



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08F 2/44, C09D 7/00, 11/10 G03G 9/08	A1	(11) 国際公開番号 WO 92/05202 (43) 国際公開日 1992年4月2日 (02.04.1992)
(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01271 (22) 国際出願日 1991年9月25日 (25. 09. 91) (30) 優先権データ 特願平2/256300 1990年9月26日 (26. 09. 90) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社 (NIPPON ZEON CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 北原静夫 (KITAHARA, Shizuo) [JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 研究開発センター内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DE, DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GB, GR (欧州特許), IT (欧州特許), JP, KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US. 添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title : COLORED FINE SPHERICAL GRAIN, PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF (54) 発明の名称 着色球状微粒子及びその製造方法ならびにその用途 (57) Abstract A colored fine spherical grain containing a colorant homogeneously dispersed therein, which is produced by reacting an unsaturated polymer with an organic compound having both aldehyde and carboxyl groups in its molecule in the presence of a Lewis or protonic acid to modify the polymer, dissolving and dispersing the modified polymer and a colorant in a polymerizable monomer, and polymerizing the monomer. The obtained grain can be used as a toner for electrostatic image developing as such. A composition prepared by dispersing the obtained grains in a medium can be used as thermal transfer ink and backcoating agent for thermal transfer ink ribbon or magnetic recording medium.		

(57) 要約

本発明は、粒子内で着色剤が均一に分散されている着色球状微粒子を提供する。

本発明の着色球状微粒子は、ルイス酸又はプロトン酸の存在下で不飽和重合体にアルデヒド基及びカルボキシル基を有する有機化合物を反応させて得られる変性重合体を、着色剤と共に重合性単量体中に溶解し、分散させ、次いで、該重合性単量体を重合することによって製造することができる。

本発明の着色球状微粒子は、それ自体で、静電荷像現像用トナーとして使用することができる。また、本発明の着色球状微粒子を媒体に分散させて得られる分散体組成物は、感熱転写インキとして、或いは、感熱転写インキリボンや磁気記録媒体のバックコート剤として、使用することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャード
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

+ SUの指定はロシア連邦の指定としての効力を有する。しかし、その指定が旧ソビエト連邦のロシア連邦以外の他の国で効力を有するかは不明である。

明 細 書

着色球状微粒子及びその製造方法ならびにその用途

技術分野

本発明は、着色球状微粒子及びその製造方法ならびにその用途に関するものである。詳しくは、粒子内で着色剤が均一に分散されてなり、塗料、インキ、静電荷像現像用トナー、感熱転写インキ等の着色剤、帯電制御剤、ディスプレイ材、磁気記録材等に利用できる着色球状微粒子及びその製法ならびにその用途に関するものである。

背景技術

着色剤は一般に、水や有機物に不溶又は難溶の白色あるいは有色の粉末であり、インキ、塗料、プラスチック等の着色剤や着色剤の特有の性質を生かした機能材料として幅広く用いられている。

着色剤はその形状が微粉末であるため、粒子間の凝集力に比べて他の物質、例えば有機高分子、有機溶剤等との親和力が弱いため、通常の混合または分散条件では、均一に混合又は分散することは極めて困難である。また再凝集も起こり易く、長期に分散安定化を保つのも困難である。

この問題を解決するために、着色剤表面を各種の界面活性剤や樹脂で被覆するとか各種のカップリング剤で処理したり、高分子分散剤を併用したり、することによって着色剤を固体又は液体の基材に均一に混合または分散させる方法が数多く提案されている。

しかしこれらの方法は工程が増えたり、操作が煩雑になったりするとともに、その効果が不十分で必ずしも満足する結果が得られていないのが現状である。

従来、静電荷像の現像に用いられるトナーは、熱可塑性樹脂中に着色

剤およびその他の添加剤（電荷制御剤、オフセット防止剤、潤滑剤等）を溶融混合して分散した後、固化物を微粉碎し、分級して、所望の粒径のものを取得するという方法で製造されてきた。

5 粉砕法によるトナーの製造方法を改良するために乳化重合または懸濁重合法によるトナーの製造方法が種々提案されている（例えば特公昭36-10231号公報、特開昭63-11957号公報、特開昭62-266562号公報、特開昭64-59242号公報等）。

これらの方法は、重合性単量体にカーボンブラック等の如き着色剤物質、その他分散剤等の如き添加剤を加え、乳化または懸濁重合せしめて、
10 着色剤物質を含有するトナーを一段の重合により製造する方法である。

しかしこれらの方法では均一に着色剤が重合体粒子中に分散されておらず、その特性も満足できるものではない。

また、単量体成分をカーボンブラックの存在下にグラフト重合して得られるグラフト化カーボンブラックを用いる方法（西独特許第3102
15 823号）、オキサゾリン基やアジリジン基等を有する重合体で表面処理したカーボンブラックを使用する方法（特開平1-156760号公報）、カーボンブラックの表面の官能基と親和性もしくは反応しうる反応性基（アミノ基等）を有する重合体とカーボンブラックの共存下に単量体を重合する方法（特開昭59-50450号公報、特開昭62-6
20 7563号公報等）も検討されている。しかし、これらの方法にはカーボンブラックの種類が限定されたり、工程が増えて品質がバラ付いたりする欠点があり、また極性単量体や添加剤（ポリビニルアルコール等の安定化剤等）の存在下での重合による方法は効果が不十分で得られる着色微粒子中の顔料の分散性に問題がある。

