

(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
2017年8月24日(24.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/142087 A1

- (51) 国際特許分類:
C09C 1/44 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005999
- (22) 国際出願日: 2017年2月17日(17.02.2017)
- (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 2016-029267 2016年2月18日(18.02.2016) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP). 国立大学法人 熊本大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KUMAMOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目3番1号 Kumamoto (JP).
- (72) 発明者: 孫 仁徳(SUN, Ren-de); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 野里 省二(NOZATO, Shoji); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 中壽賀 章(NAKASUGA, Akira); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 伊原 博隆(IHARA, Hirotaka); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目3番1号 国立大学法人 熊本大学内 Kumamoto (JP). 高藤 誠(TAKAFUJI, Makoto); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目3番1号 国立大学法人 熊本大学内 Kumamoto (JP). 桑原 穰(KUWAHARA, Yutaka); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁

目3番1号 国立大学法人 熊本大学内 Kumamoto (JP). 村上 晶子(MURAKAMI, Akiko); 〒8608555 熊本県熊本市中央区黒髪2丁目3番1号 国立大学法人 熊本大学内 Kumamoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所(YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, 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: BLACK PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING BLACK PARTICLES

(54) 発明の名称: 黒色粒子及び黒色粒子の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides black particles which have high electrical insulating properties, are highly black in the visible-light region, and have excellent dispersibility and a process for producing the black particles. The black particles of the present invention are black particles comprising amorphous carbon, the amorphous carbon being derived from the carbon contained in an oxazine resin. The black particles have a specific gravity of 1.8 g/cm³ or less, a zeta potential of -70 to +80 mV, a total light reflectance, as determined through an examination in the wavelength range of 400-800 nm, of 5% or less on average, and a peak intensity ratio between G band and D band, as determined from the Raman spectrum, of 1.2 or greater.

(57) 要約: 本発明は、電気絶縁性が高く、可視光領域において高い黒色性を有し、分散性に優れる黒色粒子、及び、該黒色粒子の製造方法を提供する。本発明は、アモルファスカーボンを含む黒色粒子であって、前記アモルファスカーボンは、オキサジン樹脂が含有するカーボンに由来するものであり、比重が1.8 g/cm³以下、ゼータ電位が-70~+80 mV、波長400~800 nmで測定した全光線反射率の平均が5%以下、ラマンスペクトルで測定した場合のGバンドとDバンドのピーク強度比が1.2以上である黒色粒子である。



WO 2017/142087 A1

明 細 書

発明の名称： 黒色粒子及び黒色粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電気絶縁性が高く、可視光領域において高い黒色性を有し、分散性に優れる黒色粒子、及び、該黒色粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] カーボンブラック等の黒色粒子は、顔料、充填剤、耐候性改善剤等として広く使用されている。また、このようなカーボン粒子は、液晶カラーディスプレイのブラックマトリックス用顔料としても使用されており、例えば、特許文献1には、酸素量で規定したカーボンブラック顔料を、絶縁性の高い樹脂皮膜で被覆して電気抵抗性を向上させたカーボンブラック顔料が提案されている。また、特許文献2には、表面を有機物処理した絶縁性カーボンブラック顔料あるいは樹脂で被覆して電気抵抗性を向上させたカーボンブラック顔料を使用して絶縁性ブラックマトリックスを形成させる方法が記載されている。

[0003] しかしながら、カーボンブラック顔料は本来、導電性を有する材料であり、樹脂被覆をしても絶縁性を充分に発揮することは困難であった。また、これらのカーボン粒子では、高い遮光率を有するとされているものの、可視光の遮蔽性が不十分であるという問題があった。

[0004] 更に、カーボン粒子を樹脂着色剤、印刷インキ、塗料等の着色剤として使用する場合は、カーボン粒子が優れた分散性、着色性を有することが求められる。

一方で、近年はカーボン粒子の着色性を向上させるために、粒子径を大きくすることが行われているが、粒子径の大きいカーボン粒子は、インキや塗料のビヒクル並びに樹脂に配合した場合、沈降が起こりやすく、分散性や流動性の低下を引き起こすという問題があった。

また、粒子径にバラツキが少なく、単分散性の高い黒色粒子は、電子ペーパ

一等に利用されている電気泳動型の表示素子に有用であるが、カーボンブラックのような従来のカーボン粒子では、単分散性が不充分であり、凝集が起こりやすいという課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3 5 4 3 5 0 1号公報

特許文献2：特許第4 3 3 8 4 7 9号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記現状に鑑み、電気絶縁性が高く、可視光領域において高い黒色性を有し、分散性に優れる黒色粒子、及び、該黒色粒子の製造方法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] 本発明は、アモルファスカーボンを含む黒色粒子であって、前記アモルファスカーボンは、オキサジン樹脂が含むカーボンに由来するものであり、比重が 1.8 g/cm^3 以下、ゼータ電位が $-70 \sim +80 \text{ mV}$ 、波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ で測定した全光線反射率の平均が5%以下、ラマンスペクトルで測定した場合のGバンドとDバンドのピーク強度比が1.2以上である黒色粒子である。

以下、本発明を詳述する。

[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、所定の樹脂由来のカーボンを含むし、比重、ゼータ電位、波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ での全光線反射率の平均、GバンドとDバンドのピーク強度比が所定の範囲内である黒色粒子は、電気絶縁性が高く、可視光領域において高い黒色性を有し、分散性に優れるものとなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] 本発明の黒色粒子は、アモルファスカーボンを含むものである。

