



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08B 31/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/27617</p> <p>(43) 国際公開日 1996年9月12日(12.09.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00460 (22) 国際出願日 1996年2月28日(28.02.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/44487 1995年3月3日(03.03.95) JP</p> <p>(71) 出願人 日本コーンスターチ株式会社 (JAPAN CORN STARCH CO., LTD.)[JP/JP] 〒460 愛知県名古屋市中区丸の内二丁目20番19号 Aichi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 田中秀行(TANAKA, Hideyuki) 打江 勇(UTSUE, Isamu) 奥村康仁(OKUMURA, Yasuhito) 川松哲也(KAWAMATSU, Tetsuya) 田中 浩(TANAKA, Hiroshi) 〒447 愛知県碧南市玉津浦町1番地 日本コーンスターチ株式会社 開発研究所内 Aichi, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 飯田堅太郎, 外(IIDA, Kentaro et al.) 〒460 愛知県名古屋市中区栄二丁目11番18号 Aichi, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, FI, KR, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54) Title : ESTERIFIED AND VINYL ESTER-GRAFTED STARCH

(54) 発明の名称 エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉

(57) Abstract

A modified starch which has been esterified and grafted with a polyvinyl ester and is usable as a biodegradable molding material. The esterifying acid is at least one member selected from among saturated and unsaturated C₂₋₁₈ fatty acids and aromatic carboxylic acids. The acid of the grafting vinyl ester is at least one member selected from among saturated and unsaturated C₂₋₁₈ fatty acids and aromatic carboxylic acids. A molded article obtained from the starch can easily achieve the desired flexibility and a toughness on a practical level and has excellent moisture-related characteristics, even when it contains no or little plasticizer.

(57) 要約

エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている生分解性の成形材料として使用できる修飾澱粉。エステル化の対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択される。ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数2～18の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択される。本発明のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉で成形した成形品は、可塑剤が無配合または少量配合でも、所要の柔軟性及び実用化レベルの靱性を容易に得られ、水分関連物性にも優れている。

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をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BZ	ベリーズ	GB	ガブリス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MK	マケドニア共和国	TD	チャド
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TG	トーゴ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MW	モザンビーク	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CU	キューバ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
						VN	ベトナム

(1)

明 細 書

エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉

背 景 技 術

5 本発明は、新規なエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及びその合成方法、該エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を用いた生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

近年環境問題が討議される中で、各種の生分解性プラスチック（熱可塑性樹脂組成物）の開発が盛んである。

10 その中で、高度エステル化澱粉やビニルグラフト化澱粉等の澱粉誘導体を使用する生分解性プラスチックに関する提案も種々なされている。

なお、本発明の発明性に直接影響を与えるものではないが、公知文献として下記のようなものが存在する。

15 エステル化澱粉の例としては、USP 5 3 6 7 0 6 7、PCT/US 9 2 / 0 2 0 0 3等があり、他方、グラフト化澱粉の例としては、特開平5-125101号、及び " A New Bio-degradable Plastic Made from Starch Graft Poly(methyl Acrylate) Copolymer " (Journal of Applied Polymer Science, Vol. 22, 459-465, 20 1978) 等がある。

しかし、本発明者らが知る限りにおいては、澱粉誘導体を使用する生分解性プラスチックが実用化され上市された例を見聞しない。

その理由は、高度エステル化澱粉やビニルグラフト化澱粉を使用した成形品等（成形品・フィルム・シート・発泡体を言う。）について、本発明者らが、物性試験を行った結果によれば、下記の如く
25 であると推定される。

(2)

①成形品等に形成した場合において、脆く実用化レベルの靱性を得難い。実用化レベルの靱性を得ようとしたり、また軟質成形品を得ようとする多量に可塑剤を配合する必要がある（可塑剤の多量配合は強度低下・物性の経時劣化等の問題を引き起こす）。

- 5 ②成形品等は、水分の影響を受け易く、即ち、感水性が高く、耐水性・耐湿性・撥水性・耐水蒸気透過性等の水環境下物性において実用化レベルのものを得難い。

発 明 の 開 示

- 10 本発明は、上記にかんがみて、成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に所要の柔軟性及び実用化レベルの靱性を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水分関連物性のものが容易に得られる澱粉誘導体及びその合成方法並びに熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

- 15 本発明者らは、上記課題を解決するために、澱粉系生分解樹脂の研究開発に鋭意努力をした結果、下記構成のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及びその合成方法並びに前記澱粉を含む熱可塑性樹脂組成物に想到した。

- (1) 請求項 1～2 に係るエステル化ビニルエステルグラフト重合
20 澱粉は、エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、

前記エステル化の対応酸が、炭素数 2～18 の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の 1 種または 2 種以上から選択され、

- 25 前記ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数 2～18 の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の 1 種または 2 種以上から選択されている、構成を全部または要部とすることを特徴とする。

(3)

(2) 請求項 3～14 に係るエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法は、①エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うこと、及び／又は②グラフト化を、ビニルエステルを

5 グラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行う

ことを構成の全部または要部とすることを特徴とする。

(3) 請求項 15～20 に係る熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマーの全部または一部が、請求項 1 または 2 に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉で構成され、副資材として生分解性

10 可塑剤及び／またはフィラーが配合されてなることを構成全部または要部とすることを特徴とする。

図面の簡単な説明

第 1 図

15 実施例 1 のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

第 2 図

実施例 2～4 のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

20 第 3 図

実施例 5 のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

第 4 図

25 実施例 6 のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製処方を示す流れ図

第 5 図

(4)

