



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 H01F 1/44, H01B 1/00, C09D 11/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/08235</p> <p>(43) 国際公開日 1998年2月26日(26.02.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02893</p> <p>(22) 国際出願日 1997年8月20日(20.08.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/222780 1996年8月23日(23.08.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日鉄鉱業株式会社(NITTETSU MINING CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目3番2号 Tokyo, (JP)</p> <p>(71) 出願人 ; および</p> <p>(72) 発明者 中塚勝人(NAKATSUKA, Katsuto)(JP/JP) 〒982-02 宮城県仙台市太白区茂庭台四丁目3番5-1403号 Miyagi, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 新子貴史(ATARASHI, Takafumi)(JP/JP) 〒190-01 東京都西多摩郡日の出町大字平井字欠下2番1号 日鉄鉱業株式会社内 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, NO, SG, US, ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, 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>	
<p>(54)Title: RHEOLOGICAL FLUID</p> <p>(54)発明の名称 レオロジー流体</p> <p>(57) Abstract A vividly colored rheological fluid which is excellent in light and weathering resistances and stable even under high-temperature service conditions, can be stored for a long period and works powerfully and accurately in an electric, magnetic or electromagnetic field, characterized in that coated particles prepared by forming at least one coating layer on a substrate particle and being colored by the interference color of the layer are dispersed in a medium.</p> <div data-bbox="762 1400 1396 1881" data-label="Image"> </div>		

(57) 要約

耐光性、耐候性にすぐれ、高温の使用環境においても安定であり、長期間の保存ができ、電場あるいは磁場または電場磁場に、強力にかつ精度良く作動する鮮やかな色のレオロジー流体であり、基体粒子上に、少なくとも1層以上の被膜層を形成して、その干渉色により着色した膜被覆粉体が、媒体中に分散されていることを特徴とする。

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記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FR	フランス	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニアビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴス ラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ共和国	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CH	スイス	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CI	コート・ジボアール	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム
CM	カメルーン	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CN	中国	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SU	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン				

## 明 細 書

## レオロジー流体

## 技術分野

本発明は、電気レオロジー流体（ERF）、磁気レオロジー流体（MRF）および電磁レオロジー流体（EMRF）に関するものである。詳しくは、電場あるいは磁場の印加により、液中の粒子を迅速にかつ可逆的に作動させることができ、また印加する電場あるいは磁場により流体の流動性、粘度などを迅速かつ可逆的に変化させることが可能であり、さらには流動性を全く示さないゲル状態にまで変化させることができる。また、上記流液体中に分散させる粉体は、光学的性質を示すことにより、種々の応用が考えられる。更に、色が鮮やかな多層膜被覆粉体を利用することにより、特にインクジェットプリンター用カラーインクや、カラー液体トナーあるいはカラー表示媒体として使用することができるレオロジー流体に関する。

## 背景技術

レオロジー流体は、通常は液体状態であり、流動性を示すが、電場あるいは磁場または電場磁場の両者を印加することにより、著しく粘度が上昇し、さらには流動性を全く示さないゲル状態にまで変化する機能性流体である。

電気レオロジー流体としては、これまである種の高分子溶液、各種粒子を分散させた懸濁液が提案されているが、前者は印加電圧に対する粘度増加率が小さく、電気レオロジー流体として十分な機能を示さず、これまで主として後者の粒子分散系流体を中心に検討がなされている。すなわち、粒子分散系のERFは、高分子溶液系と比べて比較的良好な電圧印加による粘度増加（ウインズロー効果）を示すものである。

ところで、電気レオロジー流体の油性媒体中に分散させる粒子として、これまでシリカ、イオン交換樹脂、チタン酸バリウム、含水フェノール樹脂、結晶性ゼオライトなど種々のものが知られているが、その中でも無機物はERF効果が大

きく、ポリマー粒子は分散性が良いということから、ポリマー粒子の表面に無機物の微粒子を付着させて無機・有機複合型の二重構造とし、電気レオロジー流体用粉体とすることも提案されている（「月刊トライボロジ」1994年8月号24頁）。

磁場に作動する流体としては、磁性流体がある。磁性流体は、粒子を分散しコロイドとするために、粒径0.006～0.015 $\mu\text{m}$ の磁性体超微粒子が使われている。しかし、磁性流体では、超微粒子の表面に界面活性剤の層を形成するため、液中の磁性体粒子の濃度が35%程度が限界であり、また磁性体粒子が小さいため、大きな粒子に比べ磁性の強さ（磁化）が70～80%と小さい。そのため、レオロジー流体とした場合、流体の作動力が小さく、所望の作動力が得られなかったり、非常に強い磁場が必要となる。

また、従来、インクジェットプリンター用カラーインクとして染料で着色された溶媒が用いられている。しかしながら、溶媒を染料で着色したものをインクジェットプリンター用カラーインクとして使用した場合、耐光性および耐候性に乏しく、長期間の保存ができないという欠点がある。

従って、本発明の目的は、このような欠点を解消せしめ、電場あるいは磁場または電場磁場に、強力にかつ精度良く作動するレオロジー流体を提供することにある。さらに、電場、磁場あるいは電場磁場両方で、作動する鮮やかな色のレオロジー流体を提供することにある。

本発明の他の目的は、電場で作動する際にその動作を容易に確認できるレオロジー流体を提供しようとするものである。

さらに、本発明の他の目的は、このレオロジー流体を利用してカラーインクジェット方式により記録を作成した際に、その記録の保存性が優れた記録部を得ることができるようレオロジー流体を提供しようとするものである。

#### 発明の開示

本発明者は、鋭意研究を進めた結果、絶縁体、誘電体または、導電体である基体粒子の表面上に1層あるいは複数層の被膜層を形成した膜被覆粉体あるいは多層膜被覆粉体を媒体中に分散してレオロジー流体とすることにより上記の目的を

