

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 2 月 26 日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/016659 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 2/44, 2/00, C08J 7/16
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010350
(22) 国際出願日: 2003 年 8 月 14 日 (14.08.2003)
(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2002-237316 2002 年 8 月 16 日 (16.08.2002) JP
特願 2002-335111 2002 年 11 月 19 日 (19.11.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人
日本大学 (NIHON UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒102-8275
東京都千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 Tokyo (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 澤口 孝志
(SAWAGUCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒102-8275 東京都

千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人 日本
大学内 Tokyo (JP). 矢野 彰一郎 (YANO, Shoichiro)
[JP/JP]; 〒102-8275 東京都千代田区九段南四丁目
8 番 2 4 号 学校法人 日本大学内 Tokyo (JP). 萩原 俊
紀 (HAGIWARA, Toshiki) [JP/JP]; 〒102-8275 東京都
千代田区九段南四丁目 8 番 2 4 号 学校法人 日本
大学内 Tokyo (JP). 千島 好弘 (CHISHIMA, Yoshihiro)
[JP/JP]; 〒526-0062 滋賀県長浜市列見町45-7, 7-267
Shiga (JP).

(74) 代理人: 高木 千嘉, 外 (TAKAGI, Chiyoshi et al.); 〒
102-0083 東京都千代田区麹町一丁目 1 0 番地 麹町
広洋ビル すばる特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYMERIC COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 高分子複合材料の製造方法



a

2.0 μm



b

2.0 μm

(57) Abstract: A process for producing a polymeric composite material excelling in the impregnation of a substrate with monomers and a polymerization initiator and accordingly containing a satisfactory amount of polymer. The process for producing a polymeric composite material comprises immersing a substrate in a supercritical fluid containing monomers and a polymerization initiator to thereby impregnate the substrate with the monomers and polymerization initiator and thereafter polymerizing the monomers.

[続葉有]

WO 2004/016659 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 基質に対するモノマー及び重合開始剤の含浸性が優れ、十分な量のポリマーを含有する高分子複合材料の製造方法であって、基質をモノマー及び重合開始剤を含む超臨界流体に浸漬して前記基質に前記モノマー及び前記重合開始剤を含浸させ、前記モノマーを重合させてポリマーとする高分子複合材料の製造方法が提供される。

明細書

高分子複合材料の製造方法

技術分野

本発明は高分子複合材料の製造方法、およびそれによって製造される高分子複
5 合材料に関するものである。

背景技術

従来、基質にモノマーを含浸させ、そのモノマーを重合させてポリマーとする
高分子複合材料の製造方法として、例えば、合成繊維にモノマー水溶液を付着さ
せた後、密閉系で加熱処理してモノマーを重合させポリマーとする合成繊維の改
10 質方法が記載されている（特開昭 60-246869 号公報）。しかしながら、こうした
水溶液を用いる方法では、十分な量のモノマーが基質に含浸されているとはい
ない。

発明の開示

本発明は、基質に十分な量のポリマーを含有する高分子複合材料の製造方法、
15 および十分な量のポリマーを含有する基質からなる高分子複合材料を提供するこ
とを目的とする。

本発明者等は、十分な量のポリマーを含有する基質からなる高分子複合材料を
得る方法について鋭意研究し、超臨界流体中で基質の存在下モノマーを重合させ
ることにより達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の製造方法は、基質と、モノマーと、重合開始剤とを含む超
20 臨界流体中で、前記モノマーを重合させることを特徴とする、十分な量のポリマ
ーを含有する高分子複合材料の製造方法に関する。さらに、本発明には超臨界流
体中でまずモノマーを基質に含浸させ、前記モノマーを重合開始剤により超臨界
流体中で重合させることを特徴とする十分な量のポリマーを含有する高分子複合
25 材料の製造方法も含まれる。特に本発明の方法は、前記超臨界流体が超臨界二酸
化炭素であることを特徴とする。また、本発明には、基剤を溶解させない種々の
有機溶媒中で、基質の存在下、モノマーを重合させて十分な量のポリマーを含有
する高分子複合材料を製造する方法も含まれる。

本発明の高分子複合材料は、本発明により得られる高分子複合材料であって、十分な量のモノマーによるポリマーが30%（好ましくは、40%）以上の重量増加を有することを特徴とする高分子複合材料である。さらには本発明の高分子複合材料は、基質の非晶質部分に主にポリマー成分が分散する特徴を有する高分子複合材料に関する。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1～17（11及び12を除く）で得られた高分子複合材料の圧力-重量増加率プロットを示す図である。ここで、図中の番号は実施例番号に対応する。

10 図2は、実施例6で得られたiPP-PMMA高分子複合材料のDMA測定（E'）の結果を示す図である。

図3は、実施例6で得られたiPP-PMMA高分子複合材料のDMA測定（E'）の結果を示す図である。

15 図4は、実施例6で得られたiPP-PMMA高分子複合材料のDSC測定の結果を示す図である。

図5は、実施例2、実施例4、実施例6および実施例12で得られたiPPの重量分率-結晶融解エンタルピー及び結晶融解温度プロットを示す図である。ここで、図中の番号は実施例番号に対応する。

20 図6は、実施例2、実施例4、実施例6および実施例12で得られたiPP-PMMA高分子複合材料のTG曲線（窒素気流中）の測定結果を示す図である。ここで、図中の番号は実施例番号に対応する。TG曲線（窒素雰囲気下、昇温速度10°C/min）。

25 図7は、実施例2、実施例4、実施例6および実施例12で得られたiPP-PMMA高分子複合材料のTG曲線（空気気流中）の測定結果を示す図である。10°C/min）。

図8は、実施例42～実施例45を含む製造条件で得られたPEの重量分率-結晶融解エンタルピー・プロットを示す図である。

図9は、実施例46の操作1で得られた結果をプロットした図である。

図10は、実施例46の操作2で得られた結果をプロットした図である。

図11は、TEM写真(ルテニウム染色)図である。ここで、(a)および(b)はそれぞれ、Blend系とPP-PMMA(s c CO₂)を示す。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、本発明を実施の形態に即して詳細に説明する。

(製造方法)

本発明の製造方法は、基質と、モノマーと、重合開始剤とを含む超臨界流体中で、前記モノマーを重合させることによることを特徴とする。また本発明の方法は、超臨界流体中でモノマーを含浸させた基質の存在下、前記モノマーを重合開始剤により超臨界流体中で重合させることも特徴とする。また、基剤を溶解させない種々の有機溶媒中で、基質の存在下、モノマーを重合させて高分子複合材料を製造することも特徴とする。

さらに詳細に説明すると、基質をモノマー及び重合開始剤を含む超臨界流体に浸漬して前記基質に前記モノマー及び前記重合開始剤を含浸させることを特徴とする。基質をモノマー及び重合開始剤を含む超臨界流体に浸漬すれば、基質の内部にまで、モノマー及び重合開始剤を含浸させることが可能である。こうした優れた含浸性は、拡散性と溶解性を併せ持つ超臨界流体を用いて初めて実現するものである。優れた含浸性の結果として、基質とポリマーが一体化し、優れた物性を発現する高分子複合材料が得られる。

20 本発明に用いられる基質は、超臨界流体中で使用可能であれば特に形状に制限はなく、粉状、粒状、ペレット状等である。具体的には、フィルム、シート、ファイバー、チューブ、スティック、ボトル、ボール、パネル等が挙げられる。なお、このような単純な形状を組み合せた、特定の複雑な形状であってもよい。どのような形状であっても、超臨界流体を用いれば、基質の内部にまで、モノマー及び重合開始剤を含浸させることが可能である。

25 また、材質についても超臨界流体中で使用可能であれば特に制限はなく、プラスチック、ゴム、木材、紙、金属、セラミックス、多孔質シリカやカーボンナノチューブのような無機材質等が挙げられる。これらの中でも、とりわけ、優れた

複合効果を発現する高分子複合材料が得られるという理由から、プラスチックが好ましく用いられる。

本発明に用いられるプラスチックは、熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂に大別される。本発明に用いられる熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアセタール、ポリ
5 アクリロニトリル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアリレート、ポリイミ
ド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリエステル、ポリエチレン、
ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビ
ニル、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリ
ドン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリプロピレン、
10 ポリベンズイミダゾール、及びポリメタクリル酸メチル等が挙げられる。これら
の中でも、とりわけ、モノマー及び重合開始剤の含浸性が優れるという理由から、
ポリプロピレンまたはポリエチレンが特に好ましく用いられる。