比較例1のエステル化澱粉の調製処方を示す流れ図

第6図

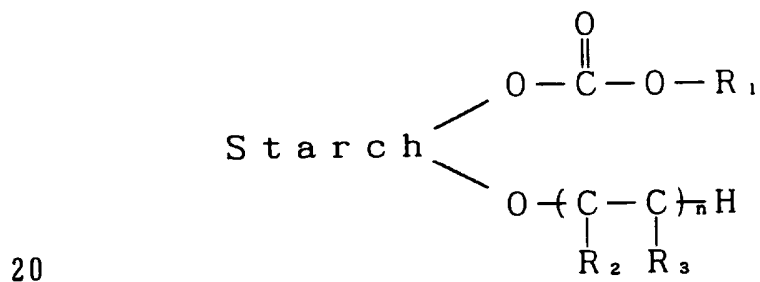
比較例2のグラフト化澱粉の調製処方を示す流れ図

5 発明を実施するための最良の形態

A. 本発明のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉は、基本的には、エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、エステル化の対応酸が、炭素数2~18の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の1種または2種以上から選択され、ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数2~18の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の1種または2種以上から選択されている構成である。

即ち、エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉は、下記構造式で示されるものである。

15 <構造式>



ここで S t a r c h : 澱粉分子残基

R₁ : 炭素数1~17 (望ましくは1~7) のアルキル基

25 R₂ : 水素またはアルキル基

R₃ : O C O R₄、C O O R₄

(5)

R₄ : 炭素数 1 ~ 17 (望ましくは 1 ~ 7) のアルキル基、アルケニル基、アリアル基のいずれか

なお、R₁、R₄ におけるアルキル基としては、メチル・エチル・プロピル・ブチル・オクチル・ドデシル・ステアシル等を、アルケニル基としては、アクリル・ヘキセニル・オクテニル等のアルケニル基等を、アリアル基としてはベンジル・Pトルイル・キシリル等を、それぞれ具体的に挙げる事ができる。これらの内で、メチル・エチル・プロピル等のアルキル基がとくに好ましい。

(1) 通常、エステル化の置換度 (DS) は 0.1 ~ 2.8 (望ましくは 0.5 ~ 2.5) であり、ポリビニルエステルのグラフト化率が 50 wt% 以下 (望ましくは 5 ~ 45 wt%) とする。

ここで、DS が、0.1 未満では吸湿性・成形性等の物性に改善効果が薄い。また、DS が 2.8 を超えると生分解性の速さが遅くなる。

15 グラフト化率が 50 wt% を越えると生分解性の速さが遅くなる。

B. 上記エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法は、特に限定されないが、下記方法で合成することが望ましい。

即ち、①エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うこと、及び/又は②グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行う。

エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の原料澱粉としては、①コーンスターチ、ハイアミロースコーンスターチ、小麦澱粉等の地上茎未変性澱粉、②馬鈴薯澱粉、タピオカ澱粉等の地下茎未変性澱粉、及び、③それらの澱粉の低度エステル化・エーテル化・酸化・酸処理化・デキストリン化された化工澱粉、等を挙げる事が

(6)

できる。これらは原料澱粉には、単独または複数併用して使用することができる。

また、エステル化及びグラフト化は、どちらを先にしてもよく、グラフト化後エステル化、エステル化後グラフト化等任意である。

- 5 さらには、市販のエステル化澱粉またはビニルエステルグラフト化澱粉を、それぞれ、ビニルエステルを試薬としてグラフト化またはエステル化しても良い。また、グラフト化は、カップリング法であっても良い。

- 10 さらに、エステル化・グラフト化を水の存在下で、ビニルエステルを、エステル化・グラフト化試薬として澱粉と反応させて行うことも可能である。例えば、水分散媒中でグラフト化後、脱水・洗浄・乾燥工程を経ずに、そのまま連続的にエステル化を行うこともできる（実施例6参照）。

- 15 (2) エステル化試薬としてのビニルエステルとしては、エステル基炭素数2～18（好ましくは炭素数2～7）のものを、単独または複数併用して使用する。エステル基炭素数が18を越えると、試薬有効率は高くなるが、反応効率が低下する。また、エステル基炭素数2～7の範囲では、反応効率の面で高レベルを維持できて（70%以上）望ましい。

- 20 具体的には、下記のを例示でき（括弧内はエステル基炭素数の数）、それらの内で、特に、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルが、高い反応効率の観点から望ましい。

- 25 ①酢酸ビニル（C2）、プロピオン酸ビニル（C3）、ブタン酸ビニル（C4）、カブロン酸ビニル（C6）、カプリル酸ビニル（C8）、ラウリン酸ビニル（C12）、パルミチン酸ビニル（C16）、ステアリン酸ビニル（C18）等の飽和；または、アクリ

(7)

ル酸ビニル (C3)、クロトン酸ビニル (C4)、イソクロトン酸ビニル (C4)、オレイン酸ビニル (C18) 等の不飽和の脂肪族カルボン酸ビニルエステル、

②安息香酸ビニル、p-メチル安息香酸ビニル等の芳香族カルボン酸のビニルエステル) を使用可能である。

(3) 非水有機溶媒の一方の態様は、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合である。

この場合は、精製工程における特別な溶媒回収工程は不要となる。なお、従来のビニルエステルを使用したエステル化反応において、このような反応形式は採用されていない。

また、この態様の場合、低分子量化の防止効果及びビニルエステルの反応効率が向上して望ましい一方、ビニルエステルが液状(加熱溶解したものを含む。)のものに限られるとともに、若干の反応不均一性を有する。

これに使用できるビニルエステルとしては、前項記載のビニルエステルを挙げることができる。

(4) 非水有機溶媒の他方の態様は、反応試薬であるビニルエステルを非水有機溶媒として使用できない、または、使用しない場合である。

この場合、ビニルエステルの種類にとらわれず、反応溶液濃度・反応速度の調整が容易である利点を有し、ビニルエステルを有機溶媒として使用する場合に比して、反応均一性が高い反面、ビニルエステルと溶媒との分離回収を必要とする。

この場合の非水有機溶媒としては、①ビニルエステルをジメチルスルホキシド (DMSO)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ピリジン等の澱粉溶解性の極性溶媒、又は、②酢酸エチル・アセトン

(8)