このようなアモルファスカーボンを含むことで、従来のカーボン系黒色

粒子に比べ、作製が容易のため低コストで得られるだけでなく、より高い球形度と分散性も有するため、高性能の黒色顔料として利用することができる。

[0010] 本発明の黒色粒子を構成するアモルファスカーボン、 sp^2 結合と sp^3 結合が混在したアモルファス構造を有し、炭素からなるものであるが、ラマンスペクトルを測定した場合のGバンドとDバンドのピーク強度比が1.2以上である。

上記アモルファスカーボンをラマン分光で測定した場合、 sp^2 結合に対応したGバンド（ 1580 cm^{-1} 付近）及び sp^3 結合に対応したDバンド（ 1360 cm^{-1} 付近）の2つのピークが明確に観察される。なお、炭素材料が結晶性の場合には、上記の2バンドのうち、何れかのバンドが極小化してゆく。例えば、単結晶ダイヤモンドの場合は 1580 cm^{-1} 付近のGバンドが殆ど観察されない。一方、高純度グラファイト構造の場合は、 1360 cm^{-1} 付近のDバンドが殆ど現れない。

本発明では、特にGバンドとDバンドのピーク強度比（Gバンドでのピーク強度／Dバンドでのピーク強度）が1.2以上であることで、形成された黒色粒子の緻密性が高く、高温における粒子間の焼結抑制効果も優れることとなる。

上記ピーク強度比が1.2未満であると、粒子の緻密性と高温における焼結抑制効果が不十分であることだけでなく、粒子強度も低下することとなる。

上記ピーク強度比は1.7以上であることがより好ましく、10以下であることがより好ましい。

[0011] 本発明の黒色粒子は、カーボン以外の元素を含有しても良い。カーボン以外の元素としては、例えば、窒素、水素、酸素等が挙げられる。このような元素の含有量は、カーボンとカーボン以外の元素との合計に対して、10原子%以下であることが好ましい。

また、本発明の黒色粒子は、樹脂成分を含有してもよい。

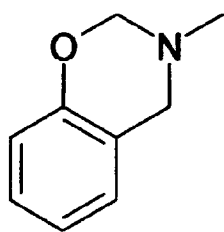
[0012] 本発明の黒色粒子を構成するアモルファスカーボンは、オキサジン樹脂が含有するカーボンに由来するものである。上記オキサジン樹脂は低温で炭化が可能であることから、コストを低減することが可能となる。

上記オキサジン樹脂は、一般にフェノール樹脂に分類される樹脂であるが、フェノール類とホルムアルデヒドに加えて、さらにアミン類を加えて反応させることで得られる熱硬化樹脂である。なお、フェノール類において、フェノール環にさらにアミノ基があるようなタイプ、例えば、パラアミノフェノールのようなフェノールを用いる場合には、上記反応でアミン類を加える必要はなく、炭化もしやすい傾向にある。炭化のしやすさでは、ベンゼン環ではなく、ナフタレン環を用いることで、さらに炭化がしやすくなる。

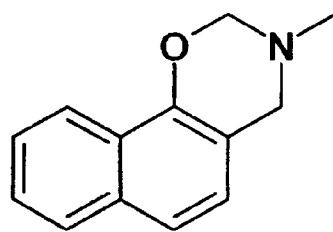
[0013] 上記オキサジン樹脂としては、ベンゾオキサジン樹脂、ナフトオキサジン樹脂があり、このうち、ナフトオキサジン樹脂は、最も低温で炭化しやすいため好適である。以下にオキサジン樹脂の構造の一部として、ベンゾオキサジン樹脂の部分構造を式（１）に、ナフトキサジン樹脂の部分構造を式（２）に示す。

このように、オキサジン樹脂とは、ベンゼン環又はナフタレン環に付加した６員環をもつ樹脂のことをさし、その６員環には、酸素と窒素が含まれ、これが名前の由来となっている。

[0014] [化１]



…（１）



…（２）

[0015] 上記オキサジン樹脂を用いることにより、エポキシ樹脂等の他の樹脂に比べてかなり低温で黒色粒子を得ることが可能となる。具体的には２００℃以下の温度で炭化が可能である。特に、ナフトキサジン樹脂を用いることで、より低温で炭化させることができる。

このように、オキサジン樹脂を用いて、より低温で炭化させることにより、適当な溶媒において、アモルファスカーボンを含有する黒色粒子を形成することができる。

このような方法でアモルファスカーボンを含有する黒色粒子を形成できる理由については明らかではないが、例えば、オキサジン樹脂としてナフタレンオキサジン樹脂を使用した場合、樹脂中のナフタレン構造が低温加熱によって局部的に繋がり、分子レベルで層状構造が形成されるためであると考えられる。上記層状構造は、高温処理されていないため、グラファイトのような長距離の周期構造までは進展しないため、結晶性は示さない。

得られたカーボンが、グラファイトのような構造であるか、アモルファス構造であるかは、後述するX線回折法によって、 2θ が 26.4° の位置にピークが検出されるか否かにより確認することができる。

[0016] 上記ナフトキサジン樹脂の原料として用いられるのは、フェノール類であるジヒドロキシナフタレンと、トリアジンやホルムアルデヒド、アミン類である。なお、これらについては後に詳述する。

[0017] 上記アモルファスカーボンは、上記オキサジン樹脂を $40\sim 350^\circ\text{C}$ の温度で熱処理することにより得られるものであることが好ましい。本発明では、低温で炭化が可能なナフトオキサジン樹脂を用いていることで、比較的低温でアモルファスカーボンとすることが可能となる。

写真を画像解析装置を用いて、解析処理することにより測定することができ、平均球形度は、電子顕微鏡写真中において任意に選ばれた例えば100個の粒子について、球形度の平均値を求めることにより算出することができる。

このように低温で得られることで、従来より低コスト、且つ簡便なプロセスで作製できるという利点がある。

上記熱処理の温度は $50\sim 300^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0018] 本発明の黒色粒子は、ゼータ電位（表面電位）が $-70\sim +80\text{ mV}$ である。

