

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
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6 C09C 3/08, 3/12	A1	(11) 国際公開番号 WO98/20081
		(43) 国際公開日 1998年5月14日(14.05.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01748	(22) 国際出願日 1997年5月26日(26.05.97)	(30) 優先権データ 特願平8/295450 1996年11月7日(07.11.96) JP	(74) 代理人 弁理士 鍼田充生, 外(KUWATA, Mitsuo et al.) 〒530 大阪府大阪市北区西天満6丁目3番19号 フヨウビル10階 Osaka, (JP)
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 関西新技術研究所 (KRI INTERNATIONAL, INC.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区平野町4-1-2 Osaka, (JP)	(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 在間弘朗(ZAIMA, Hiroaki)(JP/JP) 〒606 京都府京都市左京区北白川追分町1-4-104 Kyoto, (JP)	(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	添付公開書類 国際調査報告書

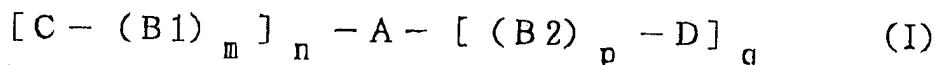
(54)Title: REACTIVE PARTICLES AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称 反応性粒子およびその製造方法

(57) Abstract

Reactive particles represented by the general formula (I): [C - (B1)_m]_n - A - [(B2)_p - D]_q, and having many active sites can be produced by treating substrate particles (A) with a silane coupling agent or the like (B) at need and reacting the reactive groups of the particles (A) with a bisoxazoline compound or the like (C) to introduce free functional groups to the particles. Hydrophilic or hydrophobic groups may be introduced into the particles (A). In the formula (I), A is a substrate particle; C is an organic group having at least one free functional group; D is a hydrophilic or hydrophobic organic group; B1 is an organic group connecting the substrate particle A and the organic group C; B2 is an organic group connecting the substrate particle A and the hydrophilic or hydrophobic organic group D; n is an integer of 1 or above; m and p are 0 or 1; and q is an integer of 0 or above, with ms and ps being respectively the same or different from each other.

担体粒子(A)を、必要によりシランカップリング剤などの化合物(B)で処理し、担体(A)の反応性基と、ビスオキサゾリン化合物などの化合物(C)とを反応させて遊離の官能基を導入し、下記式(I)で表され、かつ多数の活性点を有する反応性粒子を得る。担体(A)には親水性又は疎水性基を導入してもよい。



(式中、Aは担体粒子、Cは少なくとも1つの遊離の官能基を有する有機基、Dは親水性又は疎水性有機基、B1は担体粒子Aと有機基Cとを連結する有機基、B2は担体粒子Aと親水性又は疎水性有機基Dとを連結する有機基であり、nは1以上の整数、mおよびpは0又は1、qは0又は1以上の整数であり、m、pは、それぞれ、n、qにより異なっていてもよい)

· PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

A L	アルバニア	F I	フィンランド	L T	リトアニア	S N	セネガル
A M	アルメニア	F R	フランス	L U	ルクセンブルグ	S Z	スワジランド
A T	オーストリア	G A	カボン	L V	ラトヴィア	T D	チャード
A J	オーストラリア	G B	英國	M C	モナコ	T G	トーゴー
A Z	オゼルバイジャン	G E	グルジア	M D	モルドヴァ	T J	タジキスタン
B A	ボスニア・ヘルツェゴビナ	G H	カーナ	M G	マダガスカル	T M	トルクメニスタン
B B	バルバドス	G M	カンピア	M K	マケドニア旧ユーゴス	T R	トルコ
B E	ベルギー	G N	ギニア	M K	ラヴィア共和国	T T	トリニダッド・トバゴ
B F	ブルキナ・ファソ	G W	ギニア・ビサオ	M L	マリ	U A	ウクライナ
B G	ブルガリア	G R	ギリシャ	M N	モンゴル	U G	ウガンダ
B J	ベナン	H U	ハンガリー	M R	モーリタニア	U S	米国
B R	ブラジル	I D	インドネシア	M W	マラウイ	U Z	ウズベキスタン
B Y	ベラルーシ	I E	アイルランド	M X	メキシコ	V N	ヴィエトナム
C A	カナダ	I L	イスラエル	N E	ニジェール	Y U	ヨーロッパヴィア
C F	中央アフリカ	I S	イスランド	N L	オランダ	Z W	シンパブエ
C G	コンゴ共和国	I T	イタリア	N O	ノールウェー		
C H	スイス	J P	日本	N Z	ニュージーランド		
C I	コートジボアール	K E	ケニア	P L	ポーランド		
C M	カムルーン	K G	キルギス	P T	ポルトガル		
C C N	中国	K P	北朝鮮	R O	ルーマニア		
C C U	キューバ	K R	韓国	R U	ロシア		
C C Y	キプロス	K Z	カザフスタン	S D	スードン		
C C Z	チェック	L C	セント・ルシア	S E	スウェーデン		
D E E	ドイツ	L I	リヒテンシュタイン	S G	シンガポール		
D K E	デンマーク	L K	スリ・ランカ	S I	スロヴェニア		
E E S	エストニア	L R	リベリア	S K	スロヴァキア		
E S S	スペイン	L S	レソト	S L	シェラ・レオーネ		

明細書

反応性粒子およびその製造方法

5

技術分野

本発明は、樹脂や樹脂組成物の充填剤や添加剤、塗料の添加剤や架橋剤、粘度調整剤、レジスト材料、医薬品の担体、化粧品の添加剤などとして有用な反応性粒子およびその製造方法に関する。

10

背景技術

樹脂組成物や塗料などには、成形品や被膜の特性を向上させるため、添加剤や充填剤として種々の粉粒体、例えば、有機粉粒体（架橋していくてもよいポリメタクリル酸メチル、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂、ケイ素樹脂などの熱硬化性樹脂）や無機粉粒体（シリカ、マイカ、タルク、ケイソウ土、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化アルミニウムなど）が添加されている。しかし、これらの粉粒体と樹脂との親和性が劣ると、成形品や被膜の機械的強度を大きく低下させる。そのため、樹脂の種類によって粉粒体の種類が大きく制限される。

20

粉粒体の親和性を改善するため、表面処理剤で処理した粉粒体も使用されている。例えば、樹脂で処理した粉粒体、表面処理剤で処理した粉粒体、界面活性剤で処理した粉粒体などが知られている。しかし、これらの粉粒体は反応性を備えておらず、成形品や被膜の機械的、化学的特性を改善するには限界がある。

25

特開平6-184224号公報には、疎水性主鎖の末端または側鎖にカルボキシル基などの活性水素原子を含む官能基を有するポリマー（例えば、変性オレフィン系ポリマー）と、オキサゾリンとを反応させることにより反応性粒子を製造する方法が開示されている。この方法で得られた反応性粒子は、互いに非相溶のポリマー組成

物に少量添加することにより、ポリマーアロイを得る上で有用である。しかし、この文献に記載の反応性粒子は比較的粒子径が大きく活性点が少ないため、反応性粒子としての機能が小さい。

従って、本発明の目的は、多数の活性点を有する反応性粒子およびその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、少量であっても架橋剤、担体などとして有効に機能しうる反応性粒子を提供することにある。

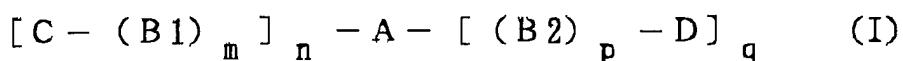
本発明のさらに他の目的は、平均粒子径が極めて小さな超微粒子であっても高い活性を有する反応性粒子を提供することにある。

10

発明の開示

本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、反応性基を有する粉粒状担体と、ビスオキサゾリンなどの官能基を有する化合物とを反応させて官能基を導入すると、多数の活性点を有する反応性粒子が得られることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち、本発明の反応性粒子は、下記式(I)で表される。



(式中、Aは担体粒子、Cは少なくとも1つの遊離の官能基を有する有機基、Dは親水性又は疎水性有機基、B1は担体粒子Aと有機基Cとを連結する有機基、B2は担体粒子Aと親水性又は疎水性有機基Dとを連結する有機基であり、nは1以上の整数、mおよびpは0又は1、qは0又は1以上の整数であり、m、pは、それぞれ、n、qにより異なっていてもよい)