達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記的手段により前記の目的を達成することができる。

(1) 基体粒子上に被膜層を形成した膜被覆粉体が、媒体中に分散されていることを特徴とするレオロジー流体。

(2) 前記粉体が複数の屈折率の異なる被膜層を形成した多層膜被覆粉体であることを特徴とする前記(1)のレオロジー流体。

(3) 平均粒径が0.015~100 $\mu$ mであることを特徴とする前記(1)のレオロジー流体。

(4) 前記粉体の基体粒子が、導電体、誘電体、絶縁体および磁性体のいずれかであることを特徴とする前記(1)のレオロジー流体。

(5) 前記多層膜被覆粉体が干渉により色を示すものであることを特徴とする前記(1)のレオロジー流体。

(6) 前記被膜層の少なくとも1層が無機金属化合物層であることを特徴とする前記(1)のレオロジー流体。

(7) 被膜層の少なくとも1層が金属層または合金層であることを特徴とする前記(1)のレオロジー流体。

(8) 被膜層の少なくとも1層が有機物層であることを特徴とする前記(1)のレオロジー流体。

(9) 多層膜被覆粉体の表面があらかじめ親溶媒性に処理されていることを特徴とする前記(1)のレオロジー流体。

(10) 媒体が着色剤により着色されていることを特徴とする前記(1)のレオロジー流体。

本発明で使用する膜被覆粉体(少なくとも1層以上の被覆層を有する粉体を示す)あるいは多層膜被覆粉体は、絶縁体、誘電体または、導電体である物質の基体粒子の表面に屈折率の異なる複数の膜を製膜し、相互の膜間の多重干渉により着色された粉体である。

核を構成する粒子(基体粒子)の材料としては、絶縁体、誘電体または導電体のいずれでもよい。絶縁体の場合、特に比重が小さく沈降しにくい点では、樹脂粉体を用いるのが好ましい。樹脂粉体の具体例としては、アクリル系ポリマー、

スチレン系ポリマー、共重合系ポリマー、ビニル重合系ポリマーなどの球状または破碎型の粉体が挙げられる。特に好ましい樹脂粉体はアクリル酸またはメタアクリル酸エステルの重合により得られる球状のアクリル樹脂粉体である。

誘電体の場合には、誘電率が大きい、チタン、バリウム、鉛、リチウム、クロム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウムの酸化物、あるいはチタン酸バリウム、チタン酸鉛などの前記金属の複合酸化物あるいは粘土類、ガラス類などが挙げられる。

導電体の基体粒子としては、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、コバルトなどの金属および鉄コバルト、鉄ニッケルなどこれら金属合金や、鉄ニッケルコバルトの窒化物などの金属窒化物、炭化鉄などの金属炭化物が好ましい。

また、磁性体の場合には、上記の物質と重複するものがあるが、鉄、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、コバルトなどの金属および鉄コバルト、鉄ニッケルなどこれら金属合金磁性体や、鉄ニッケルコバルトの窒化物などの金属窒化物、炭化鉄などの金属炭化物、マグネタイト、ガンマヘマタイト、酸化ニッケルなどの酸化物やマンガンフェライト、コバルトフェライトなどの金属複合酸化物磁性体が好ましい。

基体粒子の表面に形成される複数の被膜層は、それらの屈折率或いは更に誘電率が互いに異なるものであり、材質としては無機金属化合物、金属または合金、および有機物のうちから選択することが望ましい。

被膜層を構成する無機金属化合物としては、その代表的なものとして金属酸化物が挙げられ、具体例として鉄、スズ、ニッケル、クロム、チタン、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、バリウム、鉛、ストロンチウムなどの酸化物、あるいはチタン酸バリウム、チタン酸鉛、チタン酸ストロンチウムなどの複合酸化物が挙げられる。さらに、金属酸化物以外の金属化合物としては鉄窒化物などの金属窒化物、金属炭化物などが挙げられる。

被膜層を構成する金属単体としては金属銀、金属コバルト、金属ニッケル、金属鉄、金属インジウム、金属パラジウムなどが挙げられ、金属合金としては鉄・ニッケル合金、鉄・コバルト合金、鉄・ニッケル合金窒化物、鉄・ニッケル・コバルト合金窒化物などが挙げられる。

被膜層を構成する有機物としては、特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂である。樹脂の具体例としては、セルロースパウダー、酢酸セルロースパウダー、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリエステル、メラミン樹脂、ポリウレタン、酢酸ビニル樹脂、けい素樹脂、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、スチレン、エチレン、プロピレン及びこれらの誘導体の重合体または共重合体などが挙げられる。

酸化物の場合には、チタン、バリウム、鉛、リチウム、クロム、アルミニウム、ケイ素、マグネシウムの酸化物、あるいはチタン酸バリウム、チタン酸鉛などの前記金属の複合酸化物が挙げられる。

このように、被膜層を構成する材料として種々の材料を使用することができるが、それらの材料の組合せは各被膜層の屈折率を考慮した上で所望の干渉色が得られるよう適宜決定される。

核を構成する基体粒子の形状はどのような形状でもよい。例えば粉碎物のような不定形でも被覆および着色は可能であるが、特に球状のものが好ましい。

本発明で使用する多層膜被覆粉体の粒径は特に限定されず、流体の使用目的に応じて適宜調整することができるが、通常は $0.015\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲である。

