

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4526603号
(P4526603)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl.

C08F 8/46 (2006.01)
C08F 255/02 (2006.01)

F 1

C08F 8/46
C08F 255/02

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-524229
 (86) (22) 出願日 平成9年11月18日(1997.11.18)
 (65) 公表番号 特表2001-504542(P2001-504542A)
 (43) 公表日 平成13年4月3日(2001.4.3)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP1997/006415
 (87) 國際公開番号 WO1998/023652
 (87) 國際公開日 平成10年6月4日(1998.6.4)
 審査請求日 平成16年8月12日(2004.8.12)
 (31) 優先権主張番号 19648895.8
 (32) 優先日 平成8年11月26日(1996.11.26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 597109656
 クラリアント・プロドゥクテ・(ドイチュラント)・ゲゼルシャフト・ミト・ベシュレンクトル・ハフツング
 ドイツ連邦共和国、65929フランクフルト・アム・マイン、ブリューニングストラーゼ、50
 (74) 代理人 100069556
 弁理士 江崎 光史
 (74) 代理人 100111486
 弁理士 鍛治澤 實
 (72) 発明者 ホーナー・ゲルト
 ドイツ連邦共和国、D-86368 ゲルストホーフェン、アドルフーフォンペーヤーストラーゼ、26

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】極性変性されたポリプロピレンワックス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非極性のポリプロピレン単独重合体 - または - 共重合体ワックスをポリプロピレンワックスを基準として 0.1 ~ 20 重量 % の , - 不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ポリプロピレンワックスを基準として 0.1 ~ 5 重量 % のラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0.5 ~ 120 mg KOH / g の酸価またはケン化価、20 ~ 50000 mPa · s (170) の溶融粘度および 90 ~ 165 の軟化点(環球法)を有する極性変性された部分結晶質ポリプロピレン単独重合体 - または - 共重合ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがメタロセン - タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な 1 - オレフィンとの直接的共重合によって製造されておりそして 90 ~ 165 の軟化点(環球法)を有することを特徴とする、上記ワックス。

【請求項 2】

非極性のポリプロピレン単独重合体ワックスをポリプロピレンワックスを基準として 0.1 ~ 20 重量 % の , - 不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ポリプロピレンワックスを基準として 0.1 ~ 5 重量 % のラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0.5 ~ 120 mg KOH / g の酸価またはケン化価、20 ~ 50000 mPa · s (170) の溶融粘度および 90 ~ 165 の軟化点(環球法)を有する極性変性された部分結晶質ポリプロピレン単独重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがメタロセン - タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によって製

10

20

造されておりそして 90 ~ 165 の軟化点（環球法）を有することを特徴とする、上記ワックス。

【請求項 3】

非極性のポリプロピレン単独重合体 - または - 共重合体ワックスをポリプロピレンワックスを基準として 0.1 ~ 20 重量 % の , - 不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ポリプロピレンワックスを基準として 0.1 ~ 5 重量 % のラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、 0.5 ~ 120 mg KOH / g の酸価またはケン化価、 20 ~ 50000 mPa · s (170) の溶融粘度および 90 ~ 145 の軟化点（環球法）を有する極性変性された部分結晶質ポリプロピレン単独重合体 - または - 共重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがメタロセン - タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な 1 - オレフィンとの直接的共重合によって製造されておりそして 90 ~ 145 の軟化点（環球法）を有することを特徴とする、上記ワックス。 10

【請求項 4】

非極性のポリプロピレン単独重合体ワックスをポリプロピレンワックスを基準として 0.1 ~ 20 重量 % の , - 不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ポリプロピレンワックスを基準として 0.1 ~ 5 重量 % のラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、 0.5 ~ 120 mg KOH / g の酸価またはケン化価、 20 ~ 50000 mPa · s (170) の溶融粘度および 90 ~ 145 の軟化点（環球法）を有する極性変性された部分結晶質ポリプロピレン単独重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがメタロセン - タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によって製造されておりそして 90 ~ 145 の軟化点（環球法）を有することを特徴とする、上記ワックス。 20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか 1 項に従うワックスを水性分散物のための添加剤として使用する方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか 1 項に従うワックスをホットメルト接着剤調製物のための添加剤として使用する方法。 30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のうちのいずれか 1 項に従うワックスを合成樹脂のための添加剤として使用する方法。