前記担体粒子Aは、有機粒子又は無機粒子、例えば、ポリマー、金属、炭素、金属化合物およびセラミックスなどから選択できる。有機基Cの遊離の官能基は、オキサゾリン基、環状エステル基、環状エーテル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、酸無水物基、エステル基、アミノ基、ホルミル基、カルボニル基、ビニル基、ヒドロキシ置換シリル基、アルコキ

シ置換シリル基、ハロ置換シリル基などであってもよい。また、親水性又は疎水性有機基Dは、①アルキル基、②アリール基、③アラルキル基、④ヘテロ環基、⑤アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合およびエステル結合から選択された少なくとも一種を有し、かつ
5 アルキル基、アリール基、アラルキル基およびヘテロ環基から選択された有機基、⑥ポリオキシアルキレン基、⑦糖残基などであってもよい。なお、前記担体粒子Aと、有機基C又は有機基Dとを連結する有機基B₁，B₂は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、ビニル基及び(メタ)アクリロイル基などの反応性基を有するシランカップリング剤の残基であってもよい。

本発明の方法では、反応性基を有する粉粒状担体(A)と、この担体の反応性基に対して反応可能な官能基とともに遊離の官能基を有する化合物(C)および前記担体の反応性基に対して反応可能な官能基とともに親水性基又は疎水性基を有する化合物(D)のうち、少なくとも化合物(C)とを反応させることにより、反応性粒子を製造する。

本明細書において、担体粒子Aを単に「担体(A)」又は「担体粒子(A)」という場合がある。担体粒子Aと、有機基C又は有機基Dとを連結する有機基B₁，B₂を、単に「連結有機基B」又は「連結有機基」という場合がある。

なお、本明細書において、「有機基」とは、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭素骨格を主骨格とし、炭素原子の他に、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ホウ素原子、ケイ素原子、リン原子、金属原子(チタン原子、ゲルマニウム原子、錫原子、セレン原子、ヒ素原子およびアンチモン原子)からなる群から選択された少なくとも1つの原子を主骨格(主鎖)または側鎖に有していてもよい原子団を意味する。

「結合」とは、共有結合、イオン結合、及び水素結合を含む意味

に用いる。

発明を実施するための最良の形態

[反応性粒子]

5 反応性粒子は、反応性基を有する担体粒子（A）と、この担体粒子の反応性基との反応により形成される、遊離の官能基を有する有機基（C）とで構成されている。担体粒子（A）には、官能基を有する化合物（C）を用いて、直接又は連結有機基Bを介して、遊離の官能基を有する有機基Cを導入してもよい。また、担体粒子（A）
10 には、親水性又は疎水性化合物（D）を用いて、反応性基との反応により親水性又は疎水性有機基Dを導入してもよい。

[担体粒子（A）]

15 担体粒子（A）には、有機粒子（熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂のポリマー粒子）および無機粒子（金属、炭素、金属化合物、セラミックスなど）のいずれも使用できる。ポリマー粒子は架橋してもよい。これらの担体粒子は単独で又は二種以上使用できる。

20 ポリマー粒子を構成する有機物質のうち熱可塑性樹脂には、例えば、オレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、酸化ポリエチレン、酸化ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、グリシジル（メタ）アクリレート変性ポリオレフィン、（メタ）アクリル酸変性ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体など）、酢酸ビニル系樹脂（ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体など）、ビニルアルコール系樹脂（例えば、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体など）、ポリビニルホルマール（ポリビニルアセタールなど）、レーヨン、塩素含有樹脂（ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン系樹脂など）、フッ素樹脂、アクリル系樹脂（ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル-（メタ）アクリル酸共重合体など）、スチレン系樹脂（ポリスチレン、スチレン-メタクリル

酸メチル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体(A S樹脂)、アクリロニトリル-ブタジエンースチレン共重合体(A B S樹脂)、無水マレイン酸変性A S樹脂、無水マレイン酸変性A B S樹脂など)、スチレンーアクリル系单量体共重合体、
5 ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリアルキレンナフタレート、ポリアリレートなど)、ポリアミド(ポリアミド6、ポリアミド6-6、ポリアミド6-10、ポリアミド11、ポリアミド12、芳香族ポリアミドなど)、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂(ビスフェノールA型ポリカーボネートなど)、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、液晶性ポリマー、
10 15 セルロースエステルなどが含まれる。熱可塑性樹脂のうち付加重合反応により得られる重合体(酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂やスチレン系樹脂など)は、乳化重合や懸濁重合により得られる粉粒状重合体であってもよい。

熱硬化性樹脂には、例えば、フェノール樹脂、アミノ樹脂(尿素樹脂、メラミン樹脂など)、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂(ケイ素樹脂)、ポリイミドなどのほか、熱硬化性樹脂の架橋又は硬化物も含まれる。

無機粒子を形成する無機物質には、例えば、金属(アルミニウム、ニッケル、タンクステン、金、銀、銅、白金、カドミウム、亜鉛、鉛など)、炭素(カーボンブラック、グラファイト、フラーレンなど)、金属化合物やセラミックスなどが含まれる。金属化合物には、天然産出無機化合物(ケイ砂、石英、ガラス、マイカ、タルク、クレー、ケイソウ土など)、炭酸塩(炭酸カルシウム、炭酸マグ

ネシウムなど)、金属硫酸塩(硫酸バリウムなど)、金属酸化物(二酸化ケイ素などの酸化ケイ素、ガラス、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化チタン、酸化銅、酸化銀、酸化鉄 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムなど)、金属水酸化物(水酸化アルミニウムなど)、金属硫化物(硫化カドミウム、硫化亜鉛、二硫化モリブデンなど)、チタン酸カリウム、ホウ酸アルミニウムなどが含まれる。セラミックスとしては、酸化物系セラミックス(酸化ケイ素、アルミナ、酸化チタン、ジルコニアなど)、非酸化物系セラミックス(炭化ケイ素、炭化ホウ素などの炭化物、窒化チタン、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素などの窒化物、ケイ化物、ホウ化物など)などが例示できる。

担体粒子(A)の具体例としては、有機粉粒体(架橋していくてもよいポリメタクリル酸メチルやポリスチレン、ケイ素樹脂などのポリマー粒子)、無機粉粒体(二酸化ケイ素、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、金、銀、銅、白金、カーボンブラックなどの無機粒子)が例示できる。

担体粒子(A)の形状は特に制限されず、球状、橢円状、偏平状、棒状などであってもよい。担体粒子(A)の平均粒子径は、用途に応じて広い範囲、例えば、1 nm～100 μm、好ましくは5 nm～50 μm、さらに好ましくは5 nm～20 μm程度から選択できる。

[担体粒子(A)の反応性基、および連結有機基Bを有する化合物(B)]

担体粒子(A)は、遊離の官能基を有する有機基Cが導入可能である限り、それ自体反応性基を有する担体(A1)(例えば、極性有機ポリマー粒子やカーボンブラックなど)であってもよく、連結有機基Bを有する化合物(B)との反応により、反応性基を導入した担体(A2)であってもよい。なお、それ自体反応性基を有する担体(A1)であっても、前記連結有機基Bを有する化合物(B)によりさらに

反応性基を導入してもよい。連結有機基Bを有する化合物(B)としては、通常、担体粒子(A)に対する反応性官能基(b1)と、有機基Cを有する化合物(C)に対する反応性基(b2)とを有する反応剤が使用でき、反応性官能基(b1)と反応性基(b2)とは同一で
5 あっても異なっていてもよい。