等の澱粉非溶解性であって、また、ビニルエステル・生成エステル化澱粉溶解性（但しビニルエステルと非反応性）の極性溶媒を、単独または複数併用して使用することができる。

特に、DMSO、DMF、ピリジン等の澱粉溶解性の非水有機溶媒が、反応効率、反応の均一性の観点から望ましい。

(5) エステル化触媒としては、下記例示の①アルカリ・アルカリ土類・両性金属から選択される金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩もしくは有機酸塩、炭酸塩、あるいは金属アルコキシド、②有機物層間転移触媒、及び、③アミノ化合物、の各群のいずれからか選択して使用する。これらの内で、①が反応効率及び触媒コストの観点から望ましい。

①苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウムなどのアルカリ金属水酸化物；酢酸ソーダ、プロピオン酸ソーダ、Pトルエンスルホン酸ソーダなどのアルカリ金属有機酸塩；水酸化バリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、Pトルエンスルホン酸バリウム等のアルカリ土類金属有機酸塩；燐酸ソーダ、燐酸カルシウム、重亜硫酸ソーダ、重炭酸ソーダ、硫酸カリ等の鉍酸塩、アルミン酸ソーダ、亜鉛酸カリ、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛等の両性金属の酸性塩や水酸化物、炭酸ソーダ、重炭酸カリウム等の炭酸塩。

②ジメチルアミノピリジン、ジエチルアミノ酢酸等のアミノ化合物。

③N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムクロリド、N-テトラエチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム化合物。

(6) 上記各種触媒は、製造に際して、予め澱粉に含浸させておくことが、ビニルエステルを媒体とする反応や澱粉を溶解させない非

(9)

水媒体中で反応を行う場合に、反応効率が向上して望ましい。

澱粉に触媒を含浸させる前処理の方法としては、原料澱粉を触媒を含む水溶液や溶媒に漬ける方法、溶媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をニーダー等の混練装置を使用して混ぜる方法、触媒を含む水溶液
5 は、溶媒と澱粉をドラムドライヤー等の澱粉のアルファ化装置でアルファ化する方法、触媒を含む水溶液や溶媒と澱粉をバッチクッカー又は連続クッカーで糊化含浸させる方法等、各種の含浸方法が採用可能である。

(7) エステル化における反応温度条件は、特に規定されないが、
10 通常、30～200℃、反応効率の見地から望ましくは、60～150℃とする。

従来の酸無水物を使用する反応においては、澱粉の低分子量化（加水分解）を防ぐ目的で、40℃以下の温度条件が採用されていたが、ビニルエステルを使用する場合は、酸の副成がないため、それ
15 らより高温で反応を行わすことができ、反応効率を増大できる。

エステル化試薬として使用するビニルエステルの使用量に関しては、原料澱粉1モルに対し、1～20倍モルとし、より好ましくは、3～7倍モルとする。

またエステル化触媒の使用量は、通常、対澱粉無水物当たり1～
20 30%とする。

< B - 2 > グラフト化：

(1) グラフト化試薬としてのビニルエステルは、上記のエステル化試薬に使用したものを使用できるが、それらに加えて、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル類も使用可能である。

25 グラフト化は、前記エステル化の前工程または後工程のいずれで行ってもよく、さらには、市販の適宜置換度のエステル澱粉をグラ

(1 0)

フト化しても良い。

(2) ラジカル重合法としては、特に限定されず、①グラフト化試薬としてのビニルエステルモノマーを溶媒として行う塊状重合、②前記エステル化に使用する非水有機溶媒中で行う溶液重合、③水中で行う懸濁重合、等任意である。

ここで、反応条件は、汎用の澱粉グラフト化時の条件に準ずる。

例えば、塊状重合の場合、重合モノマー中に澱粉を加え、ホモジナイザー等で均一化した後、昇温し開始剤を添加して重合させる。

溶液重合の場合、澱粉をDMSO中に加え、85℃で糊化させた後、重合モノマーを加えて昇温し、開始剤を添加して重合させる。

懸濁重合の場合、澱粉と所定量の水でスラリーを作り、これに重合モノマーと乳化剤を加えて、ホモジナイザーで乳化した後、昇温し開始剤を添加して重合させる。

(3) ラジカル重合開始剤としては、特に限定されないが、過硫酸アルカリ、ジアシル過酸化物、ジアルキル過酸化物、アゾ化合物を使用できる。具体的には、塊状重合の場合、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を、溶液重合の場合、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、過硫酸アンモニウム等を、懸濁重合の場合、硝酸第二セリウムアンモニウム、クメンヒドロペルオキシド、過酸化アセチル等をそれぞれ例示できる。これらの内で、特に、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、硝酸第二セリウムアンモニウムが望ましい。その添加量は、通常、対重合モノマーで0.1～20.0%とする。

なお、ラジカル重合開始剤と共に、助触媒として、アルカリ・アルカリ土類・両性金属のなかから選択される金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩もしくは炭酸塩を使用することが望ましい。その添加量

(1 1)

は、通常、対重合モノマーで0.1～20.0%とする。

C. 本発明の生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物は、ベースポリマー及び副資材からなる。ベースポリマーの全部または一部が、上記エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉からなる。副資材
5 が、生分解性可塑剤及び/またはフィラーを含有する。ここで、ベースポリマー中のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の比率は、5～100wt%、望ましくは、25～100wt%とする。可塑剤の配合量は、通常、0～60phr、望ましくは30phr以下とする。また、フィラー配合量は、通常、0～200phr、望
10 ましくは0～150phrとする。

(1) ベースポリマーとしてエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉に混合するポリマーとしては、エステル及び/又はエーテル系澱粉誘導体、及び、生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、及びポリビニルエステル、群から1種また
15 は2種以上を選択して使用することが望ましい。さらに、ポリアミド系、ポリカーボネート、ポリウレタン等、ポリビニルエステル以外のビニルポリマー、ポリオレフィン、ポリアルキレンオキシド、及び、生分解性ポリアルキレンオキシド、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンメチルフア
20 クリレート共重合体、ABS樹脂、スチレンアクリロニトリル共重合体等も使用可能である。