ところで、近年、記録分野でのカラー化が急速に進んできている。カーボンブラックの代わりに有機着色剤を重合体微粒子内に均一に分散している着色微粒子の開発が盛んに行われているが、無機顔料と同様に有機着色剤を重合性単量体に分散化できる技術がなく、新たな技術の開発
5 が必要である。

従って、本発明の目的は、着色剤が重合体粒子内に均一に分散した新規な着色球状微粒子及びその製造方法ならびにその用途を提供することにある。

発明の開示

10 本発明者等は、プロトン酸又はルイス酸の存在下で不飽和重合体にカルボキシル基及びアルデヒド基を有する有機化合物を反応させて得られる変性重合体を、着色剤と共に重合性単量体中に溶解し、分散させ、次いで該重合性単量体を重合することによって、本発明の上記目的にかなう着色球状微粒子を製造することができることを見い出した。

15 本発明の着色球状微粒子は粒子径及び粒子径分布を任意にコントロールできた球状を呈しており、しかも着色剤が粒子内に均一に分散していることによって、色むらや帯電量のバラツキがないために、静電荷像現像用トナーを始め、塗料やインクの着色剤や改質剤等に好適に用いることができる。

20 また球状微粒子を熱可塑性樹脂に配合することによって、均一なコーティング膜を作成することもできる。

架橋着色球状微粒子にすることによって、塗料用着色成分の添加剤としても利用できる。

また熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の着色剤成分等に用いることも

できる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の特徴は特定の変性重合体を使用する点にある。以下に本発明の構成について説明する。

5 変性重合体の製造方法

本発明で使用するプロトン酸又はルイス酸の存在下で不飽和結合を有する重合体にカルボキシル基及びアルデヒド基を有する有機化合物を反応させて得られる変性重合体は、特公平2-3802号公報に記載されている方法によって得られる重合体である。

10 不飽和結合を有する重合体は、分子鎖中、側鎖中あるいは分子鎖末端に、炭素-炭素二重結合を有する重合体である。

分子鎖中に二重結合を有する重合体としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレンなどの如き共役ジエン、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンの重合体及び共重合体、共役ジエンとビニルモノマーの共
15 重合体、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタ共重合体〔ランダム共重合体、ブロック共重合体（A-B型、A-B-A型など。但し、Aはポリブタジエンブロックを、Bはポリスチレンブロックを示す。）〕、スチレン-イソプレン共重合体〔ランダム共重合体、
20 ブロック共重合体（A-B型、A-B-A型など。但し、Aはポリイソプレンプロックを、Bはポリスチレンブロックを示す）〕、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体など及びこれらの部分水素化物などが挙げられる。

分子鎖末端に二重結合を有する重合体としては、低分子量のポリエチレ

ン、ポリプロピレン、 α -オレフィンのオリゴマーなどの如き低分子量
重合体又はオリゴマー；ポリブテン、ポリエチレングリコールジアリレ
ート、ポリプロピレングリコールジアリレート、ポリプロピレングリコ
ールジメタクリレート、ポリスチレンメタクリレート、ポリスチレンア
リレートなどのマクロマーなどが挙げられる。

以上例示したように、分子鎖中、側鎖中又は分子鎖末端に炭素-炭素
二重結合を有する重合体であればよく、分子量についても、特に制限は
なく、オリゴマーから高分子量の重合体まで含まれる。

上記の重合体と反応させるカルボキシル基及びアルデヒド基を有する
有機化合物は、分子中に各々の基を少なくとも1個有するものであって、
炭素数20までの鎖状の脂肪族化合物、ベンゼン環、ナフタレン環、ピ
リジン環、フラン環などの如き芳香族環を有する化合物及びシクロペン
タン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環などの如き脂環を有する
化合物から選択されるアルデヒドカルボン酸である。又、これらの化合
物には、分子鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子あるいは多重結合を
適宜含ませることができる。更に、反応に悪影響を及ぼさない範囲で、
分子中の水素原子をアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、
アミノ基などの如き任意の置換基に替えることもできる。

具体的には、脂肪族化合物としてはグリオキシル酸、ホルミル酢酸、
2-ホルミルアクリル酸、6-ホルミルヘキサン酸、ホルミルメトキシ
酢酸、2-ホルミル酪酸、3-(カルボキシメトキシ)プロピオアルデ
ヒドなど、芳香環を有する化合物としては2-、3-又は4-カルボキ
シベンズアルデヒド、2-ホルミル-5-アセチル-安息香酸、2-、
3-又は4-ホルミルフェニル酢酸、1, 8-ナフトアルデヒド酸、3

— (2-ホルミルフェニル) プロピオン酸、2-、3-又は4-ホルミルフェノキシ酢酸、2-ホルミル-4-メチルフェノキシ酢酸、6-
(2-、3-又は4-ホルミルフェノキシ) ヘキサン酸、2-、3-又は4-ホルミルフェニルチオ酢酸など、脂環を有する化合物としては2
5 ーホルミルシクロペンタンカルボン酸、4-ホルミル-2-シクロペンタンカルボン酸、2-ホルミルシクロヘキサンカルボン酸などが挙げられる。

これらの化合物の内では、カルボキシル基又はこの基を含む原子団とアルデヒド基又はこの基を含む原子団とが相互に環上に隣接位に位置する芳香族環を有する化合物が、反応速度の点から特に好ましい。

カルボキシル基及びアルデヒド基を有する有機化合物の使用量は不飽和結合を有する化合物100重量部当り通常0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

反応に使用される触媒は、プロトン酸及びルイス酸から選択される。

15 プロトン酸としては、硫酸、硝酸、クロルスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ハロゲン化水素などが挙げられる。