前記担体(A)の反応性基又は化合物(B)の反応性基(b2)は、有機基Cを有する化合物(C)の種類に応じて選択でき、通常、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基(アルデヒド基)、アルキルカルボニル基(ケトン基)、カルボキシル基(例えば、N-スクレオチジンイミジルオキシカルボニル、シクロヘキシリアミノカルボニル基などの活性エステル基を含む)、酸無水物基、エステル基、環状エステル基、環状エーテル基(エポキシ基、グリシジル基を含む)、アミノ基、イソシアネート基、オキサゾリン基、ビニル基((メタ)アクリロイル基などを含む)、縮合性又は加水分解性有機ケイ素基(ハロ置換シリル基、ヒドロキシ置換シリル基、アルコキシ置換シリル基など)などが例示できる。好ましい反応性基は、通常、カルボキシル基(活性エステル基を含む)、酸無水物基、環状エーテル基、アミノ基、オキサゾリン基、有機ケイ素基である。
10
15

なお、有機物質で形成された担体粒子においては、前記反応性基を有する単量体(例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸などのカルボキシル基含有単量体、無水マレイン酸などの酸無水物基単量体、グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有単量体など)や反応性基を有するオリゴマー又はポリマーの共重合により反応性基を導入してもよく、酸化、還元、ハロゲン化反応などの種々の反応により、有機物質に反応性基を導入してもよい。さらには、高分子反応を利用して、前記反応性基を有する又は反応性基を生成する試薬との反応により有機物質に反応性基を導入してもよい。
20
25

無機物質で構成された好ましい担体粒子(A)には、連結有機基Bを有する化合物(B)の処理又は反応により反応性基を導入する場合

が多い。

連結有機基 B を有する化合物 (B) は担体 (A) の種類及び有機基 C を有する化合物 (C) の官能基の種類などに応じて選択でき、担体 (A) と化合物 (B) との組み合わせは、例えば、次の通りである。なお、担
5 体 (A) と化合物 (B) との関係は相互に交換可能である。

1. 担体 (A) が下記の反応性基 (a1) を有する場合

担体 (A) が反応性基 (a1) を有する場合、担体 (A) を化合物 (B) で処理又は反応させることによりさらに反応性基を生成させてもよい。この場合、連結有機基 B を有する化合物 (B) は、有機基 C を有する化合物 (C) に代えて使用することも可能である。そのため、反応性基を有する担体 (A) を、有機基 C を有する化合物 (B) で処理又は反応させる場合、上記官能基を有する化合物 (C) は必ずしも必要ではない。

(a1-1) ハロゲン原子 :

15 (B) アミノ基含有化合物、ヒドロキシル基含有化合物、
メルカプト基含有化合物

(a1-2) ヒドロキシル基及びメルカプト基 :

(B) カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、
エステル基又は環状エステル基含有化合物、
イソシアネート基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物
20 , 有機ケイ素基含有化合物

(a1-3) カルボキシル基及び酸無水物基 :

(B) ヒドロキシル基含有化合物、メルカプト基含有化合物、
エステル基又は環状エステル基含有化合物、
アミノ基含有化合物、環状エーテル基含有化合物、
イソシアネート基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物
25 , 有機ケイ素基含有化合物

(a1-4) アミノ基 :

(B) カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、

ホルミル基又はアルキルカルボニル基含有化合物、
エステル基又は環状エステル基含有化合物、
環状エーテル基含有化合物、イソシアネート基含有化合物
、オキサゾリン基含有化合物、有機ケイ素基含有化合物

5 (a1-5) エポキシ基：

(B) カルボキシル基含有化合物、酸無水物基含有化合物、
アミノ基含有化合物

(a1-6) イソシアネート基：

(B) ヒドロキシル基含有化合物、メルカプト基含有化合物、
10 カルボキシル基含有化合物、アミノ基含有化合物

(a1-7) ビニル基及び(メタ)アクリロイル基：

(B) ビニル基含有化合物、
(メタ)アクリロイル基含有化合物

2. 担体(A)が無機物質(金属酸化物、セラミックスなど)であ
15 る場合

(B) 有機ケイ素基含有化合物

3. 担体(A)が金属である場合

(B) 有機ケイ素基含有化合物、配位性化合物

前記ヒドロキシル基含有化合物には、ジオール類、例えば、エチ
20 レングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール
、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレ
ングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレング
リコール、ヘキサンジオールなどの脂肪族ジオール、グリセリン、
トリメチロールプロパンなどの脂肪族多価アルコール、1, 4-シ
25 クロヘキサンジオール、水素化ビスフェノールAなどの脂環族ジオ
ール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイ
ド付加体などの芳香族ジオールが含まれる。ヒドロキシル基含有化
合物には、アセチルオキシ基などのエステル基含有化合物も含まれ
る。メルカプト基含有化合物には上記ジオール類に対応するジチオ

ール類が例示できる。

ホルミル基又はアルキルカルボニル基含有化合物としては、例えば、ジアルデヒド（グリオキザール、メチルグリオキザール、スクシンアルデヒドなど）、ジケトン（ジアセチル、ジメチルグリオキシムなどのジオキシム誘導体、アセチルアセトンなど）、アルデヒド酸（グリオキサール酸など）、ケトン酸（ピルビン酸など）などが例示できる。

カルボキシル基又は酸無水物基含有化合物には、例えば、ジカルボン酸（シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの飽和脂肪族ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸、ハイミック酸、1, 2, 3, 4-シクロプタンテトラカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの芳香族ジカルボン酸）又はその酸無水物若しくはその誘導体（例えば、メチルエステルなどの低級アルキルエステル、カルボン酸ハライド、活性エステルなど）などが含まれる。

カルボキシル基含有化合物はヒドロキシル基を有していてもよい。ヒドロキシル基とカルボキシル基とを有する化合物としては、脂肪族オキシカルボン酸（例えば、グリコール酸、乳酸、オキシプロピオン酸、ダルトン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、パントテン酸など）、芳香族オキシカルボン酸（p-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸など）などが含まれる。ヒドロキシル基とカルボキシル基とを有する化合物には、オキシヘキサン酸、オキシオクタン酸、オキシデカン酸、オキシドデカン酸、オキシオクタデカン酸などの炭素数6～18程度のオキシカルボン酸や対応する環状エステル基含有化合物（ γ -カプロラクトン、 γ -ラウロラクトン、 γ -パルミトラクトン、 γ -ステアロラクトン、 δ -バレロラクトン、 δ -カ

プロラクトンなどのラクトン) なども含まれる。

アミノ基含有化合物としては、例えば、脂肪族ジアミン（例えば、エチレンジアミン、 γ -（メチルアミノ）プロピルアミン、ジアミノプロパン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン 5 , 2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、1, 10-ジアミノデカン, α , ω -C₁₁₋₁₂アルキレンジアミン, 1, 12-ジアミノドデカン, ヘプタデカメチレンジアミンなどのアルキレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエーテルジアミンなど）、脂環族ジア 10 ミン（イソホロンジアミン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタンなど）、芳香族ジアミン（m-又はp-フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン, 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン, 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル, 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなど）などが例示できる。

アミノ基含有化合物はヒドロキシル基又はカルボキシル基を有していてもよい。アミノ基とヒドロキシル基とを有する化合物としては、例えば、アミノアルコール（2-アミノエタノール、ジエタノールアミン、2-アミノイソプロパノールなど）、アミノフェノールなどが例示できる。

アミノ基とカルボキシル基とを有する化合物としては、例えば、アミノ酸（グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、リジン、セリン、トレオニン、フェニルアラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、メチオニン、アルギニン、トリプトファン、ヒスチジン、プロリン、オキシプロリン、シスチンなど）又はその活性エステル、脂肪族アミノカルボン酸（アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸）又は対応するラクタム、芳香族アミノカルボン酸（アミノ安息香酸など）などが例示できる。

これらの化合物において、ヒドロキシル基は保護基（ベンジルカ

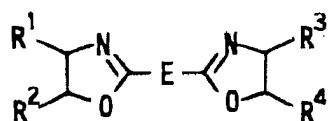
ルボニル基、置換ベンジルカルボニル基、*t*-ブチルカルボニル基、テトラヒドロピラニルカルボニル基など)で保護されていてもよく、カルボキシル基は保護基(ベンジルオキシ基、置換ベンジルオキシ基、*t*-ブチルオキシ基、フェナシルオキシ基など)で保護されていてもよく、アミノ基は保護基(ベンジルオキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル(Boc)基など)で保護されていてもよい。