本発明に用いられる熱硬化性樹脂の具体例としては、エポキシ樹脂、フェノー
ル樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレー
15 ト樹脂等が挙げられる。

本発明に用いられるモノマーについても特に制限はなく、基質に含浸し、かつ
超臨界流体中（または有機溶媒中、または無溶媒条件）でラジカル重合反応が進
行しポリマーを与えるものであればよい。具体例としては、アクリルアミド、ア
クリル酸、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、イソプレン、エチレン、塩化
20 ビニル、クロロプレン、酢酸ビニル、スチレン、ブタジエン、プロピレン、メタ
クリル酸、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル等が挙げられる。これ
らの中でも、とりわけ、基質に対する含浸性が優れるという理由から、メタクリ
ル酸メチルが特に好ましく用いられる。

本発明に用いられる重合開始剤についても特に制限はなく、超臨界流体中（ま
25 たは有機溶媒中、または無溶媒条件）でラジカル重合反応を進行させるものであ
ればよい。具体例としては、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾ
イル、クメンヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、過硫酸カリ
ウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、 α , α' -アゾビスイソブチロニトリル、

アゾビスシクロヘキサンカルボニル、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド、p-トルエンスルフィン酸等が挙げられる。

本発明に用いられる超臨界流体とは、臨界点よりも少し高い圧力・温度の流体を指し、液体とも気体とも区別のつかない流体で、各種化合物を溶解する能力に
5 優れているものを意味する。超臨界流体を用いると、通常の有機溶媒を用いる場合に比べて、基質に対するモノマー及び重合開始剤の含浸性が著しく向上し、その結果優れた性能を発現する高分子複合材料が得られる。

本発明に用いられる超臨界流体としては、エタンなどの炭化水素やハロゲン系炭化水素などが挙げられるが、プラスチック性の基質に対するモノマー及び重合
10 開始剤の含浸性が優れるという理由から、超臨界二酸化炭素が好ましく用いられる。ちなみに、超臨界二酸化炭素の臨界圧力は 7.38MPa、臨界温度は 304.2K である。

本発明では、基質をモノマー及び重合開始剤を含む超臨界流体に浸漬して基質にモノマー及び重合開始剤を含浸させる際、加圧を行うことが好ましい。適切な
15 加圧により含浸性が向上する。低い圧力では、超臨界流体の濃度が低すぎて、基質を膨潤させることが困難である。高い圧力では、基質相から超臨界流体相にモノマーの分配が移動してしまう。このため、超臨界流体に依存して最も好ましい圧力を選択することが好ましい（最適含浸圧力）。また、適切な含浸圧力は、モノ
20 マーの種類にも依存する。一般的には超臨界二酸化炭素では、1 MPa～100MPa の範囲内がよく、好ましくは 2 MPa～80MPa の範囲内、さらに好ましくは 4 MPa～60MPa の範囲内である。含浸圧力が 1 MPa に満たないか、あるいは 100MPa を越えると、基質に対するモノマー及び重合開始剤の含浸性が不十分になることがある。

本発明の製造方法は、まず基質にモノマー及び重合開始剤を含浸させた後、さ
25 らに重合反応を起こしてポリマーを得る。重合反応は、基質を超臨界流体に浸漬したまま行ってもよいし、基質を超臨界流体から取り出した後適当な圧力下で適当な溶媒（または無溶媒の条件）中に行ってもよい。望ましいポリマーの含有量に依存して適宜選択できる。

本発明では、重合反応の反応温度は、モノマーや重合開始剤の種類により変わるが、50～200℃が好ましく、さらに好ましくは80～150℃である。

本発明の方法では、重合反応の反応時間は、モノマーや重合開始剤の種類により変わるが、1～48時間が好ましく、さらに好ましくは5～24時間である。

- 5 また、使用可能な有機溶媒としても特に制限はなく、基質を溶解することなくモノマーをラジカル重合させることのできる溶媒であればよい。例えば、エタノール、MEK、トルエンが挙げられる。

- 10 本発明の製造方法により得られた高分子複合材料は、基質の外で進行したモノマーの重合生成物と混合していることから、反応後は十分に洗浄することが好ましい。基質を溶解させることなくポリマーのみを溶解させる種々の溶剤を選択して使用することができる。必要ならば十分な回数還流条件で洗浄することも好ましい。さらに洗浄後、適当な温度で恒量に達するまで乾燥する。

(高分子複合材料)

- 15 本発明の方法により製造される高分子複合材料とは、種々の種類の基質に、十分な量の種々のモノマーを重合させたポリマーを含有することを特徴とする。すなわち、基質に含浸させたモノマーを重合させてポリマーとしたものであり、基質とポリマーが一体化している材料であり、新規な特性を有するものである。

- 20 本発明の高分子複合材料の、基質の種類、ポリマーの種類と量については特に制限はなく、得られる高分子複合材料の使用の目的に応じて適宜選択することができる。特に含有量については、上で説明した重合条件の選択により容易に制御することが可能である。具体的には基質100重量%に対して、30～120重量%の範囲で制御可能である。

- 25 本発明で得られる高分子複合材料の性質は、公知の種々の測定方法により容易に調べることができる。例えば機械的特性はDMA、TMA、引っ張り試験などの方法で、熱的特性はTG、DSCなどの方法で、また、プロセス性は熔融粘度の方法などである。特にイソタクチックポリプロピレン基質のように非晶質を含む場合、本発明による製造方法で、モノマーが主に該非晶質部分でポリマーを形成する。この場合、いわゆるミクロ分離していると考えられる。かかるミクロ構造と物性と

の関連は公知の物理的測定方法で調べることができる。具体的には、GPCなどによる分子量分布の測定、電子顕微鏡による表面または断面の観測が挙げられる。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は本実施例に限定されるものではない。

本実施例で用いた基質、原料モノマー、開始剤、含浸または重合条件、含浸または重合反応前後の基質の重量変化については、表1～3にそれぞれまとめた。なお、本実施例および各表では以下の略号を用いた。

s c CO₂ : 超臨界二酸化炭素

10 i P P : イソタクチックポリプロピレン

P E : ポリエチレン

s P S : シンジオタクチックポリスチレン

L D P E : 低密度ポリエチレン

H D P E : 高密度ポリエチレン

15 P M M A : ポリメタクリル酸メチル

P M A A : ポリメタクリル酸

P G M A : ポリメタクリル酸グリシジル

P A A : ポリアクリル酸

P A S : ポリアクリロニトリルスチレン

20 M M A : メタクリル酸メチル

M A A : メタクリル酸

G M A : メタクリル酸グリシジル

V A c : 酢酸ビニル

A A : アクリル酸

25 A : アクリロニトリル

S : スチレン

A I B N : α , α' -アゾビスイソブチロニトリル

T H F : テトラヒドロフラン

MEK：メチルエチルケトン

実施例で使用した基質は、i P P、P E及びs P Sのシート状基質であり、市販のペレットをそれぞれ温度 190℃、180℃及び 270℃にて5分間ホットプレス機
5 成した。

比較として、PMMAとi P Pのブレンド物を以下の方法で作製した。反応容器中(100ml ガラスフラスコ)にi P P 1.0 g、PMMA 1.0 gおよびキシレン 100ml 採取し、150℃で3時間攪拌、溶解させた。溶液はメタノール 800ml に滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで真空乾燥(40℃)した。

10 次の3種類の条件(条件1～3とする)で高分子複合材料を作製した。

条件1：

(実施例1～10、11及び12、13～17)

基質とモノマーと重合開始剤とを含んだs c C O₂中で、含浸および重合とを同時に行って作製した。

15 反応容器中(日本分光製 SCF-Get 型、高圧ステンレス製オートクレーブ。約4 cm(直径)×約4 cm(高さ)。容器容積50 cm³)に、基質(i P P、1片)と、2 g のモノマーと、反応開始剤(A I B N、モノマーに対して1 mol%)とをそれぞれ加えた。反応容器中にC O₂を充填し表1に示した圧力及び温度で5分間保持した後、圧力を一定にして温度を80℃にして重合を開始させた。反応時間を24時間
20 とした。

ここで、モノマーは表1にまとめたように、実施例1～12ではMMA、実施例13、14ではMAA、実施例15、16ではGMA、および実施例17ではAおよびSの等量混合物をそれぞれ用いた。

25 反応が終了した後、C O₂を除き、基質を取り出した。モノマーがMMAの場合には基質をアセトンを用いて洗浄し、さらに得られた基質を2回、アセトン 100ml で2時間還流した。その後、40℃で恒量となるまで乾燥させた。得られた基質の重量と、反応前の基質の重量とを比較して重量増加を計算した。

