガス吸収若しくは BET 表面積の測定から (球形粒子を想定して) 計算された一次粒子サイズにおいて約 30 ナノメートルを上回る一次粒子サイズを有してよい。 TiO_2 は、広範なエリアカバレッジ (area coverage) 及びジョブ継続時間 (job run length) にわたって現像及び転写の維持において特に有用であることが見いだされている。前記 SiO_2 及び TiO_2 は、より具体的には、例えば、約 140 ~ 約 200 パーセントの理論表面エリアカバレッジ (SAC) の範囲のトナーの総カバレッジ (total coverage) でトナー表面に付与される。ここで、この理論 SAC (以下、SAC と表す) は、全トナー粒子が球形であり、標準的な Coulter Counter 法で測定されたトナーの体積中位径 (volume median diameter) と等しい直径を有し、追加の粒子はトナー表面に一次粒子として六方稠密構造で分布していると仮定して算出される。前記添加剤の量及びサイズと関連した他の計量は、前記シリカ及びチタニア粒子等の各々に対する「SAC x サイズ」(表面エリアカバレッジに該添加剤の一次粒子サイズ (ナノメートル) を掛けたもの) の合計である。これに関して、全ての前記添加剤はより具体的には例えば約 4,500 ~ 約 7,200 の総 SAC x サイズ範囲を有するべきである。前記シリカのチタニア粒子に対する比率は一般に約 50 パーセントシリカ / 50 パーセントチタニア ~ 約 85 パーセントシリカ / 15 パーセントチタニア (重量パーセント基準で) である。

10

20

【0057】

ステアリン酸カルシウム及びステアリン酸亜鉛を本発明の実施形態において本発明のトナーのための添加剤として選択することが出来、該ステアリン酸カルシウム及び亜鉛は主として潤滑特性を提供する。また、該ステアリン酸カルシウム及び亜鉛は現像剤伝導性 (developer conductivity) 及び摩擦増進を提供することが出来、これらは共にその潤滑特性によるものである。さらに、ステアリン酸カルシウム及び亜鉛はトナーとキャリア粒子との間の接触数を増加させることにより高いトナー帯電量及び帯電安定性を可能にする。好適な例は、約 85 パーセントよりも高い純度、例えば約 85 ~ 約 100 パーセント純度、該 85 パーセントについては (12 重量パーセント未満の酸化カルシウム及び遊離脂肪酸並びに 3 重量パーセント未満の含水量) であり、約 7 ミクロンの平均粒径を有し、Ferro Corporation (オハイオ州クリーブランド) から入手可能である、市販のステアリン酸カルシウム及び亜鉛である。ある実施形態において、前記トナーは例えば約 0.1 ~ 約 5 重量パーセントのチタニア、約 0.1 ~ 約 8 重量パーセントのシリカ、又は約 0.1 ~ 4 重量パーセントのステアリン酸カルシウム又は亜鉛を含む。

30

【0058】

ある実施形態において、A ゾーン及び C ゾーンの両者における前記トナー粒子の望ましい帯電量分布は約 - 2 mm ~ 約 - 25 mm の変位である。

【0059】

トナーの帯電性能又は分布はしばしば q/d (mm) として定められる。トナー帯電量 (q/d) はトナー帯電量分布の中央点として測定される。帯電量は 1 cm 当たり 100 ボルトの横方向電界印加を用いたチャージスペクトログラフにおける基準線からの変位のミリメートル数で記録される。mm 単位での q/d 測定値は、この mm の値に 0.092 を掛けることにより fC / μm 単位の値に変換することが出来る。

40

【0060】

ある実施形態において、A ゾーンの C ゾーンに対する帯電量分布の比は可能な限り 1 に近いことが望ましい。この比 (C ゾーン / A ゾーン) は当業者により相対湿度 (RH) 感受性と呼ばれることが多い。ある実施形態においては、RH 感受性は約 10 未満の範囲内であり得る。