上記範囲内とすることで、粒子径の均一性に優れ、溶媒中の分散性が良好な黒色粒子とすることが可能となる。

上記ゼータ電位の好ましい下限は -60 mV 、好ましい上限は $+70\text{ mV}$ である。

なお、上記ゼータ電位は、例えば、顕微鏡電気泳動方式ゼータ電位測定装置を用いて、黒色粒子が分散した溶液を測定用セルに注入し、顕微鏡で観察しながら電圧をかけ、粒子が動かなくなった（静止した）時の電位を測定することで求めることができる。

[0019] 本発明の黒色粒子は、波長 $400\sim800\text{ nm}$ で測定した全光線反射率の平均が 5% 以下である。上記範囲内とすることで、可視光の大部分が黒色粒子に吸収されることから、可視光領域において高い黒色性を発現させることが可能となる。上記全光線反射率の平均の好ましい上限は 4.5% である。

なお、本発明の黒色粒子について、波長 $400\sim800\text{ nm}$ で全光線反射率を測定した場合、全光線反射率が極大値を示すピークが検出されないことが好ましい。

上記全光線反射率は、例えば、積分球付きの分光光度計を用いて測定することができる。

[0020] 本発明の黒色粒子は、平均粒子径の好ましい下限が $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましい上限が $50\text{ }\mu\text{m}$ である。平均粒子径が $0.005\text{ }\mu\text{m}$ から $50\text{ }\mu\text{m}$ までの範囲内とすることで、十分な黒色度と高い分散性を得ることができる。より好ましい下限は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましい上限は $40\text{ }\mu\text{m}$ である。

[0021] 本発明の黒色粒子は、粒子径の変動係数（CV値）が、 20% 以下であることが好ましい。上記粒子径のCV値が 20% 以下であると、黒色粒子の単分散性が良くなり、黒色顔料として利用する場合に粒子を最密充填しやすくなる。その結果、可視光に対する遮蔽効果を高めることが可能となる。上記粒子径のCV値のより好ましい上限は 15% である。なお、下限については特に限定されないが 0.5% が好ましい。

粒子径のCV値（％）とは、標準偏差を平均粒子径で割った値を百分率で表

したものであり、下記式により求められる数値のことである。C V値が小さいほど粒子径のばらつきが小さいことを意味する。

$$\text{粒子径のC V値 (\%)} = (\text{粒子径の標準偏差} / \text{平均粒子径}) \times 100$$

平均粒子径及び標準偏差は、例えば、F E - T E Mを用いて測定することができる。

[0022] 本発明の黒色粒子は、平均球形度が90%以上であることが好ましい。

これにより、本発明の効果を高めることができる。上記平均球形度のより好ましい下限は95%である。

なお、球形度（短径／長径）は、F E - T E MまたはF E - S E Mを用いて撮影された電子顕微鏡写真を画像解析装置を用いて、解析処理することにより測定することができ、平均球形度は、電子顕微鏡写真中において任意に選ばれた例えば100個の粒子について、球形度の平均値を求めることにより算出することができる。

[0023] 本発明の黒色粒子は、比重が $1.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下である。比重が $1.8 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であることで、高い分散性を得ることができる。上記比重の好ましい下限は $1.20 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、好ましい上限は $1.70 \text{ g} / \text{cm}^3$ である。

[0024] 本発明の黒色粒子は、体積抵抗率が $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましい。体積抵抗率が $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることで、高い絶縁性を確保することができる。より好ましくは $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更に好ましくは $1.0 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。また、好ましい上限は $1.0 \times 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ である。

[0025] 本発明の黒色粒子は、飛行時間型二次イオン質量分析法（T O F - S I M S）によって測定した場合、ベンゼン環に由来する質量スペクトル、及び、ナフタレン環に由来する質量スペクトルのうち少なくとも1つが検出されることが好ましい。

このようなベンゼン環、ナフタレン環に由来する質量スペクトルが検出されることで、オキサジン樹脂が含有するカーボンに由来するものであることを確認できると同時に、緻密性の粒子を得ることができる。

本願発明において、ベンゼン環に由来する質量スペクトルとは、77.12付近の質量スペクトルをいい、ナフタレン環に由来する質量スペクトルとは、127.27付近の質量スペクトルをいう。

なお、上記測定は、例えば、TOF-SIMS装置（ION-TOF社製）等を用いて行うことができる。

[0026] 本発明の黒色粒子は、X線回折法によって測定した場合、 2θ が 26.4° の位置にピークが検出されないことが好ましい。

上記 2θ が 26.4° の位置のピークは、グラファイトの結晶ピークであり、このような位置にピークが検出されないことで、黒色粒子を形成するカーボンがアモルファス構造であるということが出来る。

なお、上記測定は、例えば、X線回折装置（SmartLab Multipurpose、リガク社製）等を用いて行うことができる。

[0027] 本発明の黒色粒子を製造する方法としては、例えば、トリアジン、ジヒドロキシナフタレン及び溶媒を含有する混合溶液を反応させる工程を有する方法、ホルムアルデヒド、脂肪族アミン、ジヒドロキシナフタレン及び溶媒を含有する混合溶液を反応させる工程を有する方法等が挙げられる。

[0028] 本発明の黒色粒子の製造方法では、最初にトリアジン、ジヒドロキシナフタレン及び溶媒を含有する混合溶液や、ホルムアルデヒド、脂肪族アミン、ジヒドロキシナフタレン及び溶媒を含有する混合溶液等の混合溶液を調製する。