ルイス酸としては、 SnCl_4 、 SbCl_5 、 WCl_5 、 TiCl_4 、 BCl_3 等が使用される。

これらの触媒の使用量は通常、該基を有する有機化合物1モル当り0.01~5モル、好ましくは0.05~2モルである。

20 不飽和重合体と該基を有する有機化合物との反応は、通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、触媒に対して不活性で、両化合物を溶解するものが特に適している。例えば、ベンゼン、トルエンなどの如き芳香族系溶媒、ブタン、ヘキサンなどの如き脂肪族系溶媒、クロロホル

ム、二塩化エタンなどの如きハロゲン化炭化水素系溶媒、などが挙げられる。反応は、通常、0～100℃の温度において10秒～数10時間で遂行される。

5 反応系に多量のアルコールあるいは熱水を添加することにより、反応の停止と反応生成物の凝固とを同時に行うことができる。必要に応じ、残存する触媒を洗浄により除去する。かくして本発明で使用する変性重合体を得られる。

変性重合体の分子量は、後記する着色剤、重合性単量体の種類等に応じて好ましい範囲を選択すればよく、特に限定されない。通常はGPC
10 で測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量で300～1,000,000の範囲である。

着色剤

本発明の着色剤は、本発明の着色球状微粒子を任意の媒体に添加した際に媒体を着色することができる、水または有機溶媒に不溶もしくは難
15 溶の、無機および有機の粉末状の物質であれば、特に制限されない。

無機の着色剤としてはシリカ、炭酸カルシウム、アルミナ、ガラス、タルク、カオリン、ベントナイト、二酸化チタン、硫化亜鉛、亜鉛華、酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ベンガラ、酸化クロム、ニッケル、クロム、炭酸バリウム、鉄、酸化銅、酸化スズ、カーボンブラック
20 (ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等)等の如き顔料や充填剤が挙げられる。

有機の着色剤としては、今日広く一般に用いられている有機顔料あるいは染料を挙げることができ、アゾ系や縮合アゾ系（プリリアントカー

ミンBS、レーキカーミンFB、プリリアントファーストスカーレット、
レーキレッド4R、パーマネントレッドR、ファーストレッドFGR、
トルイジンマロン、ジスアゾイエロー、ファーストイエローG、ジスア
5 ゾオレンジ、バルカンオレンジ、ピラズロンレッド等)、フタロシアニ
ン系(フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、フタロシアニ
ングリーン等)、染色レーキ系(イエローレーキ、ローズレーキ、バイ
オレッドレーキ、ブルーレーキ、グリーンレーキ等)、オキサジン系、
キナクリドン系、キノフタロン系などが代表例である。

重合性単量体

10 本発明の球状微粒子を得るために使用される重合性単量体としては、
スチレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレ
ン、t-ブチルスチレン、クロルスチレン等の如きスチレン系単量体；
アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸
ステアリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸メチル、
15 メタアクリル酸プロピル、メタアクリル酸ブチル、メタアクリル酸ステ
アリル、メタアクリル酸2-エチルヘキシル、メタアクリル酸ドデシル
等の如きアクリル酸系或いはメタアクリル酸系単量体；ブタジエン、イ
ソプレン等の如きジエン系単量体；エチレン、塩化ビニル、アクリロニ
トリル、アクリルアミド、メタアクリルアミド、ビニルピリジン、N-
20 ビニルピロリドン、N-ヒドロキシルアクリルアミド、2-ビニル-2-
-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、酢酸ビニル、
N-メチロールアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリレート、
グリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテル、無水マレイ
ン酸、モノメチルフマレート等を挙げることができる。

これら重合性単量体と共に、少なくとも1種の任意の架橋性化合物を使用することができる。そのような化合物の例は、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンおよびその誘導体等の如き芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、
5 トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート等の如きジ又はトリエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N, N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン酸等の如きジビニル化合物、および3個以上のビニル基を有する化合物である。これらの架橋性化合物の使用量は重合性単量体に基いて0. 005〜20重量%の範囲である。

着色球状微粒子の製造方法

本発明の着色球状微粒子は、重合性単量体に前記の変性重合体と着色剤を溶解し分散して重合を行うことにより製造されるが、着色剤を内包する球状微粒子が得られる重合手法であれば特に制限されない。特に好ましい重合手法は懸濁重合である。

懸濁重合は、通常、重合性単量体を溶解しない媒体（主として水）中に単量体を分散させ、媒体に不溶で単量体に可溶の重合開始剤を用いて行われる。

20 また、重合性単量体に対して0. 01〜20重量%の分散安定剤が使用される。

分散安定剤としては、ポリビニルアルコール、デンプン、メチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリメタクリル酸ナトリウム等の如き水溶性高分子が、好ましいものと

して例示される。しかし、これらのほか、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸アルミニウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、タルク、粘土、ケイソウ土、金属酸化物粉末等もまた、分散安定剤として使用することができる。

5 重合に用いられる重合開始剤としては、通常に用いられる油溶性の過酸化物系あるいはアゾ系開始剤が利用できる。それらの例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化オクタノイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、*t*-ブチルハイドロパーオキシド等の如き過酸化物系開始剤のほか、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス
10 (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-2, 3-ジメチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2-イソプロピルブチロニトリル、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等がある。該重合開始剤は、重合性単量体に
15 対して、0.01~20重量%、特に0.1~10重量%使用されるのが好ましい。