【請求項 8】

0.5 ~ 120 mg KOH / g の酸価またはケン化価、 20 ~ 50000 mPa · s (170) の溶融粘度および 90 ~ 165 の軟化点（環球法）を有する極性変性された部分結晶質ポリプロピレン単独重合体 - または - 共重合ワックスを製造する方法において、

90 ~ 165 の軟化点（環球法）を有する非極性のポリプロピレン単独重合体 - または - 共重合体ワックスをメタロセン - タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な 1 - オレフィンとの直接的共重合によって製造し；そして 40

その非極性のポリプロピレン単独重合体 - または - 共重合体ワックスを , - 不飽和カルボン酸またはその誘導体と、ラジカル形成剤の存在下に反応させることによって部分結晶質ポリプロピレン単独重合体 - または - 共重合ワックスを製造することを特徴とする、上記方法。

【請求項 9】

0.5 ~ 120 mg KOH / g の酸価またはケン化価、 20 ~ 50000 mPa · s (170) の溶融粘度および 90 ~ 165 の軟化点（環球法）を有する極性変性された部分結晶質ポリプロピレン単独重合体 - または - 共重合体ワックスを製造する方法において、 50

90～165 の軟化点(環球法)を有する非極性のポリプロピレン単独重合体をメタロセン・タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によって(またはプロピレンと更に高級な1-オレフィンとの直接的共重合によって)製造し;そしてその非極性のポリプロピレン単独重合体ワックスを、-不飽和カルボン酸またはそれの誘導体と、ラジカル形成剤の存在下に反応させることによって部分結晶質ポリプロピレン単独重合体-または-共重合ワックスを製造することを特徴とする、上記方法。

【請求項10】

0.5～120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20～50000mPa·s(170)の溶融粘度および90～145の軟化点(環球法)を有する極性変性された部分結晶質ポリプロピレン単独重合体-または-共重合ワックスを製造する方法において、

90～145の軟化点(環球法)を有する非極性のポリプロピレン単独重合体-または-共重合ワックスをメタロセン・タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な1-オレフィンとの直接的共重合によって製造し;そして

その非極性のポリプロピレン単独重合体-または-共重合ワックスを、-不飽和カルボン酸またはそれの誘導体と、ラジカル形成剤の存在下に反応させることによって部分結晶質ポリプロピレン単独重合体-または-共重合ワックスを製造することを特徴とする、上記方法。

【請求項11】

0.5～120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20～50000mPa·s(170)の溶融粘度および90～145の軟化点(環球法)を有する極性変性された部分結晶質ポリプロピレン単独重合体-または-共重合ワックスを製造する方法において、

90～145の軟化点(環球法)を有する非極性のポリプロピレン単独重合体をメタロセン・タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によって(またはプロピレンと更に高級な1-オレフィンとの直接的共重合によって)製造し;そして

その非極性のポリプロピレン単独重合体ワックスを、-不飽和カルボン酸またはそれの誘導体と、ラジカル形成剤の存在下に反応させることによって部分結晶質ポリプロピレン単独重合体-または-共重合ワックスを製造することを特徴とする、上記方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、チグラー・タイプまたはメタロセン・タイプの触媒を使用する重合法で製造される非極性のポリプロピレンワックス前駆体をベースとする極性変性されたポリプロピレンワックスに関する。