[0029] 上記ホルムアルデヒドは不安定であるので、ホルムアルデヒド溶液であるホルマリンを用いることが好ましい。ホルマリンは、通常、ホルムアルデヒド及び水に加えて、安定剤として少量のメタノールが含有されている。本発明で用いられるホルムアルデヒドは、ホルムアルデヒド含量が明確なものであれば、ホルマリンであっても構わない。

また、ホルムアルデヒドには、その重合形態としてパラホルムアルデヒドがあり、こちらの方も原料として使用可能であるが、反応性が劣るため、好ましくは上記したホルマリンが用いられる。

[0030] 上記脂肪族アミンは一般式 $R-NH_2$ で表され、 R は炭素数 5 以下のアルキル基であることが好ましい。炭素数 5 以下のアルキル基としては、以下に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、シクロブチル基、シクロプロピルメチル基、 n -ペンチル基、シクロペンチル基、シクロプロピルエチル基、及びシクロブチルメチル基が挙げられる。

分子量を小さくする方が好ましいので、置換基 R は、メチル基、エチル基、プロピル基などが好ましく、実際の化合物名としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等が好ましく使用できる。最も好ましいものは、分子量が一番小さなメチルアミンである。

[0031] 上記ジヒドロキシナフタレンとしては、多くの異性体がある。例えば、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 7-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレンが挙げられる。

このうち、反応性の高さから、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレンが好ましい。さらに 1, 5-ジヒドロキシナフタレンが最も反応性が高いので好ましい。

[0032] 上記トリアジン添加せずに、トリアジンの原料であるホルムアルデヒド、脂肪族アミンを添加する方法を用いる場合、上記混合溶液中におけるジヒドロキシナフタレン、脂肪族アミン、ホルムアルデヒドの 3 成分の比率については、ジヒドロキシナフタレン 1 モルに対して、脂肪族アミンを 1 モル、ホルムアルデヒドを 2 モル配合することが最も好ましい。

反応条件によっては、反応中に揮発などにより原料を失うので、最適な配合比は正確に上記比率とは限らないが、ジヒドロキシナフタレン 1 モルに対して、脂肪族アミンを 0.8 ~ 1.2 モル、ホルムアルデヒドを 1.6 ~ 2.4 モルの配合比の範囲で配合することが好ましい。

上記脂肪族アミンを0.8モル以上とすることにより、オキサジン環を十分に形成することができ、重合を好適に進めることができる。また1.2モル以下とすることにより、反応に必要なホルムアルデヒドを余計に消費することがないため、反応が順調に進み、所望のナフトキサジンを得ることができる。同様に、ホルムアルデヒドを1.6モル以上とすることで、オキサジン環を十分に形成することができ、重合を好適に進めることができる。また2.4モル以下とすることで、副反応の発生を低減できるため好ましい。

[0033] 上記混合溶液は、上記2原料又は3原料を溶解し、反応させるための溶媒を含有する。

上記溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、クロロホルム、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0034] 上記溶媒としては、単一成分のみを使ってもよく、二種類以上の混合溶媒を使ってもよい。上記溶媒としては、溶解度パラメーター（SP値）が9.0以上であるものを使用することが好ましい。

上記SP値が9.0以上の溶媒としては、エタノール（12.7）、メタノール（14.7）、イソプロパノール（11.5）、クレゾール（13.3）、エチレングリコール（14.2）、フェノール（14.5）、水（23.4）、DMF（N，N－ジメチルホルムアミド、12.3）、ジメチルスルホキシド（DMSO、13.0）、メチルエチルケトン（9.3）、ジオキサン（10.3）、酢酸エチル（9.0）、クロロホルム（9.4）、アセトン（10.0）等が挙げられる。

上記SP値が9.0以上の溶媒としては、SP値が9.0～15.0である溶媒がより好ましい。また、上記溶媒を単一成分のみを使う場合は、沸点が50～150℃であることが好ましい。沸点が50～130℃、かつ、SP値が9.0以上である溶媒を含有することが更に好ましい。

[0035] また、上記溶媒が2種類以上の溶媒から構成される混合溶媒である場合、上

記混合溶媒は、沸点 150℃以上の溶媒を含有し、かつ、上記沸点 150℃以上の溶媒の含有量が 60 体積%以下であることが好ましい。これにより、平均球形度の高い黒色粒子を得ることができる。

上記沸点が 150℃以下である溶媒の含有量のより好ましい下限は 45 体積%である。

[0036] 上記混合溶液中の溶媒の添加量は特に限定されないが、ジヒドロキシナフタレン、トリアジン、脂肪族アミン及びホルムアルデヒドを含む原料（溶質）を 100 質量部とした場合は、通常 300～200000 質量部で配合することが好ましい（溶質のモル濃度 1.0M～0.001M に相当）。上記 300 質量部以上とすることで、溶質の溶解性が高くなり、200000 質量部以下とすることで、濃度が適度なものとなることで反応が進行しやすくなる。

[0037] 本発明の黒色粒子の製造方法では、上記混合溶液を反応させる工程を行う。反応を進行させることにより、ポリナフトキサジン樹脂を形成した後、アモルファスカーボンを含有する黒色粒子を作製することができる。

上記反応では、加温を続けることで、作製されたオキサジン環が開き、重合が起こると分子量が増加し、いわゆるポリナフトキサジン樹脂となる。

また、粒子の作製を均一に行うためには、反応時に粒子が分散された状態が好ましい。分散方法としては、攪拌、超音波、回転など公知の方法が利用できる。また、分散状態を改善するために、適当な分散剤を添加しても良い。

[0038] 本発明の黒色粒子の製造方法では、反応させる際の加熱温度は 50～350℃とすることが好ましい。これにより、ポリナフトキサジン樹脂が重合された後、ポリナフトキサジン樹脂が炭化されてアモルファスカーボンを含有する黒色粒子とすることができる。本発明では、低温で炭化が可能なオキサジン樹脂を用いていることから、低温でアモルファスカーボンとすることが可能となる。

