

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 12 日(12.09.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/133013 A1

- (51) 国際特許分類:
B01F 17/52 (2006.01) C09D 11/00 (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054089
- (22) 国際出願日: 2013 年 2 月 20 日(20.02.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-050648 2012 年 3 月 7 日(07.03.2012) JP
- (71) 出願人: 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 浅井 千穂(Asai Chiho); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 橋本 賀之 (Hashimoto Masayuki); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 鍵政 俊夫(Kagimasa Toshio); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DISPERSANT INCLUDING POLYVINYL ACETAL-POLYESTER GRAFT COPOLYMER, SOLID-PARTICLE DISPERSION USING SAME, SOLID PARTICLE-CONTAINING COMPOSITION AND SURFACE-TREATED SOLID PARTICLES

(54) 発明の名称: ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体を含有する分散剤、これを用いた固体粒子分散体、固体粒子含有組成物、及び表面処理固体粒子

(57) Abstract: Provided is a dispersant with which when solid particles are dispersed in various non-aqueous liquids agglomeration of the solid particles in a dispersion liquid is inhibited, the dispersant being extremely effective in forming a stable dispersion liquid, having excellent thermal resistance and lowering the viscosity of a dispersion to be lower than that in the past thereby improving the workability. The dispersant comprises a polyvinyl acetal-polyester graft copolymer and a vinyl acetate-polyester graft copolymer and/or a polyvinyl alcohol-polyester graft copolymer.

(57) 要約: 各種の非水系液体中に固体粒子を分散させる際、分散液中における固体粒子の凝集を防ぎ、安定な分散液を形成するのに極めて有効であり、耐熱性に優れ、さらに分散体の粘度を従来よりも低下させることにより作業性を向上させる分散剤を提供する。ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体を含有し、かつポリ酢酸ビニルーポリエステルグラフト共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体を含有するものとする。

WO 2013/133013 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体を含有する分散剤、これを用いた固体粒子分散体、固体粒子含有組成物、及び表面処理固体粒子

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体を含有する分散剤、並びにこれを用いた固体粒子分散体、固体粒子含有樹脂組成物、及び表面処理固体粒子に関する。

背景技術

[0002] 非水系液体に固体粒子を分散する技術は、様々な産業分野で利用されている。例えば、塗料、印刷インキ、複写用トナー、プラスチック、顔料捺染剤、インクジェット記録用インキ、熱転写記録用インキ、カラーフィルター用レジスト、筆記具用インキ等の分野での顔料の分散は重要な基礎技術である。このような分散組成物を製造する際、固体粒子が凝集しやすいという問題点がある。凝集が起こると安定性の低下、最終製品の光沢、着色力、グロスの低下、色分かれなど好ましくない現象を生じることが知られている。このような凝集を防止し、分散性を向上させるため、分散剤が使用される。

[0003] 従来の非水系分散剤としては、ポリエステルとポリアミンの反応生成物が知られている。例えば、ヒドロキシステアリン酸縮合物とポリエチレンジアミンとの反応生成物、ポリカプロラクトン系ポリエステル化合物とポリアリルアミンとの反応生成物などが開示されている（特許文献1～3）。これらのように吸着基としてポリアミンを持つ分散剤が広く知られているが、アミン骨格を持つと、高温下で黄変を起こすという問題があった。

[0004] 一方、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフトポリマーが非水系分散剤として優れた性能を有することが開示されている（特許文献4）。これは窒素を含有する分散剤と比較して耐熱黄変性に優れるという利点があるが

、分散体の粘度が高くなる傾向があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平09－176511号公報

特許文献2：特開平07－207012号公報

特許文献3：特開平09－169821号公報

特許文献4：WO2011／067889A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、各種の非水系液体中に固体粒子を分散させる際に、分散液中における固体粒子の凝集を防ぎ、安定な分散液を形成するのに極めて有効であり、さらに、耐熱性に優れた分散剤を提供することを目的とする。また、これを用いた上記のような特性を有する固体粒子分散体、固体粒子含有樹脂組成物、表面処理固体粒子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の分散剤は、上記の課題を解決するために、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体を含有し、かつポリ酢酸ビニルーポリエステルグラフト共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体を含有するものとする。

[0008] 上記本発明の分散剤は、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体100質量部に対して、ポリ酢酸ビニルーポリエステルグラフト共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体を1～50質量部含有することが好ましい。