環状エーテル基含有化合物としては、例えば、アルキレンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなど)、エピクロルヒドリン、グリシジルエーテル(ビスフェノールA型エポキシ化合物、アルキレングリコールジグリシジルエーテル、ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテルなど)、グリシジルエステル(ジグリシジルフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ダイマー酸ジグリシジルエステルなど)、グリシジルアミン(ジグリシジルアニリン、ジグリシジルトルイジン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリンなど)などが例示できる。

イソシアネート基含有化合物としては、例えば、芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなど)、脂環族ジイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサンジイソシアネートなど)、脂肪族ジイソシアネート(ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートなど)などが含まれる。

ビニル基又は(メタ)アクリロイル基含有化合物には、例えば、ヒドロキシル基を有する化合物(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ブタ

- ンジオールモノ(メタ)アクリレートなどのC₂₋₁₀アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシC₂₋₄アルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アリルアルコールなど)、カルボキシリ基又は酸無水物基を有する化合物((メタ)アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸など)、アミノ基を有する化合物(アミノスチレン、ビニルアミン、アリルアミンなど)、エポキシ基を有する化合物(アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなど)、イソシアネート基を有する化合物(ビニルイソシアネートなど)などが例示できる。
- 10 オキサゾリン基含有化合物には、下記式で表されるビスオキサゾリン化合物が含まれる。



- 15 (式中、Eは、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基または置換基を有していてもよいアリーレン基を示し、R¹、R²、R³およびR⁴は、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。)
- 20 前記式で表されるビスオキサゾリン化合物において、Eのアルキレン基としては、例えば、C₁₋₁₀アルキレン基(例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン基など)などが挙げられる。シクロアルキレン基には、例えば、C₅₋₁₀シクロアルキレン基(例えば、1,3-シクロペンチレン、1,3-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキシレン基など)などが含まれる。アリーレン基には、C₆₋₁₂アリーレン基(例えば、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、1,5-ナフチレン、2,5-ナフチレン基など)などが含まれる。

前記アルキレン基、シクロアルキレン基やアリーレン基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素原子など）、アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチルなどの炭素数1～6程度のアルキル基など）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどの炭素数1～6程度のアルコキシ基など）などが挙げられる。

好ましいEには、置換基を有していてもよいアリール基、特に置換基を有していてもよいフェニレン基（例えば、1, 3-フェニレン基または1, 4-フェニレン基など）が含まれる。

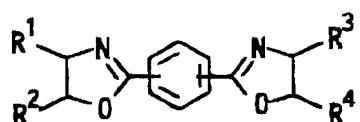
前記式において、R¹, R², R³ およびR⁴ で表されるアルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などのC₁₋₁₀アルキル基が例示される。好ましいアルキル基は、炭素数1～6程度の低級アルキル基、特に炭素数1～4の低級アルキル基（例えば、特にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基など）である。

R¹, R², R³ およびR⁴ で表されるアリール基にはフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル基などが含まれる。

前記アルキル基やアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基を有するアルキル基には、例えば、ジクロロメチル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリクロロエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチルなどのハロゲン化C₁₋₄アルキル基などが含まれる。置換基を有するアリール基には、例えば、2-クロロフェニル、3-クロロフェニル、4-クロロフェニル、2, 4-ジクロロフェニル、3, 5-ジクロロフェニル基などのハロゲン原子を有するフェニル基、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2, 4-ジメ

チルフェニル、3、5-ジメチルフェニル、4-エチルフェニル基などのC₁₋₄アルキルフェニル基、2-メトキシフェニル、3-メトキシフェニル、4-メトキシフェニル、2、4-ジメトキシフェニル、3、5-ジメトキシフェニル、4-エトキシフェニル基などのC₁₋₄アルコキシフェニル基などが挙げられる。

特に好ましいビスオキサゾリン化合物は下記式で表すことができる。



10

(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又はC₁₋₄アルキル基を示す。)

特に、R¹及びR²の少くとも一方(特にR²)は水素原子、R³及びR⁴の少くとも一方(特にR⁴)は水素原子であるのが好ましい。さらに好ましくは、R¹、R²、R³およびR⁴はいずれも水素原子である。

前記式で表されるビスオキサゾリン化合物のうち好ましい化合物の具体例としては、例えば、1、6-ビス(1、3-オキサゾリ-2-イル)ヘキサン、1、8-ビス(1、3-オキサゾリ-2-イル)オクタン、1、10-ビス(1、3-オキサゾリ-2-イル)デカン、1、3-ビス(1、3-オキサゾリ-2-イル)シクロヘキサン、1、4-ビス(1、3-オキサゾリ-2-イル)シクロヘキサン、2、2'-(1、3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2、2'-(1、4-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2、2'-(1、2-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)、2、2'-(1、3-フェニレン)-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2、2'-(1、4-フェニレン)-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2、2'-(1、2-フェニレン)-ビス(5-メチル-2-オキサゾリン)、2、2'-(1、

3-フェニレン) -ビス(5-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-(1, 4-フェニレン) -ビス(5-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-(1, 3-フェニレン) -ビス(4-メチルフェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-(1, 4-フェニレン) -ビス(4-メチルフェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-(1, 3-フェニレン) -ビス(4-クロロフェニル-2-オキサゾリン)、2, 2'-(1, 4-フェニレン) -ビス(4-クロロフェニル-2-オキサゾリン)などが挙げられる。

ビスオキサゾリン化合物は一種または二種以上使用できる。

なお、ビスオキサゾリン化合物は、慣用の方法、例えば、脂肪酸又はそのメチルエステルとエタノールアミンとを触媒の存在下で反応させ、複素5員環化合物を生成させる方法(「プラスチック エージ」, 114頁, Mar. 1995)に準じて、前記式においてEに対応するジカルボン酸又はその低級アルキルエステルとエタノールアミン又はその誘導体とを反応させ、複素5員環化合物を生成させることにより得ることができる。

有機ケイ素基含有化合物には、縮合性又は加水分解性基(ハロ置換シリル基、ヒドロキシ置換シリル基、アルコキシ置換シリル基など)と反応性基(ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基など)とを有する有機ケイ素化合物(シランカップリング剤)が含まれる。有機ケイ素化合物は、通常、担体(A)に対する反応性官能基(b1)としての縮合性又は加水分解性基と、化合物(C)や化合物(D)に対する反応性基(b2)とを有している。

有機ケイ素化合物(シランカップリング剤)の好ましい反応性基は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基(特に、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イ

ソシアネート基)である。有機ケイ素化合物は、単独又は二種以上の反応性基を有していてもよい。

ハロゲン原子には、塩素、臭素、ヨウ素原子などが含まれ、エポキシ基は、炭化水素基の不飽和結合（例えば、シクロペンテニル基
5 、シクロヘキセニル基などのシクロアルケニル基の不飽和二重結合）の酸化により生成するエポキシ環や、グリシジル基のエポキシ環で構成されていてもよい。アミノ基には1又は2個の低級C₁₋₄アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基など）が置換していてもよく、（メタ）アクリロイル基は（
10 メタ）アクリロイルオキシ基で構成してもよい。

シランカップリング剤のアルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、フロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基が含まれる。好ましいアルコキシ基は加水分解性アルコキシ基（特にメトキシ基又はエトキシ基）である。
15

シランカップリング剤において前記反応性基の数は1～3（特に1又は2）程度であり、アルコキシ基の数は1～3（特に2又は3）程度である。

シランカップリング剤の具体例としては、例えば、ハロゲン含有
20 シランカップリング剤（2-クロロエチルトリメトキシシラン、2-クロロエチルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシランなど）、ヒドロキシル基含有シランカップリング剤（2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシランなど）、メルカプト基含有シランカップリング剤（2-メルカプトエチルトリメトキシシラン、2-メルカプトエチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メル