上記加熱処理は、空気中で行っても良いし、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中に行っても良い。熱処理温度が 200℃以上の場合は、不活性ガス雰囲気

気の方がより好ましい。

なお、加熱温度を100℃以上とする場合は、反応を加圧容器中で行うことが好ましい。

[0039] 上記混合溶液を反応させる工程は、1段階で行ってもよく、2段階に分けて行っても良い。

上記2段階に分けて行う方法としては、上記混合溶液を反応させてポリオキサジン樹脂粒子を形成する工程と、形成されたポリオキサジン樹脂粒子を所定の温度で加熱処理することにより炭化させる工程を有することが好ましい。

上記ポリオキサジン樹脂粒子を形成する工程は、室温でも反応が徐々に進行するが、反応を効率的に進行させるためには、50～150℃の温度で行うことが好ましい。また、反応時間は、温度によって調整可能であり、通常30分から20時間であることが好ましい。上記条件での反応によって、球状のポリオキサジン樹脂粒子が得られる。この工程で得られたポリオキサジン樹脂粒子は、反応条件によって、緑色、茶色、または黒色を示す。

なお、ポリオキサジン樹脂粒子の粒子径は溶液の濃度、反応温度、原料のモル比および攪拌条件などのパラメータによって調整することができる。

[0040] 上記形成されたポリオキサジン樹脂粒子を所定の温度で加熱処理することにより炭化させる工程において、加熱温度は100～350℃が好ましい。加熱処理時間は特に限定されないが、炭化の完全性と経済的な観点から、1～30時間が好ましい。これにより、ポリナフトキサジン樹脂が炭化されてアモルファスカーボンを含有する黒色粒子とすることができる。通常の樹脂では、炭化させるためにより高い温度が必要であるが、本発明では、低温で炭化が可能なオキサジン樹脂を用いていることから、150℃のような低温でもアモルファスカーボンとすることが可能となる。

上記加熱処理は、空気中で行っても良いし、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中に行っても良い。熱処理温度が200℃以上の場合は、不活性ガス雰囲気の方がより好ましい。

[0041] 更に、上記反応工程を行った後に、熱風や真空乾燥等により溶媒を乾燥除去する乾燥工程を有してもよい。加熱乾燥方法についても特に制限はない。

加えて、上記乾燥工程を行った後、加熱を行う後処理工程を行うことが好ましい。上記後処理工程における加熱温度は100～350℃とすることが好ましく、加熱時間は30分から30時間であることが好ましい。

[0042] 本発明の黒色粒子は、黒色顔料、充填剤、耐候性改善剤等や、電子ペーパー等の表示素子等の用途に使用することができる。

発明の効果

[0043] 本発明によれば、電気絶縁性が高く、可視光領域において高い黒色性を有し、分散性に優れる黒色粒子、及び、該黒色粒子の製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0044] [図1]実施例1で得られた粒子のFE-SEM像である。

[図2]実施例2で得られた粒子のFE-SEM像である。

[図3]比較例1で得られた粒子のFE-SEM像である。

[図4]比較例2で得られた粒子のFE-SEM像である。

発明を実施するための形態

[0045] 以下に実施例を掲げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。

[0046] (実施例1)

1, 5-ジヒドロキシナフタレン(1, 5-DHN、東京化成社製) 1.20gと、1, 3, 5-トリアジン(東京化成社製) 0.98gをエタノール50mlに順次溶解し、エタノール混合溶液を作製した。

次に、得られた混合溶液を80℃で1時間加熱攪拌(回転数: 300rpm)した。溶液をガラスフィルターで濾過し、エタノールで3回洗浄した後に、50℃で3時間真空乾燥した。その後、110℃で2時間加熱することで、黒色のカーボン粒子を得た。

[0047] 80℃で1時間加熱した混合溶液について、核磁気共鳴スペクトル(NMR

スペクトル) 測定を行ったところ、ナフトキサジン環の「ベンゼン環-CH₂-N」のメチレン基に対応したピーク (3.95 ppm) と、「O-CH₂-N」のメチレン基に対応したピーク (4.92 ppm) がほぼ同強度で検出され、ナフトキサジン環を含有する樹脂成分が生成したことが確認された。なお、核磁気共鳴スペクトル測定は、Varian Inova社製の¹H-NMR (600 MHz) を用いて行い、測定に際して、重水素ジメチルスルホキシドを使用し、スペクトル積算回数は256回、緩和時間は10秒とした。

[0048] また、得られたカーボン粒子をAlmega XR (Thermo Fisher Scientific社製) を用いてラマン分光で測定したところ、GバンドとDバンドで共にピークが観察され、ナフトキサジン樹脂はアモルファスカーボンへと変化していると判断できた。

また、GバンドとDバンドのピーク強度比は1.8であった。なお、レーザー光は530 nmとした。

[0049] (実施例2)

実施例1において、エタノール50 mlに代えて、エタノール35 ml、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 15 mlを使用し、80℃で6時間加熱攪拌した以外は実施例1と同様にして黒色のカーボン粒子を得た。なお、乾燥後の加熱温度は200℃とした。

[0050] (実施例3)

実施例1において、エタノール50 mlに代えて、エタノール20 ml、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 30 mlを使用し、80℃で6時間加熱攪拌した以外は実施例1と同様にして黒色のカーボン粒子を得た。なお、乾燥後の加熱温度は350℃とした。

[0051] (実施例4)