極性変性されたポリオレフィンワックスは、多方面で、例えば手入れおよびクリーニング剤の分野および工業分野のための水性分散剤を製造するために、合成樹脂を加工する際の添加物としてまたはホットメルト組成物における調製成分として使用される。ポリエチレンワックスの変性は一般に空気での酸化によって行なう。高級オレフィン、例えばプロピレンをベースとするポリマー・ワックスの場合にはこの方法は使用できない。何故ならばこの場合には空気酸化が大抵の用途で使用不能の柔らかな変色した生成物を生じるからである。この種のワックスの場合には、上述の用途に必要とされる極性変性を代わりに極性のオレフィン性二重結合含有化合物とラジカル反応させることによって達成することができる。

米国特許第3,481,910号明細書から、ポリオレフィン炭化水素を不飽和のポリカルボン酸またはそれの誘導体と攪拌式反応装置中で反応させることによって製造される極性のワックス様ポリオレフィンが公知である。この変性のために使用されるポリオレフィンワックスは高分子量のポリオレフィン合成樹脂の熱分解によって製造される。変性の際の反応温度は200～400であり、実施例においては325より下ではない。先ず

10

20

30

40

50

第一に、重合および続く分解の二段階によって製造されるワックス原料を製造するのに多大な費用が必要とされる点が欠点である。更に実際の変性反応のために必要とされる高温およびそれに関連しての反応生成物の熱による劣化の危険も欠点である。

米国特許第3,480,580号明細書および同第5,290,954号明細書には、ポリオレフィン合成樹脂の熱分解でポリオレフィンワックスを極性変性する別の方法が開示されている。極性成分との反応をラジカル形成剤の存在下に150～300あるいは190以下の温度で行なう。変性反応は、同時に進行する架橋を知らせる溶融粘度の増加を伴う。米国特許第5,290,954号明細書に記載の実施例から判る様に、生成物の再現性は生成物の溶融粘度および均一性に関して不満足である。制御不能に上昇する粘度あるいは反応混合物の架橋も攪拌装置を妨害する危険がある。10

米国特許第4,041,056号明細書には、パラフィンおよびポリエチレンワックスを無水マレイン酸およびその類似化合物と反応させることによって製造される生成物が開示されている。由来が詳細に規定されていないポリプロピレンワックスを相応して変性できることは該明細書に記載されているが、更に詳細には説明されておらず、かつ該出願の対象ではない。

従って本発明の対象は、上述の欠点を回避しながら簡単で経済的でそして再現性をもって製造できる極性ポリプロピレンワックスを提供することである。

チグラー・タイプまたはメタロセン・タイプの触媒による直接重合において経済的に製造されるポリプロピレンワックスを過酸化物の添加下に比較的に低温で良好な再現性および均一性のもとで粘度上昇の危険もなくかつ熱的劣化を生じる危険もなく適当なモノマーと反応させ、極性ワックスを得ることができることを見出した。20

それ故に本発明の対象は、非極性のプロピレン単独重合体 - または - 共重合体ワックスを、 - 不飽和カルボン酸またはその誘導体とラジカル形成剤の存在下に反応させることによって製造される、0.5～120mg KOH/gの酸価またはケン化価、20～50000mPa·s(170)の溶融粘度および90～165の軟化点(環球法)を有する極性変性された部分結晶質プロピレン単独重合体 - または - 共重合体ワックスにおいて、非極性ポリプロピレンワックスがチグラー・タイプまたはメタロセン・タイプの触媒の使用下でのプロピレンの直接重合によってまたはプロピレンと更に高級な1-オレフィンとの直接的共重合によって製造されておりそして90～165の軟化点(環球法)を有することを特徴とする、上記ワックスに関する事。30

チグラー・タイプまたはメタロセン・タイプの触媒による未変性で非極性の原料ワックスの合成は沢山の文献から公知である。例えばドイツ特許出願公開(A)第2,329,641号明細書からは、 - オレフィンをチグラー触媒を用いて直接的な重合反応において重合して単独重合体ワックスまたは共重合体ワックスを得ることができる方法が公知である。ドイツ特許出願公開(A)第3,148,229号明細書には同様にチタン含有触媒の使用下に重合することによって高結晶質ポリプロピレンワックスの製法が開示されており、同じことがヨーロッパ特許出願公開(A1)第480,190号明細書に開示されている。更にプロピレン単独重合体 - および - 共重合体ワックスもメタロセン触媒を使用して容易に製造できる(例えばヨーロッパ特許出願公開(A)第321,852号明細書、同第384,264号明細書および同第416,566号明細書)。40