具体的には、

生分解性ポリエステル：ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリアジペート、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシブチレー
25 トバレエート等。

セルロース誘導体：酢酸セルロース、ヒドロキシアルキルセル

(1 2)

ロース、カルボキシアルキルセルロース等。

ポリビニルエステル：ポリ酢酸ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルカルバゾール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、等。

5 ポリオレフィン：ポリエチレン、ポリイソブチレン、ポリプロピレン、等。

 ビニルポリマー（ポリビニルエステルを除く）：塩化ビニル、ポリスチレン。

 ポリアルキレンオキシド：ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、等。

 (2) 生分解性可塑剤としては、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪酸エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれからか1種または2種以上が選択して使用する

15 ることが望ましい。

 具体的には、

 フタル酸エステル：ジメチル、ジエチル、ジブチル、ジオクチル等のフタル酸エステル、エチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルブチルグリコレート等

20

 脂肪族二塩基酸エステル：オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アジピン酸ブチル、アジピン酸nヘキシル等

25

 芳香族カルボン酸エステル：トリメリット酸トリオクチル、ジエチレングリコールベンゾエート、オキシ安息香酸オクチル等

(1 3)

5 脂肪酸エステル誘導体：スークロースオクタアセテート、ジエチレングリコールジベンゾエートエキシ酸エステル：アセチルリシノール酸メチル、アセチルクエン酸トリエチル、トリアセチン、トリプロピオニン、ジアセチルグリセリン、グリセリンモノステアレート等

10 燐酸エステル：燐酸トリブチル、燐酸トリフェニル等
エポキシ可塑剤：エポキシ化大豆油、エポキシ化ヒマシ油、アルキルエポキシステアレート等

高分子系可塑剤：各種液状ゴム、テルペン類、リニアポリエステル等

(3) フィラーとしては、天然系無機質フィラーまたは天然系有機質フィラーから1種または2種以上が選択して使用する。

15 具体的には、

20 無機質フィラー：タルク、酸化チタン、クレー、チョーク、ライムストーン、炭酸カルシウム、マイカ、ガラス、ケイソウ土、ウォールアストナイト、各種のシリカ塩、マグネシウム塩、マンガン塩、ガラス繊維、各種セラミック粉末等。

25 有機質フィラー：セルロース繊維や粉（誘導体含む）、木粉、パルプ、ピーカンファイバー、綿粉、穀物外皮粉、コットンリントー、木材繊維、バカス等。

D. 用途：

上記本発明のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉及び熱

(1 4)

可塑性樹脂組成物の用途としては、下記の如く幅広い展開が可能である。

(1) エクストルダ、キャスト、ロール、インフレーション等によるフィルム化、シート化する。

5 (2) 紙、シート、フィルム、不織布等の加工に使用して、ラミネート製品、塗工製品を得る。

(3) 紙の製造工程のいずれかの段階で添加して機能性を紙、紙加工製品に付与する。

10 (4) 不織布の製造工程のいずれかの段階で添加して機能性を不織布、不織布加工製品に付与する。

(5) 水中にエマルジョン化、ディスパーション化して使用する。

(6) 射出、押出し、ブロー、トランスファー、圧縮成形等により中実ないし発泡体成形品を得る。

本発明のエステル化、グラフト化澱粉及びその合成方法並びに合
15 成樹脂組成物は、後述の実施例で支持される如く、成形品等に形成した場合において、可塑剤の無配合または少量配合で成形品に実用化レベルの常態物性（乾燥強度）（特に耐衝撃性及び柔軟性）を容易に得ることができ、しかも、成形品に実用化レベルの水環境下物性も容易に得られる。

20 そして、上記効果に加えて（一部重複するが）

1) 成形品等の応力伸びが10%以上のものが容易に得られる。

2) 同じく水蒸気透過性が、格段に改良された。

25 3) 熱可塑性樹脂組成物において、フィルム化させる為の、即ち、樹脂弾性率と可塑剤量との比較において、可塑剤量が大幅に減少された。

(1 5)

4) 同じく可塑剤の保持能力が格段に向上した。

5) 安価な鉱物質フィラー（例：タルク、炭酸カルシウム等）を50wt%まで、良好な成形性を維持しながら混合できるようになった。

5 6) 射出成形品の曲げ弾性を下げ、可撓性を与えることが出来た。

と言う、新しい効果も見いだされた。しかも、生分解性は尚も確保されている。

これらの効果は、澱粉のアルコール性水酸基を介して導入した
10 アシル基（エステル）とグラフトポリビニルエステルとの存在が相乗して、分子量の増大とともに、適度な結晶性、内部可塑化効果、極性分布、さらには、ほとんどの澱粉アルコール性水酸基の封鎖等に起因すると推定される。

15 <実施例>

以下に、本発明の効果を確認するために、比較例と共に行った実施例について説明をするが、本発明はそれらの実施例により、何等制約を受けるものではない。なお、以下の説明で配合単位を示す「部」は、とくに断らない限り重量単位を意味する。

20 A-1. エステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の調製（合成）：

[実施例1]

図1に示す処方により、グラフト化をプロピオン酸ビニルモノマーを用いて溶液重合により行ってエステル化ビニルエステルグラ
25 フト重合澱粉を調製した。

[実施例2～4]

(1 6)

図 2 に示す処方により、グラフト化を酢酸ビニルモノマーを用いて懸濁重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

[実施例 5]

5 図 3 に示す処方により、グラフト化を酢酸ビニルモノマーを用いて塊状重合により行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

[実施例 6]

10 図 4 に示す処方により、グラフト化・エステル化を酢酸ビニルモノマーを用いて水の存在化で行ってエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を調製した。

[比較例 1]

図 5 に示す処方により、酢酸ビニルモノマーを用いてエステル化澱粉を調製した。

15 [比較例 2]