1, 5-ジヒドロキシナフタレン (東京化成社製) 0.012 gと、40%メチルアミン (和光純薬工業社製) 0.006 gと、37%ホルムアルデヒド水溶液 (和光純薬工業社製) 0.012 gとをエタノール50 mlに順次

溶解し、エタノール混合溶液を作製した。

次に、得られた混合溶液を50℃の超音波槽にて2時間処理した（超音波周波数：Hz）。その後、溶液をガラスフィルターで濾過し、粒子をエタノールで3回洗浄した。回収した粒子を50℃で3時間真空乾燥した後に、110℃で2時間熱処理した。黒色のカーボン粒子を得た。

[0052]（比較例1）

実施例1において、エタノール50mlに代えて、DMF50mlを使用し、80℃で6時間加熱攪拌した以外は実施例1と同様にしてカーボン粒子を得た。なお、乾燥後の加熱温度は110℃とした。

[0053]（比較例2）

実施例1において、エタノール50mlに代えて、エタノール15ml、DMF35mlgを使用し、80℃で6時間加熱攪拌した以外は実施例1と同様にしてカーボン粒子を得た。なお、乾燥後の加熱温度は150℃とした。

[0054]（比較例3）

100gの純水に12.3gのホルムアルデヒド溶液（37重量%）を添加し、その後、攪拌しながら9gのレゾルシノール（m-ジヒドロキシベンゼン）を添加した。その後、0.45gの炭酸ナトリウムを上記溶液に添加し、50℃で5時間反応させた。得られた生成物を濾過、洗浄を経て、110℃の真空乾燥機で真空を引きながら乾燥することでカーボン粒子を得た。

[0055]（比較例4）

平均粒子径約48nmのアセチレンブラック粒子（デンカ社製、Li-400）を用いた。

[0056]（評価方法）

（1）平均粒子径、CV値及び平均球形度

実施例と比較例で得られた粒子のFE-SEM像を画像解析ソフト（WINROOF、三谷商事社製）を用いて解析することにより、平均粒子径を測定した。

また、標準偏差を算出し、得られた数値から粒子径の変動係数（CV値）を

算出した。

更に、粒子の最小径と最大径の比から球形度を求め、平均球形度を算出した。

なお、実施例 1、2 及び比較例 1、2 の F E - S E M 像を図 1 ～ 4 に示す。図 3、4 に示すように、比較例 1、2 では球形粒子が得られなかったため、評価 (1) ～ (5) 及び (8) は行わなかった。

[0057] (2) 比重

実施例と比較例で得られた粒子の比重を、乾式自動密度計（島津製作所社製、アキュピック I I 1 3 4）を用いて測定した（サンプル量：0.2 g）。

[0058] (3) 体積抵抗率

実施例と比較例で得られた粒子の体積抵抗率を、粉体抵抗測定システム（三菱化学アナリテック社製）を用いて、荷重 15 N での体積抵抗値を測定した。

[0059] (4) 全光線反射率

実施例と比較例で得られた粒子について、積分球付き分光光度計（日立製作所社製、U-4100 型）を用いて、400 ～ 800 nm の全可視光領域の反射スペクトルを測定し、その反射率の平均値を求めた。

[0060] (5) 分散性

実施例と比較例で得られた粒子の分散性を、遠心沈降・光透過方式の分散安定性分析装置（L. U. M 社製 L U M i S i z e r 6 1 2）を用いて評価した。具体的には、ポリビニールアルコール（PVA）の 5 % 水溶液に対して粒子を 5 重量 % の割合で分散した組成物約 1 ml をガラス製分析セルに入れ、その上澄み液に光を照射し、1 時間あたりの透過する光量の変化量の積分値を求め、分散性を以下の基準で評価した。

1 時間後の光量の変化量の 5 % 以下の場合：○

1 時間後の光量の変化量の 5 % を超える場合：×

[0061] (6) T O F - S I M S 測定

得られた粒子について、T O F - S I M S 5 型装置（I O N - T O F 社製

）を用いて、飛行時間型二次イオン質量分析法（Time-of-Flight Secondary Mass Spectrometry, TOF-SIMS）によるベンゼン環に由来する質量スペクトル（77.12付近）、及び、ナフタレン環に由来する質量スペクトル（127.27付近）の確認を行った。なお、TOF-SIMS測定は、下記のような条件で行った。また、空気中や保管ケースに由来するコンタミをできるだけ避けるために、サンプル作製後に、シリコンウェハー保管用クリーンケースにて保管した。

《測定条件》

一次イオン：209Bi+1

イオン電圧：25kV

イオン電流：1pA

質量範囲：1～300mass

分析エリア：500×500μm

チャージ防止：電子照射中和

ランダムラスタスキャン

[0062] （7）X線回折

X線回折装置（SmartLab Multipurpose、リガク社製）を用い、以下の測定条件で測定した。

《測定条件》

X線波長：CuKα1.54Å、測定範囲： $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ 、スキャン速度： $4^\circ / \text{min}$ 、ステップ： 0.02°

得られた回折データについて、 $2\theta = 26.4^\circ$ の位置にピークが検出されるか否かを確認した。

[0063] （8）ゼータ電位

顕微鏡電気泳動方式ゼータ電位測定装置（MODEL 502、日本ルフト社製）を用いて、粒子のゼータ電位を測定した。具体的には、濃度0.01MのKCl水溶液を支持電解質として用い、少量の黒色粒子を分散したKC

1 溶液を測定用セルに注入した。その後、顕微鏡で観察しながら電圧をかけ、粒子が動かなくなる（静止する）まで調整し、その時の電位をゼータ電位とした。

[0064]

[表1]