ここで、モノマーがPMMA及びPGMAの場合にはアセトンを用い、PMA

A及びPAAの場合にはエタノールを用い、PAS及びPVAcの場合にはTHFを用いて基質を洗浄した。またPMMA及びPGMAが付着した基質はアセトン 100ml、PMAA及びPAAが付着した基質はメタノール 100ml、PAS及びPVAcが付着した基質はTHF 100ml で2時間の還流を2回行った。

- 5 得られた結果は表1にまとめた。超臨界中で重合すると非常に大きい重量増加が見られることがわかる。特に実施例6の条件では重量増加は100%であった。この極めて大きい増加量はscCO₂中でのiPP基質へのMMAの含浸量からは説明できない。このことは表2の実施例19、21、24の含浸量測定の結果から明らかである。35℃及び19.0MPaでscCO₂中では、iPP基質へのMMA
10 の含浸量は120時間後でもせいぜい2.5%以下である。

さらに、増加量の圧力依存性からかかる大きな重量増加はscCO₂の圧力に特異的に関係することがわかる。図1から明らかなように、圧力が低すぎても、また高すぎても重量の増加はむしろ減少し、5~10MPaに最大となる傾向がある。

- これらの結果は、MMAがiPP基質中に含浸しつつ重合してポリマーを生成
15 し、その重合は含浸基質へMMAへの連続的な吸収を引き起こすことを意味する。初期のPMMA層はCO₂及びMMAによって膨張する。これがいくつかのPMMAリッチのサンプルが引き起こした膨張の原因であると考えられる。また、この結果は、圧力を変化させることにより重量増加率を制御できることを意味する。

- 比較として、実施例11、12でscCO₂の代わりに加圧N₂下で同様の反応
20 を行った。明らかにN₂中では有意の重量増加は見られないことがわかる。これらの結果は、上で説明したモノマーの連続的な含浸が単に媒体の圧力ではなく、CO₂に特異的なものであることがわかる。

- また、実施例13、14(MAAモノマー)、さらに実施例15、16(GMA
モノマー)、および実施例17(AとSの混合モノマー)の結果から、得られる基
25 質の重量増加はモノマーの種類によって著しく影響されることが分かる。この結果は、基質とscCO₂相のモノマーの分配による機構を裏付けているものと考え
ることができる。

条件2:

(実施例 18、19～24)

基質に scCO_2 条件下でモノマーを含浸させた後、 scCO_2 を除き、モノマー中に重合開始剤を加えて常圧にて重合させて作製した。

すなわち、反応容器中（日本分光製 SCF-Get 型、高压ステンレス製オートクレーブ。約 4 cm(直径)×約 4 cm(高さ)。容器容積 50 cm^3 ）に、基質（iPP、1 片）と、2 g のモノマーとを加えた。反応容器中に CO_2 を充填し表 2 に示した圧力で温度 35°C で表 2 に示す時間保持した後、 CO_2 を減圧して除いた後含浸による重量増加を測定した。

さらに、重合開始剤（AIBN、モノマーに対して 1 mol%）を加えて、 CO_2 ガス（0.3MPa）中で温度を 80°C にして重合を開始させた。反応時間は 24 時間とした。反応が終了した後、基質を取り出した。基質をアセトンを用いて洗浄し、さらに得られた基質を 2 回、アセトン 100ml で 2 時間還流した。その後、40°C で恒量となるまで乾燥させた。得られた基質の重量を測定した。反応前の基質の重量とを比較して重量増加を計算した。

得られた結果は表 2 にまとめた。約 10% 以上で 30% 未満の重量増加が見られることがわかる。これは、重合時に圧力低下（19.0MPa から常圧 0.3MPa）したことにより、基質相中の高い濃度の CO_2 が気相（ CO_2 ）に移動するため、モノマーの含浸が阻害されたためと考えられる。

条件 3：

（実施例 25～41）

基質の存在下、基質を溶解しない有機溶媒中でモノマーを重合開始剤により重合させて作製した。

すなわち、反応容器中（100ml ガラスフラスコ）に、表 3 にまとめた溶媒 5ml を入れ、そこに基質（iPP、1 片）と、2 g のモノマーと、重合開始剤（モノマーに対して 1 mol%）を加えた。窒素ガス中、常圧で約 24 時間還流した後、基質を取りだし、洗浄した後乾燥させた。重量増加を測定し表 3 にまとめた。

基質及びモノマーの種類により重量増加率に著しい違いが見られるが、これは、基質と溶媒相のモノマーの分配による機構及び基質の非晶質部分の運動性による

機構を裏付けている。

物性測定

上で得られた高分子複合材料について、DMA、DSC、TG、GPC、電子顕微鏡により詳細に調べた結果を以下に説明する。

5 (DMA測定)

測定はアイティ製作制御(株)製のDVA220 動的粘弾性測定装置を使用し、20mm×5mm のサンプルを用い、つかみ幅 10mm の条件で行った。先に得られた実施例6のiPP-PMMA高分子複合材料について、昇温速度5℃/分、周波数10Hz、引張りモードの条件にてDMA測定を行った。結果を図2及び図3に示した。iPP-PMMAのガラス状態及びゴム状態の弾性率は、iPPとPMMAの中間の値となった。これは得られた高分子複合材料が新規な構造を有することを示している。

(DSC測定)

測定はセイコー電子工業(株)製のDSC6100 示差走査熱量分析計を使用し、試料量 6.0mg の条件で行った。先に得られた実施例6のiPP-PMMA高分子複合材料について、昇温速度10℃/分、窒素雰囲気下の条件にてDSC測定を行った。結果を図4に示した。iPP-PMMAのDSCカーブには、iPPのDSCカーブに見られるT_g(約-10℃)も、PMMAに見られるT_g(100℃)も消失し、新たに70℃付近に転移点が見られる。これは、高分子複合材料が新規な構造を有することを示している。

DSCの測定結果から、iPPの重量分率に対する結晶融解エンタルピー及び結晶融解温度の関係を求めた。結果を図5に示した。重量分率と結晶融解エンタルピーΔHは、ほぼ比例した。これは、モノマーがiPP基質の非晶質部分に含浸して重合しており、結晶部分は保持されていることを示している。

25 (TG曲線)

測定はセイコー電子工業(株)製のTG/DTA 6200 熱重量分析計を使用し、試料量6mg の条件で行った。先に得られた実施例2、実施例4、実施例6、及び実施例18のiPP-PMMA高分子複合材料について、昇温速度10℃/分、窒素気流

(200ml/min)中及び空気気流(200ml/min)中の条件でTG曲線を求めた。結果を図6、図7に示した。iPP-PMMAのTG曲線は、iPPのTG曲線とPMMAのTG曲線の間位置した。これは、高分子複合材料が得られたことを示している。

5 (高温GPC)

測定は東ソー製のHLC-8121 GPC/HT 高温ゲル浸透クロマトグラフを使用し、試料濃度 0.1w/v%、溶媒 o-ジクロロベンゼン、測定温度 145°C、流量 1000 μ l/min の条件で行った。

10 iPPおよび実施例3および5で得られた高分子複合材料の高温GPCを測定した。

分散度(M_w/M_n)は増加したが、数平均分子量(M_n)はほとんど変わらなかった。また、最高分子量の増加が観測されなかった。

これらの結果は、グラフト重合は起こっていないか、あるいは重量増加にほとんど寄与していないことが分かる。

15

表 1

高分子複合材料の製造条件と重量変化率

実施例	モノマー	AIBN量	圧力(MPa)	反応前重量(g)	重合後重量(g(wt.%))
1	MMA	1.0	0.1 (0.1MPa, 25°C)	0.1741	0.2225 (127.8)
2	MMA	1.0	0.3 (0.2MPa, 25°C)	0.1715	0.2231 (130.1)
3	MMA	1.0	3.0 (2.0MPa, 25°C)	0.1715	0.2974 (173.4)
4	MMA	1.0	7.0 (4.0MPa, 25°C)	0.1759	0.3064 (174.2)
5	MMA	1.0	8.0 (4.5MPa, 25°C)	0.1749	0.3532 (201.9)
6	MMA	1.0	9.2 (6.0MPa, 25°C)	0.1715	0.3558 (207.5)
7	MMA	1.0	14.7 (10.0MPa, 40°C)	0.1820	0.2326 (127.8)
8	MMA	1.0	25.5 (6.5MPa, 25°C)	0.1806	0.1826 (101.1)
9	MMA	1.0	27.9 (7.2MPa, 25°C)	0.1674	0.1737 (103.8)
10	MMA	1.0	30.0 (7.7MPa, 25°C)	0.1715	0.1759 (102.6)
11	MMA	1.0	0.3 (0.2MPa in N ₂ , 25°C)	0.1710	0.2087 (122.0)
12	MMA	1.0	7.0 (5MPa in N ₂ , 25°C)	0.1841	0.2272 (123.4)
13	MAA	1.0	8.0 (4.5MPa, 25°C)	0.1705	0.1798 (105.5)
14	MAA	1.0	30.0 (7.7MPa, 25°C)	0.1735	0.1737 (100.1)
15	GMA	1.0	8.0 (4.5MPa, 25°C)	0.171	0.2123 (124.2)
16	GMA	1.0	30.0 (7.7MPa, 25°C)	0.1685	0.2412 (143.2)
17	A-S	1.0	30.0 (7.7MPa, 25°C)	0.1676	0.1683 (100.4)