図 6 に示す処方により、酢酸ビニルモノマーを用いて懸濁重合でグラフト化澱粉を調製した。

A-2. 上記各実施例、比較例で調製した生成物（澱粉誘導体）
20 について、下記各項目の物性試験を行った。その結果を表 1 に示す。

(1) グラフト化重量率：澱粉の水酸基にエーテル結合により付加したビニルポリマーの全体に対する重量率

(2) ホモポリマー重量率：グラフト重合時に、競争反応より合成されるビニルホモポリマーの全体に対する重量率

25 (3) 置換度：澱粉中のグルコースユニットに存在する全ての 2, 3, 6 位の反応性水酸基のうち、どれだけがエステル結合に変わっ

(1 7)

たを示す割合。置換度3が全て変わった状態（100%）。

B-1. 試験例：

[試験例1]

実施例3（アセチル化酢酸ビニルグラフト化澱粉）、比較例1（
5 高置換エステル化澱粉）、比較例2（酢酸ビニルグラフト化澱粉）
の各生成物（澱粉誘導体）100部に対し、可塑剤（エチルフタリ
ルエチルグリコレート：以下「EP EG」と略す）を、ほぼ同じレ
ベルの引張り弾性率を示すように、それぞれ表示部数配合して各樹
脂組成物を調製した。

10 該各樹脂組成物を、130℃でエクストルージョン後、射出成形
してJIS標準のダンベル試験片（1号形小型試験片）、曲げ試験
片、及び円盤試験片をそれぞれ調製した。

これらの試験片を使い、下記項目を物性試験を下記方法に従って
行った。

15 (1) 引張弾性率、引張強度、破断時伸び、応力伸び… J I S
K 7 1 1 3

(2) 寸法変化（収縮率）… 1号形小型試験片を40℃、75%
湿度に96時間保存後の寸法変化を保存前の寸法に対して比率で表
した。

20 (3) 吸湿性… 1号形小型試験片を23℃、75%湿度に96時
間保存後の重量増加を保存前の重量に対して比率で表した。

(4) 吸水性… 上記1号形小型試験片を20℃で冷水中に24時
間浸漬した後の重量を測定した。吸水量は、浸漬前に測定した試験
片の重量に対する重量の増加率（表面水分は除く）により表される

25 。

それらの試験結果を、表2に示すが、実施例3は、比較例1、2

(1 8)

に比して、同じレベルの引張弾性率を得るために、可塑剤の量が少なく、かつ、引張強度、靱性等においても優れ、さらには、耐水性、吸水性等の水分環境下物性も格段に向上していることが分かる。さらに、成形品の後収縮も実施例 3 は小さいことが分かる。

5 [試験例 2]

実施例 2 (アセチル化酢酸ビニルグラフト化澱粉)、比較例 1、及び比較例 2 の各生成物 100 部に対し、可塑剤 (E P E G) を表 3 に示す各部数配合してフィルムの伸び率が略同レベルとなるように、各樹脂組成物を調製した。

10 該各樹脂組成物を、130℃でエクストルージョンして、厚さ 30 μ のフィルムを作成する。

このフィルムを秤量 125 g/m² の両晒クラフト紙にヒートシールラミネートを行ってラミネート紙を調製する。

15 該ラミネート紙を用いて、下記項目を物性試験を下記方法に従って行った。

(1) 水蒸気透過性… J I S Z 0 2 0 8

(2) 耐水性…コブ法 (60分接触)、J I S P 8 1 4 0

(3) 耐折強度… J I S P 8 1 1 4 (この、耐折強度はフィルムの可塑剤保持力の尺度となる。)

20 それらの試験結果を表 3 に示すが、実施例 2 は、比較例 1、2 に比して、耐水蒸気透過性、耐水性等の水分環境下物性も格段に向上していることが分かる。さらに、可塑剤保持性も実施例 2 は、比較例 1、2 のいずれに比しても格段に高いことが分かる。

[試験例 3]

25 実施例 1 (プロピオニル化プロピオン酸ビニルグラフト澱粉)、比較例 1 及び比較例 2 の各生成物 100 部に対して、可塑剤 (トリ

(1 9)

アセチン) 及びフィラー (タルク) を表 4 に示す部数配合して各樹脂組成物を調製した。

該各樹脂組成物を、射出成形により J I S 標準曲げ試験片 (J I S K 7 2 0 3) を調製し、各試験片について曲げ強度と曲げ弾性率を測定した。

成形条件：温度 = 1 6 5 ° C 、射出圧 = 1 次 (6 5 %) 2 次 (3 5 %) 3 次 (3 0 %) 、射出成形機 = 日精樹脂工業製 P S - 4 0

それらの試験結果を表 4 に示すが、実施例 1 は、比較例 1、2 に比して、無機質フィラーを多量に配合でき、かつ、等量フィラー配合においては、曲げ弾性率が小さく、剛さの低い成形品が得易いことが分かる。

[試験例 4]

実施例 4 (アセチル化酢酸ビニルクラフト澱粉)、比較例 1 のそれぞれ 1 g を 2 0 g の頁岩土壌に混ぜ、最大容水量 6 0 % となるように水を加え、炭酸ガス発生量測定装置を使って、2 5 ° C で、分解により発生する炭酸ガス量を測定して生分解性の試験を行った。

それらの試験結果を表 5 に示すが、実施例 1 は、比較例 1 と同様、生分解性が維持されていることが分かる。

20 [試験例 5]

実施例 4 (アセチル化酢酸ビニルクラフト澱粉) 及び比較例 1 の各生成物について、ガラス転移点を「島津熱流束示差走査熱量計 D S C - 5 0 」で、下記条件により分析した。

条件…サンプル量：8,600mg、セル：アルミニウム、
25 ガス種類/流量：窒素/50.00mL/min
加熱速度：1 0 ° C /min、ホールド温度：2 2 0 ° C

(2 0)