	製造工程					カーボン粒子					評価								
	1,5-DHN の濃度 (mol/L)	反応 温度 (°C)	反応 時間 (h)	溶媒(体積%)		乾燥後 加熱温度 (°C)	材料	ピーク 強度比	TOF-SIMS測定		X線回折	平均 粒子径 (μm)	粒子径 のCV値 (%)	平均 球形度 (%)	比重 (g/cm ³)	体積 抵抗率 (Ω・cm)	分散性	ゼータ電位 (mV)	全光線 反射率(%)
				エタノール	DMF				ベンゼン環	ナフタレン環									
実施例1	0.15	80	1	100	0	110	アモルファスカーボン	1.8	有	有	無	2.1	5	98.0	1.53	>10 ⁷	○	16	4.5
実施例2	0.15	80	6	70	30	200	アモルファスカーボン	1.5	有	有	無	0.61	7	95.0	1.45	>10 ⁷	○	-44	4.0
実施例3	0.15	80	6	40	60	350	アモルファスカーボン	1.3	有	有	無	0.20	10	92.0	1.34	>10 ⁷	○	-58	3.2
実施例4	0.0015	50 (超音波)	2	100	0	110	アモルファスカーボン	1.4	有	有	無	0.007	14	92.0	1.30	>10 ⁷	○	78	2.5
比較例1	0.15	80	6	0	100	110	アモルファスカーボン	1.1	有	有	無	球形粒子 でできず	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	0.15	80	6	30	70	150	アモルファスカーボン	1.0	有	有	無	球形粒子 でできず	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	従来法で製造						アモルファスカーボン	0.8	有	無	無	3.5	30	89	1.8	>10 ⁷	×	-9	10
比較例4	アセチレンブラック粒子						アモルファスカーボン	0.85	-	-	無	0.048	25	85	1.9	0.2	×	-19.7	1.5

産業上の利用可能性

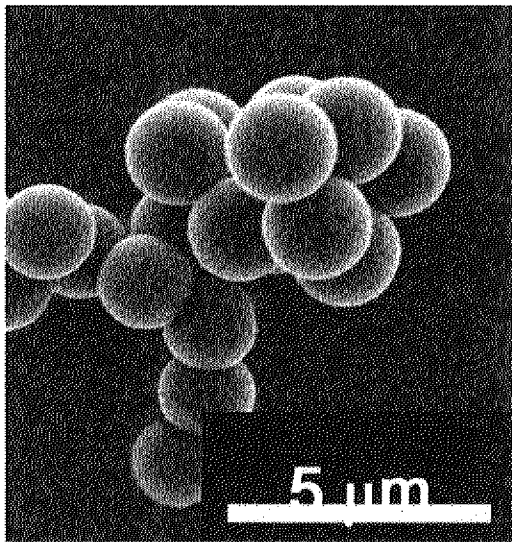
[0065] 本発明によれば、電気絶縁性が高く、可視光領域において高い黒色性を有し、分散性に優れる黒色粒子、及び、該黒色粒子の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

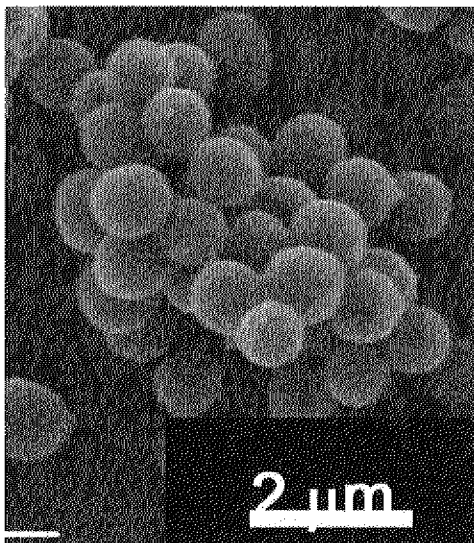
- [請求項1] アモルファスカーボンを含む黑色粒子であって、
前記アモルファスカーボンは、オキサジン樹脂が含有するカーボンに由来するものであり、
比重が 1.8 g/cm^3 以下、
ゼータ電位が $-70 \sim +80 \text{ mV}$ 、
波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ で測定した全光線反射率の平均が 5% 以下、
ラマンスペクトルで測定した場合のGバンドとDバンドのピーク強度比が 1.2 以上である
ことを特徴とする黑色粒子。
- [請求項2] 平均粒子径が $0.005 \sim 50 \mu\text{m}$ 、平均球形度が 90% 以上、変動係数（CV値）が 20% 以下であることを特徴とする請求項1記載の黑色粒子。
- [請求項3] 体積抵抗率が $1.0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の黑色粒子。
- [請求項4] 波長 $400 \sim 800 \text{ nm}$ で測定した全光線反射率の平均が 4.5% 以下であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の黑色粒子。
- [請求項5] 飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）によって被覆層を測定した場合、ベンゼン環に由来する質量スペクトル、及び、ナフタレン環に由来する質量スペクトルのうち少なくとも1つが検出されることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の黑色粒子。
- [請求項6] X線回折法によって被覆層を測定した場合、 2θ が 26.4° の位置にピークが検出されないことを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の黑色粒子。
- [請求項7] 請求項1、2、3、4、5又は6記載の黑色粒子を製造する方法であって、
トリアジン、ジヒドロキシナフタレン及び溶媒を含有する混合溶液を反応させる工程を有することを特徴とする黑色粒子の製造方法。

- [請求項8] 請求項1、2、3、4、5又は6記載の黒色粒子を製造する方法であって、
ホルムアルデヒド、脂肪族アミン、ジヒドロキシナフタレン及び溶媒を含有する混合溶液を反応させる工程を有することを特徴とする黒色粒子の製造方法。
- [請求項9] 溶媒は、単一成分のみからなるものであり、溶解度パラメーター（SP値）が9.0以上、沸点が150℃以下であることを特徴とする請求項7又は8記載の黒色粒子の製造方法。
- [請求項10] 溶媒は、2種類以上の溶媒から構成される混合溶媒であり、前記混合溶媒は、沸点150℃以上の溶媒を含有し、かつ、前記沸点150℃以上の溶媒の含有量が60体積%以下であることを特徴とする請求項7又は8記載の黒色粒子の製造方法。