表 2
高分子複合材料の製造条件と重量変化率

実施例	含浸圧力 (MPa)	反応時間 (hr)	重合圧力 (MPa)	反応前重量 (g)	含浸後重量 (g(wt.%))	重合後重量 (g(wt.%))
18	0.3 (CO ₂)	24	0.3	0.1732	—	0.2222 (128.3)
19	19.1 (CO ₂)	1	0.3	0.1686	0.1700 (100.83)	—
20	19.1 (CO ₂)	1	0.3	0.1709	—	0.2079 (121.7)
21	19.1 (CO ₂)	24	0.3	0.1720	0.1735 (100.87)	—
22	19.1 (CO ₂)	24	0.3	0.1733	—	0.2070 (119.5)
23	19.1 (CO ₂)	24	0.3	0.1728	—	0.2037 (117.9)
24	19.1 (CO ₂)	120	0.3	0.1732	0.1774 (102.42)	0.1954 (113.0)

表 3
高分子複合材料の製造条件と重量増加率

実施例	試料	モノマー	AIBN量	溶媒	反応前重量(g)	重合後重量(g(wt.%))
25	iPP	MAA	1.0	トルエン	0.1721	0.2024 (117.6)
26	iPP	MMA	1.0	MEK	0.1784	0.2092 (117.3)
27	PE	MAA	1.0	MEK	0.1742	0.1885 (108.2)
28	sPS	MMA	1.0	MEK	0.1885	0.2075 (110.1)
29	iPP	MMA	0.1	MEK	0.1738	0.1809 (104.1)
30	PE	MMA	0.1	MEK	0.1732	0.1811 (104.6)
31	iPP	MAA	1.0	エタノール	0.1716	0.1776 (103.5)
32	PE	MAA	1.0	エタノール	0.1678	0.1839 (109.6)
33	sPS	MAA	1.0	MEK	0.1918	0.1925 (100.3)
34	iPP	GMA	1.0	MEK	0.1742	0.1851 (106.3)
35	iPP	VAc	1.0	エタノール	0.1752	0.1774 (101.3)
36	PE	VAc	1.0	エタノール	0.1670	0.1690 (101.2)
37	iPP	AA	1.0	エタノール	0.1709	0.1794 (105.0)
38	PE	AA	1.0	エタノール	0.1678	0.1756 (104.6)
39	iPP	A-S	1.0	MEK	0.1729	0.1775 (102.7)
40	iPP	PMMA	—	MEK	0.1782	0.1780 (99.9)
41	iPP	PMMA	1.0	MEK	0.1766	0.1762 (99.8)

5 (実施例 4 2 ~ 4 5)

本実施例で使用した基質は、低密度ポリエチレン (LDPE) および高密度ポリエチレン (HDPE) シート状基質であり、次のようにして作成した。すなわち、LDPEペレットおよびHDPEペレットをそれぞれポリエチレンテレフタレートシートではさみ、ヒートプレス機でペレットを 10~15 分間溶解した後、

180℃、30MPa で 30 分間ヒートプレスし、シート状約 0.2 g (20mm×20mm×0.5mm)に加工したものをあらかじめ冷やしていた銅板にはさみ急冷し作成した。

次に、基質とモノマーと重合開始剤とを含んだ s c C O₂ 中で、含浸および重合とを同時に行って高分子複合材料を作製した。

- 5 反応装置は、耐圧硝子工業(株)製で最高使用温度・圧力 200℃・12MPa および最高使用温度・圧力 400℃・40MPa の 2 つの超臨界反応装置を使用した。反応セルにメタクリル酸メチル (MMA) 5g、 α, α -アゾビスイソブチロニトリル (A I B N) を所定量採取し、基質と共に反応装置に仕込んだ。A I B Nはモノマー比 1mol%にした。含浸は 40℃、7MPa、1 時間で行ない、反応セルに二酸化炭素を供給し、含浸開始とした。重合は温度を 80℃に上昇させ所定圧力下で 24 時間反応させた。反応終了後、反応セルを急冷しセル内の二酸化炭素を系外に除去した。
- 10 含浸・重合させた後の基質表面に付着したポリマーを取り除くためアセトン 200ml を用いてソックスレー還流器で還流させながら 1 時間行ない、基質表面に付着したポリマーを溶解しながら還流・洗浄を行ない、基質が恒量となるまで
- 15 50℃にて真空加温乾燥した。溶解したポリマーは、反応セル内のポリマーと同様にヘキサンにより再沈殿して分別回収後、50℃にて真空加温乾燥し回収した。重量増加を測定し、それらの代表例について、実施例 4 2～4 5 として表 4 にまとめた。

表 4

20 高分子複合材料の製造条件と重量増加

実施例	基質	モノマー	AIBN量	圧力(MPa)	反応前質量(g)	重合後質量(g(wt%))
42	LDPE	MMA	1.0	11.00(7.0MPa、40℃)	0.1901	0.4158 (218.7)
43	LDPE	MMA	1.0	11.03(7.0MPa、40℃)	0.1723	0.4054 (235.3)
44	HDPE	MMA	1.0	8.4(7.0MPa、40℃)	0.1807	0.2601 (143.9)
45	HDPE	MMA	1.0	10.2(7.0MPa、40℃)	0.1758	0.2643 (153.9)

- 実施例 4 2～4 5 を含む、上記で得られた高分子複合材料について、D S C 測定を行い、その測定結果から、P E の重量分率に対する結晶融解エンタルピーの関係を求めた。結果を図 8 に示した。重量分率と結晶融解エンタルピー ΔH は、ほ
- 25 ぼ比例した。これは、モノマーが L D P E または H D P E 基質の非晶質部分に含

浸して重合しており、結晶部分は保持されていることを示している。比較として、PMMAとLDPEをブレンドして得られるLDPE-PMMA (Blend) を調製し、同様に、PEの重量分率に対する結晶融解エンタルピーの関係を図8にプロットした。

5 (実施例46)

以下説明する種々の条件でPP-PMMAを調製した。

反応容器にイソタクチックポリプロピレン (PP) 基質 (2.0×2.0×0.5mm)、メタクリル酸メチル (MMA) 2.00g および α , α -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.0328g を採取し、以下の操作1あるいは2を行った。

- 10 操作1は40℃で、所定圧力(CO₂あるいはN₂)に初期設定した後、80℃で24時間重合を行った。操作2は35℃、19.0MPa (CO₂) で所定時間含浸を行った後、80℃、0.3MPa (CO₂) で24時間重合を行った。重合後、PP基質はアセトン100ml で2回加熱還流・洗浄し、恒量となるまで真空乾燥(40℃)した。比較として、以下説明する通り、PPとPMMAとをブレンドして得られるPP-PMMA (Blend) を調製した。
- 15 A (Blend) を調製した。

反応容器にPP 0.50g、PMMA 0.50g およびキシレン 100ml を採取し、140℃、窒素雰囲気下で3時間攪拌した。続けて、反応混合物をヘキサンに滴下し、生じた白色沈殿物をろ別回収し、恒量となるまで真空乾燥(40℃)した。

- 図9に、操作1で得られた結果を示す。明らかに圧力の変化により重量増加率を制御できることが分かる。さらに、最適圧力では、重量増加率は107.5wt. %に達することが分かる。
- 20