[0009] 本発明の固体粒子分散体、上記本発明の分散剤により固体粒子を非水系液体に分散させたものとする。

[0010] 本発明の固体粒子含有樹脂組成物は、上記本発明の分散剤、樹脂、及び固

体粒子を含有するものとする。

[0011] 上記固体粒子含有樹脂組成物は、例えば塗料組成物又はインキ組成物として用いることができる。

[0012] 本発明の表面処理固体粒子は、上記本発明の分散剤で処理したものとする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、各種の非水系液体中に固体粒子を分散させる際、分散液中における固体粒子の凝集を防ぎ、安定な分散液を形成するのに極めて有効な分散剤が得られる。本分散剤は、分散性、流動性、保存安定性に優れ、また分散媒との相溶性に優れている。また、アミン骨格を有しないため耐熱性に優れるという効果も得られる。

[0014] さらに、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体を単独で使用する時と比較して、ポリ酢酸ビニルーポリエステルグラフト共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体を併用することにより、分散体の粘度を低下させることができる。分散体の粘度が低下することにより、塗装時の作業性が向上する等の効果が得られる。

発明を実施するための形態

[0015] 1. 分散剤の調製

本発明の分散剤は、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体を主成分とし、ポリ酢酸ビニルーポリエステルグラフト共重合体とポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体のうちの一方又は双方を併用したものである。

[0016] ポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコールをアルデヒドでアセタール化することにより得られる。使用するアルデヒドの例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロパナール、ブタナール、イソブタナール、ペンタナール、ヘキサナール、ヘプタナール、オクタナール、ノナナール、イソノナナール、デカナール、ベンズアルデヒドおよびこれらの混合物が挙げられる。ポリビニルアセタールの平均分子量は100～100,000

が好ましく、より好ましくは1,000~50,000である。その重量平均分子量が100未満であると分散性が低下する等の性能低下が見られ、100,000を超えると分散剤としての使用時に粘度が高くなり、扱いにくくなる。

[0017] 上記ポリ酢酸ビニルの重量平均分子量は100~100,000が好ましく、より好ましくは1,000~50,000である。その重量平均分子量が100未満であると分散性が低下する等の性能低下が見られ、100,000を超えると分散剤としての使用時に粘度が高くなり、扱いにくくなる。

[0018] 上記ポリビニルアルコールはポリ酢酸ビニルを鹼化することで得られ、その鹼化度は限定されず、0%超~100%のいずれのものも使用することができる。ポリ酢酸ビニルの重量平均分子量は100~100,000が好ましく、より好ましくは1,000~50,000である。その重量平均分子量が100未満であると分散性が低下する等の性能低下が見られ、100,000を超えると分散剤としての使用時に粘度が高くなり、扱いにくくなる。

[0019] 本発明で使用するポリエステルは、ラクトン化合物の開環重合反応、多価カルボン酸と多価アルコールの重縮合反応、ヒドロキシカルボン酸の重縮合反応等の公知の手段によって得られる。

[0020] 上記ラクトン化合物の例としては、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、2-メチルカプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、ノナノラクトン等が挙げられ、これらの2種以上の混合物も使用可能である。

[0021] 上記ラクトン化合物の開環重合反応は公知の方法で行うことができる。例えば、アルコール又はアミンを有する化合物を開始剤として使用し、ラクトン化合物を開環重合させることができる。

[0022] 上記開始剤に用いるアルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、イソブタノール、tert-ブタノール、1-ペンタノール、イソペンタノール、1-ヘキサノー

ル、シクロヘキサノール、4-メチルペンタノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、イソオクタノール、2-エチルヘキサノール、1-ノナール、イソノナール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-ミリスチルアルコール、セチルアルコール、1-ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、オレイルアルコール、2-オクチルデカノール、2-オクチルドデカノール、2-ヘキシルデカノール、ベヘニルアルコール等の脂肪族モノアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等の芳香族モノアルコール、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシ

ルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノプロピルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、トリプロピレングリコールモノー2-エチルヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、テトラエチレングリコールモノエチルエーテル、テトラエチレングリコールモノプロピルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノヘキシルエーテル、テトラエチレングリコールモノー2-エチルヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノプロピルエーテル、テトラプロピレングリコールモノブチルエーテル、テトラプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、テトラプロピレングリコールモノー2-エチルヘキシルエーテル、テトラジエチレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、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、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1, 6-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ヘキサン等の二価アルコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ヘキサンジオールグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、マトール、ソルビトール等の多価アルコールを挙げるこ

とができる。

[0023] 上記開始剤に用いるアミンの例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、フェニルアミン、ベンジルアミン、ピロリジン、モルホリン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ヘキサエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジフェニルジアミノメタン、パラフェニレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、イソホロンジアミン、エタノールアミン、ジエチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ピペラジン、トリエチレントラミン等が挙げられる。