原料物質としてはチグラー触媒またはメタロセン触媒の使用下に製造される20～50000mPa·s(170で測定)の溶融粘度を有するプロピレン単独重合体が適している。かかるワックスの軟化点(環球法)は一般に90～165、好ましくは90～145である。アイソタクチック構造またはシンジオタクチック構造の割合が多いことに特徴のある高結晶質生成物も並びに低い結晶度でそして主としてアタクチック構造を有するものも適している。プロピレン単独重合体の結晶度は公知の様に、重合のために使用される触媒を適切に選択することによって並びに重合条件によって広い範囲で変更することができる。これは特にメタロセン触媒系を使用する場合に言える。

更に出生成物としては、チグラー触媒またはメタロセン触媒を使用して製造される、プロピレンの他に色々な量の他のオレフィン、例えばエチレンまたは炭素原子数4～30の50

鎖長範囲の更に高級な - オレフィンを含有するプロピレン共重合体ワックスが適している。この場合、共重合性単量体単位は主としてランダムにあるいは主としてブロック状に

アイソタクチック - またはシンジオタクチックまたは部分的アタクチックなポリプロピレン序列の間にブロック状に 分布していてもよい。この種のワックスは一般に約 90 ~ 165 、特に好ましくは 90 ~ 145 の軟化点(環球法)を示す。

極性成分としては , - 不飽和カルボン酸またはその誘導体が適している。例としてはアクリル酸またはメタクリル酸またはそれらのエステルまたはアミド、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸半エステル、例えばモノアルキルマレートがある。マレイン酸のジエステル、例えばジアルキルマレートまたはマレイン酸アミド、例えばマレインイミドまたはN - アルキル置換マレインイミドがある。これらの化合物の混合物も使用することができる。マレイン酸およびその誘導体が有利であり、無水マレイン酸が特に有利である。極性成分はポリプロピレンワックスを基準として 0 . 1 ~ 20 重量% の量で使用される。

ラジカル形成剤としては、反応条件のもとで十分に分解してラジカルをもたらす化合物が適する。中でも有機過酸化物、例えばアルキル - 、アリール - またはアルアルキルペルオキシド、例えばジ - 第三ブチルペルオキシドまたはジクミルペルオキシド、ペルオキシエステル、例えば第三ブチルペルアセテートまたは第三ブチルペルベンゾエートまたはヒドロペルオキシド、例えば第三ブチルヒドロペルオキシドまたはクモールヒドロペルオキシドが適する。他の可能なラジカル形成剤には脂肪族アゾ化合物、例えばアゾ - ビス - (2 - メチルプロピオニトリル) または 2 , 2 ' - アゾ - ビス - (2 , 4 - ジメチルバレオニトリル) がある。ジアルキルペルオキシドが殊に有利であり、ジ - 第三ブチルペルオキシドが特に適する。ラジカル形成剤は使用されるポリプロピレンワックスを基準として 0 . 1 ~ 5 重量% の濃度で使用される。

ポリプロピレンワックスと極性成分との反応は連続的あるいは不連続的に行なうことができる。不連続的方法では、ワックスをそれの軟化点より上の温度に加熱し、その溶融物中に極性成分並びに過酸化物を攪拌下に、場合によっては不活性ガス雰囲気下で連続的に適当な時間にわたって別々に一つまたは複数に分けて導入する。反応温度はワックスの軟化温度以上であり、好ましくは 100 ~ 200 、特に好ましくは 130 ~ 180 である。計量供給の終了後に 場合によっては追加量の過酸化物の添加後に 変動する温度または一定の温度のもとで後反応を行なう。反応の間に生じる揮発性成分あるいは過剰の揮発性出発成分は例えば減圧状態で留去できるかおよび / または不活性ガスでのストリッピングによって除くことができる。