それらの試験結果を表6に示すが、実施例1は、比較例1ではガラス転移点が177.86～184.31℃にのみ有るのに対してガラス転移温度が低温側にも存在し、可塑剤なしでも成形可能であることが分かる。

(2 1)

<表 1 >

	グラフト部 重量 %	ホモポリマー 重量 %	アセチル化部 (DS)
実施例 1	12.2	8.5	1.63
2	15.4	6.1	1.91
3	24.4	18.0	1.34
4	19.7	38.5	0.87
5	4.9	15.5	1.66
6	17.0	35.9	0.94
比較例 1	—	—	2.2
2	18.0	28.7	—

(2 2)

<表 2 >

	実施例 3	比較例 1	比較例 2
可塑剤 (部)	20	50	30
引張り弾性率 : A	5351	6315	7311
B	4620	4486	6407
C	4550	3980	5500
最大引張り強度 : A (Kg/cm ²)	156.5	123.7	123.5
B	115.8	83.0	101.7
C	109.1	48.5	62.0
破壊時伸び (%) : A	64.0	30.4	9.3
B	61.3	39.2	11.5
C	60.5	25.1	12.1
応力伸び (%) : A	21.0	3.0	5.0
B	20.0	4.0	5.0
C	20.0	4.0	4.5
収縮率 (%) : D	0.05	36.9	11.5
吸湿性 (%) : B	1.9	3.6	8.7
吸水性 (%)	2.0	5.8	12.5

注) A : 50%・23℃・72時間調湿直後
 B : 75%・23℃・96時間保存後
 C : 85%・40℃・96時間保存後
 D : 75%・40℃・96時間保存後

(2 3)

<表 3 >

	実施例 2	比較例 1	比較例 2
可塑剤 (部)	30	50	30
水蒸気透過性 (g/24H・m ²)	250	960	680
耐水性 (g/m ²)	4.5	4.9	10.5
耐折強度 (回) : A	1000<	78	201
B	1000<	34	126

注) A : 50%・23℃・72時間調湿直後

B : 75%・23℃・96時間保存後

<表 4 >

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
可塑剤 (トリアセチン)	10	10	10
<u>曲げ強度</u>			
タルク : 30	365.6	536.8	498.5
タルク : 50	501.5	成形不能	成形不能
<u>曲げ弾性率</u>			
タルク : 30	20338	59417	55789
タルク : 50	54322	—	—

(2 4)

<表 5 >

発生量積算 (m l)	実施例 1	比較例 1
4 時間後	3 . 8	4 . 4
1 2 時間後	1 2 . 4	1 4 . 7
2 4 時間後	1 7 . 8	2 2 . 4

<表 6 >

	実施例 4	比較例 1
オンセット : 1	1 1 . 9 9 °C	
2	3 9 . 3 8	
3	9 9 . 9 2	
4	1 6 4 . 4 7	1 7 7 . 8 6 °C
エンドセット : 1	1 8 . 6 6	
2	4 3 . 5 8	
3	1 3 7 . 6 4	
4	1 7 2 . 4 8	1 8 4 . 3 1

(2 5)

請求の範囲

1. エステル化と共に、ポリビニルエステルのグラフト化がなされている澱粉であって、
- 5 前記エステル化の対応酸が、炭素数 2 ～ 18 の飽和・不飽和脂肪酸類、芳香族カルボン酸類の 1 種または 2 種以上から選択され、
前記ポリビニルエステルの対応酸が、炭素数 2 ～ 18 の飽和・不飽和脂肪酸、芳香族カルボン酸の 1 種または 2 種以上から選択されている、
- 10 ことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉。
 2. 請求項 1 において、前記エステル化の置換度 (DS) が 0.1 ～ 2.8 であり、前記ポリビニルエステルのグラフト化率が 50 wt% 以下であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉。
- 15 3. 請求項 1 または 2 に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を合成する方法であって、
前記エステル化を、ビニルエステルをエステル化試薬とし、非水有機溶媒中でエステル化触媒を使用して澱粉と反応させて行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方
- 20 法。
 4. 請求項 3 において、前記ビニルエステルが液状 (加熱溶解したものを含む。) のとき、前記非水有機溶媒として該ビニルエステルを使用することを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。
- 25 5. 請求項 3 において、前記非水有機溶媒が、
 - ①澱粉溶解性の有機溶媒、及び/又は

(2 6)

②澱粉非溶解性であって、ビニルエステル・澱粉エステル溶解性（相溶性）の有機溶媒、

であることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

5 6. 請求項 3 において、前記エステル化触媒が、①アルカリ・アルカリ土類・両性金属から選択される金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩もしくは炭酸塩、有機酸塩、金属アルコキシド、②ジメチルアミノピリジン等の有機物層間転移触媒、及び、③第 4 級アンモニウム塩等のアミノ化合物、の各群のいずれからか選択されることを
10 特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

7. 請求項 3 において、前記エステル化触媒を、原料澱粉に予め含浸させておくことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

15 8. 請求項 1 または 2 に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法において、

前記グラフト化を、ビニルエステルをグラフト化試薬とし、ラジカル重合法により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

20 9. 請求項 3 において、前記グラフト化を、前記エステル化の前工程または後工程として行うとともに、ビニルエステルをグラフト化試薬としてラジカル重合法により行うこと、を特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

25 10. 請求項 1 または 2 に記載のエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉を合成する方法であって、

前記エステル化・グラフト化を水の存在下で、ビニルエステルを

(2 7)

、エステル化・グラフト化試薬として澱粉と反応させて行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

1 1. 請求項 8 において、ラジカル重合開始剤と共に、助触媒として、アルカリ・アルカリ土類・両性元素に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩もしくは炭酸塩を使用することを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

1 2. 請求項 8 において、ラジカル重合開始剤が、過硫酸アルカリ、ジアシル過酸化物、ジアルキル過酸化物、アゾ化合物、セリウム系開始剤、過酸化水素のいずれからか 1 種または 2 種以上選択されることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