また、前記複数の被膜層を構成する各単位被膜層は、各層の厚さがそれぞれ、 $0.015\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.02\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ である。また、粉体粒子に着色して色を有する多機能粉体とするときには、特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように各単位被膜層の膜厚を設定したものであることが望ましい。さらに好ましくは、各単位被膜層の膜厚の設定は、下記式(1)：

$$n_r \times d = m \times \lambda / 4 \quad (1)$$

〔但し、 $n$ は複素屈折率、 $d$ は基本膜厚、 $m$ は整数(自然数)、 $\lambda$ は前記干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムの波長を表し、 $n_r$ は下記式(2)：

$$n_r = n + i\kappa \quad (2)$$

( $n$ は各単位被膜層の屈折率、 $i$ は複素数、 $\kappa$ は減衰係数を表す)〕

を満たす基本膜厚とし、屈折率の減衰係数 $\kappa$ による位相ずれ、膜界面での位相ず

れ、屈折率の分散および粒子形状に依存するピークシフトからなる関数より、各単位被膜層が前記特定の同一波長の干渉反射ピークまたは干渉透過ボトムを有するように、該各単位被膜層の実膜厚を補正したものである。

次に一例として、高屈折率の金属酸化物と低屈折率の金属酸化物の交互多層膜を形成する方法について具体的に説明する。まず、チタンあるいはジルコニウムなどのアルコキシドを溶解したアルコール溶液に粉体を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、粉体表面に高屈折率膜として酸化チタン膜あるいは酸化ジルコニウム膜を形成する。

その後、この粉体を固液分離し、乾燥後、熱処理を施す。乾燥手段としては、真空加熱乾燥、真空乾燥、自然乾燥のいずれでもよい。また、雰囲気調整しながら不活性雰囲気中で噴霧乾燥機などの装置を用いることも可能である。熱処理は、酸化しない粉体は空気中で、酸化しやすい粉体は不活性雰囲気中で、300～600℃で1分～3時間熱処理する。

続いて、ケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシドなどの、酸化物になったときに低屈折率となる金属アルコキシドを溶解したアルコール溶液に、前記の高屈折率膜を形成した粉体を分散し、攪拌させながら水とアルコール及び触媒の混合溶液を滴下し、前記アルコキシドを加水分解することにより、粉体表面に低屈折率膜として酸化ケイ素あるいは酸化アルミニウムの膜を形成する。

その後、粉体を固液分離し、真空乾燥後、前記と同様に熱処理を施す。この操作により、粉体の表面に2層の、高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜を有する粉体が得られる。さらに、この金属酸化物膜を形成する操作を繰り返すことにより、多層の金属酸化物膜をその表面上に有する粉体が得られる。その際、前記したように高屈折率の金属酸化物膜と低屈折率の金属酸化物膜が交互に設けられている粉体とすることにより、高い反射率を有する白色度の高い粉体あるいは干渉によりまたは可視光波長域に反射ピークあるいは透過ボトムを有する鮮やかな色の粉体が得られる。

基体粒子または金属酸化物膜の表面に金属膜を設ける手段としては、上記無電解メッキ法による他、接触電気メッキ法によって設けることもでき、またスパッ

タリング法によって、あるいは粉碎機を用いたメカノケミカルな反応で設けることもできる。しかしながら、接触電気メッキ法では粉体が電極に接触しないときにはメッキされず、スパッタリング法においては、粉体に金属蒸気が均一に当たらず、またメカノケミカルな方法では膜剥離が起こることもあり、いずれの方法も各粉体ごとに被覆される膜厚が異なる。これに対して、無電解メッキによる皮膜形成法では緻密で均一な膜を形成でき、かつ膜厚を調節しやすいので好ましい。また金属膜は、金属酸化物膜と同様に被膜形成後に加熱処理することが好ましい。

以下、本発明で使用する多層膜被覆粉体についてさらに詳しく説明する。

本発明において、膜被覆粉体とは基体粒子上に、単層あるいは単層以上の被覆膜を形成した被覆層を有する粉体を示す。

該被覆粉体が単層膜の場合、誘電率、あるいは導電率の異なる膜を基体粒子表面に被覆した粉体粒子は、一般に膜を被覆していない基体粒子に比べ、電場による分極が大きい。このため、基体粒子と膜物質の組合せおよび膜の厚さなどを適当なものとする、電気レオロジー性が大きく現れてくる。これは、膜被覆粉体の基体粒子がコンデンサーであるためである。

また、基体粒子が、磁性体の場合には、電場に作動する電気レオロジー流体として利用できるだけでなく、磁気レオロジー流体としても利用でき、さらに電場と磁場を同時あるいは交互に印加することにより、電磁レオロジー流体 (M a g n e t o - E l e c t r o - R h e o l o g i c a l F l u i d) として使用でき、電場と磁場の両方の印加強度を制御することにより、流体粘度の精密な、あるいは強力に作動させ、所望の効果的な制御ができる。

さらに、レオロジー流体が使用される環境として、100～500℃の温度で使用される場合があるが、このような場合、特に、金属粒子だけでレオロジー流体とすると、金属粒子の酸化のためにレオロジー効果が減少する。これを防ぐためには、誘電率の適当な酸化膜を使用することにより、酸化膜が酸化を防止し、レオロジー流体の効果が減少しない。

被覆された膜が複数の異なる膜から形成される場合、基体粒子と膜物質の組合せおよび膜の厚さなどを適当なものとする、電気レオロジー性が大きく現れて

くる。特に上記のように、該多層膜被覆粉体は粉体粒子個々がコンデンサーであり、基体粒子と膜物質の組合せを、例えば基体粒子に導電体、最初の膜に誘電体あるいは絶縁体、というように、膜数を増やして製膜することにより、大きな静電容量を有するコンデンサーとなり、電場に対して基体粒子より遙に大きな誘電分極効果が得られる。この場合、基体粒子が金属あるいは合金のような強い磁性体の場合には、大きな電気レオロジー効果と磁気レオロジー効果が現れる電磁レオロジー流体とすることができる。さらに、粒子に色をもたせることができると、用途がさらに広がる。