[0024] ラクトン化合物の開環重合反応は、ラクトン化合物に開始剤と触媒を加え加熱することで進行する。反応温度は100℃～220℃、好ましくは140℃～210℃の範囲で行う。触媒としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、モノブチルスズヒドロキシブチルオキシド、ジオクチルスズネオデカネート等の有機スズ化合物、酸化第一スズ、塩化第一スズ等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、その他公知のエステル化触媒が利用できる。触媒の使用量は0.1ppm～1000ppmが好ましく、より好ましくは1ppm～100ppmである。また、着色を防ぐため窒素等の不活性ガス雰囲気下で反応を行うことが好ましい。

[0025] ラクトン化合物の開環重合物としては、市販のポリラクトンポリオールを使用することもできる。その例としては、ダイセル化学工業株式会社製「ブラクセル」シリーズが挙げられる。

[0026] 本発明に使用するポリエステルは、多価カルボン酸と多価アルコールの重縮合反応によっても得ることができる。

[0027] 上記多価カルボン酸の例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒド

ロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などが挙げられる。

[0028] 上記多価アルコールの例としては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、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、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール、2, 2-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1, 6-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ヘキサン、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ヘキサジオールグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、マンニトール、ソルビトール等が挙げられる。

[0029] 上記多価カルボン酸と多価アルコールとの重縮合反応は、触媒を加えて加熱することで行うことができる。反応温度は100℃～220℃が好ましく、より好ましくは140℃～210℃の範囲で行う。触媒としては、これらに限定されるものではないが、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、モノブチルスズヒドロキシブチルオキシド、ジオクチルスズネオデカネート等の有機スズ化合物、酸化第一スズ、塩化第一スズ等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、その他公知のエステル化触媒が利用できる。触媒の使用量は0.1 ppm～1000 ppmが好ましく、より好ましくは1 ppm～100 ppmである。また、着色を防ぐため窒素等の不活性ガス雰囲気下で反応を行うことが好ましい。

[0030] 本発明に使用するポリエステルは、ヒドロキシカルボン酸の重縮合反応に

よっても得ることができる。ヒドロキシカルボン酸としては、脂肪族、芳香族、不飽和のヒドロキシカルボン酸を使用することができる。例としては、リシノレイン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ひまし油脂肪酸、水添ひまし油脂肪酸、 δ -ヒドロキシ吉草酸、乳酸、グリコール酸、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシピバリン酸、4-ヒドロキシイソフタル酸、サリチル酸、11-オキシヘキサドデカン酸、2-オキシドデカン酸、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸、2,2-ジメチロールペンタン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、4,4-ビス(ヒドロキシフェニル)酪酸、グルクロン酸、3-ヒドロキシブタン酸が挙げられ、これらの2種以上の混合物も使用できる。

[0031] 上記ヒドロキシカルボン酸の重縮合反応は、触媒を加えて加熱することにより行うことができる。反応温度は好ましくは100℃～220℃、より好ましくは140℃～210℃の範囲とする。触媒としては、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、モノブチルスズヒドロキシブチルオキシド、ジオクチルスズネオデカネート等の有機スズ化合物、酸化第一スズ、塩化第一スズ等のスズ化合物、テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物、その他公知のエステル化触媒が利用できる。触媒の使用量は0.1ppm～1000ppmが好ましく、より好ましくは1ppm～100ppmである。また、着色を防ぐため窒素等の不活性ガス雰囲気下で反応を行うことが好ましい。

[0032] 本発明で使用するポリエステルの重量平均分子量は100～50,000が好ましく、より好ましくは1,000～10,000の範囲である。その重量平均分子量が100未満であると分散性が低下するなどの性能低下が見られ、50,000を超えると分散剤としての使用時に粘度が高くなり、扱いにくくなる。

[0033] 本発明で使用するグラフト共重合体の製造方法は特に限定されないが、ポ

リビニルアセタール、ポリ酢酸ビニルおよびポリビニルアルコールに対して直接ポリエステルモノマーを反応させる方法、ポリビニルアセタール、ポリ酢酸ビニルおよびポリビニルアルコールが有する水酸基とポリエステルが有するカルボン酸とを脱水縮合させる方法、ポリビニルアセタール、ポリ酢酸ビニルおよびポリビニルアルコールが有する水酸基またはエステル基に対し、ポリエステルのエステル交換反応をさせる方法などが挙げられる。

[0034] また、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体と、ポリ酢酸ビニルーポリエステル共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステル共重合体をそれぞれ製造し、分散剤としての使用時にこれらを混合してもよいが、ポリビニルアセタールとポリ酢酸ビニル及び／又はポリビニルアルコールをあらかじめ混合してから、ポリエステル鎖を結合することもできる。