【0061】

50

本明細書に記載されているトナー粒子は許容し得るトナー凝集性 (toner cohesion) も示す。トナー凝集性はMicron Powders Systemsより入手可能なHosokawa Micron PT-Rテスターを用いて測定することが出来る。トナー凝集性は典型的にはパーセント (%) 凝集性で表される。パーセント凝集性は既知の質量、例えば2グラムのトナーを、積み重ねた1組のふるい：例えば上部のふるいが53ミクロンのメッシュ又は開口部を有し、中央のふるいが45ミクロンのメッシュ又は開口部を有し、底部のふるいが38ミクロンのメッシュ又は開口部を有するもの、の上部に設置し、これらのふるい及びトナーを一定の時間、一定の振幅で、例えば90秒間、1ミリメートルの振幅で、振動させることにより測定することが出来る。全てのふるいはステンレス鋼で作られたものである。そして、パーセント凝集性は次の通り算出される：

$$\% \text{凝集性} = 50 \cdot A + 30 \cdot B + 10 \cdot C$$

[式中、Aは前記53ミクロンのふるい上に残存するトナーの質量、Bは前記45ミクロンのふるい上に残存するトナーの質量、及びCは前記38ミクロンのふるい上に残存するトナーの質量である]。トナーのパーセント凝集性は前記の時間の終了時にそれぞれのふるいに残存しているトナーの量と関連する。100%というパーセント凝集性値は前記振動工程の終了時に上部スクリーンに全てのトナーが残存していることに相当し、0%というパーセント凝集性は前記振動工程の終了時に全トナーが3つ全てのふるいを通じたこと、すなわちトナーがこれら3つのふるいのいずれにも残存していないことに相当する。トナーのパーセント凝集性が大きいほど、トナー粒子が流動しにくい。ある実施形態において、前記トナーは例えば約30%～約80%の範囲のパーセント凝集性を有してよい。

【0062】

全ての実施形態のトナー粒子は現像剤組成物内に含まれてもよい。ある実施形態において、現像剤組成物はトナーのみの1成分現像剤、及びトナー粒子とキャリア粒子とを混合した2成分現像剤を含む。ある実施形態においては、該現像剤組成物中のトナー濃度は該現像剤組成物の総重量の約1重量パーセント～約25重量パーセントの範囲であり得る。

【0063】

前記トナーと混合するのに適したキャリア粒子の例としては、粒状ジルコン、粒状シリコン、ガラス、スチール、ニッケル、フェライト、鉄フェライト、二酸化ケイ素等、トナー粒子とは反対の極性の電荷を摩擦電氣的に得ることが出来る粒子が挙げられる。

【0064】

選択されるキャリア粒子は被覆と共に又は被覆無しに用いることが出来る。

【0065】

ある実施形態においては、任意の公知の種類の現像システムを現像装置において用いることが出来、それらには例えば磁気ブラシ現像、1成分ジャンピング現像 (jumping single-component development)、ハイブリッドスカベンジレス現像 (hybrid scavengerless development) (HSD) 等が含まれる。これらの現像システムは当業者に周知であり、従って本明細書においては画像を形成するためのこれらの装置の操作についてさらなる説明は不要である。前記方法のいずれか1つのような好適な現像法により本明細書に記載されているトナー/現像剤を用いて画像が形成されたら、次にその画像は紙等の受像媒体に転写される。本明細書に記載されている一実施形態において、前記トナーは定着部材、例えば融着ロール部材を利用した現像装置において現像に用いられることが望ましい。本明細書に記載されているポリエステル-ワックス樹脂を有するトナーと共に用いられるのに適した定着部材はオイルレス定着部材又は低オイル定着部材であってよい。本明細書で用いられる「オイルレス定着部材」という語は、オイルを用いずに利用される定着部材を意味する。本明細書で用いられる「低オイル定着部材」という語は、印刷/複写あたり約0.5 μL～印刷/複写あたり約1 μLのオイルを使用する定着部材、又は融着器を意味する。一方、オイ