1 3. 請求項 8 において、前記ラジカル重合法を前記ビニルエステルモノマーを溶媒として塊状重合により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

1 4. 請求項 8 において、前記ラジカル重合法を、前記エステル化に使用する非水有機溶媒中で、溶液重合により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

1 5. 請求項 8 において、ラジカル重合法を水中で、懸濁重合により行うことを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

1 6. 請求項 8 において、前記グラフト化時のラジカル重合の競争反応で発生するホモポリビニルエステルの生成物中の組成が 4 5 wt% 以下とするものであることを特徴とするエステル化ビニルエステルグラフト重合澱粉の合成方法。

1 7. ベースポリマー及び副資材からなり、生分解性を有する

(2 8)

熱可塑性樹脂組成物において、

ベースポリマーの全部または一部が、請求項 1 または 2 に記載のエステル化グラフト化澱粉で構成され、副資材として生分解性可塑剤及び／またはフィラーが配合されてなることを特徴とする熱可塑

5 性樹脂組成物。

1 8 . 請求項 1 7 において、前記ベースポリマーとしてエステル化グラフト化澱粉に混合されるポリマーが、エステル及び／又はエーテル系澱粉誘導体、及び、それぞれ生分解性ポリエステル、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステルの群
10 から 1 種または 2 種以上が選択されることを特徴とする生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物。

1 9 . 請求項 1 7 において、前記生分解性可塑剤として、フタル酸エステル、芳香族カルボン酸エステル、脂肪族二塩基酸エステル、脂肪酸エステル誘導体、リン酸エステル、ポリエステル系可塑
15 剤、エポキシ可塑剤、及び高分子系可塑剤のいずれからか 1 種または 2 種以上が選択されることを特徴とする生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物。

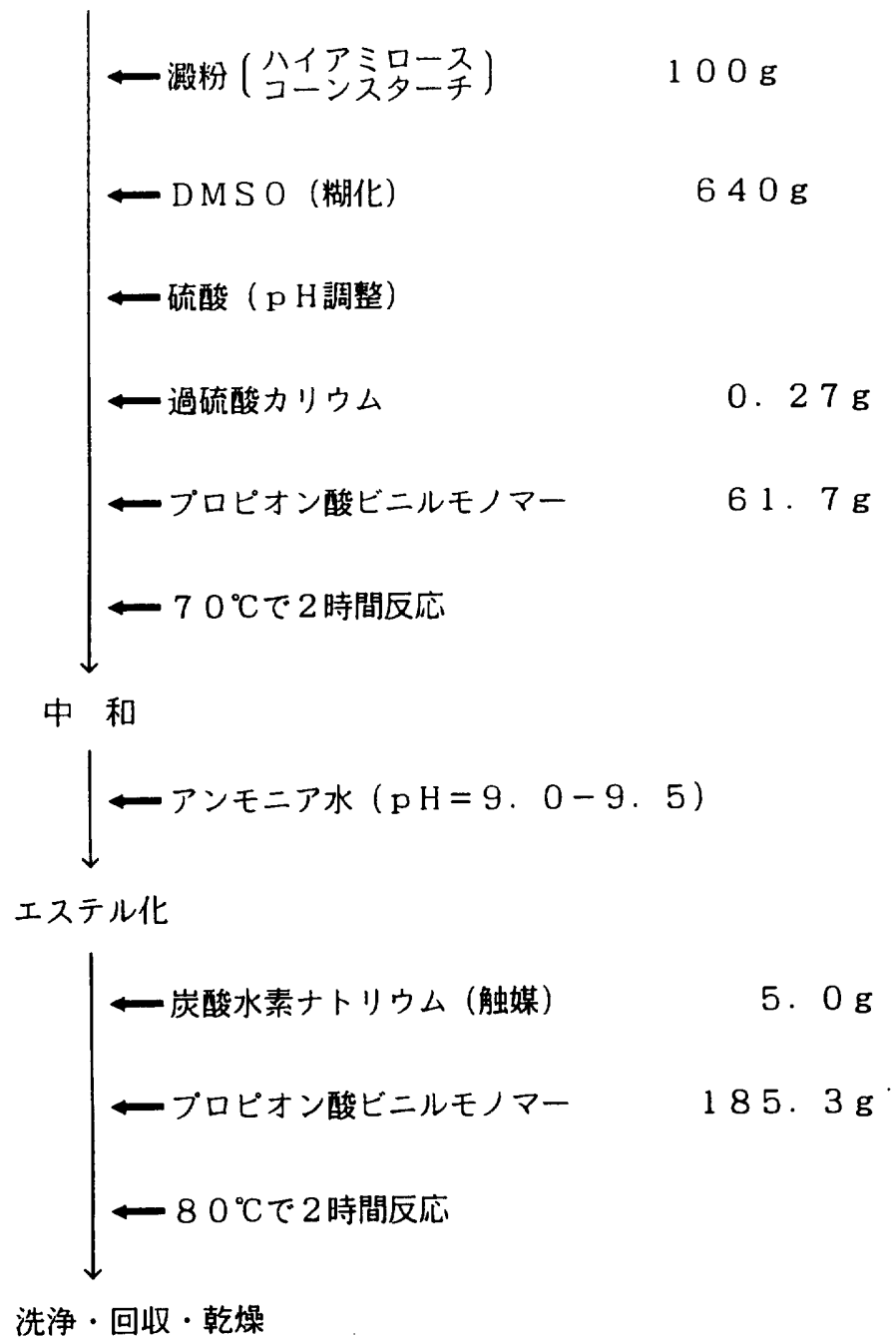
2 0 . 請求項 1 7 において、前記フィラーとして、天然系無機質フィラー、天然系有機質フィラー、及び合成系フィラーのいずれ
20 からか 1 種または 2 種以上が選択されることを特徴とする生分解性を有する熱可塑性樹脂組成物。