懸濁重合により本発明の着色微粒子を製造するには、重合性単量体に前記の変性重合体の少なくとも1種を溶解した溶液に重合開始剤および
20 着色剤を添加し攪拌して分散液を調製し、この分散液を分散安定剤を添加した媒体中に添加し、分散液滴の粒子径が所定の範囲になるように攪拌する。次いで、所定の温度に加温して重合を開始する。重合終了後、任意の分離手段により目的とする着色球状微粒子が回収される。

着色剤の使用量は本発明の着色球状微粒子の使用目的に応じて適宜決

定され、特に制限されない。通常、重合性単量体成分 100 重量部当り 0.1～200 重量部である。

本発明の変性重合体の使用量も特に制限されず、変性重合体の種類や分子量によって相違はあるが、通常、着色剤 100 重量部当り 1～500 重量部、好ましくは 1～100 重量部である。

なお、着色球状微粒子に各使用分野での要求性能を付与する目的で、前記の分散液に種々の添加剤、例えばトナーの場合ならば、電荷制御剤、流動化剤等を適宜添加することは構わない。また、本発明の変性重合体は、該重合体で予め表面処理された着色剤を使用する場合には、使用量を減らすか全く使用しないことも可能である。

本発明の着色球状微粒子の粒径は特に制限されないが、0.1～100 μm の範囲が取扱いが容易で、種々の用途で使用する上で、その効果が顕著に発現し得るので好ましい。

本発明の着色球状微粒子は粒子径及び粒子径分布を任意にコントロールできた球状を呈しており、しかも着色剤が粒子内に均一に分散していることによって、色むらや帯電量のバラツキがないために、静電荷像現像用トナーを始め、塗料やインクの着色剤や改質剤等に好適に用いることができる。

以下に本発明の着色球状微粒子の用途について説明する。

本発明の着色球状微粒子はそれ自体で静電荷像現像用トナーとして使用することができ、また該微粒子を種々の媒体に分散させて得られる着色球状微粒子含有分散体組成物は被覆剤その他後述する多方面の用途に使用される。

本発明の静電荷像現像用トナーは、着色剤としてのカーボンブラック、

アニリンブラック、クリスタルバイオレット、ローダミンB、マラカイトグリーン、ニグロシン、銅フタロシアニン、アゾ染料等の如き顔料や染料の1種または2種以上と組み合わせて使用できる。

また、ニグロシン染料、モノアゾ染料、合金属染料、亜鉛ヘキサデシルサクシネート、ナフトエ酸のアルキルエステルまたはアルキルアミド、
5 ニトロフミン酸、N, N' -テトラメチルジアミンベンゾフェノン、N, N' -テトラメチルベンジジン、トリアジン、サリチル酸金属錯体等の如き、この分野で帯電制御剤と呼ばれる極性の強い物質を、1種あるいは2種以上組み合わせて使用してもよい。

10 さらに、酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化亜鉛等の如き金属酸化物；および鉄、コバルト、ニッケル、三二酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の如き磁性粉も、使用し得る着色剤として挙げられる。

磁性粉を用いて粒径2～50 μm 程度のトナー粒子を得る場合は、1
15 μm 以下の粒度の磁性粉を用いることが望ましい。

着色剤の使用量は特に制限されないが、一般に二成分系トナーに用いられるカーボンブラックの場合は、通常、定着用（結着）樹脂としての重合体100重量部当り5～20重量部、また、磁性粉含有トナーに用いられる磁性粉の場合は、比較的少量で、50～300重量部、好ましくは90～200重量部である。
20

本発明においては、上述した成分以外に、トナーに帯電性、導電性、流動性、または感光体もしくは定着ロールへの付着性を制御するための添加剤を含有させるか、外添することができる。

添加剤としては、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、

各種ワックス、シリコン油等の如き離型剤；含金属染料、ニグロシン系染料等の如き染料；カーボンブラック、シリカ、酸化セリウム、酸化亜鉛等の如き無機微粉末、等がある。

本発明のトナーは、現像性および転写特性が優れ、高濃度の画像を形成することができる。また、個々のトナー粒子間の電氣的性質が均一であり、狭い帯電量分布を有するトナーが得られるため、均一かつ長期に安定な画質が形成される。

また、各種着色剤のビニル系単量体に対する親和性が極めて良好となるため、製造時における分散に要するエネルギーを低減させることができる。

本発明の着色球状微粒子を含有する分散体組成物は、本発明の着色球状微粒子をバインダー、ビヒクル等の如き種々の媒体に分散させて得られる分散体組成物であり、フィルム、テープ、プラスチック成型体あるいは金属等の表面に塗布することにより、これらの基材に均一な着色性、帯電防止性、耐摩耗性、滑り性等を付与する目的で、またインキ製造用等に使用することができる。

本発明で使用される媒体は、分散体組成物の使用目的によって相違するが、バインダー、バインダーと溶剤の混合物、ビヒクル等が例示される。

本発明の分散体組成物の用途としては、例えば被覆剤、塗料、感熱転写インキリボンのコーティング剤、磁気記録媒体用のバックコーティング剤、誤字や汚れ等を訂正、消去するための修正液等として、感熱転写インキ、感熱式インキロール等の熱溶融インキ、印刷インキ等が代表例として挙げられるが、これらの用途に限定されるものではない。

本発明の分散体組成物を感熱転写インキリボンコーティング剤として
使用する場合には、バインダーとして塩化ビニル系樹脂、塩化ビニルー
酢酸ビニル系共重合体、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステ
ル系樹脂、スチレン系重合体等の如き、この用途で従来から使用されて
いるバインダーから選択される。