ルレスでも低オイル定着部材でもない定着部材は通常、印刷／複写あたり約 5 μ L のオイル～印刷／複写あたり約 10 μ L のオイルと共に用いられる。

【0066】

本明細書に記載されているポリエステル-ワックス樹脂を有するトナーは、本明細書に記載されるように調製上の不都合無くワックスがトナー中に存在しているため、特にオイルレス定着部材又は低オイル定着部材と共に用いるのに適している。融着ロール部材は当業者に周知の接触融着装置 (contact fusing device) であり、トナーを受像媒体に融着するために該ロールからの熱及び圧力を用いる。典型的には、該融着部材はトナーの熔融温度をわずかに超えた温度まで、すなわち約 80 ～ 約 150 又はそれを超える温度まで加熱され得る。

10

【実施例】

【0067】

以下、上記の実施形態を次の実施例によりさらに例示する。

【0068】

[実施例 I]

ポリエステル-ワックス樹脂は、約 0.4 モルパーセントのプロポキシ化ビスフェノール A、約 0.5 モルパーセントのフマル酸、及び約 0.1 モルパーセントの、Petrolite から UNILIN 700 として入手可能なヒドロキシル末端基を有したポリエチレンワックスを由来とし、次のように調製した。

【0069】

20

底部ドレーンバルブ；二重タービン攪拌器 (double turbine agitator)；及び冷水冷却装置 (cold water condenser) を有する蒸留受け器；を備えた 1 リットルの反応器に、約 345 グラムのプロポキシ化ビスフェノール A、約 130.5 グラムのフマル酸、約 175 グラムの UNILIN 700、及び Elf Atochem North America, Inc. から FASCAT 4100 (登録商標) として得た約 1.7 グラムのブチルスズオキシド触媒を入れた。該反応器を 1 分間あたり約 150 回転で攪拌しながら約 4 時間の時間にわたり約 210 に加熱し、この際に該反応器の圧力を約 0.1 ～ 約 0.01 mm-Hg に維持した。次にポリマー生成物を底部ドレーンを経由してドライアイスで冷却した容器に排出し、ポリエステル-ワックス樹脂を得た。10 の加熱速度で動作する E. I. Du Pont から入手可能な 910 Differential Scanning Calorimeter を用い、生成した上記樹脂生成物を測定したところ、約 52.9 (オンセット) のガラス転移温度を有していた。該ポリエステル樹脂生成物の酸価は約 13.9 mg/eq. KOH であると分かった。

30

【0070】

約 125 グラムの上記ポリエステル-ワックス樹脂に、約 816.67 グラムの酢酸エチルを加えた。該樹脂をホットプレート上で溶媒中において約 65 に加熱し、約 200 rpm で攪拌して溶解させた。別の 4 リットルのガラス反応器に、約 3.05 グラムで、約 17 mg/eq. KOH の酸価の重曹及び約 708.33 グラムの脱イオン水を加えた。得られた水溶液をホットプレート上で約 200 rpm で攪拌しながら約 65 に加熱した。前記の酢酸エチル混合物中に溶解した樹脂を、前記水溶液の入った 4 リットルガラス反応器中に、約 4,000 rpm のホモジナイゼーションの下、ゆっくりと注いだ。続いてホモジナイザーの速度を約 10,000 rpm に約 30 分間上昇させた。ホモジナイゼーション後に得られた混合物を、ヒートジャケットを施した (heat jacketed) Pyrex 蒸留装置中に入れ、約 200 rpm で攪拌した。温度を約 80 まで約 1 / 分で上昇させた。酢酸エチルを該混合物から約 80 で約 120 分間蒸留した。得られた混合物を次に約 40 未満まで冷却し、20 ミクロンのふるいを通して選り分けた。該混合物を約 4 重量パーセントの NaOH 水溶液を用いて約 7 の pH に調節し、遠心分離した。得られたポリエステル-ワックス樹脂は、Honeywell UPA 150 粒子サイズアナライザによる測定で約 180 ナノメートルの体積平均粒径を有する、水中における重量

40

50

で約 18.5 重量パーセントの固形物からなっていた。

【0071】

[実施例 I I]