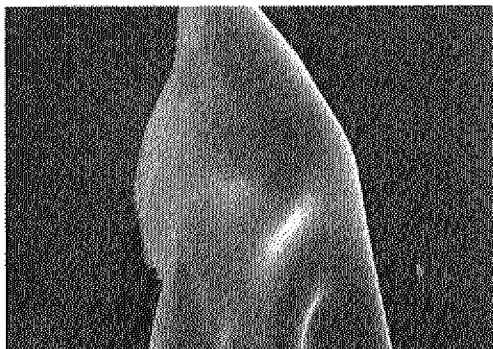
[図1]



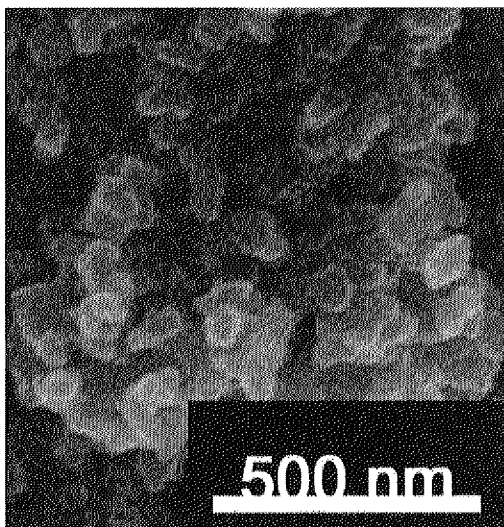
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005999

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C1/44(2006.01)i, C01B32/05(2017.01)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)

C09C1/44, C01B32/05

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-068829 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), claims; paragraphs [0002], [0039] to [0041] (Family: none)	1, 3-5, 8
A	JP 2014-162116 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 08 September 2014 (08.09.2014), claims; paragraphs [0037] to [0050]; examples (Family: none)	1-10

☒ 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
24 March 2017 (24.03.17)

Date of mailing of the international search report
04 April 2017 (04.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005999

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/027674 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), claims; paragraphs [0006], [0013] to [0025]; examples; fig. 1 & US 2014/0194018 A1 claims; paragraphs [0007] to [0008], [0027] to [0050]; examples; fig. 1 & EP 2746337 A1	1-10
A	WO 2007/129640 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 November 2007 (15.11.2007), claims; examples & US 2009/0318658 A1 claims; examples & CN 101437895 A & KR 10-2009-0005130 A & TW 200801077 A & JP 4378424 B2	1-10
A	JP 2015-093883 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 May 2015 (18.05.2015), claims; paragraphs [0006], [0034] to [0049]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 11-097011 A (Unitika Ltd.), 09 April 1999 (09.04.1999), claims; paragraphs [0004] to [0013]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 6-505693 A (Edison Polymer Innovation Corp.), 30 June 1994 (30.06.1994), entire text & US 5152939 A entire text & WO 1992/016470 A1 & EP 646102 A1 & DE 69220385 C & CA 2104122 A1	1-10
A	JP 2004-285195 A (Lignyte Co., Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), entire text (Family: none)	1-10
P,A	WO 2016/047606 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 March 2016 (31.03.2016), entire text & JP 5926868 B1	1-10
P,A	JP 2016-097654 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 May 2016 (30.05.2016), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09C1/44(2006.01)i, C01B32/05(2017.01)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（IPC））

Int.Cl. C09C1/44, C01B32/05

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

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
X	JP 2011-068829 A（積水化学工業株式会社）2011.04.07, 特許請求の範囲, 段落[0002], [0039]-[0041] （ファミリーなし）	1, 3-5, 8
A	JP 2014-162116 A（積水化学工業株式会社）2014.09.08, 特許請求の範囲, 段落[0037]-[0050], 実施例 （ファミリーなし）	1-10

☒ 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

24.03.2017

国際調査報告の発送日

04.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

仁科 努

4Z

4079

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 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 2013/027674 A1 (積水化学工業株式会社) 2013. 02. 28, 請求の範囲, 段落[0006], [0013]-[0025], 実施例, [図 1] & US 2014/0194018 A1, 特許請求の範囲, 段落[0007]-[0008], [0027]-[0050], 実施例, [図 1] & EP 2746337 A1	1-10
A	WO 2007/129640 A1 (積水化学工業株式会社) 2007. 11. 15, 請求の範囲, 実施例 & US 2009/0318658 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 101437895 A & KR 10-2009-0005130 A & TW 200801077 A & JP 4378424 B2	1-10
A	JP 2015-093883 A (積水化学工業株式会社) 2015. 05. 18, 特許請求の範囲, 段落[0006], [0034]-[0049], 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 11-097011 A (ユニチカ株式会社) 1999. 04. 09, 特許請求の範囲, 段落[0004]-[0013], 実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-505693 A (エディソン・ポリマー・イノベーション・コーポレ イション) 1994. 06. 30, 全文 & US 5152939 A, 全文 & WO 1992/016470 A1 & EP 646102 A1 & DE 69220385 C & CA 2104122 A1	1-10
A	JP 2004-285195 A (リグナイト株式会社) 2004. 10. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-10
P, A	WO 2016/047606 A1 (積水化学工業株式会社) 2016. 03. 31, 全文 & JP 5926868 B1	1-10
P, A	JP 2016-097654 A (積水化学工業株式会社) 2016. 05. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-10