着色球状微粒子の使用割合は特に制限されないが、通常、該コーティ
ング剤中1～40重量%、好ましくは5～20重量%の範囲である。

感熱転写インキリボンコーティング剤は、着色球状微粒子及びバイン
ダーを、バインダーを溶解する溶剤に溶解・分散させた分散液として、
該インキリボン用に従来から使用されているポリエステル、酢酸セルロ
ース、ポリ塩化ビニル等のフィルム状、あるいはテープ状等の如き基材
に、ロールコーター、エアードクターコーター、エアナイフコーター
等を用いてバックコート層を形成するために塗布される。

本発明の分散体組成物を磁気記録媒体用のバックコーティング剤とし
て使用する場合には、バインダーとしては塩化ビニル系樹脂、塩化ビニ
ルー酢酸ビニル系共重合体、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエ
ステル系樹脂等の如き、従来からこの用途で使用されているバインダー
から選択される。

着色球状微粒子の使用割合は特に制限されないが、通常、該コーティ
ング剤組成物中1～40重量%、好ましくは5～20重量%である。

磁気記録媒体用のバックコーティング剤は、着色球状微粒子及びバイン
ダーを、バインダーを溶解する溶剤に溶解・分散させた分散液として、
磁気記録媒体用の基材として従来から使用されているポリエステル、酢
酸セルロース、ポリ塩化ビニル等のフィルムあるいはテープ等に、ロー

ルコーター、エアードクターコーター、エアーナイフコーター等を用い
バックコート層を形成するために塗布される。

本発明の分散体組成物を塗装用を使用する場合には、塗布すべき基材
への密着性、濡れ性および塗膜に要求される特性、例えば耐候性、可撓
性、耐薬品性、等に応じて、通常塗料で使用されているバインダーある
5 いはビヒクルが選択される。それらの例としては、塩化ビニル系樹脂、
塩化ビニル-塩化ビニリデン系共重合体、(メタ)アクリル酸エステル
-スチレン系共重合体、酢酸ビニル系重合体、セルロース系重合体、ウ
レタン系樹脂、ノボラック樹脂、アルキッド樹脂、不飽和ポリエステル
10 樹脂、硬化性アクリル系樹脂等が挙げられる。

着色球状微粒子の使用割合は特に制限されないが、通常、バインダー
もしくはビヒクル100重量部当り5~300重量部、好ましくは10
~200重量部である。

本発明の分散体組成物を熱溶融インキとして使用する場合には、バイ
15 ンダーとしては、この用途で従来から使用されているものが使用でき、
特に限定されない。例えば、カルナウバワックス、モンタンワックス、
パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、酸化ワックス、
低分子量ポリエチレンワックス、低分子量ポリプロピレンワックス等の
如き天然及び合成ワックス類；ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリ
ン酸アルミニウム、パルミチン酸バリウム、パルミチン酸鉛、メチルヒ
20 ドロキシステアレート、グリセロールステアレート等の如き高級脂肪酸
及びその金属塩及びエステル；ポリスルホンエーテル、ポリカーボネ
ート、ポリスチレン、シリコン樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹
脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ポリブテン等の如き合成樹脂；天然ゴム、

ポリイソプレン、スチレンーブタジエン共重合体ゴム（ランダム、ブロック）等の如きエラストマー、等が挙げられる。

熱溶融インキは、上記のバインダーと本発明の着色球状微粒子を任意の混合機を用いて溶融混練することにより製造される。着色球状微粒子の使用割合は、特に限定はされないが、該インキ中5～80重量%、好ましくは20～60重量%である。また、必要に応じ、他の添加剤を使用することもできる。

本発明の分散体組成物を、印刷用インキとして使用する場合には、ビヒクルとしては、凸版インキ、凹版インキ、平版インキ等の如き印刷版式に
10 応じて従来から使用されているものが使用でき、特に限定されない。例えば、鉱物油；変性ロジン、変性ニトロセルロース、アルキッド樹脂等をアルコール、低沸点炭化水素溶剤等に溶解したもの；油ワニス、合成樹脂ワニス等の如きワニス、等が挙げられる。

印刷用インキは、上記のビヒクルと本発明の着色球状微粒子を公知の混合分散機を用いて製造される。必要に応じて他の添加剤を使用することも
15 できる。着色球状微粒子の使用割合は、特に限定されないが、通常、印刷用インキ中1～300重量%、好ましくは5～100重量%である。

これらの用途以外にも、本発明の着色球状微粒子は、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂の着色剤成分として用いることもできる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の部および%は、特に断りのない限り重量基準である。

なお、分子量はGPCで測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量（M_n）である。

合成例 1

表 1 に示すごとく、オリゴマー 100 g をトルエン 400 ml に溶解し、攪拌機、内部加熱装置、蒸気コンデンサー、および液体-固体供給入口を備えた容器に入れた。攪拌しながら 30℃まで加熱した。

第 1 表に示す試薬 A と試薬 B の各々 1 モルを添加し、約 1 時間反応を行った。

少量のメタノールを添加して、反応を停止した後、炭酸ナトリウムを含んだ水 500 ml を添加し、攪拌したのち静置分離し、更に有機層を水 500 ml で洗浄した。静置分離したのち、有機層より溶剤を除去して生成物を得た。

かくして、本発明の変性重合体 A～C を得た。

第 1 表

実験番号	1	2	3
不飽和結合を有する重合体	液状イソプレン ($M_n=4,000$)	スチレン-イソブレンブロック共重合体 ($M_n=10,000$)	スチレン-プロピレン-ジェン共重合体 ($M_n=8,500$)
試薬 A	2-ホルミルフェノキシ酢酸	5-ホルミルペンタン酸	1-ホルミル-2-ナフチルオキシ酢酸
試薬 B	四塩化スズ	五塩化アンチモン	四塩化スズ
変性重合体		B	C