[0035] ポリビニルアセタールまたはポリ酢酸ビニルまたはポリビニルアルコールが有する水酸基またはエステル基は、1～95モル%の範囲でポリエステルとグラフト結合を形成するのが好ましい。より好ましくは、この水酸基またはエステル基の2～50モル%がポリエステルとグラフト結合を形成したものとする。いずれの場合も未反応のポリエステルが残存していてもよい。

[0036] ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体に対するポリ酢酸ビニルーグラフト共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体の使用量は、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体100質量部に対してポリ酢酸ビニルーグラフト共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体の総量で1～50質量部が好ましい。

[0037] 2. 分散剤の用途

上記した本発明の分散剤は、無機および有機の各種固体粒子の分散に対して有効である。具体的には、塗料、印刷インキ、複写用トナー、プラスチック、顔料捺染剤、インクジェット記録用インキ、熱転写記録用インキ、カラーフィルター用レジスト、筆記具用インキ等の各分野で通常用いられる分散

媒体中に、高濃度かつ安定に、固体粒子を分散させることができる。

[0038] 特に本発明では、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体に対してポリ酢酸ビニルーポリエステルグラフト共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体を混合して分散剤としたことにより、ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体単独で分散剤として使用した場合と比較して、分散体の粘度を顕著に低下させることができる。分散体の粘度が低下することにより、塗装時の作業性が向上する等の利点が得られ、分散体の用途がさらに広がる。

[0039] 本発明の分散剤により分散される固体粒子は特に限定されないが、無機粒子の例としては、カオリン、ケイ酸アルミニウム、クレー、タルク、マイカ、ケイ酸カルシウム、ベントナイト、ケイ酸マグネシウム、アスベスト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム、ジルコニア、マグネシア、アルミナ、三酸化アンチモン、酸化チタン、珪藻土、酸化鉄、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、水酸化鉄、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、チタン酸バリウム、カーボンブラック、黒鉛、鉄粉、銀粉、アルミ粉、銅粉、ニッケル粉、金粉等が挙げられる。有機粒子の例としては、アゾ系、ジアゾ系、縮合アゾ系、チオインジゴ系、インダンスロン系、キナクリドン系、アントラキノ系、ベンゾイミダゾロン系、ペリレン系、フタロシアニン系、アントラピリジン系、ジオキサジン系等の有機顔料、澱粉、ポリエチレン樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ乳酸、固体パラフィン等が挙げられる。

[0040] 分散媒としては、トルエン、キシレン、芳香族炭化水素系溶剤、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタンなどの炭化水素系溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素系溶剤、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ブチルエーテル、ブチルエチルエーテル、ジグリムなどのエーテル系溶媒、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリ

コールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*n*-ヘプチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、*p*-*t*-ブチルベンジルアルコールなどのアルコール系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルキレングリコールのモノエーテル系溶剤の他、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒等が挙げられ、これらを単独で、または2種以上を混合して適宜使用することができる。

[0041] 本発明の分散剤の使用量は、分散対象となる固体粒子の種類等にもより、特に限定されないが、通常は固体粒子に対して1～300質量%程度が好ましい。

[0042] 分散方法は特に限定されず、ボールミル、ビーズミル、サンドミル等の粉碎機を用いる公知の方法で分散することができる。

[0043] また、本発明の分散剤を用い、固体粒子、樹脂を含有し、さらに必要に応じて溶剤等を含有する、固体粒子含有樹脂組成物を調製することができる。この固体粒子含有樹脂組成物は、例えば塗料組成物又はインキ組成物に使用することができる。固体粒子含有樹脂組成物に含有される樹脂としては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル、ポリエチレン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂等、広範囲の樹脂が挙げられるが、これらに限定されない。

[0044] 固体粒子含有樹脂組成物の製造方法としては、本発明の分散剤と固体粒子、樹脂、溶剤、その他添加剤などと混練して直接固体粒子含有樹脂組成物を調製することもできるが、分散剤、固体粒子、分散媒を混練して固体粒子分散体を作った後に、これに樹脂を添加して固体粒子含有樹脂組成物とすることもできる。

[0045] また、本発明の分散剤と固体粒子、モノマー又は反応性基を有するオリゴマーを混練して分散させた後、これを重合して固体粒子含有樹脂組成物を作製することもできる。