カプトプロピルトリエトキシシランなど)、カルボキシル基含有シランカップリング剤(カルボキシメチルトリメトキシシラン、カルボキシメチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルトリメトキシシラン、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、3-カルボキシプロピルトリメトキシシラン、3-カルボキシプロピルトリエトキシシラン)、アミノ基含有シランカップリング剤(2-アミノエチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、2-[N-(2-アミノエチル)アミノ]エチルトリメトキシシラン、3-[N-(2-アミノエチル)アミノ]プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノ]プロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルシラントリオールなど)、エポキシ基含有シランカップリング剤[2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルトリメトキシシラン、2-グリシジルオキシエチルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランなど]、イソシアネート基含有シランカップリング剤(2-イソシアナートエチルトリメトキシシラン、2-イソシアナートエチルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルジメチルクロロシランなど)、ビニル基含有シランカップリング剤(ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなど)、(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤(2-メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、2-メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、2-アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、3-メタクリロイル

オキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなど) などが例示できる。これらのシランカップリング剤は単独で又は二種以上組合わせて使用できる。

5 また、担体(A)が金属である場合、少なくとも金属と配位結合可能な官能基を有する化合物(配位性化合物)としては、例えば、メルカプトアルコール(メルカプトエタノールなど)、硫黄又は窒素含有化合物(システイン、ヒスチジンなど)などが例示できる。例えば、メルカプトエタノールの場合、メルカプト基が前記例示の金属(金、白金など)と配位結合を形成するので、残余のヒドロキシル基を化合物(C)との反応に利用できる。
10

[有機基Cを有する化合物(C)]

有機基Cの遊離の官能基としては、種々の官能基、例えば、前記化合物(B)の項で例示したオキサゾリン基、環状エステル基、環状エーテル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、酸無水物基、エステル基、アミノ基、ホルミル基、カルボニル基、ビニル基、ヒドロキシシリル基、アルコキシリル基、ハロシリル基、ヒドロシリル基などが例示できる。また、化合物(C)には、上記遊離の官能基と、前記担体(A)又は化合物(B)の反応性基に対して反応性を有する種々の化合物が使用できる。
15
20 前記化合物(C)は複数の官能基を有していてもよく、複数の官能基の種類は同一であってもよく異なっていてもよい。

官能基を有する化合物(C)は、担体(A)又は化合物(B)の反応性基(a)に応じて、例えば、前記の項で例示の担体(A)と化合物(B)との組み合わせと同様にして選択できる。
25

好みしい化合物(C)には、ヒドロキシル基、カルボキシル基、環状エーテル基(エポキシ基やグリシジル基)、アミノ基に対して反応性の官能基を有する化合物(例えば、カルボキシル基又は酸無水物基含有化合物、アミノ基含有化合物、オキサゾリン基含有化合物

)、特にアミノ基含有化合物(ジアミンなど)やオキサゾリン基含有化合物(ビスオキサゾリン化合物など)が含まれる。

[親水性又は疎水性化合物(D)]

前記反応性粒子の反応性をコントロールするため、反応性粒子には、親水性又は疎水性有機基Dを導入してもよい。親水性又は疎水性有機基Dを導入すると、反応性粒子に親水性又は疎水性を付与でき、反応性粒子の用途を拡大できる。親水性又は疎水性有機基Dを有する化合物(D)は、通常、前記担体(A)の反応性基及び/又は化合物(B)の反応性基に対して反応性であり、かつ化合物(C)の官能基に対して非反応性の単官能化合物である。

前記式(I)において、親水性又は疎水性有機基Dには、例えば、①アルキル基、②アリール基、③アラルキル基、④ヘテロ環基、⑤アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合およびエステル結合から選択された少なくとも一種を有し、かつアルキル基、アリール基、アラルキル基およびヘテロ環基から選択された有機基、⑥ポリオキシアルキレン基、⑦糖残基などが例示でき、これらの有機基Dは単独で又は二種以上組み合わせて担体(A)に導入できる。

親水性又は疎水性化合物(D)は、担体(A)又は化合物(B)に対する反応性基として、通常、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、酸無水物基、アミノ基、反応性有機ケイ素基(ハロ置換シリル基、ヒドロキシ置換シリル基、アルコキシ置換シリル基など)などを有している。好ましい反応性基には、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、反応性有機ケイ素基(特にカルボキシル基、アミノ基、縮合性又は加水分解性有機ケイ素基)が含まれる。

①アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソブロピル、ブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、テトラデシル、オレイル、ステアリル、ベヘニル基などのC₁₋₃₀アルキル基が含まれる。②アリール基には、フェニル、ナフチ

ル基などのC₆₋₁₂アリール基が含まれ、③アラルキル基には、ベンジル、フェネチル基などのC₆₋₁₂～C₁₋₄アルキル基が含まれ、④ヘテロ環基には、例えば、5又は6員複素環基の他、縮合複素環基が含まれ、ヘテロ原子として酸素原子を有する複素環基（フリル、ピラニル、クロマニル基など）、ヘテロ原子として硫黄原子を有する複素環基（チエニル基など）、ヘテロ原子として窒素原子を有する複素環基（ピロリル、ピロリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、モルホリノ、モルホリニル、イミダゾリル、ピリジル、ピリミジニル、インドリル、キノリル、ブリニル基など）などが例示できる。

これらのアルキル基、アリール基、アラルキル基やヘテロ環基を有する化合物(D)としては、例えば、アルコール類、チオール類、カルボン酸類、アミン類、有機ケイ素化合物などが含まれる。

アルコール類としては、例えば、脂肪族アルコール（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、t-ブタノール、ヘキサノール、ラウリルアルコール、テトラデシルアルコール、セチルアルコール、オクタデシルアルコール、アラキルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコールなど）、オキシアルキレングリコールモノアルキルエーテル（メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのC₁₋₆アルキルエーテルなど）、脂環族アルコール（シクロヘキサノールなど）、芳香族アルコール〔例えば、フェノール、アルキルフェノール（例えば、C₄₋₂₀アルキルフェノール）などのフェノール類、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどのアラルキルアルコール類など〕、複素環式アルコール（インドール-5-オール、キノリノール、ヒドロキシチオフェン、1-ヒドロキシピペリジンなど）などが例示できる。チオール類としては、例えば、前記アルコール類に対応するチオアルコールが例示できる。

カルボン酸類としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスミチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ジオキシステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸などの飽和脂肪酸、リンデル酸、パルミトレン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、アラキドン酸、エルカ酸などの不飽和脂肪酸、シクロヘキサンカルボン酸などの脂環族カルボン酸、安息香酸などの芳香族カルボン酸、フランカルボン酸、チオフェンカルボン酸、インドールカルボン酸、インドール酢酸、ニコチン酸、イソニコチン酸などの複素環式カルボン酸などが例示される。これらのカルボン酸類は一種または二種以上使用できる。

アミン類としては、例えば、第1級アミン〔脂肪族アミン（メチルアミン、エチルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、カプリルアミン、ラウリルアミン、ミリスチルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミンなど）、脂環族アミン（シクロヘキシルアミンなど）、芳香族アミン（アニリン、トルイジンなど）、複素環式アミン（アミノプリン、シトシン、アセチル化2,6-ジアミノピリジン）など〕、第2級アミン〔脂肪族アミン（ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジヘキシルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジオクタデシルアミンなど）など〕などが例示できる。これらのアミン類も一種または二種以上使用できる。

有機ケイ素化合物としては、アルキル基含有シランカップリング剤（ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシクロロシラン、ジメチルクロロシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシリトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシランなどのC₁₋₁₈アルキル基含有化合物）、アリール基含有シランカップリング剤（フェニルトリス（ジメチルシロキシ）シラン、ジシリルベンゼン、ジフェニルシランなど）、アラルキル基含有シランカップリング

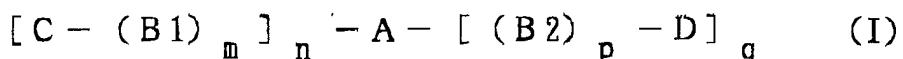
グ剤（ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシランなど）、ヘテロ環基含有有機ケイ素化合物（2-(2-ピペラジノエチルチオエチル)トリメチルシランなど）などが例示できる。