合成例 2

第 2 表に示すごとく、ポリマー 100 g をキシレン 500 ml に溶解

し、攪拌機、内部加熱装置、蒸気コンデンサー、および液体-固体供給入口を備えた容器に入れた。攪拌しながら30℃まで加熱した。

第2表に示す試薬Aと試薬Bの各々1モルを添加し、約1時間反応を行った。

5 少量のメタノールを添加して、反応を停止した後、メタノール1000mlに注ぎ凝固させた。得られた生成物を真空乾燥機にて乾燥した。

静置分離したのち、有機層より溶剤を除去して生成物を得た。

かくして、本発明の変性重合体D～Eを得た。

第2表

10

15

実験番号	4	5	6
不飽和結合を有する重合体	ポリブテン (Mn=30,000)	スチレン-イソブレン(9/1) ランダム共重合体 (Mn=70,000)	スチレン-イソブレンブロック 共重合体の水素化物 (Mn=150,000) ヨウ素価20
試薬A	2-ホルミル フェノキシ プロピオン酸	5-ホルミル オクタン酸	2-ホルミル フェノキシ酢酸
試薬B	四塩化スズ	六塩化 タングステン	四塩化スズ
変性重合体	D	E	F

20

実施例1～6および比較例1～3

合成例1で用いたのと同様の反応容器に、ポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度88%）3部を溶解した脱イオン水997部を仕込んだ。そこへ、予め用意しておいた第3表記載の各成分を混合した分散液及びアゾイソブチロニトリル0.5部を混合した分散液を仕込み、

ホモミキサー（3000rpm）で1分間攪拌して懸濁液を調製した。

窒素気流下80℃で6時間反応させ、重合体粒子の懸濁液を得た。これを遠心分離および水洗を繰り返した後、減圧乾燥して、着色球状微粒子を得た。

5 得られた着色球状微粒子をコールターカウンター（アパーチャー100μm）で測定した。また着色球状微粒子の粉末を光学顕微鏡で観察し、各微粒子内の無機顔料の分散性を評価した。◎で分散性が極めて良好な場合を、○で良好な場合を、△で一部凝集がある場合を、×で重合中に凝集した場合を、それぞれ示した。

10 以上の結果を第3表に示す。

15

20

第3表

重合処方および評価		実施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
5	重合性単量体									
	スチレン	100	80	50	80	80	50	50	80	80
	アクリル酸ブチル		20	30	20	20	30	30	20	20
	アクリロニトリル			20			20	20		
10	ジビニルベンゼン	0.3				0.5	0.5		0.5	
	カーボンブラック	6	6			6		6	6	6
	酸化チタン			10						
	ベンガラ				12		12			
15	変性重合体									
	A	2								
	B		3							
	C			5						
	D				6					
	E					3				
	F						6			
	G(1)							3		
	H(2)								3	
	粒子性状									
	粒子径(μm)	7.60	8.21	9.50	8.89	7.91	9.31	8.45	8.13	9.00
	分散性	◎	◎	◎	◎	○	○	×	△	×

註) (1) スチレンーマレイン酸(80/20)共重合体

(2) スチレンービニルピリジン(90/10)共重合体

20

実施例7～12および比較例4～6

実施例1と同様にして、第4表記載の各成分を用いて着色球状微粒子を製造した。実施例1と同様にして評価した結果を第4表に示した。

第4表

重合処方および評価		実 施 例						比 較 例		
		7	8	9	10	11	12	4	5	6
重合性単量体	スチレン	100	80	50	80	80	50	80	50	80
	アクリル酸ブチル		20	30	20	20	30	20	30	20
	アクリロニトリル			20			20		20	
	ジビニルベンゼン	0.3				0.5	0.5			0.5
有機着色剤	フタロシアニンブルー	15	15			15		15	15	15
	レーキレッドG			12						
	ジスアゾイエロー				12		12			
変性重合体	A	2	3	5	6	3	6			
	B									
	C									
	D									
	E									
	F									
	G(1)	3								
	H(2)		3							
粒子性状	粒子径(μm)	8.6	8.1	8.5	8.9	8.3	9.4	9.3	8.8	9.5
	分散性	◎	◎	○	◎	○	◎	×	×	△

註) (1)および(2)は前記と同じ

20

実施例 13

スチレン70部、ブチルメタクリレート30部、前記合成例1で得た変性重合体B4部、カーボンブラック（商品名プリンテックス150 T）8部、Cr系染料（商品名ボントロンS-34）0.5部および

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 2部を、室温でボールミル分散を行ない、均一混合液を得た。

次に、上記混合液をリン酸カルシウム5部が微細に分散した純水350部中に添加し、水分散液を得た。

5 上記水分散液をpH9以上の条件下にローターステーター型ホモミキサーにより高剪断攪拌を行ない、上記混合液を水中に微細化し分散させた。

次に、この単量体の水分散液を攪拌翼が付いた反応器に入れ、65℃で4時間攪拌下に重合を行なった。

10 このようにして得られた重合体の分散液を酸洗、水洗を充分に行なった後分離、乾燥し、トナー材料を得た。このものは、体積平均粒径が12.0 μm で個数平均粒径が10.8 μm であり、極めて粒径分布の狭いものであった。