[0046] さらに、本発明の分散剤により固体粒子の表面処理を行うことができる。処理方法としてはヘンシェルミキサー、ボールミル、アトマイザーコロイドミル、バンバリミキサー等を用いて固体粒子を攪拌しながら分散剤を添加して混合する乾式法、溶剤中で処理した後溶剤を除去する湿式法を用いることができる。このように本発明の分散剤で表面処理を行うことにより、固体粒子の分散性を向上させ、凝集を防止することができる。

実施例

[0047] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に特に限定されるものではない。なお、以下の記載中、特に他に特定しない限り、「部」は「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表す。

[0048] [分散剤の調製]

[製造例1] (ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体)

窒素導入管、温度計、還流管を取り付けた反応容器に、1,2-ヒドロキシステアリン酸50.0部、ε-カプロラクトン800.0部、テトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素雰囲気下で160℃まで4時間かけて昇温し、残存するε-カプロラクトンが1%以下になるまで160℃で加熱を行った。反応生成物は黄色固体で、重量平均分子量は7,100、酸価は7.9mg KOH/gであった。

[0049] 窒素導入管、温度計、還流管、検水管を取り付けた反応容器に、ポリビニルアセタール（積水化学工業株式会社製、商品名「エスレックBXL」、

平均分子量約20000、水酸基 37 ± 3 モル%、アセチル基3モル%以下、アセタール化度約61モル%) 4. 1部、上記反応生成物であるポリエステル129.0部、ジオクチルスズネオデカネート0.05部を仕込み、窒素雰囲気下で200℃まで昇温し、6時間加熱を行った。反応生成物は黄色粘調液体で、重量平均分子量は95,000、酸価は 3.3 mg KOH/g であった。

[0050] [製造例2] (ポリ酢酸ビニル-ポリエステルグラフト共重合体)

窒素導入管、温度計、還流管を取り付けた反応容器に、2,2-ジメチロールプロピオン酸100.0部、 ϵ -カプロラクトン850.0部、テトラブチルチタネート0.05部を仕込み、窒素雰囲気下で160℃まで4時間かけて昇温し、残存する ϵ -カプロラクトンが1%以下になるまで160℃で加熱を行った。反応生成物は黄色固体で、重量平均分子量は2,000、酸価は 29.5 mg KOH/g であった。

[0051] 窒素導入管、温度計、還流管、検水管を取り付けた反応容器に、ポリ酢酸ビニル(電気化学工業株式会社製、商品名「デンカサクノールSN-04T」、重合度500~700)12.3部、上記反応生成物であるポリエステル64.2部、ジオクチルスズネオデカネート0.05部を仕込み、窒素雰囲気下で200℃まで昇温し、6時間加熱を行った。反応生成物は黄色粘調液体で、重量平均分子量は65,000、酸価は 8.8 mg KOH/g であった。

[0052] [製造例3] (ポリビニルアルコール-ポリエステルグラフト共重合体)

窒素導入管、温度計、還流管を取り付けた反応容器に、メタノール10.0部、 ϵ -カプロラクトン800.0部、テトラブチルチタネート0.1部を仕込み、窒素雰囲気下で160℃まで4時間かけて昇温し、残存する ϵ -カプロラクトンが1%以下になるまで160℃で加熱を行った。反応生成物は黄色固体で、重量平均分子量は3,100であった。

[0053] 窒素導入管、温度計、還流管を取り付けた反応容器に、ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製、商品名「クラレポパールPVA-102」、鹼化

度 98.0～99.0%、重合度 200) 49.7 部、上記反応生成物であるポリエステル 50.3 部、ジオクチルスズネオデカネート 0.05 部を仕込み、窒素雰囲気下で 200℃まで昇温し、6 時間加熱を行った。反応生成物は黄色粘調液体で、重量平均分子量は 85,500 であった。

[0054] [製造例 4] (ポリビニルアセタールーポリエステル共重合体とポリ酢酸ビニルーポリエステル共重合体の混合物)

窒素導入管、温度計、還流管を取り付けた反応容器に、ポリビニルブチラール(積水化学工業株式会社製、商品名「エスレック BL-1」、平均分子量約 19,000、水酸基約 36 モル%、アセチル基 3 モル%以下、ブチラール化度 63±3 モル%) 27.5 部、ポリ酢酸ビニル(電気化学工業株式会社製、商品名「デンカサクノール SN-04T」、重合度 500～700) 3.1 部、ポリカプロラクトン(ダイセル化学工業株式会社製、商品名「プラクセル H1P」、分子量 10,000) 50.0 部、ジオクチルスズネオデカネート 0.05 部を仕込み、窒素雰囲気下で 200℃まで昇温し、6 時間加熱を行った。反応生成物は黄色粘調液体で、重量平均分子量は 92,500 であった。