図1は、該多層膜被覆粉体の概念的構造を示す断面図であって、核となる粒子1の表面に屈折率の異なる被膜層2、3を形成したものであり、基体粒子の表面に形成する屈折率の異なる交互被覆膜の各層の厚さを調整することにより特別の機能を与えることができる。

例えば、粉体の表面に、屈折率の異なる交互被覆膜を、次の式(1)を満たすように、被膜を形成する物質の屈折率 $n$ と可視光の波長の4分の1の整数 $m$ 倍に相当する厚さ $d$ を有する交互膜を適当な厚さと枚数設けると、特定の波長 $\lambda$ の光(フレネルの干渉反射を利用したもの)が反射または吸収される。

$$n d = m \lambda / 4 \quad (1)$$

この作用を利用して、粉体の表面に目標とする可視光の波長に対し、式(1)を満たすような膜の厚みと屈折率を有する酸化物膜を製膜し、さらにその上に屈折率の異なる酸化物膜を被覆することを1度あるいはそれ以上交互に繰り返すことにより可視光域に特有の反射あるいは吸収波長幅を有する膜が形成される。このとき製膜する物質の順序は次のように決める。まず、核となる粉体の屈折率が高いときには第1層目が屈折率の低い膜、逆の関係の場合には第1層目が屈折率の高い膜とすることが好ましい。

膜厚は、膜屈折率と膜厚の積である光学膜厚の変化を分光光度計などで反射波形として測定、制御するが、反射波形が最終的に必要な波形になるように各層の膜厚を設計する。例えば、多層膜を構成する各単位被膜の反射波形のピーク位置がずれた場合に白色の粉体となり、一方、各単位被膜の反射波形のピーク位置を精密に合わせると、染料や顔料を用いずとも青、緑、黄色などの単色の着色粉体

とすることができる。

ただし、実際の粉体の場合、粉体の粒径、形状、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれ及び屈折率の波長依存性によるピークシフトなどを考慮して設計する必要がある。例えば、基体粒子の形状が平行平板状である場合には、粒子平面に形成される平行膜によるフレネル干渉は、上記式(1)の $n$ を次の式(2)の $n_r$ に置き換えた条件で設計する。特に、粉体の形状が平行平板状である場合でも金属膜が含まれる場合には、式(2)の金属の屈折率 $n_r$ に減衰係数 $\kappa$ が含まれる。なお、透明酸化物(誘電体)の場合には $\kappa$ は非常に小さく無視できる。

$$n_r = n + i\kappa \quad (i \text{ は複素数を表す}) \quad (2)$$

この減衰係数 $\kappa$ が大きいと、膜物質および基体粒子物質の相互の界面での位相ずれが大きくなり、さらに多層膜のすべての層に位相ずれによる干渉最適膜厚に影響を及ぼす。

これにより幾何学的な膜厚だけを合わせてもピーク位置がずれるため、特に単色に着色する際に色が淡くなる。これを防ぐためには、すべての膜に対する位相ずれの影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるように設計する。

さらに、金属表面にある酸化物層のための位相ずれや、屈折率の波長依存性によるピークシフトがある。これらを補正するためには、分光光度計などで、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう最適の条件を見出すことが必要である。

球状粉体などの曲面に形成された膜の干渉は平板と同様に起こり、基本的にはフレネルの干渉原理に従う。したがって、着色方法も白色および単色に設計することができる。ただし曲面の場合には、粉体に入射し反射された光が複雑に干渉を起こす。これらの干渉波形は膜数が少ない場合には平板とほぼ同じである。しかし、総数が増えると多層膜内部での干渉がより複雑になる。多層膜の場合もフレネル干渉に基づいて、反射分光曲線をコンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計することができる。

特に粉体表面への被膜形成の場合、粉体表面とすべての膜に対する位相ずれの

影響を加味し、コンピュータシミュレーションであらかじめ膜厚の組合せが最適になるよう設計する。

さらに、粉体表面にある酸化物層のためのピークシフトや屈折率の波長依存性によるピークシフトも加味する。実際のサンプル製造では設計した分光曲線を参考にし、実際の膜においてこれらを補正するために、分光光度計などで反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう膜厚を変えながら最適の条件を見出さねばならない。不定形状の粉末に着色する場合も多層膜による干渉が起こり、球状粉体の干渉多層膜の条件を参考にし基本的な膜設計を行う。

上記の多層膜を構成する各单位被膜のピーク位置は各層の膜厚により調整することができ、膜厚は溶液組成および反応時間および原料の添加回数による調整することができ所望の色に着色することができる。

以上のように、反射ピークや吸収ボトムが最終目的膜数で目標波長になるよう膜形成溶液などの製膜条件を変えながら最適の条件を見出すことにより、白色および単色の粉体を得ることができる。また、多層膜を構成する物質の組合せおよび各单位被膜の膜厚を制御することにより多層膜干渉による発色を調整することができる。これにより、染料や顔料を用いなくても粉体を所望の色に鮮やかに着色することができる。

媒体は、磁気レオロジー流体の場合、水あるいは非水溶媒、磁気レオロジー流体および電気磁気レオロジー流体の場合は非水溶媒を用いることが望ましい。

非水溶媒としては、ダンパー、アクチュエーターの用途には比較的沸点の高い物質であれば良い。一方、インクジェットや液体トナーなどの用途には人体に害のない適当な低い沸点の媒体が望ましい。