一方低い圧力では、CO₂へのMMAの溶解度が小さく、また、PP基質の膨潤が不十分であった。

- 圧力の増加とともに、CO₂はPPへの溶解度が大きくなり、膨潤を容易にすると考えられるが、同時にモノマーの溶解度も大きくなり、PP基質内よりも、むしろscCO₂相へのMMAの分配係数が大きくなると考えられる。その結果図8に示されるように最適圧力が生じるものと考えられる。
- 25

N₂下では、圧力(0.0~7.0MPa)による重量増加率(22.0~23.4wt. %)の変化は

ほとんど認められなかった。

これらの結果は、モノマーの含浸は単に圧力ではなく、 CO_2 が関与した機構で進行していることを強く示唆している。また、重量増加はモノマーの種類に大きく依存し、ポリマー相内外の s c CO_2 相へのモノマーの分配機構が重要な役割を果たしていると考えられる。

図 10 には、操作 2 の含浸・重合における重量増加率を、重合を行わない場合と比較して示した。

PP 基質に MMA を 35°C および 19.0MPa で含浸させると、重量増加率は含浸時間とともに増加し、 120hr では約 $2.5\text{wt.}\%$ に達した。これに対して、含浸・重合の場合、重量増加率は著しく上昇したが、含浸時間とともに低下した。

これは、重合時に圧力を 19.0MPa から 0.3MPa に低下させたため、ポリマー相内に含浸した MMA が高濃度の CO_2 とともに CO_2 相に移動したことによると考えられる。

これらの結果から、図 9、10 に示される、含浸・重合における著しい重量増加は、重合反応によるものであり、PP 相内に含浸した MMA が重合により消費されると新たな MMA が含浸する連続的な含浸・重合が生起していると考えられる。

上で説明したように、DSC により決定した分散系の結晶融解エンタルピーは PP の重量分率に対し、ほぼ直線的に増大した。これはオリジナル PP の結晶部分がほとんどそのまま保持されていることを示しており、モノマーは PP の非晶質部分に含浸し、重合していることを示している。

図 11 の (a) および (b) には、PP-PMMA (Blend) および s c CO_2 をそれぞれ利用した PP-PMMA_{107%} (9.2MPa) の TEM 写真 (ルテニウム染色) をそれぞれ示した (染色された黒色部分は PP 相、非染色である白色部分は PMMA 相を示す)。

Blend 系は、PP がマトリックス相となり、PMMA がマイクロメートルスケールのドメインを形成する海／島構造のモルホロジーを示すのに対し、PP-PMMA_{107%} (9.2MPa) では非晶質部分で PMMA が比較的均一に分散したナ

ノメートルスケールのマイクロ相分離構造を形成していることが分かる。

また、B l e n d系は、P P相とPMMA相との相容性が悪いため、T E M観察中にPMMA相のドメインがめくれ上がる現象が認められた。一方P P－P M MA_107% (9.2MPa)では、シートの表層近くと中央部での観察結果に大きな差異は認められなかった。

さらに偏光顕微鏡写真の観察により、P PおよびP P－P M MA (s c C O₂) のP P球晶の違いおよびPMMAの存在場所は確認されなかった。試料をスライドガラスとカバーガラスに挟み、約 230℃のホットプレート上で約 10 分間熔融し、徐冷結晶化すると、B l e n d系ではP P球晶とPMMAが大きく相分離したが、P P－P M MA (s c C O₂) ではPMMAの増加により、P P球晶が形成しにくくなっていることが観察された。さらに、球晶の内部をA F M観察することにより、PMMAはP Pラメラ層間にも生成し、ラメラ相間が剥離分散した構造が確認された。

また先に説明したようにDMA測定曲線から、B l e n d系のPMMAのT gは 130℃付近であり、ホモPMMAとほぼ一致するが、P P－P M MA (s c C O₂) 中のPMMAのT gは 100℃付近となることが分かった。しかし加熱(190℃)により、ホモPMMAの 130℃付近に変化した。詳細な検討により、この結果はC O₂ではなく、P P非晶成分の可塑化効果によるものと考えられる。

B l e n d系とP P－P M MA (s c C O₂) のA F Mを観測した結果から、P P－P M MA (s c C O₂) ではP Pラメラ結晶層間にもPMMAが析出し、ラメラ層間距離がB l e n d系に比較して広がっていることが明らかになった。

さらに、応力－歪み試験の結果を次の表5に示した。

表5

	降伏応力 (MPa)	破断応力 (MPa)	破断歪み (%)
PP	31	30	1290
PP-PMMA2%(18.0MPa)	30	33	1170
PP-PMMA17%(24hr、0.3MPa)	34	36	1000
PP-PMMA28%(14.7MPa)	37	35	860
PP-PMMA59%(4.0MPa)	38	33	90
PP-PMMA74%(6.0MPa)	38	33	55
PP-PMMA110%(8.0MPa)	38	34	30
PMMA(8.0MPa)	—	42	5
PMMA(0.3MPa)	—	70	12
PP-PMMA(Blend)	—	27	4

チャック間10mm、10mm/min、19°C

PMMAの増加に伴い、降伏応力が上昇し、伸び率は低下することが分かる。
また、Blend系はPP-PMMA (scCO₂) と比較し、伸び率が低かった。
これは、島 (PMMA) 相が欠陥となるためと考えられる。

(実施例 47)

- 5 基質、モノマーを変えた他は実施例 46 と同様にして調製した結果を以下の表 6 にまとめた。

表 6

基質	モノマー	圧力 (MPa)	重量増加率 (Wt.%)
PP	スチレン	0.3	43%
PP	スチレン	5.6	45%
PP	スチレン	8.8	46%
木	MMA	10.2	22%
セルロース	MMA	10.2	1%
sPS	MMA	10.2	12%
PF	MMA	10.2	28%
PET	MMA	10.2	2%
PE	MMA	10.2	13%
木	MAA	10.0	12%
セルロース	MAA	10.0	0%
sPS	MAA	10.0	0%
PF	MAA	10.0	1%
PET	MAA	10.0	1%
PE	MAA	10.0	1%

産業上の利用可能性

- 10 以上示したように、本発明の製造方法によれば、超臨界流体を用いることにより、十分な量のモノマーが基質に含浸して重合することが可能となり、十分な量のポリマーを含有する高分子複合材料が得られる。

請求の範囲

1. 基質と、モノマーと、重合開始剤とを含む超臨界流体中で、前記モノマーを重合させることによる、高分子複合材料の製造方法。
- 5 2. 超臨界流体中でモノマーを含浸させた基質の存在下、前記モノマーを重合開始剤により重合させることによる、高分子複合材料の製造方法。
3. 前記超臨界流体が超臨界二酸化炭素である請求項 1 又は 2 に記載の高分子複合材料の製造方法。
4. モノマーが、実質的に基質の非晶質部分で重合し、前記重合したポリマー
10 の重量が、前記基質の重量に対して 40 % 以上であることを特徴とする高分子複合材料。