⑤有機基のうちアルキル基、アリール基、アラルキル基としては
 5 上記例示のアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヘテロ環基
 が含まれる。アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合やエステル結
 合を有する有機基には、一方のカルボキシル基がアミド化されたジ
 カルボン酸残基（アミド結合を有するカルボン酸残基）、一方のア
 ミノ基がアミド化されたジアミン残基（アミド結合を有するアミン
 10 残基）、一方のヒドロキシル基がウレタン化されたジオール残基（
 ウレタン結合を有するアルコール残基）、一方のアミノ基が尿素化
 されたジアミン残基（ウレア結合を有するアミン残基）、一方のカ
 ルボキシル基がエステル化されたジカルボン酸残基（エステル結合
 15 を有するカルボン酸残基）、一方のヒドロキシル基がエステル化さ
 れたジオール残基（エステル結合を有するアルコール残基）などが
 例示できる。

⑥ポリオキシアルキレン基には、例えば、ポリオキシアルキレン
 グリコールモノアルキルエーテル（ポリエチレングリコールモノC
 1-6 アルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノC₁₋₆ アル
 20 キルエーテル、ポリオキシテトラメチレングリコールモノC₁₋₆ ア
 ルキルエーテルなど）が例示でき、⑦糖残基には、完全又は部分O
 ーアルキル化（例えば、ベンジル化、メトキシ化など）、O-エス
 テル化（例えば、ベンゾイル化、アセチル化など）された糖、オリ
 ゴ糖残基が含まれる。

25 これらの親水性又は疎水性化合物(D)は種類の異なる複数の化
 合物を組み合わせて使用してもよい。その際、親水性化合物(D1)
 と疎水性化合物(D2)とを組み合わせて使用してもよい。

本発明の反応性粒子は、下記式(I)で表すことができる。



(式中、Aは担体粒子、Cは少なくとも1つの遊離の官能基を有する有機基、Dは親水性又は疎水性有機基、B₁は担体粒子Aと有機基Cとを連結する有機基、B₂は担体粒子Aと親水性又は疎水性有機基Dとを連結する有機基であり、nは1以上の整数、mおよびp
5 は0又は1、qは0又は1以上の整数であり、m、pは、それぞれ
、n、qにより異なっていてもよい)

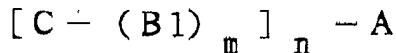
前記式(I)で表される反応性粒子は、必要により化合物(B)で
処理又は反応した前記粉粒状担体(A)と、官能基を有する化合物
10 (C)および化合物(D)のうち少なくとも化合物(C)との反応生
成物に相当する。

前記式(I)において、連結有機基B₁、B₂は、前記担体(A)
との反応により生成する結合基(例えば、酸素原子、硫黄原子、C
15 OO基、NH基、NHC O基、-CH(OH)-CH₂-、-Si
O-など)を含む化合物(B)の残基に相当する。好ましい連結有
機基B₁、B₂には、結合基(酸素原子、COO基、NH基、NH
CO基、-CH(OH)-CH₂-、-SiO-など)を含むシラ
ンカップリング剤残基が含まれる。

また、担体粒子A又は連結有機基Bは、化合物(C)や親水性又
は疎水性化合物(D)との反応により、結合基(例えば、酸素原子
20 、硫黄原子、COO基、NH基、NHC O基、-CH(OH)-C
H₂-など)を介して、遊離の官能基Cや親水性又は疎水性有機基
Dと結合している。

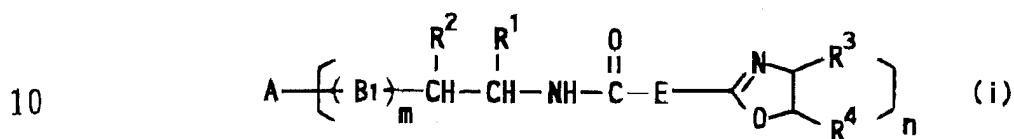
mおよびpは連結有機基Bの有無に対応する0又は1、qは親水
性又は疎水性有機基Dの有無と導入量に対応する0又は1以上の整
25 数、nは遊離の官能基を有する有機基Cの導入量に対応する1以上
の整数であり、m、pおよびqは、n、rに応じて異なっていても
よい。

好ましい反応性粒子、下記式で表すことができる。



(式中、Aは無機担体粒子、Cは少なくとも遊離のオキサゾリン基を有する有機基、B1はヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基から選ばれた少なくとも一種の反応性基を有するシランカップリング剤の残基であり、nは1以上の整数、mは0又は1であり、mはnにより異なっていてもよい)

より具体的には、好ましい反応性粒子は、下記式(i)で表すことができる。

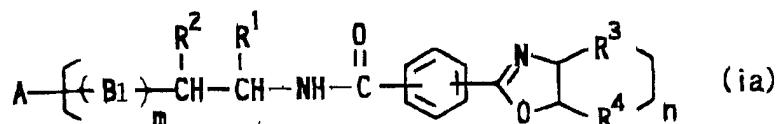


(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。A、B1、E、m、nは前記に同じ。)

15 この式(i)で表される反応性粒子は、化合物(C)としてビスオキサゾリン化合物を用いた反応性粒子に相当する。

前記式(i)において、R¹、R²、R³及びR⁴は前記の通りである。好ましいR¹、R²、R³及びR⁴は、水素原子又はC₁₋₄アルキル基であり、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル基が挙げられる。さらに好ましいアルキル基には、メチル、エチル基、特にメチル基が含まれる。特に好ましいR¹及びR³は水素原子またはC₁₋₄アルキル基(特にメチル基)であり、好ましいR²及びR⁴は水素原子である。

25 さらに、前記式(i)で表される反応性粒子のうち好ましい反応性粒子は、下記式(ia)で表すことができる。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、水素原子又は C_{1-4} アルキル基を示し、 R^1 及び R^2 の少くとも一方は水素原子、 R^3 及び R^4 の少くとも一方は水素原子である。A、B1、m、n は前記に同じ)

5 このような反応性粒子(I)は、化合物(C)の導入量に対応して多数の活性点(遊離の官能基)を有している。特に、反応性粒子(i) (ia)は、種々の反応性基に対して反応性の高いオキサゾリン基を有している。そのため、樹脂組成物や塗料などに少量添加することにより、高い架橋密度を形成でき、機械的強度や化学的耐性を向上できる。

10 〔反応性粒子の製造方法〕
 前記反応性粒子は、必要に応じて化合物(B)(シランカップリング剤など)で処理又は反応させた反応性基を有する粉粒状担体(A)と、この担体の反応性基に対して反応可能な官能基を有する化合物(C)とを反応させ、遊離の官能基を有する粒子を生成させることにより得ることができる。粉粒状担体が無機物質である場合、カーボンブラックなどの反応性基を有する担体を除き、好ましい方法では、通常、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基から選ばれた少なくとも一種の反応性基を有するシランカップリング剤で表面処理して反応性基を導入した粉粒状担体が使用できる。また、反応性基を有する担体(A)に対して親水性又は疎水性化合物(D)を反応させることにより、反応性粒子に親水性基や疎水性有機基Dを導入してもよい。

15 担体(A)と化合物(B)との反応には、担体(A)の種類、担体(A)及び化合物(B)の反応性基の種類などに応じて、通常の有機合成反応が利用できる。例えば、前記(a1-1)ハロゲン原子を有する担体では脱ハロゲン化水素反応が利用でき、(a1-2)ヒドロキシル基及びメルカプト基を有する担体では、エステル化、ウレタン化反応、オキサゾリン基の開環反応、カップリング剤の縮合反応が利

用できる。(a1-3)カルボキシル基及び酸無水物基を有する担体では、エステル化、アミド化反応、エポキシ開環反応、イソシアネート基に対する付加反応(アミド結合生成反応)、オキサゾリン基の開環反応、カップリング剤の縮合反応などが利用できる。(a1-4)5 アミノ基を有する担体では、アミド化反応、エポキシ開環反応、イソシアネート基に対する付加反応(尿素結合生成反応)、オキサゾリン基開環反応、カップリング剤の縮合反応などが利用できる。(a1-5)エポキシ基を有する担体では、エポキシ環の開環反応が利用でき、(a1-6)イソシアネート基を有する担体では、イソシアネート基に対する付加反応(ウレタン結合生成反応、尿素結合生成反応、アミド結合生成反応など)が利用でき、(a1-7)ビニル基及び(メタ)アクリロイル基を有する担体では、付加(重合)反応を利用できる。