通常良く使用されるものとしては、アルキルナフタレン、ケロシン、流動パラフィン、ドデカンなどの炭化水素類、ブチルアルコール、ラウリルアルコールなどの高級アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの多価アルコール類等のアルコール類、アセトン油などのケトン類、エーテル、ハロフェニルエーテルなどのエーテル類、塩化パラフィン、臭化アルキル、芳香族カルボン酸、ジエチレンナフタレート、酢酸エチルなどのエステル類、デカン、ドデカンなどの炭化水素類、石油グリース、ミネラルピリット、石油系潤滑油、トラ

ンス油などの混合油、フッ素系オイル、アミノ変性、カルボキシ変性をはじめとする変性シリコンオイル類などのシリコン類、高分子のオリゴマー、ネマティック液晶などの液晶などが用いられる。

前記の溶媒に多層被覆粒子を分散させるためには、界面活性剤を含有させておくことが好ましく、それに用いる界面活性剤としては各種のものを用いることができるが、例えば、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などの不飽和脂肪酸類及びそれら不飽和脂肪酸のアルカリ塩類、アルキルエーテル酢酸などのカルボン酸及びその塩類、スルホン酸及びその塩類、硫酸及び亜硫酸エステル塩、磷酸エステル及びその塩類、ホウ素系、重合型高分子系、重縮合型高分子などの陰イオン性界面活性剤、脂肪族アミン類及びそのアンモニウム塩、芳香族アミン類及びそのアンモニウム塩、複素環アミン類及びそのアンモニウム塩、ポリアルキレンポリアミン型、高分子型などの陽イオン性界面活性剤、エーテル型、エステルエーテル型、エステル型、デキストリンなどの多糖類、ヒドロキシアルキルセルロースなどのセルロース類などの高分子系、カルボキシ変性、アミノ変性などの変性シリコンオイル、含窒素型などの非イオン性界面活性剤、ベタイン型あるいはアミノ有機酸型などの両イオン性界面活性剤、また、シランカップリング剤やチタンカップリング剤のような反応性界面活性剤などを用いることができる。その添加量としては、適宜決定される。

また、カルボン酸変性、アミノ変性シリコンオイルの中には、界面活性作用を持つものがあり、直接粉体表面の物質と反応して粒子を分散することができるものもある。粉の添加量と変性シリコンオイルの量は粒子の親油性や表面積により適宜決められる。

これらの媒体は染料などの着色剤により着色されていてもよい。例えば、白色の多層膜被覆粉体を染料を溶解した溶媒中に分散させることにより、電場で作動する鮮やかな色のインクジェットプリンター用カラーインクとすることができる。

さらに、色粉体を白色溶液に分散した流体を、区画された容器に封入し、電場で各容器内の粉体を表示面に接するように移動させると、カラー用表示媒体としても使用できる。

本発明において、多層膜被覆粉体を媒体中に分散させるに当たって、あらかじめ

め該多層膜被覆粉体の表面を親溶媒性に処理しておくことが望ましく、例えば該多層膜被覆粉体を脂肪酸（例えばオレイン酸ナトリウム）を含有する溶媒（例えばケロシン）中に加熱攪拌しながら分散することにより効果的な親溶媒性表面処理を施すことができ、それによって該多層膜被覆粉体を媒体中に均一に分散させることができる。

なお、粒子と分散剤と溶液の組合せには、分散性や流動性に関して最適の組合せがあり、これらの組合せは化学的予測あるいは実験により求めることが必要である。

本発明において、多層膜被覆粉体を界面活性剤を用いて親溶媒性に処理しておいた場合に、その多層膜被覆粉体が溶媒中に容易に分散される状況を図2に示す。この場合、多層膜被覆粉体の表面に界面活性剤の極性基が配位し、界面活性剤の親油性部分が外側に配列するので、通常油性である有機溶媒中に多層膜被覆粉体が良く分散することになる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の電気、磁気、電磁レオロジー流体組成物に用いられる多層膜被覆粉体の概念的構造を示す断面図であり、符号1は粉体の基体粒子、符号2は被膜層、符号3は屈折率が被膜層2とは異なる被膜層を表す。図2は、界面活性剤を用いて親溶媒性に処理した多層膜被覆粉体が溶媒中に容易に分散される状況を示し、符号4は界面活性剤分子、符号5は媒体を表す。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこの実施例のみに限定されるものではない。

##### 〔実施例1〕

ポリエチレン粒子（平均粒径10 $\mu$ m）50gをあらかじめ用意した銀液130gに分散し、これに還元液130gを添加して銀膜を形成し銀膜被覆ポリエチレン粉A<sub>1</sub>を得た。

なお、前記の銀液および還元液は次のように調製した。銀液は硝酸銀35gを

脱イオン水600gに溶解し、アンモニア45gを添加したのち、これに水酸化ナトリウム25gに対し水600gのアルカリ溶液を加え、沈殿した酸化銀が錯イオン化して透明になるまでさらにアンモニアを加え銀液とした。還元液は脱イオン水1リットルに対しブドウ糖45gを溶解し、さらに酒石酸4gを加えて溶解し、5分間煮沸し、室温まで冷却後、エタノール100mlを添加し、1週間熟成したものをを用いた。

銀膜被覆ポリエチレン粉A<sub>1</sub> 50gをスチレンモノマー100gと脱イオン水500mlに添加し、攪拌しながら55℃に保持しながらラウリル硫酸ナトリウム3gを加えて乳化した。さらに過硫酸アンモニウム1gを添加して重合反応を開始させ、5時間攪拌を続けた後、固形分を濾過しポリスチレン銀膜被覆ポリエチレン粉体A<sub>2</sub>を得た。

さらに、ポリスチレン銀膜被覆ポリエチレン粉体A<sub>2</sub> 50gに対し、銀液130gを加えて分散し、これに還元液130gを添加して銀膜を形成し銀膜ポリスチレン膜被覆ポリエチレン粉A<sub>3</sub>を得た。得られた銀膜ポリスチレン膜被覆ポリエチレン粉体A<sub>3</sub>は白色であり、反射率は70%であった。