1 / 5

第 1 図

*実施例 1

グラフト化

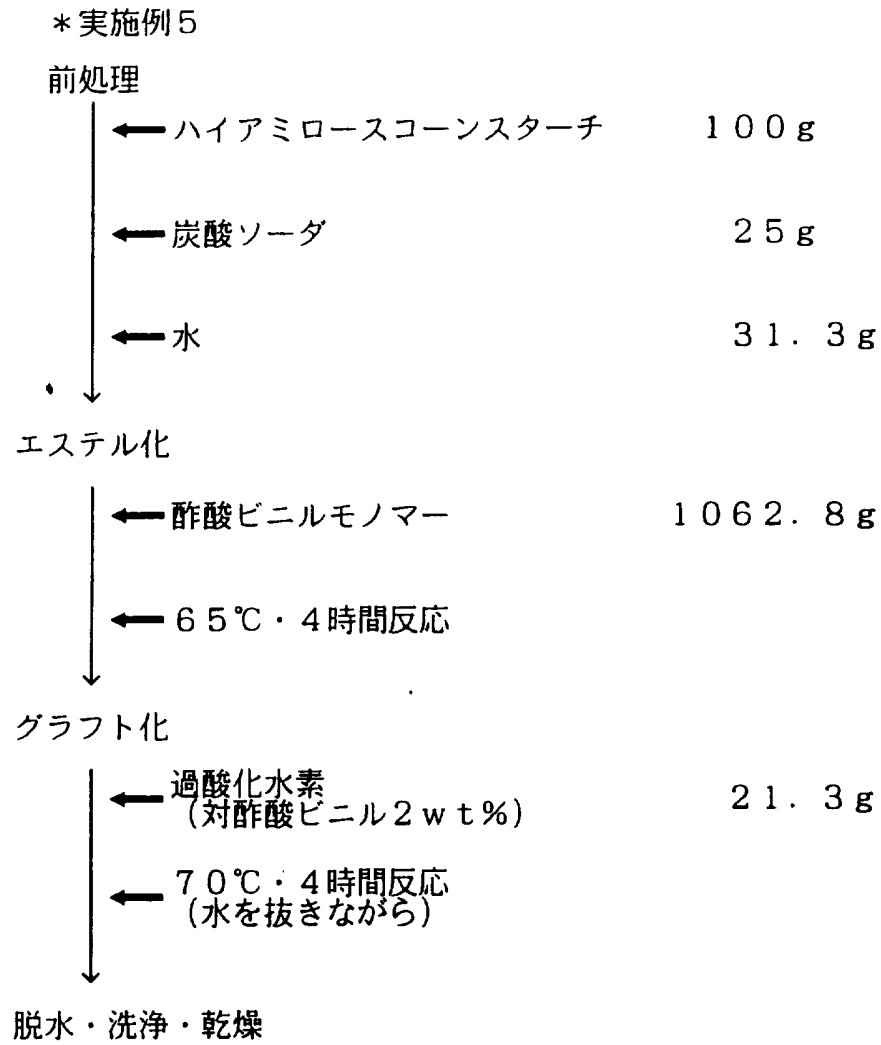


第 2 図

*実施例 2~4

グラフト化	実施例 2	実施例 3	実施例 4
	g	g	g
← 澱粉 (ハイアマミロース) (コーンスターチ)	100	100	100
← ラウリル硫酸ナトリウム (分散剤)	0.5	2.0	4.0
← 水道水	300	300	300
← 酢酸ビニルモノマー	26.6	106.3	212.6
← 酢酸第二セリウム アンモニウム (触媒)	5.1	5.1	5.1
← 50°Cで1時間反応			
← 脱水・洗浄・乾燥			
↓			
エステル化			
← グラフト澱粉	63.7	86.8	119.6
← DMSO (溶解)	350	350	350
← 炭化水素ナトリウム	2.5	2.5	2.5
← 酢酸ビニルモノマー	79.7	79.7	79.7
↓			
脱水・洗浄・乾燥			

第 3 図



4 / 5

第 4 図

*実施例 6
グラフト化

←	ハイアミロースコーンスターチ	60 g
←	水	230 g
←	酢酸ビニルモノマー	63.8 g
←	過硫酸カリウム	0.64 g
←	重亜硫酸ソーダ	0.64 g
←	酢酸ビニル還流下 2 時間反応 (72℃)	
↓		
エステル化		
←	炭酸ソーダ	15 g
←	酢酸ビニルモノマー	159.4 g
←	酢酸ビニル還流下 4 時間反応 (72℃)	
↓		
脱水・洗浄・乾燥		

5 / 5

第 5 図

*比較例1 / エステル化

← コーンスターチ	100 g
← 炭酸ナトリウム	25 g
← 酢酸ビニルモノマー	1062.8 g
← 65°Cで4時間反応	

↓

脱水・洗浄・乾燥

第 6 図

*比較例2 / グラフト化

← ハイアミロースコーンスターチ	100 g
← ラウリル硫酸ソーダ	2 g
← 水道水	350 g
← 酢酸ビニルモノマー	167 g
← 硝酸第二セリウムアンモニウム	5.1 g
← 50°Cで1時間反応	

↓

脱水・洗浄・乾燥

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/00460

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08B31/02

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)

Int. Cl⁶ C08B31/02

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

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.
A	JP, 5-125101, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), May 21, 1993 (21. 05. 93), Lines 2 to 15, page 1 (Family: none)	1 - 20

 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 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 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
March 25, 1996 (25. 03. 96)Date of mailing of the international search report
April 16, 1996 (16. 04. 96)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office
Facsimile No.Authorized officer
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl.⁸ 008B31/02		
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.⁸ 008B31/02		
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		
国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号
A	JP, 5-125101, A (旭化成工業株式会社), 21. 5月. 1993 (21. 05. 93), 第1頁第2行-第15行 (ファミリーなし)	1-20
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般の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	国際調査報告の発送日	
25. 03. 96	16.04.96	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 弘 實 謙 二 ㊟	4 0 7 4 3 3
	電話番号 03-3581-1101 内線	3 4 5 4