本発明の極性ワックスは 0 . 5 ~ 120 mg KOH / g の酸価またはケン化価、 20 ~ 50000 mPa · s の溶融粘度および 90 ~ 165 、特に 90 ~ 145 の軟化点(環球法)を有する。このものは明るい色であり、かつ均一であり、その溶融粘度は使用したワックス原料に比較して低く、高くともほぼ同等であり、高分子成分または架橋した成分を含有していない。

この種の極性変性されたポリプロピレンワックスは多方面の用途分野を有している。これらはホットメルト接着剤調製物において、合成樹脂を着色するための顔料マスター・バッチ調製物における無機 - および有機染料のための分散剤として、フォトトナー混合物において分離剤としておよび合成樹脂加工のための添加剤として使用することができる。ワックスは極性が十分に高い場合には通常の助剤の存在下に微細分散の安定な水性分散物に加工することができる。かゝる分散物は例えば床、自動車、家具および靴の手入れ剤において調製成分として並びに工業用エマルジョンにおいて、例えば纖維加工用のそれにおいて使用するに適している。

実施例 :

後記のワックス製品の溶融粘度は回転式粘度計で測定した。酸価およびケン化価は " DGF - 標準法、第 M 章、ワックス (DGF-Einheitsmethoden-Abt.M-Wachse) " の方法 M - IV 2 (75) に従って測定した。軟化点(環球法)も同じ標準方法集の方法 M - III 13 (75) に従って測定した。溶融熱は DSC - 法に従って測定した。

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 1 1 : 無水マレイン酸での変性 :

ドイツ特許出願公開（A）第 2,329,641 号明細書に従って製造した 1950 mPa・s (170 で測定) の溶融粘度、159 の軟化点および 83 J/g の溶融熱を示す 500 g のポリプロピレンワックスを、攪拌装置、内部温度計および蒸留ブリッジを備えたガラス製装置中で窒素雰囲気において溶融する。165 の温度で 3 時間にわたって計量供給用滴下ロートから連続的に 35.0 g を加熱された液状の無水マレイン酸に計量供給し、同時に第二の滴下ロートから 10.0 g のジ-第三ブチルペルオキシドを連続的に添加する。計量供給終了後に更に 1.1 g のジ-第三ブチルペルオキシドを反応混合物に添加し、反応温度を 170 に加熱しそして 2 時間、後反応させる。次いで約 30 mbarr の減圧状態としそして揮発性成分を留去する。約 30 分後に窒素の導入によって常圧に圧力開放する。揮発性残留成分を分離するために更に 15 分窒素をワックス溶融物に通し、そのワックス溶融物を注ぎ出す。表 1 の実施例 1 の所に記載したデータを持つ淡黄色のワックスが得られた。

実施例 2 および 3 では、再現性を確かめるために実施例 1 を繰り返す。

比較例 1 :

ポリプロピレン合成樹脂から熱分解によって製造されるワックスを無水マレイン酸で変性する。

22 g / 10 分の MFI_{230/2.16}- 値および 165 の結晶子溶融点を有する単独ポリプロピレン合成樹脂から 350 での熱分解によって製造される 1850 mPa・s (170 で測定) の溶融粘度および 162 の軟化点を有するワックスを実施例 1 と同様に無水マレイン酸と反応させる。反応混合物の粘度が連続的に上昇し、無水マレイン酸およびジ-第三ブチルペルオキシドの計量供給終了約 4 時間後に反応混合物は完全に架橋してしまい、反応を中止しなければならなかった。

比較例 2 および 3 :

Epolene^R N-15 (約 600 mPa・s (190)) の溶融粘度および 163 の軟化点を持つ Eastman Chem. Corp. 社のポリプロピレン - 分解ワックス) の無水マレイン酸変性 :