ここで得られた粉体A<sub>3</sub>における基体粒子や各膜の屈折率及び各膜の膜厚を第1表に示す。

表1 各膜等の屈折率および膜厚

	屈折率	膜厚 (nm)
ポリエチレン基体粒子	1.51	
第1層銀膜	0.05 + 2.87i	24
第2層ポリスチレン膜	1.59	94
第3層銀膜	0.05 + 2.87i	25

この粉体A<sub>3</sub>をオレイン酸ナトリウム35gを含むケロシン500mlに混合し、90℃に保持しながら3時間攪拌して分散し、室温まで冷却したのち固形分を濾過し、濾過した固形分を赤色染料オイルレッド7gを溶解したシクロヘキサン50mlに分散した。この流体を攪拌し混合したのち、コピー用白紙に1cm<sup>2</sup>

当たり 0.05 ml 塗布したところ、鮮やかな赤色となった。

〔実施例 2〕

1 層目：シリカコーティング

BASF 製カーボニル鉄粉（平均粒径 1.8  $\mu\text{m}$ ）10 g をエタノール 100 ml 中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を 55  $^{\circ}\text{C}$  に保持した。これにシリコンエトキシド 6.5 g とアンモニア水（29%濃度）6.5 g を添加し、攪拌しながら 4 時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、96 nm になるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 110  $^{\circ}\text{C}$  で 3 時間乾燥した。乾燥後回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650  $^{\circ}\text{C}$  で 30 分間施し、シリカコート粉体 B<sub>1</sub> を得た。得られたシリカコート粉体 B<sub>1</sub> の分散状態は非常に良かった。

〔実施例 3〕（多層膜被覆粉体の製造）

1 層目：シリカコーティング

BASF 製カーボニル鉄粉（平均粒径 1.8  $\mu\text{m}$ ）10 g をエタノール 100 ml 中に分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を 55  $^{\circ}\text{C}$  に保持した。これにシリコンエトキシド 6.5 g とアンモニア水（29%濃度）6.5 g を添加し、攪拌しながら 4 時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、96 nm になるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 110  $^{\circ}\text{C}$  で 3 時間乾燥した。乾燥後回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650  $^{\circ}\text{C}$  で 30 分間施し、シリカコート粉体 C<sub>1</sub> を得た。得られたシリカコート粉体 C<sub>1</sub> の分散状態は非常に良かった。

2 層目：チタニアコーティング

加熱処理後再度、得られたシリカコート粉体 C<sub>1</sub> 10 g に対しエタノール 200 ml を加え分散し、容器をオイルバスで加熱して液の温度を 55  $^{\circ}\text{C}$  に保持した。これにチタンエトキシド 7.3 g を加え攪拌する。これにエタノール 30 ml と水 7.3 g の混合溶液を 60 分間かけて滴下した後、4 時間反応させ、膜厚を乾燥、加熱処理後、72 nm になるように調節した。反応後エタノールで希釈洗浄し、濾過し、真空乾燥機で 110  $^{\circ}\text{C}$  で 3 時間乾燥した。乾燥後、回転式チューブ炉を用いて加熱処理を 650  $^{\circ}\text{C}$  で 30 分間施し、シリカ・チタニアコート粉体 C

2 を得た。得られたシリカ・チタニアコート粉体 C<sub>2</sub> は分散性が良く、それぞれ単粒子であった。シリカ・チタニアコート粉体 C<sub>2</sub> は鮮やかな緑色であった。得られたグリーン系色の粉は球状で、磁場 10 kOe での磁化は 170 emu/g であった。

上記被覆膜の被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長、そのピーク波長での反射率および被覆膜の屈折率、膜厚を下記の方法で測定した。

(1) 分光反射曲線は、日本分光製、積分球付分光光度計で粉体試料をガラスホルダーに詰め、その反射光を測定した。測定方法は J I S Z 8 7 2 3 ( 1 9 8 8 ) により、測定した。

(2) 屈折率と膜厚は、異なる条件で作製した、膜厚の試料の分光反射曲線測定結果を、干渉の式に基づく機器計算の曲線とのフィッティングにより求め評価した。

上記第 1 ～ 2 層の屈折率、膜厚、被覆粉体の分光反射曲線のピーク波長およびそのピーク波長での反射率を表 2 に示す。

表 2 各膜等の屈折率、膜厚、ピーク波長および反射率(%)

被覆層	屈折率	膜厚 (nm)	ピーク波長 (nm)	反射率 (%)
第 1 層シリカ膜	1. 5	9 6	—	—
第 2 層チタニア膜	2. 1	7 2	5 5 5	4 1

〔実施例 4〕 (耐酸化性測定)

実施例 2 および 3 において得られたシリカ 1 層被覆粉体およびシリカ/チタニア各 1 層被覆粉体を示差熱分析機にかけ、耐酸化性を調べた。

それぞれの酸化開始温度を表 3 に示す。結果より、鉄粉だけでは 150℃以下から酸化が始まるのに対し、膜を被覆した粉体は 400℃まで安定であり、レオロジー流体に用いられる全ての媒体の沸点より高温であるため、レオロジー流体として、使用しても酸化による劣化、特に金属鉄酸化による磁性の劣化は起こらないと予想される。