15 上記トナー材料100部に疎水性シリカ0.3部を外添し、トナーを得た。

得られたトナーは、その割断面を電子顕微鏡にて観察した結果、カーボンブラックが粒子内部に均一に分散されたものであり、30℃、1kHzの条件下で測定した電量抵抗は11.0 $\log\Omega\cdot\text{cm}$ であった。飽和帯電量は-20 $\mu\text{C}/\text{g}$ 、逆帯電トナーは実質的に0であり、極めて帯電量分布が狭いものであった。

20 上記トナーを用い市販の複写機(東芝製レオドライ8411)で2万枚の連続複写テストを行なった。転写効率は92%と高く、画像濃度は1.38であり、2万枚後にも画像濃度の低下はなく、カブリ、ムラおよびチリのない鮮明な画質であった。

実施例 1 4

スチレン 80 部、ブチルアクリレート 20 部、前記合成例 2 で得た変性重合体 E 2 部、カラー顔料（商品名カーマインブルー GNR-0）5 部、染料（商品名ボントロン E-87）1 部および 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）2 部を、室温でボールミル分散を行ない、均一溶液を得た。

次に、実施例 1 3 と同様の方法でトナーを作成した。

得られたトナーは、顔料が粒子内部に均一に分散されたものであり、その電気抵抗値は $11.3 \log \Omega \cdot \text{cm}$ であった。飽和帯電量は $-19 \mu \text{C}/\text{q}$ 、逆帯電トナーは実質的に 0 であり、極めて帯電量分布が狭いものであった。

上記トナーを用い市販の複写機にて、常温、常湿（23℃、55%RH）、および高温、高湿（30℃、80%RH）のそれぞれの環境下で、2 万枚の連続複写テストを行なった。画像濃度はそれぞれ 1.20 および 1.25 であり、2 万枚後にも画像濃度の低下はなく、カブリ、ムラおよびチリのない鮮明な画質であった。

実施例 1 5

スチレン 40 部、ブチルメタクリレート 30 部、変性重合体 B 10 部、磁性粉（チタン工業社製、商品名 BL 200）100 部、染料（商品名ボントロン S-34）0.5 部および 2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）2 部を、室温でボールミル粉碎を行ない、均一混合液を得た。

次に、実施例 1 と同様の方法で、重合、洗浄および乾燥の工程を経てトナーを作成した。

得られたトナーは、磁性粉が粒子内に均一に分散されたものであり、その電気抵抗値は $10.9 \log \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

上記トナーを用い市販の複写機にて2万枚の連続複写テストを行なった。画像濃度は1.33であり、2万枚後にも画像濃度の低下はなく、カブリ、ムラおよびチリのない鮮明な画質であった。

実施例 16

バインダーとして塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（日本ゼオン社製、ゼオン400X-110A）、ポリウレタン（日本ポリウレタン社製、ニッポラン2301）及びポリイソシアネート（日本ポリウレタン社製、コロネートL）を各々第5表に記載した量メチルエチルケトン（MEK）に溶解させ、次いで実施例1、2、4及び7並びに比較例3の着色球状微粒子を第5表記載の量添加し、充分攪拌、分散させて塗装用の被覆用組成物を調整した。

各組成物のポリエチレンフタレート（PET）フィルムに乾燥後の塗膜厚さが2ミクロンとなるようにエアードクターコーターを用いて塗布した。室温で乾燥し、塗膜性能試験を行った。結果を表3に併記した。

なお、帯電防止性は、25℃、相対湿度60%の雰囲気にて上記の塗装されたPETフィルムを24時間放置した後の塗膜表面の電気抵抗を測定し、その測定値で表示した。また、耐摩耗性は、JIS L1084に準じ、学振式染色摩耗堅牢度試験機を用い、100往復させた後の摩耗状態を目視観察により評価し、摩耗が観察されない場合を○で、摩耗が観察された場合を×で表示した。

第5表

組成物No. 配合 および評価	本 発 明 例				比 較 例	
	1	2	3	4	5	6
着色球状微粒子 (部)	実施例1	実施例2	実施例4	実施例7	-	比較例3
	60	60	60	60	-	60
カーボン ブラック (部)	-	-	-	-	30	-
ゼオン 400X-110A (部)	17	17	17	17	30	17
ニッポラン2301 (部)	9	9	9	9	15	9
コロネートL (部)	14	14	14	14	25	14
MEK (部)	300	300	300	300	300	300
塗膜性能						
帯電防止性 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.8×10^4	1.4×10^4	-	-	9.5×10^4	4.5×10^5
耐摩耗性	○	○	○	○	×	×

実施例 17

20 20部の着色球状微粒子（実施例1及び2並びに比較例3）、バインダーとしてのポリエステル系ポリウレタン（アジピン酸／1，6-ヘキサンジオール／ジフェニルメタン-4，4'-ジイソシアネートより製造したGPCで測定した重量平均分子量が40，000である）10部、及び溶剤（トルエン／MEK／シクロヘキサノン＝3／3／1）70部

を、容器中で室温で十分に攪拌して、磁気記録テープバックコート剤を調製した。このバックコート剤を、バックコート層を有さぬビデオテープの背面に、乾燥後の塗膜厚さが5ミクロンとなるように塗布して、室温で乾燥させた。

このビデオテープを用いてバックコート層の耐摩耗性を評価した。耐摩耗性はビデオテープを500回走行させた後のバックコート層の傷付き具合及び走行路にあるガイドピンの汚れ具合を目視で観察し、評価した。結果を第6表に示した。