[0055] [製造例 5] (ポリビニルアセタールーポリエステル共重合体とポリビニルアルコールーポリエステル共重合体の混合物)

窒素導入管、温度計、還流管を取り付けた反応容器に、ポリビニルブチラール 49.7 部(積水化学工業株式会社製、商品名「エスレック BL-1」、平均分子量約 19000、水酸基約 36 モル%、アセチル基 3 モル%以下、ブチラール化度 63±3 モル%)、ポリビニルアルコール(株式会社クラレ製、商品名「クラレポバール PVA-102」 鹸化度 98.0～99.0%、重合度 200) 6.1 部、ε-カプロラクトン 114.0 部、ジオクチルスズネオデカネート 0.2 部を仕込み、窒素雰囲気下で、残存する ε-カプロラクトンが 1%以下になるまで 180℃で加熱を行った。反応生成物は淡黄色粘調液体で、重量平均分子量は 218,000 であった。

[0056] [製造例 6] (ポリビニルアセタールーポリエステル共重合体とポリ酢酸ビ

ニルーポリエステル共重合体の混合物)

窒素導入管、温度計、還流管を取り付けた反応容器に、ポリビニルブチラール（積水化学工業株式会社製、商品名「エスレックBL-1」、平均分子量約19,000、水酸基約36モル%、アセチル基3モル%以下、ブチラール化度 63 ± 3 モル%）24.4部、ポリ酢酸ビニル（電気化学工業株式会社製、商品名「デンカサクノールSN-04T」、重合度500~700）6.2部、ポリカプロラクトン（ダイセル化学工業株式会社製、商品名「プラクセルH1P」、分子量10,000）49.0部、ポリエステルポリオール（株式会社クラレ製、商品名「クラレポリオールP-6010」、アジピン酸と3-メチルー1,5-ペンタンジオールのポリエステルポリオール、平均分子量約6,000）1.0部、ジオクチルスズネオデカネート0.05部を仕込み、窒素雰囲気下で200℃まで昇温し、6時間加熱を行った。反応生成物は黄色粘調液体で、重量平均分子量は101,100であった。

[0057] [比較製造例1]

窒素導入管、温度計、還流管、検水管を取り付けた反応容器に、ポリエチレンイミン（BASF社製、商品名「Lupasol PR8515」、分子量2000）8.1部、製造例1のポリエステル91.9部、テトラブチルタネート0.05部を仕込み、窒素雰囲気下で200℃まで昇温し、6時間加熱を行った。反応生成物は茶褐色固体で、アミン価は45.5mg KOH/g、酸価は1.1mg KOH/gであった。

[0058] [製造例7]（表面処理顔料の製造）

ピグメントブルー15：650.0部、製造例6のグラフト共重合物5.0部、酢酸エチル250部を混合し、1時間攪拌した後、酢酸エチルを減圧留去して表面処理顔料を得た。

[0059] [分散剤の調製及び耐熱性試験]

上記製造例、比較製造例により得られた分散剤、及び次の比較品1,2につき、以下の方法により耐熱性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0060] 比較品 1：味の素ファインテクノ株式会社製、商品名「アジスパーPB-822」、高分子系顔料分散剤、アミン価 17 mg KOH/g、酸価 14 mg KOH/g

比較品 2：積水化学工業株式会社製、商品名「エスレックBL-1」、ポリビニルブチラル、平均分子量約 19000、水酸基約 36 モル%、アセチル基 3 モル%以下、ブチラル化度 63 ± 3 モル%

[0061] 色差：分散剤 0.5 mg を塩化メチレン 20 mL に溶解し、シリカゲル 10 g と混合し室温で乾燥させた。得られたシリカゲルの半量を 200℃で 1 時間加熱処理を行い、処理前後の色差を測定した。

耐熱性：以下の基準により判定した。

○：色差 (ΔE) 0 以上 5 以下 Δ ：色差 (ΔE) 5 より大きく 10 未満

×：色差 (ΔE) 10 以上

[0062] [表1]

	分散剤	色差 (ΔE)	耐熱性
本発明品	製造例 1	2.9	○
	製造例 2	3.6	○
	製造例 3	4.9	○
	製造例 4	3.9	○
	製造例 5	1.8	○
	製造例 6	2.0	○
比較品	比較製造例 1	19.6	×
	アジスパーPB-822	12.5	×
	エスレックBL-1	13.1	×

[0063] [固体粒子分散体の調製及び評価]