1/11

図 1

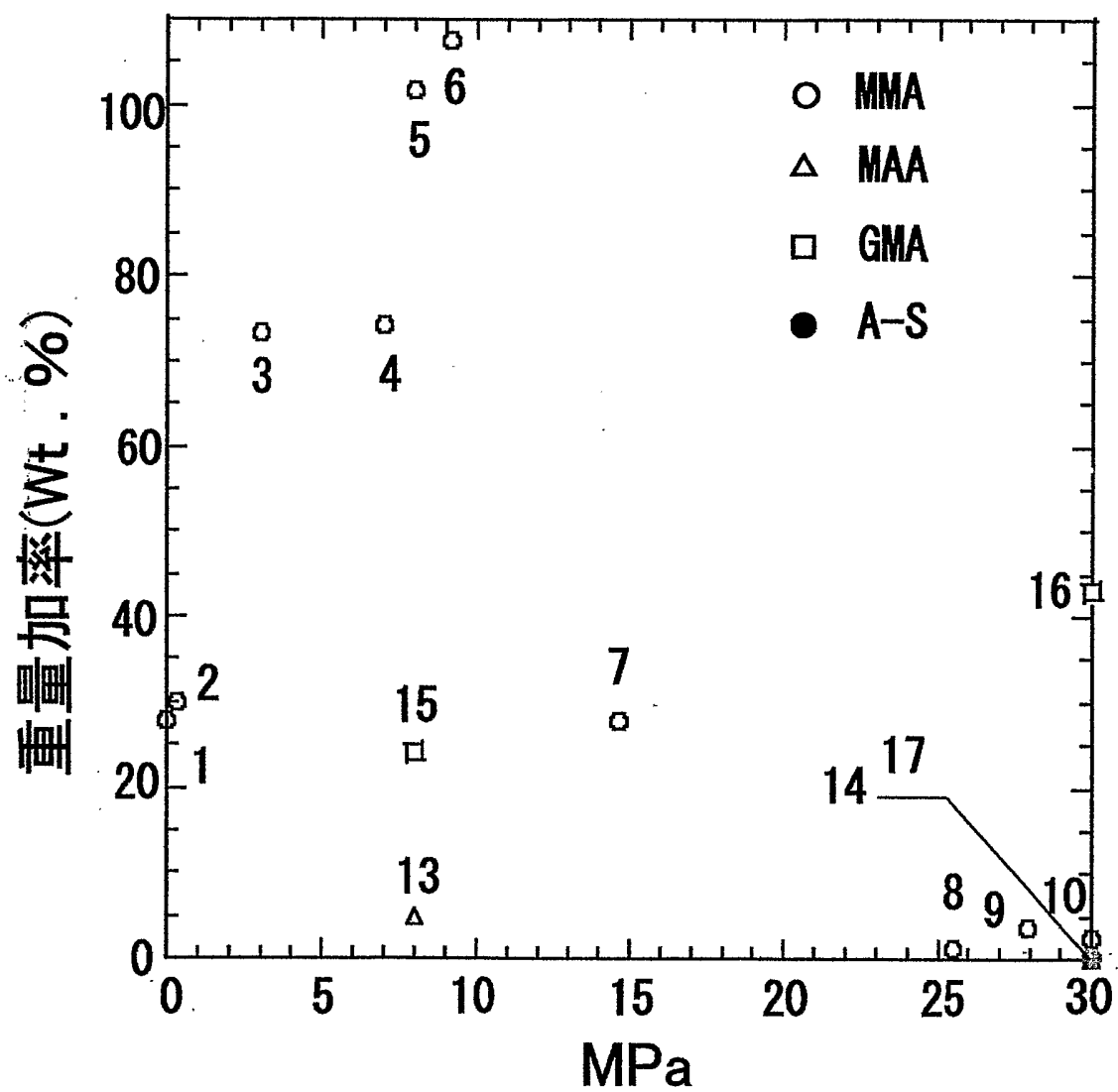


図 2

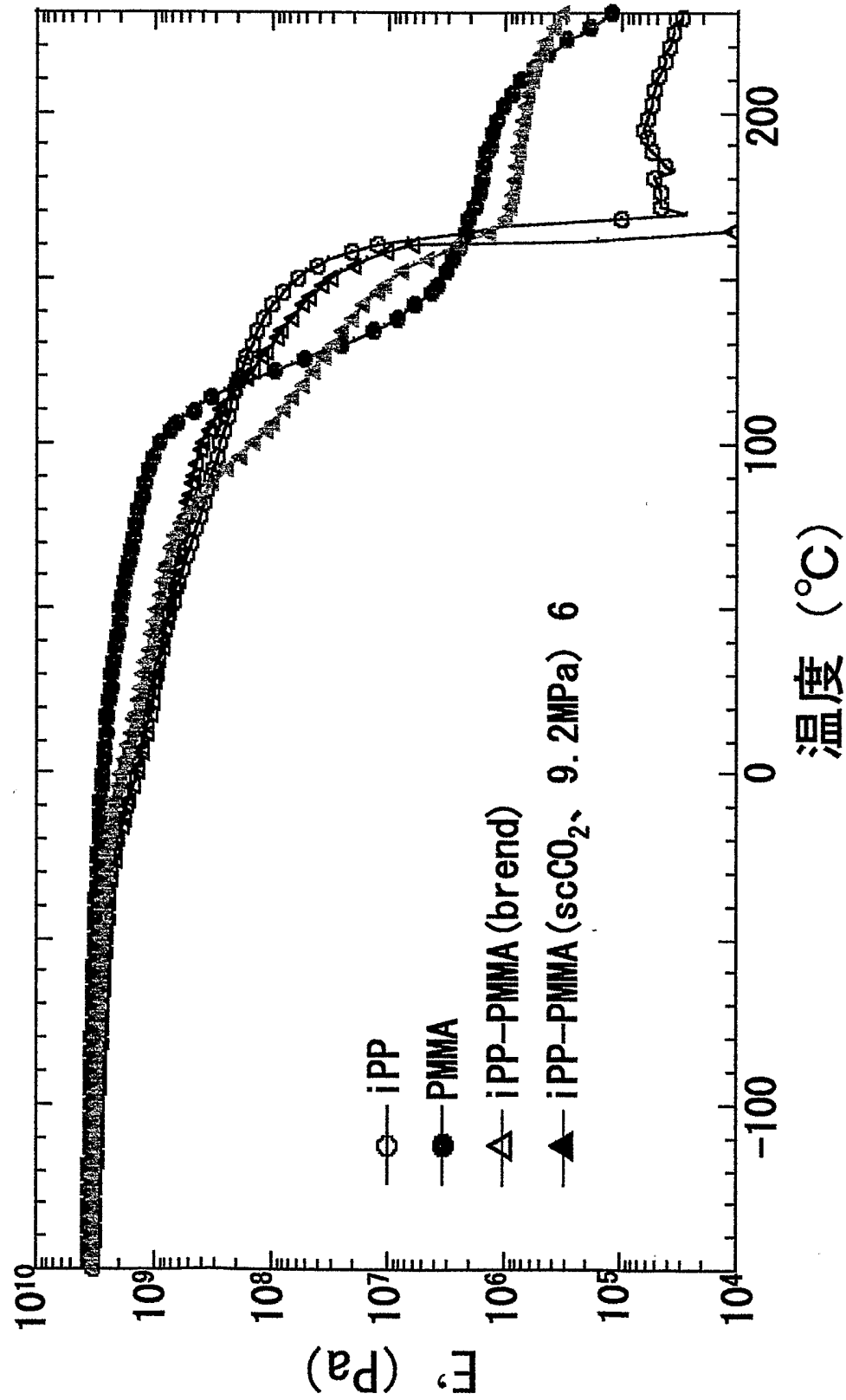


図 3