無水マレイン酸との反応は実施例 1 と同様に行なう。得られる変性ワックスは 40 mg KOH/g の酸価および 4030 mPa・s / 170 の溶融粘度を有する。同じ原料の使用下におよび同じ条件の下で実施した二つの実験で 41 mg KOH/g の酸価および 8680 mPa・s / 170 の溶融粘度を有する変性ワックスが得られた。

比較例 4 :

ポリプロピレン分解ワックスを無水マレイン酸で変性する。

7 g / 10 分の MFI_{230/2.16}- 値および 144 の結晶子溶融点を有する共重合体 PP- 合成樹脂から窒素で不活性化しながら 450 での熱処理によって、350 mPa・s (170 で測定) の粘度および 152 の軟化点を有する分解ワックスを製造する。この分解ワックスを実施例 1 と同様に無水マレイン酸と反応させる。反応は、フラスコ内容物が架橋しそしてはや攪拌出来なかつたので 2 時間後に終了せざるを得なかつた。

実施例 12 :アクリル酸での変性

実施例 1 ~ 5 で使用した 500 g のチグラー単独重合体ワックスを、攪拌装置、内部温度計および蒸留ブリッジを備えたガラス製装置中で窒素雰囲気において溶融する。160 の温度で 4 時間にわたって計量供給用滴下ロートから連続的に 50.0 g のアクリル酸および 10.0 g のジ-第三ブチルペルオキシドよりなる混合物を連続的に計量添加する。計量供給終了後に更に 1 時間、後反応させる。次いで減圧状態としそして揮発性成分を留去する。約 30 分後に窒素の導入によって常圧に圧力開放する。得られる淡黄色のワックスは 52 mg KOH/g の酸価、580 mPa・s の溶融粘度および 146 の軟化点を有する。

表1：実施例1～11

実 施 例	使用した-PP-ワックス	無水マレイン酸	生成物			
	粘度/ 種類	軟化点 製造法	溶融 の使用量	粘度/ 軟化点	酸価 (mg KOH/g)	
	(mPas)	170℃ (R/K)	熱 J/g	(使用したPP- ワックス基準) 7 重量%	(mPa.s) (R/K)	
1 単独	DE 2329641	1950	159	83	980	
ポリマー	(チグラー触媒)			7 重量%	151	38
2 単独	DE 2329641	1950	159	83	1050	
ポリマー	(チグラー触媒)			7 重量%	149	39
3 単独	DE 2329641	1950	159	83	910	
ポリマー	(チグラー触媒)			7 重量%	150	40
4 単独	DE 2329641	1950	159	83	930	
ポリマー	(チグラー触媒)			1 重量%	150	38
5 単独	DE 2329641	1950	159	83	1000	
ポリマー	(チグラー触媒)			10重量%	152	59
6 単独	DE-OS	720	161	86	380	
ポリマー	3148229			7 重量%	149	40
	(チグラー触媒)					

10

20

30

実 施 例	使用した-PP-ワックス		無水マレイン酸		生成物			
種類	製造法	粘度/ (mPas)	軟化点 (℃)	溶融 熱 J/g	の使用量 (使用したPP- ワックス基準)	粘度/ (mPa.s)	軟化点 (℃)	酸価 (mg KOH/g)
7 単独 ポリマー	EP 571882 (メタセン)	2390	153	93	7 重量%	630	147	39
8 単独 ポリマー	EP 571882 (メタセン)	1500	131	61	7 重量%	1370	126	40
9 P-E-共 重合体*	EP 571882 (メタセン)	2110	143	93	7 重量%	980	136	38
10 P-E-共 重合体	EP 571882 (メタセン)	2000	112	48	7 重量%	1360	108	41
11 P-E-共 重合体	EP 571882 (メタセン)	1050	100	38	7 重量%	890	95	41

*: P-E-共重合体はプロピレン-エチレン共重合体を意味する。

フロントページの続き

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 米国特許第04159287(US, A)

特開昭63-118307(JP, A)

特表平03-500182(JP, A)

特開昭61-138259(JP, A)

特開昭56-026915(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 8/00 - 8/50