<分散性試験>

上記製造例により得られたポリビニルアセタール・ポリエステルグラフト共重合体等、及び比較対象の分散剤を表 2 に示した分散媒に溶解し、表 2 に示した固体粒子、0.3 mm のジルコニアビーズをそれぞれ加え、ペイントシェーカーを用いて 4 時間分散した。分散操作停止直後の分散性を目視にて観察し、以下の基準で評価した。実施例 16 については、製造例 7 で得られ

た表面処理顔料に分散媒及び上記ジルコニアビーズを加え、さらなる分散剤の使用は行わなかった以外は同じ操作を行った。結果を表2に示す。

分散性：以下の基準により判定した。

◎：すべての粉末が液中に分散し、まったく底部に沈澱が発生していない。

○：ほとんどの粉末が液中に分散しているが、わずかに底部に沈澱が発生する。

△：半分程度の粉末が液中に沈澱する。

×：ほとんどの粉末が底部に沈澱する。

[0064] <粘度>

上記分散試験で得られた分散体の粘度をB型粘度計で測定した。結果を表2に示す。

[0065] <塗膜状態試験>

分散試験後の分散体10.0部にアクリル樹脂（三菱レイヨン（株）製、商品名「アクリペットVH」）またはブチラール樹脂（積水化学工業（株）製、商品名「エスレックBH-3」）を0.4部添加し、攪拌して溶解させた。得られた混合液をガラス基板に平均膜厚が1.8 μ mになるようにスピコートし、120℃のオーブンで1時間加熱した。得られた塗膜を目視にて観察し、以下の基準により評価した。結果を表2に示す。

○：得られた塗膜が透明である。

△：得られた塗膜に曇りが見られる。

×：粒子が凝集し、透明性がない。

[0066] <塗膜の耐熱性試験>

塗膜状態試験で作製した試験板と、さらにそれを230℃で1時間加熱した試験板との色差を測定し、以下の基準により評価した。結果を表2に示す。

○：色差（ ΔE ）0以上1以下 △：色差（ ΔE ）1より大きく2.5未満 ×：色差（ ΔE ）2.5以上

[0067]

[表2]

	分散剤			固体粒子		分散媒		分散性	粘度 (cP)	塗膜状態		塗膜の耐熱性	
	ポリビニルアルコール -ポリエチル	ポリ酢酸ビニル-ポリエチル/ ポリビニルアルコール-ポリエチル	比率 (%)	種類	比率 (%)	種類	比率 (%)			アクリル 樹脂	アクリル 樹脂	アクリル 樹脂	アクリル 樹脂
実 施 例	1	製造例 1	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	◎	6.3	○	○	○	○
	2	製造例 1	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	◎	4.9	○	○	○	○
	3	製造例 1	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	◎	5.5	○	○	○	○
	4	製造例 4	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	◎	5.1	○	○	○	○
	5	製造例 5	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	◎	6.1	○	○	○	○
	6	製造例 6	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	◎	5.8	○	○	○	○
	7	製造例 6	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	トルエン	84.1	◎	2.5	○	○	○	○
	8	製造例 6	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	MEK	84.1	◎	2.1	○	○	○	○
	9	製造例 6	3.6	ビグメントレッド177	12.3	PGMEA	84.1	◎	5.9	○	○	○	○
	10	製造例 6	3.6	ビグメントレッド254	12.3	PGMEA	84.1	◎	4.3	○	○	○	○
	11	製造例 6	3.6	カーボンブラック	12.3	PGMEA	84.1	◎	3.7	○	○	○	○
	12	製造例 6	1.2	ジルコニア	4.1	PGMEA	94.7	◎	2.6	○	○	○	○
	13	製造例 6	1.2	酸化マグネシウム	4.1	PGMEA	94.7	◎	3.1	○	○	○	○
	14	製造例 6	1.2	タルク	4.1	PGMEA	94.7	◎	4.1	○	○	○	○
	15	製造例 6	1.2	炭酸カリウム	4.1	PGMEA	94.7	◎	3.3	○	○	○	○
	16	比較製造例 1	—	製造例 7 の表面処理顔料	15.0	PGMEA	85.0	◎	5.6	○	○	○	○
比 較 例	1	比較製造例 1	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	○	4.2	△	△	×	×
	2	アスファルト PB-822	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	◎	3.6	○	○	△	△
	3	スラック BL-1	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	△	22.5	×	×	×	×
	4	製造例 1	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	△	10.6	○	○	○	○
	5	製造例 1	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	トルエン	84.1	◎	8.2	○	○	○	○
	6	製造例 1	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	MEK	84.1	◎	7.9	○	○	○	○
	7	製造例 1	3.6	ビグメントレッド177	12.3	PGMEA	84.1	◎	11.2	○	○	○	○
	8	製造例 1	3.6	ビグメントレッド254	12.3	PGMEA	84.1	◎	13.8	○	○	○	○
	9	製造例 1	3.6	カーボンブラック	12.3	PGMEA	84.1	◎	11.1	○	○	○	○
	10	製造例 1	1.2	ジルコニア	4.1	PGMEA	94.7	◎	7.6	○	○	○	○
	11	製造例 1	1.2	酸化マグネシウム	4.1	PGMEA	94.7	◎	8.2	○	○	○	○
	12	製造例 1	1.2	タルク	4.1	PGMEA	94.7	◎	9.1	○	○	○	○
	13	製造例 2	3.6	ビグメントブルー15:6	12.3	PGMEA	84.1	○	12.9	△	△	○	○
	13	製造例 2	1.2	ジルコニア	4.1	PGMEA	94.7	○	13.9	△	△	○	○