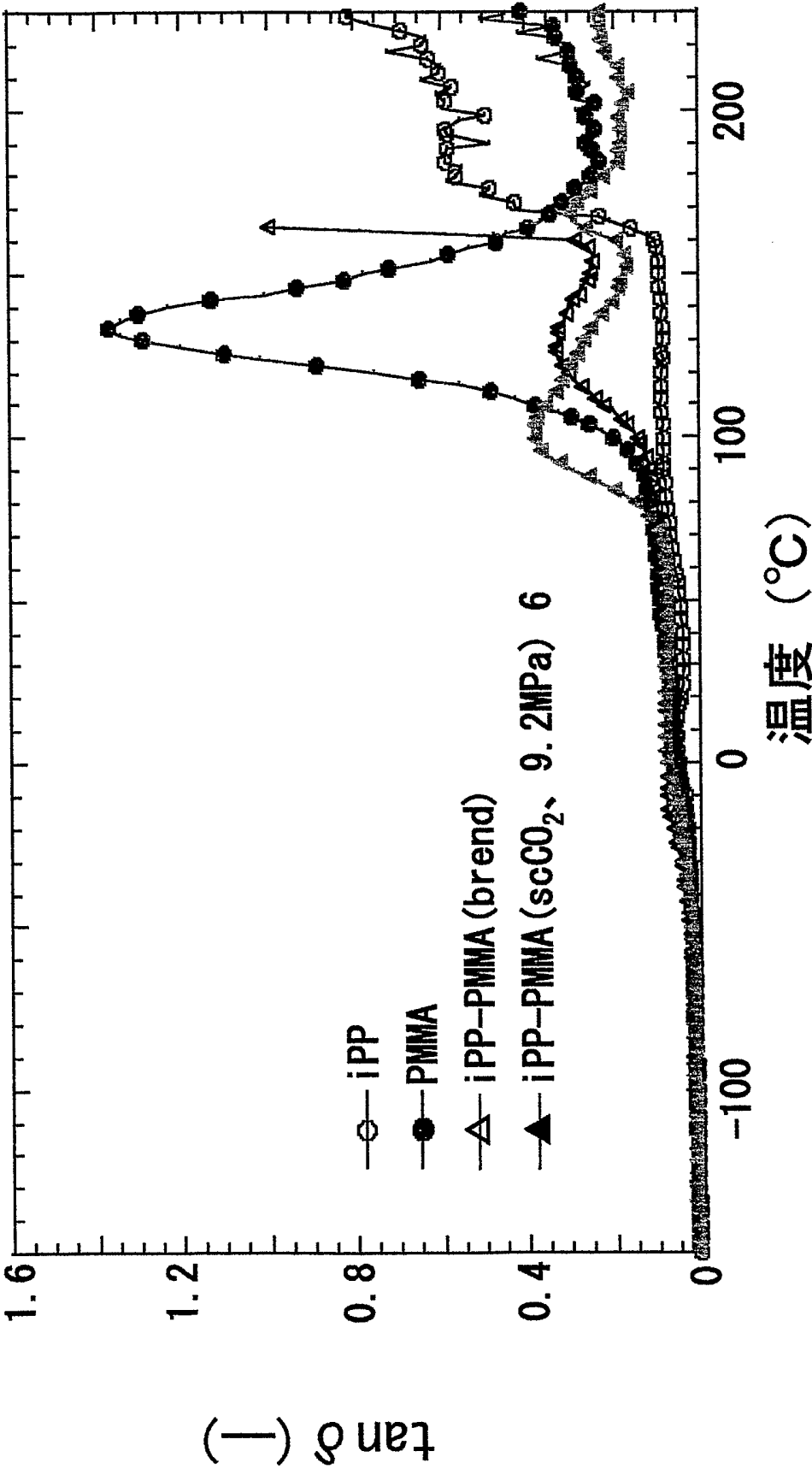


図 4

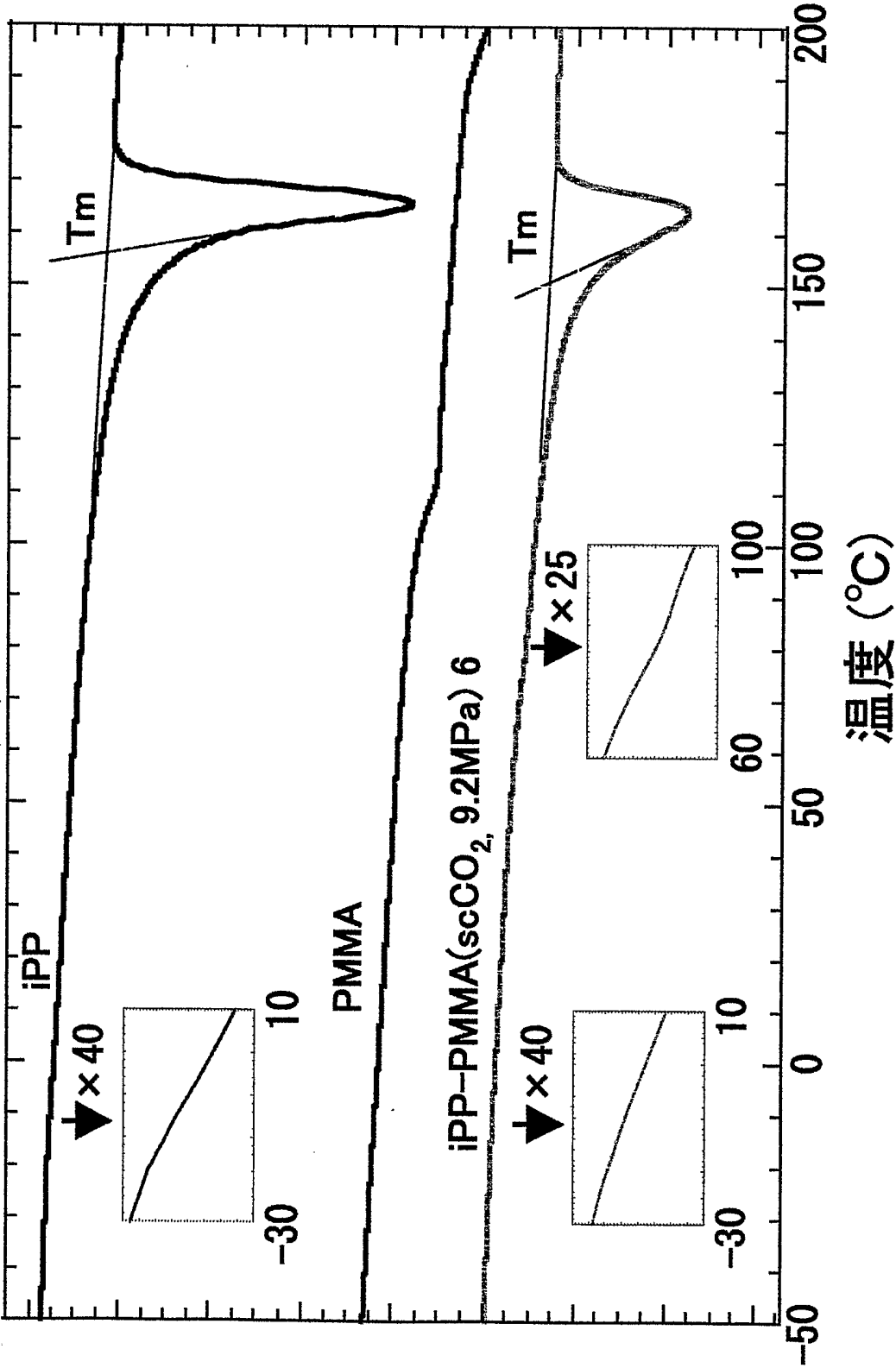


図 5

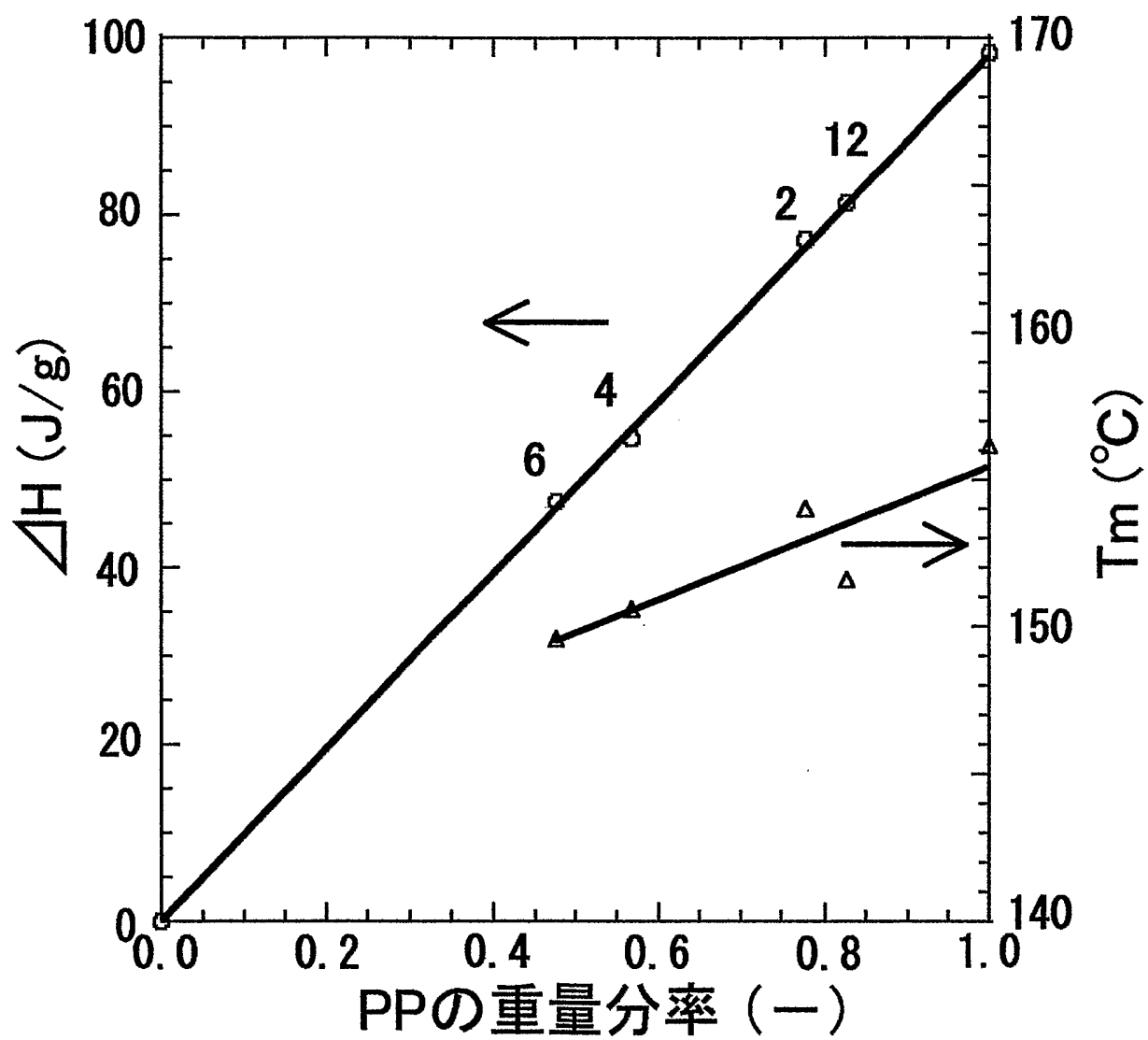