表 3 原料鉄粉と膜被覆分体酸化開始温度

	酸化開始温度 (°C)
原料鉄粉	1 4 3
シリカ 1 層被覆	4 2 1
シリカチタニア各 1 層被覆	5 8 7

## 〔実施例 5〕 (比誘電率測定)

実施例 2 および 3 において得られたシリカ 1 層被覆粉体およびシリカ/チタニア各 1 層被覆粉体を円筒アクリル板の内部に、上下に 2 枚の電極間に粉体を充填し、各粉体の粉体粒子間が空気およびエチレングリコール (比誘電率 4.0) のそれぞれの場合で、比誘電率を測定したところ、見掛けの比誘電率が 1.0 倍に増大した。

これは導体である金属鉄粉と誘電体である膜およびエチレングリコールの相互作用によるものであり、エチレングリコール中では誘電分極が大きくなり、同じ静電場の中での作動力も大きくなると予想される。

表 4 膜被覆分体の空気中とエチレングリコール中での比誘電率の変化

	比誘電率 (空気中)	比誘電率 (EG中)
シリカ 1 層被覆	6.6	7.3
シリカチタニア各 1 層被覆	7.4	7.5

## 〔実施例 6〕 (レオロジー流体の作製)

実施例 3 において得られたシリカ/チタニア各 1 層被覆粉体 3.5 g をエタノール 50 g に混合し攪拌しながら、1.7% ヒドロキシプロピルセルロース、エタノール溶液を添加し、この溶液にエチレングリコール 50 g を添加し、更に 80 °C で加熱しエタノールがほぼ無くなるまで蒸発させ、エチレングリコールに溶媒

置換した。

得られた流体は、粒子が完全に分散し、レオロジー流体となった。このレオロジー流体は、固体濃度が36%であり、粘性は25℃で、120 cStであった。VSMで測定したこのレオロジー流体の磁化は59.5 emu/gであった。通常の磁性流体が同じ濃度で25~30 emu/g程度であることから、非常に磁場に対しての作動力が大きいことがわかった。

〔実施例7〕（軸シールへの応用）

モーターの回転軸に固定された、外径10cmの長さ1mの内管の端部に、内径10.5cm、幅5cm、厚さ1mmの外管に接して幅1cm、厚さ0.7cmの内側がN極の磁石1と接して幅0.5cm、厚さ0.7mmの軟鉄の帯を設け、更に磁石1と極反対で大きさが同じである、幅1cm、厚さ0.7mmの内側がS極の磁石を配置した。

内管と外管の間に実施例6と同様の流体130mlをあらかじめ流し込み外管の回転中心を同様にして耐圧容器に固定した。

また、同時に内管と外管に直流電圧（100V）を印加した。

その後、耐圧容器を真空ポンプで減圧したが、流体は流れ出さなかった。

また、モーターを60rpmで回転したが、真空は破れなかった。

さらに、耐圧容器を回転軸と垂直方向に1.5cm交互に動かしたが、真空は破れなかった。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、電場あるいは磁場あるいは電場磁場の両方を印加することにより作動する流体を提供でき、ダンパーやアクチュエーターなどに使用することにより、外部からかける電場および磁場の強さと方向を適当に調整することによりダンパーやアクチュエーターなどを具備した装置の動作を正確に制御することができる。また、電場磁場を同時に同方向に作動するようにすると、より強い作動力が得られる。

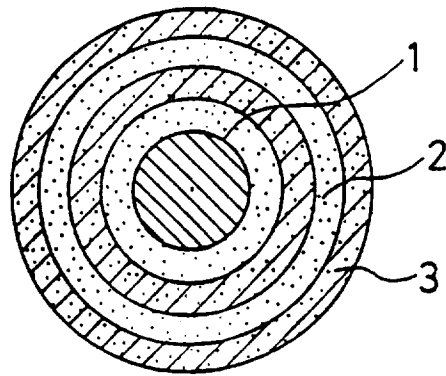
さらに、インクジェットプリンター用カラーインクやカラー表示媒体などに使用可能な着色流体組成物を提供することができ、流体中の干渉多層膜で着色され

た粒子自体の色が色褪せないので、長期間保存が必要な書類などに有効である。  
また、白色の金属などで被覆着色した粉体を染料を溶解した溶媒中に分散することにより電場で作用する鮮やかな色のカラーインクとすることができる。