第6表

組成物No. 評価結果	本 発 明 例		比較例
	7	8	9
着色球状微粒子	実施例 1	実施例 2	比較例 3
評価結果			
傷付き具合	極少	極少	多
ガイドピン汚れ	なし	なし	多
バックコート剥離具合	なし	なし	多

実施例 18

実施例 17 のバックコート剤を、バックコート層を有さぬ感熱転写インキリボンの背面に、乾燥後の塗膜の厚さが10ミクロンとなるように塗布し、乾燥させた。このインキリボンを用いて実機試験を行った。その結果、滑り性及び帯電防止性は市販の感熱転写インキリボンに比べて

格段に優れていた。

実施例 19

実施例 1、2、4、6 及び 7 並びに比較例 3 の各着色球状微粒子 50 部とカルナウバワックス 50 部を 96℃で 30 分攪拌混合することにより感熱転写インキを調製した。得られたインキをガラス板上に薄く塗布し、着色球状微粒子の分散状態を光学顕微鏡で観察したところ各実施例（本発明）の着色球状微粒子を用いたインキは非常に良好な分散性を示したが、比較例の着色球状微粒子を用いたインキでは分散性は非常に悪かった。

次に、各インキを、乾燥膜厚が 8 ミクロンとなるように、2 軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムに、ワイヤーバーを用いて塗布し、感熱転写インキリボンを調製した。このインキリボンをサーマルプリンターに装着し、普通紙に対して印画した。画像の品位を解像度と白抜きの有無を合せて評価したところ、本発明の着色球状微粒子を用いたインキでは非常に良好な結果がえられたが、比較例のインキでは解像度、白抜き共に不十分であった。

実施例 20

実施例 19 で使用した各着色球状微粒子を用いオフセット印刷インキを調製した。着色球状微粒子 45 部とオフセット平版インキ用調合ワニス 50 部を 3 本ロールで混練した。本発明の該微粒子を使用した場合には、非常に均一な分散体を得られた。得られた分散体 95 部、5%コバルトドライヤー 0.2 部、8%マンガンドライヤー 1.0 部およびインキソルベント 3.8 部（合計 100 部）を上記同様にして混練してオフセットを調製した。得られたインキを用いてオフセット印刷機にて印刷

したところ、本発明の着色球状微粒子を用いたインキでは、その印刷物は黒度の非常に高い墨色であった。また、このインキは流動性にも優れ、貯蔵安定性も優れていた。比較例のインキでは印刷物の黒度も不十分であり、流動性も貯蔵安定性も不十分であった。

5

10

15

20

請求の範囲

1. ルイス酸又はプロトン酸の存在下で不飽和重合体にアルデヒド基及びカルボキシル基を有する有機化合物を反応させて得られる変性重合体を、着色剤と共に重合性単量体中に溶解し、分散させ、次いで、該重合性単量体を重合することによって得られる着色球状微粒子。

2. 不飽和重合体が炭素－炭素二重結合を有する重合体である請求の範囲第1項記載の着色球状微粒子。

3. 該有機化合物が、分子中にアルデヒド基及びカルボキシル基をそれぞれ少なくとも1個有する炭素数20までのアルデヒドカルボン酸である請求の範囲第1項記載の着色球状微粒子。

4. ルイス酸又はプロトン酸の存在下で不飽和重合体にアルデヒド基及びカルボキシル基を有する有機化合物を反応させて得られる変性重合体を、着色剤と共に重合性単量体中に溶解し、分散させ、次いで、該重合性単量体を重合することを特徴とする着色球状微粒子の製造方法。

5. 請求の範囲第1項記載の着色球状微粒子よりなる静電荷像現像用トナー。

6. 請求の範囲第1項記載の着色球状微粒子を媒体に分散させて得られる着色球状微粒子含有分散体組成物。

7. 請求の範囲第6項記載の分散体組成物を用いて得られる被覆剤。

8. 請求の範囲第6項記載の分散体組成物を用いて得られる磁気記録媒体用バックコート剤。

9. 請求の範囲第6項記載の分散体組成物を用いて得られる感熱転写インキリボンバックコート剤。

10. 請求の範囲第6項記載の分散体組成物を用いて得られる感熱転写

インキ。

11. 請求の範囲第6項記載の分散体組成物を用いて得られる印刷インキ。

5

10

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01271

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ C08F2/44, C09D7/00, C09D11/10, G03G9/08		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C08F2/44, C09D7/00, C09D11/10, G03G9/08	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category [*]	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	JP, A, 56-110951 (Konica Corp.), September 2, 1981 (02. 09. 81), Lower left column, page 4 & GB, A, 2070031 & DE, A1, 3103972	1-11
Y	JP, A, 58-142901 (Nippon Zeon Co., Ltd.), August 25, 1983 (25. 08. 83), & US, A, 4412041 & CA, A1, 1197646 & EP, A1, 87110	1-11
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
December 19, 1991 (19. 12. 91)		January 14, 1992 (14. 01. 92)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP91/01271

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl⁵ C08F2/44, C09D7/00, C09D11/10, G03G9/08		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	C08F2/44, C09D7/00, C09D11/10, G03G9/08	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 56-110951 (小西六写真工業株式会社), 2. 9月. 1981 (02. 09. 81), 第4頁左下欄& GB, A, 2070031 & DE, A1, 3103972	1-11
Y	JP, A, 58-142901 (日本ゼオン株式会社), 25. 8月. 1983 (25. 08. 83), & US, A, 4412041 & CA, A1, 1197646 & EP, A1, 87110	1-11
※引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
19. 12. 91	14.01.92	
国際調査機関	権限のある職員	
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	4 J 8 2 1 5
	佐 藤 邦 彦	