各成分の反応割合は担体の種類や表面積など応じて広い範囲から15 選択できる。化合物(B)の割合は、例えば、担体(A)100重量部に対して0~1000重量部(例えば、0.1~1000重量部)、好ましくは0~500重量部(例えば、0.1~500重量部)、さらに好ましくは0.2~200重量部(例えば、0.2~150重量部)程度の範囲から選択できる。反応は、触媒の存在下又は非存在下で行ってもよく、有機溶媒の存在下又は非存在下で行うことができ、有機溶媒としては担体を可溶化しない貧溶媒を用いる場合が多い。反応温度は、担体や化合物(B)の種類に応じて、例えば、20~150°C程度の範囲から選択できる。粒子状反応生成物は、濾別などにより分離し、適当な溶媒で洗浄し、後続する反応20 に供してもよい。

より具体的には、有機又は無機担体とシランカップリング剤との反応は、例えば、アルコール類(メタノール、エタノール、イソブロパノールなど)などの反応に不活性な有機溶媒中、分散させた担体とシランカップリング剤とを反応させることにより行うことがで

きる。反応温度は、例えば、30°C～溶媒の還流温度の範囲から選択できる。

担体(A)の反応性基(又は化合物(B)により担体(A)に導入された反応性基)に対して、化合物(C)および親水性又は疎水性5 化合物(D)の反応は同時に行ってもよく、いずれか一方の成分を反応させた後、他方の成分を反応させてもよい。

担体(A)の反応性基(又は化合物(B)により担体(A)に導入された反応性基)と、化合物(C)との反応も、担体(A)、化合物(B)や化合物(C)の種類に応じて、前記担体(A)と化合物(B)10 との反応と同様に行うことができる。化合物(C)の割合は、通常、担体(A)の反応性基に対して当量以上(特に過剰量)であり、例えば、担体(A)の反応性基1モルに対して化合物(C)0.5～5モル、好ましくは0.7～3モル、さらに好ましくは0.8～2モル程度である。化合物(C)の重量割合は、分子量に依存するの15 で一概に断定できないが、反応性基を有する担体(A)100重量部に対して0.1～200重量部、好ましくは0.1～150重量部、さらに好ましくは0.1～100重量部程度の範囲から選択できる。この反応も触媒の存在下又は非存在下で行ってもよい。また、反応に不活性な溶媒の存在下、懸濁乃至分散系で行なってもよい。また、溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；ペンタン、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエチレン20 などのハロゲン化炭化水素；酢酸エチルなどのエ斯特ル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；N-メチルピロリドン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミドなどの含窒素化合物；およびこれらの混合溶媒が挙げられる25

。有機溶媒は、前記担体に対する貧溶媒である場合が多い。反応温度は、例えば、20～250℃程度の範囲から選択できる。

担体(A)の反応性基(又は化合物(B)により担体(A)に導入された反応性基)と親水性又は疎水性化合物(D)との反応は、前記担体(A)の反応性基と化合物(C)の官能基との反応と同様にして行うことができる。親水性又は疎水性化合物(D)の使用量は、担体(A)の反応性基(又は担体(A)に導入された反応性基)1モルに対して、例えば、化合物(D)の反応性基0.5～5モル、好ましくは0.7～3モル、さらに好ましくは1～2モル程度となる範囲から選択できる。前記化合物(D)の重量割合は、分子量に依存するので一概に断定できないが、例えば、担体(A)100重量部に対して0.01～200重量部、好ましくは0.02～150重量部、さらに好ましくは0.05～100重量部程度である。

なお、前記各反応は、通常、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性雰囲気中、攪拌しながら行なうことができる。反応終了後、必要に応じて、濾過、洗浄、濃縮、乾固などの慣用の方法により反応性粒子を得ることができる。

本発明の反応性粒子は、担体粒子に官能基が導入されており、多数の活性点を有する。そのため、少量であっても架橋剤、担体などとして有効に機能させることができる。さらに、平均粒子径が極めて小さな超微粒子であっても高い活性を備えている。

産業上の利用可能性

本発明の反応性粒子は、担体や官能基の種類、粒子径などに応じて種々の用途に利用できる。例えば、樹脂、樹脂組成物や塗料などの充填剤、添加剤や架橋剤、反応性を利用した粘度調整剤、反応活性の高い官能基や重合性不飽和基を導入したレジスト材料、生理活性成分などの医薬品を担持するための担体、化粧品の添加剤などとして利用できる。さらに、ナノメーター(nm)オーダーの反応性

粒子は、高い活性を利用して診断用担体などとしても利用できる。

実施例

5 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1

エタノール／水混合溶媒（95／5（%））100ml（酢酸にてpH5に調整）にカルボキシメチルトリエトキシシラン〔チッソ（株）製，SIC2264.5〕5.6gと、二酸化ケイ素微粒子（日本アエロジル（株）製、エアロジル200、平均粒子径12nm）5gとを添加し、室温で8時間攪拌した後、処理微粒子を遠心分離し、エタノールで2回洗浄し、処理微粒子を100℃で加熱乾燥した。

15 乾燥した処理微粒子5gをテトラヒドロフラン100mlに分散した後、分散液に2,2'-(1,3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン)（武田薬品工業（株）製、1,3-BPO）2.9gを添加して4時間加熱還流した。反応終了後、反応粒子を遠心分離し、テトラヒドロフランで3回洗浄し、室温で減圧乾燥した。乾燥した微粒子の反射赤外吸収をFT-IR（日本分光（株）製、FT/IR-7000）を用いて測定したところ、 1650 cm^{-1} にオキサゾリン環に由来する吸収が観察され、カルボン酸に由来する 1720 cm^{-1} 近傍の吸収はほとんど認められなかったことから、アエロジル粒子表面にオキサゾリン基が導入されたことが確認できた。

実施例 2

エタノール／水混合溶媒（95／5（%））100ml（酢酸にてpH5に調整）にn-ヘキシリトリメトキシシラン〔チッソ（株）製、H7334〕1.4g、カルボキシメチルトリエトキシシラ

ン [チッソ(株) 製, S I C 2 2 6 4, 5] 2. 8 g と、二酸化ケイ素微粒子(日本エアロジル(株) 製, エアロジル 200, 平均粒子径 12 nm) 5 g とを添加し、室温で 8 時間攪拌した後、処理微粒子を遠心分離し、エタノールで 2 回洗浄し、処理微粒子を 100

5 °C で加熱乾燥した。

乾燥した処理微粒子 5 g をテトラヒドロフラン 100 ml に分散した後、分散液に 2, 2'-(1, 3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン) (武田薬品工業(株) 製, 1, 3-BPO) 2. 9 g を添加して 4 時間加熱還流した。反応終了後、反応粒子を遠心分離し、テトラヒドロフランで 3 回洗浄し、室温で減圧乾燥した。乾燥した微粒子の反射赤外吸収を FT-IR (日本分光(株) 製, FT/IR-7000) を用いて測定したところ、 1650 cm^{-1} にオキサゾリン環に由来する吸収が観察され、カルボン酸に由来する 1750 cm^{-1} 近傍の吸収はほとんど認められなかったことから、15 アエロジル粒子表面に n-ヘキシル基およびオキサゾリン基が導入されたことが確認できた。

実施例 3

クエン酸三ナトリウム二水和物 14 g と硫酸第 1 鉄七水和物 7. 5 g とを蒸留水 60 ml に溶解し、この溶液に硝酸銀 2. 5 g の水溶液 25 ml を添加した。生成した沈殿物を遠心分離し、蒸留水 50 ml に分散させて銀微粒子分散液を調製した。この分散液にメルカプトエタノール 2 ml を添加したところ、黒色沈殿物が生成した。生成した沈殿物を遠心分離により回収し、乾燥した後、テトラヒドロフランに分散させ、2, 2'-(1, 3-フェニレン)-ビス(2-オキサゾリン) (武田薬品工業(株) 製, 1, 3-BPO) 3 g を添加し、加熱還流下で 5 時間反応させたところ、表面にオキサゾリン基を有する銀微粒子分散液が得られた。