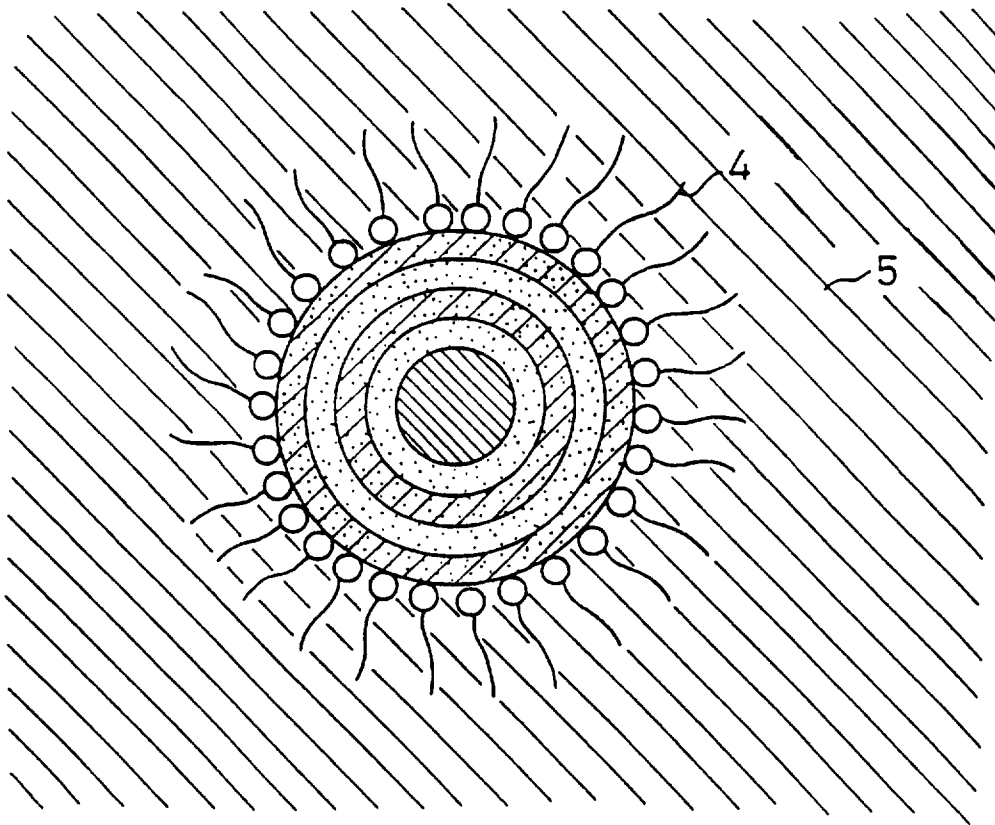
## 請 求 の 範 囲

1. 基体粒子上に被膜層を形成した膜被覆粉体が、媒体中に分散されていることを特徴とするレオロジー流体。
2. 前記粉体が複数の屈折率の異なる被膜層を形成した多層膜被覆粉体であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のレオロジー流体。
3. 平均粒径が0.015～100  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のレオロジー流体。
4. 前記粉体の基体粒子が、導電体、誘電体、絶縁体および磁性体のいずれかであることを特徴とする  
請求の範囲第1項に記載のレオロジー流体。
5. 前記多層膜被覆粉体が干渉により色を示すものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のレオロジー流体。
6. 前記被膜層の少なくとも1層が無機金属化合物層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のレオロジー流体。
7. 被膜層の少なくとも1層が金属層または合金層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のレオロジー流体。
8. 被膜層の少なくとも1層が有機物層であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のレオロジー流体。
9. 多層膜被覆粉体の表面があらかじめ親溶媒性に処理されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のレオロジー流体。
10. 媒体が着色剤により着色されていることを特徴とする請求の範囲第1項に記載のレオロジー流体。

☒ 1



☒ 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02893

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> H01F1/44, H01B1/00, C09D11/00

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. Cl<sup>6</sup> H01F1/44, H01B1/00, C09D11/00

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 Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

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, 1-260710, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), October 18, 1989 (18. 10. 89) & US, 5607617, A	1, 3, 4, 6, 8
X	JP, 7-90290, A (Nippon Oil Co., Ltd.), April 4, 1995 (04. 04. 95) & EP, 644253, A3 & US, 5516445, A	1, 3, 4, 6, 8
X	JP, 7-226316, A (Toyohisa Fujita), August 22, 1995 (22. 08. 95) & US, 5507967, A	1, 3, 4, 7, 9
X	JP, 8-165448, A (Fujikura Kasei Co., Ltd.), June 25, 1996 (25. 06. 96) (Family: none)	1, 3, 4, 6
Y	JP, 62-260875, A (Optical Coating Laboratory Inc.), November 13, 1987 (13. 11. 87) & EP, 227423, B1 & US, 5135812, A & AU, 8666451, A & CA, 1315448, C	1-5, 7, 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 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

October 16, 1997 (16. 10. 97)

Date of mailing of the international search report

October 28, 1997 (28. 10. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02893

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 61-105509, A (Optical Coating Laboratory Inc.), May 23, 1986 (23. 05. 86) & EP, 170439, B2 & US, 4705356, A & CA, 1253367, A1	1-5, 7, 10
P	JP, 9-111167, A (Sony Corp.), April 28, 1997 (28. 04. 97) (Family: none)	1, 3, 4, 6, 10
P	JP, 9-208788, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), August 12, 1997 (12. 08. 97) (Family: none)	1, 3, 4, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl<sup>o</sup> H01F 1/44, H01B 1/00, C09D11/00

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<sup>o</sup> H01F 1/44, H01B 1/00, C09D11/00

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 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1997年  
 日本国実用新案登録公報 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)

C. 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
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	
X	JP, 1-260710, A(旭化成工業株式会社), 18. 10月. 1989(18. 10. 89)&US, 5607617, A	1, 3, 4, 6, 8
X	JP, 7-90290, A(日本石油株式会社), 4. 4月. 1995(04. 04. 95)&EP, 644253, A3&US, 5516445, A	1, 3, 4, 6, 8
X	JP, 7-226316, A(藤田豊久), 22. 8月. 1995(22. 08. 95)&US, 5507967, A	1, 3, 4, 7, 9
X	JP, 8-165448, A(藤倉化成株式会社), 25. 6月. 1996(25. 06. 96)(ファミリーなし)	1, 3, 4, 6
Y	JP, 62-260875, A(オプチカル コーティング ラボラトリー インコーポレーテッド), 13. 11月. 1987(13. 11. 87)&EP, 227423, B1&US, 5135812, A&AU, 8666451, A&CA, 1315448, C	1-5, 7, 10
Y	JP, 61-105509, A(オプチカル コーティング ラボラトリー インコーポレーテッド), 23. 5月. 1986(23. 05. 86)&EP, 170439, B2&US, 4705356, A&CA, 1253367, A1	1-5, 7, 10
P	JP, 9-111167, A(ソニー株式会社), 28. 4月. 1997(28. 04. 97)(ファミリーなし)	1, 3, 4, 6, 10
P	JP, 9-208788, A(日本合成ゴム株式会社), 12. 8月. 1997(12. 08. 97)(ファミリーなし)	1, 3, 4, 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、一般的技术水準を示すもの  
 「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 16. 10. 97  
 国際調査報告の発送日 28. 10. 97

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  
 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)  
 田中 友章  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3520