2 リットルの釜に約 453 g の上記ポリエステル - ワックスエマルジョン (約 180 nm の粒子サイズの 18.5 % 固形物) を入れた。これに、約 37.5 g の Cyan Pigment Blue 15:3 Dispersion (約 17 % の固形物、Sun Chemicals より入手可能) 及び約 4.1 グラムの DOWFAX 界面活性剤 (約 47.5 % 水溶液) を加え、該混合物を約 100 rpm で撹拌した。続いて、これに約 65 グラムの約 0.3 N 硝酸溶液を約 3.7 の pH が達成されるまで加え、次に約 2,000 rpm でホモジナイズした。その後、これに硫酸アルミニウム (約 0.25 pH) を加え、該硫酸アルミニウム添加の終了時に約 4200 rpm までホモジナイザーを強めた。該混合物の pH は約 3.1 であった。該混合物をその後約 200 rpm ~ 約 300 rpm でオーバーヘッドスターラー (overhead stirrer) を用いて撹拌し、加熱マントル中に置いた。温度を約 47.5 に、約 30 分間を超える時間上昇させ、この時間中、前記粒子が約 8.3 ミクロンまで成長した。水中の水酸化ナトリウムからなる溶液 (約 4 重量 % の NaOH) を、サイズを凍結する (さらなる成長を抑制する) ために該混合物の pH が約 6.8 になるまで加えた。この後者の添加の際、スターラーの速度を約 150 rpm まで減少させた。次に該混合物を約 63 に、約 60 分間を超える時間、加熱し、その後水酸化ナトリウム水溶液 (約 4 重量 %) を滴下することにより pH を約 6.6 ~ 約 6.8 に維持した。次に該混合物を融合させるため、約 68 の最終温度で加熱し、約 0.3 M の酸を約 6.14 の pH が達成されるまで加えた。得られたトナー粒子は球状の形態であり、約 1.25 の GSD を伴う約 7.5 ミクロンのサイズを示した。

【0072】

[実施例 I I I]

2 リットルの釜に約 412 g の約 135 nm の粒子サイズを有するポリエステルエマルジョン (約 18.5 % 固形物) を入れた。該エマルジョンは転相法により、約 55 のガラス転移温度 (Tg) と約 14.75 の酸価とを有する SK Chemicals (ET-UP300w) から得たポリエステル - ワックス樹脂を用いて調製した。これに、約 56.5 グラムの約 194 nm の粒子サイズのポリ (エチレン - 1,12 - ドデカノエート) (約 18.5 %) からなる結晶性エマルジョン、約 37.5 g の Cyan Pigment Blue 15:3 Dispersion (約 17 % の固形物、Sun Chemicals より入手可能) 及び約 4.1 グラムの DOWFAX 界面活性剤 (約 47.5 % 水溶液) を加え、該混合物を約 100 rpm で撹拌した。次いで、これに約 65 グラムの約 0.3 N 硝酸溶液を約 3.7 の pH が達成されるまで加え、次に約 2,000 rpm でホモジナイズした。その後、これに硫酸アルミニウム (約 0.25 pH) を加え、該硫酸アルミニウム添加の終了時に約 4200 rpm までホモジナイザーを強めた。該混合物の pH は約 3.1 であった。該混合物をその後約 200 rpm ~ 約 300 rpm でオーバーヘッドスターラーを用いて撹拌し、加熱マントル中に置いた。温度を約 47.5 に、約 30 分間を超える時間上昇させ、この時間中、前記粒子が約 8.3 ミクロンまで成長した。水中の水酸化ナトリウムからなる溶液 (約 4 重量 % の NaOH) を、サイズを凍結する (さらなる成長を抑制する) ために該混合物の pH が約 6.8 になるまで加えた。この後者の添加の際、スターラーの速度を約 150 rpm まで減少させた。次に該混合物を約 63 に、約 60 分間を超える時間、加熱し、その後水酸化ナトリウム水溶液 (4 重量 %) を滴下することにより pH を約 6.6 ~ 約 6.8 に維持した。次に該混合物を融合させるため、約 68 の最終温度で加熱し、約 0.3 M の酸を約 6.14 の pH が達成されるまで加えた。得られたトナー粒子は球状の形態であり、約 1.28 の GSD を伴う約 9.8 ミクロンのサイズを示した。

【0073】

ベンチ帯電量評価 (bench charging evaluation) のための現像剤を約 100 g の約 65 ミクロン PMMA 被覆キャリア及び約 4.5 g のトナーを用