実施例 4

二酸化ケイ素微粒子(日本エアロジル(株) 製, 平均粒子径 12

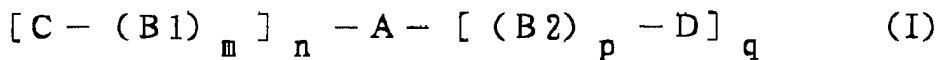
n m) 10 g をエチルアルコール [(株) ナカライトスク製] 10
00 ml に攪拌分散し、分散液に γ -グリシドキシプロピルトリメ
トキシシラン [東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製, SH
6040] 12. 1 g を添加し、還流下で 8 時間反応させた。反応
5 混合液を冷却した後、粒子を遠心分離し、テトラヒドロフランで十
分に洗浄し減圧乾燥した。乾燥した処理粉体に対して 1, 10-ジ
アミノデカン [アルドリッヂ Aldrich 社製] 5. 4 g を添加し、2
00°C で 30 分間反応させたところ、表面にアミノ基を有する微粒
子状反応性粒子が得られた。

10 実施例 5

カーボンブラック粒子 (三菱化学 (株) 製、平均粒子径 18 nm
) 10 g をエチルアルコール [(株) ナカライトスク製] 1000
ml に攪拌分散し、分散液に 2, 2'-(1, 3-フェニレン)-
ビス(2-オキサゾリン) (武田薬品工業 (株) 製, 1, 3-BP
15 O) 4. 6 g を添加し、還流下で 8 時間反応させた。反応混合液を
冷却した後、粒子を遠心分離し、テトラヒドロフランで十分に洗浄
し、減圧乾燥することにより、表面にオキサゾリン基が導入された
微粒子状反応性粒子が得られた。

請求の範囲

1. 下記式 (I) で表される反応性粒子。



5 (式中、Aは担体粒子、Cは少なくとも1つの遊離の官能基を有する有機基、Dは親水性又は疎水性有機基、B1は担体粒子Aと有機基Cとを連結する有機基、B2は担体粒子Aと親水性又は疎水性有機基Dとを連結する有機基であり、nは1以上の整数、mおよびpは0又は1、qは0又は1以上の整数であり、m、pは、それぞれ
10 、n、qにより異なっていてもよい)

2. 担体粒子Aが、有機粒子又は無機粒子である請求項1記載の反応性粒子。

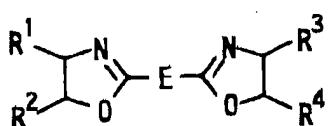
3. 担体粒子Aが、ポリマー、金属、炭素、金属化合物およびセラミックスからなる群から選択された少なくとも一種の粒子で
15 ある請求項1記載の反応性粒子。

4. 担体粒子Aの平均粒子径が1nm～100μmである請求項1記載の反応性粒子。

5. 有機基Cの遊離の官能基が、ヒドロキシル基、メルカプト基、ホルミル基、アルキルカルボニル基、カルボキシル基、酸無水物基、エステル基、環状エステル基、環状エーテル基、アミノ基、イソシアネート基、オキサゾリン基、ビニル基、ヒドロキシ置換シリル基、アルコキシ置換シリル基、ハロ置換シリル基からなる群から選択された少なくとも一種である請求項1記載の反応性粒子。

6. 有機基Cを形成する化合物が下記式

25



(式中、Eは、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいシクロアルキレン基または置換基を有していても

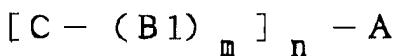
よいアリーレン基を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、同一又は異なって、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基又は置換基を有していてもよいアリール基を示す。)

で表されるビスオキサゾリン化合物である請求項1記載の反応性粒子。

7. 親水性又は疎水性有機基Dが、①アルキル基、②アリール基、③アラルキル基、④ヘテロ環基、⑤アミド結合、ウレタン結合、ウレア結合およびエステル結合から選択された少なくとも一種を有し、かつアルキル基、アリール基、アラルキル基およびヘテロ環基から選択された有機基、⑥ポリオキシアルキレン基、⑦糖残基からなる群から選択された少なくとも一種である請求項1記載の反応性粒子。

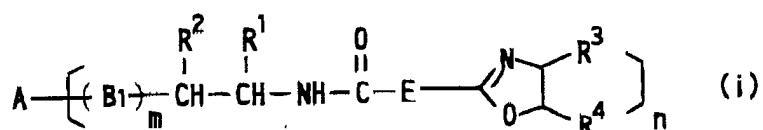
8. 有機基B1、B2が、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、ビニル基及び(メタ)アクリロイル基から選ばれた少なくとも一種の反応性基を有するシランカップリング剤の残基である請求項1記載の反応性粒子。

9. 下記式で表される請求項1記載の反応性粒子。



(式中、Aは無機担体粒子、Cは少なくとも遊離のオキサゾリン基を有する有機基、B1はヒドロキシル基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、イソシアネート基から選ばれた少なくとも一種の反応性基を有するシランカップリング剤の残基であり、nは1以上の整数、mは0又は1であり、mはnにより異なっていてもよい)

10. 下記式で表される請求項1記載の反応性粒子。



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、A、B1、E、m、nは前記に同じ)

11. 反応性基を有する粉粒状担体(A)と、この担体の反応性基に対して反応可能な官能基とともに遊離の官能基を有する化合物(C)および前記担体の反応性基に対して反応可能な官能基とともに親水性基又は疎水性基を有する化合物(D)のうち、少なくとも化合物(C)とを反応させる反応性粒子の製造方法。
12. 反応性基を有していてもよい粉粒状担体を、この担体に対して反応可能な官能基とともに、化合物(C)および化合物(D)の反応性基に対して反応可能な官能基を有する化合物(B)で処理し、反応性基を有する粉粒状担体(A)を生成させる請求項11記載の反応性粒子の製造方法。
13. 化合物(C)がシランカップリング剤である請求項12記載の反応性粒子の製造方法。
14. 無機粉粒状担体をシランカップリング剤で処理し、オキサゾリン基に対して反応可能な反応性基を有する担体を生成させ、前記反応性基を有する担体とビスオキサゾリン化合物とを反応させ、遊離のオキサゾリン基を有する反応性粒子を生成させる請求項11記載の反応性粒子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09C3/08, C09C3/12

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 C09C3/08, C09C3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996 Jitsuyo Shinan Keisai
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997 Koho 1996 - 1997
 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997

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

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-31459, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), February 3, 1992 (03. 02. 92), Claim; page 4; example (Family: none)	1 - 14
X	JP, 2-22347, A (Toshiba Corp.), January 25, 1990 (25. 01. 90), Claim; page 6, lower right column, lines 8 to 12; page 7, upper right column, line 16 to lower left column, line 10 (Family: none)	1 - 11
X	JP, 6-49204, A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), February 22, 1994 (22. 02. 94), Claim; page 6; Par. No. (0023) (Family: none)	1-5, 7, 8

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

July 15, 1997 (15. 07. 97)

Date of mailing of the international search report

August 26, 1997 (26. 08. 97)

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. C1⁶ C09C3/08 C09C3/12

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. C1⁶ C09C3/08 C09C3/12

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	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1997年
日本国実用新案掲載公報	1996-1997年
日本国登録実用新案公報	1994-1997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)

CAS ONLINE

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
X	J P, 4-31459, A (三菱瓦斯化学株式会社) 3. 2月. 1992 (03. 02. 92) 特許請求の範囲, 第4頁, 実施例 (ファミリーなし)	1-14
X	J P, 2-22347, A (株式会社東芝) 25. 1月. 1990 (25. 01. 90) 特許請求の範囲, 第6頁, 右下欄, 第8-12行, 第7頁, 右上欄, 第16行-第7頁, 左下欄, 第10行 (ファミリーなし)	1-11
X	J P, 6-49204, A (信越化学工業株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) 特許請求の範囲, 第6頁, 段落番号「0023」 (ファミリーなし)	1-5, 7, 8

 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」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

15. 07. 97

国際調査報告の発送日

26.08.97

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許序審査官 (権限のある職員)

天野 宏樹

4 J 9272

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3458