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート MEK: メチルエチルケトン

[0068] [感光性着色樹脂組成物の調製及び評価]

メタクリル酸／ベンジルメタクリレート共重合体（25／75質量比、重量平均分子量約30000）40.0部、ピグメントブルー15：623.0部、製造例6のグラフト共重合体7.0部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート10.0部、2,4-ビス（トリクロロメチル）-6-（2-エトキシシチリル）-s-トリアジン3.0部、PGMEA200部を混合し、0.3mmジルコニアビーズを加え、ペイントシェーカーにより分散を行い、感光性着色樹脂組成物を得た。

[0069] ガラス基板に上記感光性着色樹脂組成物をスピンコート塗布し、70℃のクリーンオープン中で20分間プリベークを行い、乾燥塗布膜を作製した。次いで、この基板を室温に冷却した後、超高圧水銀ランプを用い、紫外線を露光した。その後、この基板を0.04%水酸化カリウム水溶液を用いてスプレー現像した後、イオン交換水で洗浄し、風乾した。その後、クリーンオープン中で、230℃で30分間ポストベークを行った。乾燥塗膜は±0.5μm以内の均一で平滑な塗膜であり、光透過率（380～780nmの平均）は98%であった。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明の分散剤は、塗料、印刷インキ、複写用トナー、プラスチック、顔料捺染剤、インクジェット記録用インキ、熱転写記録用インキ、カラーフィルター用レジスト、筆記具用インキ等の分野で非水系液体中に固体粒子を分散させるのに極めて有効である。

請求の範囲

- [請求項1] ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体を含有し、かつポリ酢酸ビニルーポリエステルグラフト共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体を含有することを特徴とする分散剤。
- [請求項2] 前記ポリビニルアセタールーポリエステルグラフト共重合体 100 質量部に対して、ポリ酢酸ビニルーポリエステルグラフト共重合体及び／又はポリビニルアルコールーポリエステルグラフト共重合体を 1 ～ 50 質量部含有することを特徴とする、請求項 1 の分散剤。
- [請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載の分散剤により固体粒子を非水系液体に分散させてなる固体粒子分散体。
- [請求項4] 請求項 1 又は 2 に記載の分散剤、樹脂、及び固体粒子を含有する固体粒子含有樹脂組成物。
- [請求項5] 塗料組成物又はインキ組成物であることを特徴とする、請求項 4 に記載の固体粒子含有樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項 1 又は 2 に記載の分散剤で処理したことを特徴とする表面処理固体粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/054089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01F17/52(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01F17/52, C08L67/00, C09D7/12, C09D11/00, C09D201/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/067889 A1 (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), paragraphs [0001] to [0016]; claims 1 to 5 & JP 2012-46727 A & US 2012/0244468 A1 & EP 2508551 A1 & CN 102630235 A & KR 10-2012-0088740 A & TW 201125881 A	1-6
A	JP 2011-38028 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0001] to [0010] (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent 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 when the document is taken alone

“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

Date of the actual completion of the international search
14 May, 2013 (14.05.13)

Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01F17/52(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01F17/52, C08L67/00, C09D7/12, C09D11/00, C09D201/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

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	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/067889 A1 (第一工業製薬株式会社) 2011.06.09, [0001] - [0016], [請求項 1] - [請求項 5] & JP 2012-46727 A & US 2012/0244468 A1 & EP 2508551 A1 & CN 102630235 A & KR 10-2012-0088740 A & TW 201125881 A	1-6
A	JP 2011-38028 A (第一工業製薬株式会社) 2011.02.24, 【請求項 1】 - 【請求項 3】、【0001】 - 【0010】 (ファミリーなし)	1-6

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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文献

国際調査を完了した日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加 藤 幹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 8

4 Q

2 9 2 8