いて調製した。2つの現像剤を調製し、異なるゾーン条件の2つのチャンバー中で条件を設けた：Aゾーンチャンバーは約28及び85%相対湿度（RH）という温度及びRH設定を有し、Cゾーンチャンバーは約12及び15%相対湿度（RH）という温度及びRH設定を有した。極限条件での電子写真現像剤の評価により、当業者が前記トナーのRH感受性を理解することが可能となる。

【0074】

現像剤の帯電を約5分間及び約60分間のペイントシェイキング時間（paint shaking time）という2つの工程で行った。これは現像剤の挙動、例えば第一の最初の5分間の帯電からの帯電量の任意の増加又は減少等に関する情報を提供する。望ましくは、現像剤は短時間で安定な帯電量に達し、この水準を最小限の変化及びより長い帯電時間で維持する。摩擦ブローオフ（tribo blow-off）Q/m値を $\mu\text{C/g}$ 単位で、 q/d 帯電量分布のピークを $\text{fC}/\text{ミクロン}$ 単位で、及び分布インデックス、すなわち帯電量分布の幅のピーク帯電量（peak charge）に対する比率を、測定した。

【0075】

結果から、ポリエステル-ワックス及び結晶性樹脂から作製したエマルジョン凝集トナーは、キャリアに対し、従来のペアレントトナーコントロール（parent toner control）と比較して、A及びCゾーンにおいて許容される帯電量値を有することが示された。

【表1】

トナー	摩擦帯電量		
	Aゾーン	Cゾーン	RH
実施例 I I	-8.2	-15	0.55
実施例 I I I	-5.3	-9.7	0.55

【0076】

未融着試験画像をXerox Corporation DC12カラーコピー機/印刷機を用いて形成した。画像を、Xerox Corporation DC12から、ドキュメントが融着器を通過する前に取り出した。次いで、これらの未融着試験試料をオイルレス融着器を有するXerox Docucolor 3535融着器を用いて融着した。融着ロール温度を実験中に変化させ、融着ロール温度の関数として光沢（gloss）及び折り目（crease）領域を測定し得るようにした。印刷光沢はBYK Gardner 75度光沢メーターにより測定した。トナーがどれだけよく紙に付着するかは、その折り目固定（crease fix）最低融着温度（MFT）により測定した。融着された画像を折りたたみ、860グラム重のトナーをこの折り目を越えてロール（roll）し、その後このページを広げ、拭って、シートから破碎されたトナーを除く。次にこのシートをEpsonフラットベッドスキャナを用いてスキャンし、National Instruments IMAQ等の画像分析ソフトウェアにより紙から除かれたトナーの領域を測定する。

【0077】

実施例 I I のトナーについては、最低定着温度は約156からであることが分かり、ホットオフセット（hot-offset）温度は約210におよそ等しいか又はそれよりも高いことが分かり、また融着ラチチュード（fusing latitude）は約43におよそ等しいか又はそれよりも高いことが分かった。

【0078】

実施例 I I I のトナーについては、最低定着温度は約143からであることが分かり、ホットオフセット温度は約180におよそ等しいか又はそれよりも高いことが分かり、また融着ラチチュードは約37におよそ等しいか又はそれよりも高いことが分かった。

フロントページの続き

- (72)発明者 リチャード ピー エヌ . バージン
カナダ国 エル5エル 5ティー6 オンタリオ州 ミシソーガ ドーバー クレセント 321
8
- (72)発明者 エドワード ジー . ツワーツ
カナダ国 エル5ジェイ 4ビー2 オンタリオ州 ミシソーガ ユニット85 インバーハウス
ドライブ 915
- (72)発明者 マリア エヌ ブイ . マクドゴール
カナダ国 エル6エル 6エックス1 オンタリオ州 オークビル ハイハースト クレセント
3449

審査官 横川 美穂

- (56)参考文献 特開2007-047745(JP,A)
国際公開第2003/001302(WO,A1)
特開2000-001532(JP,A)
特開2006-018032(JP,A)
特開平07-114209(JP,A)
特開2007-232929(JP,A)
特開2006-011460(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03G 9/087