図 6

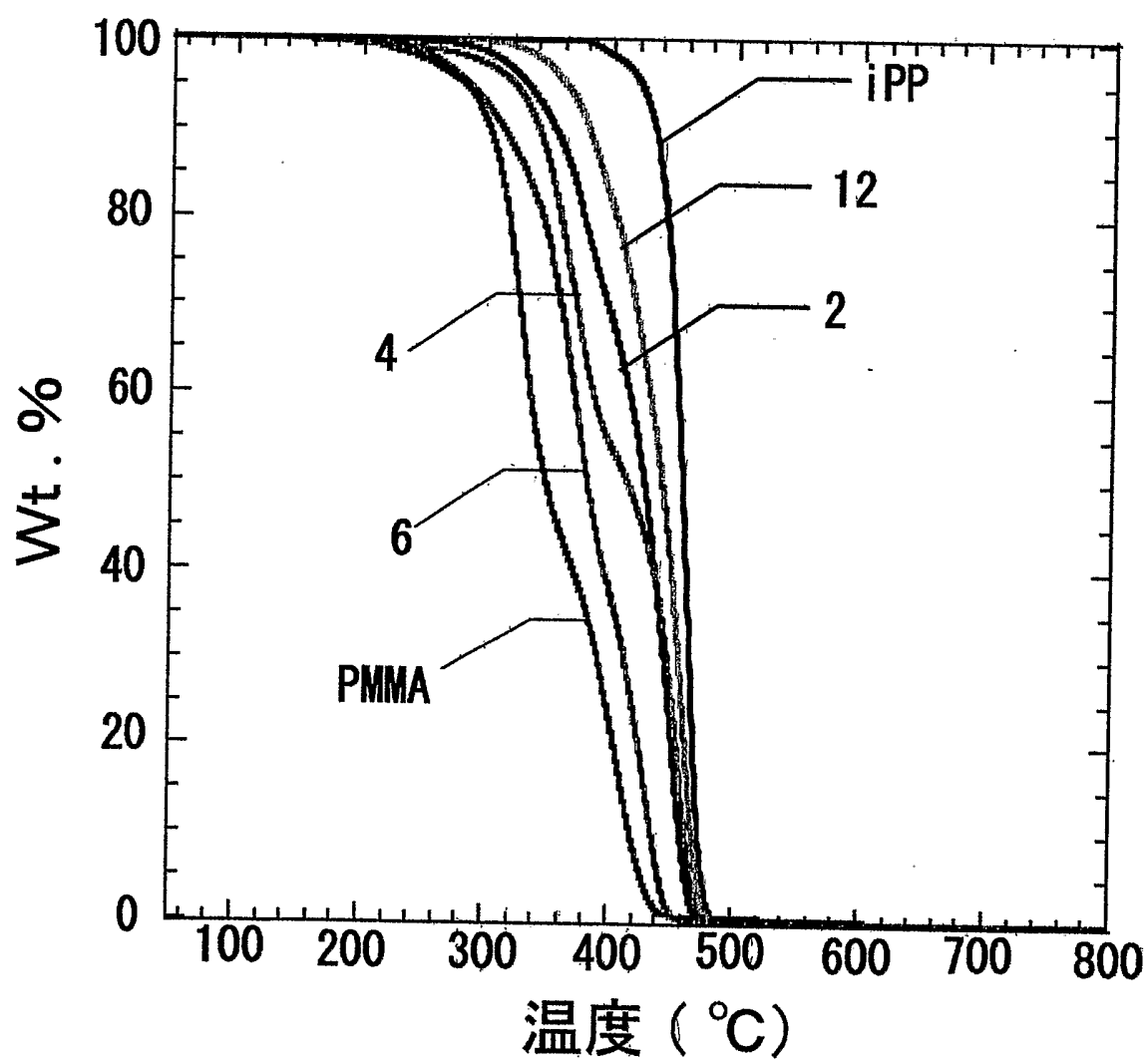


図 7

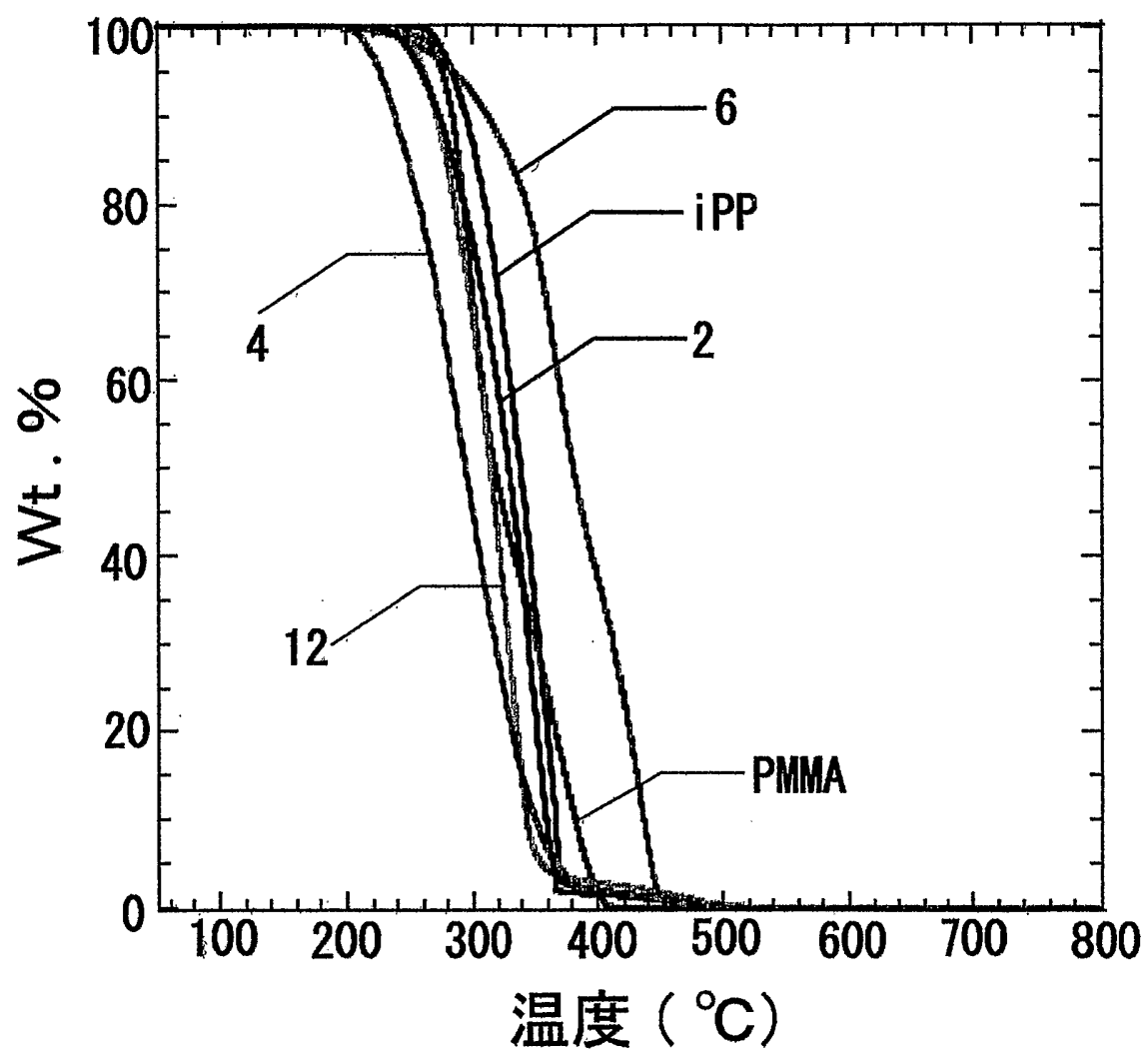
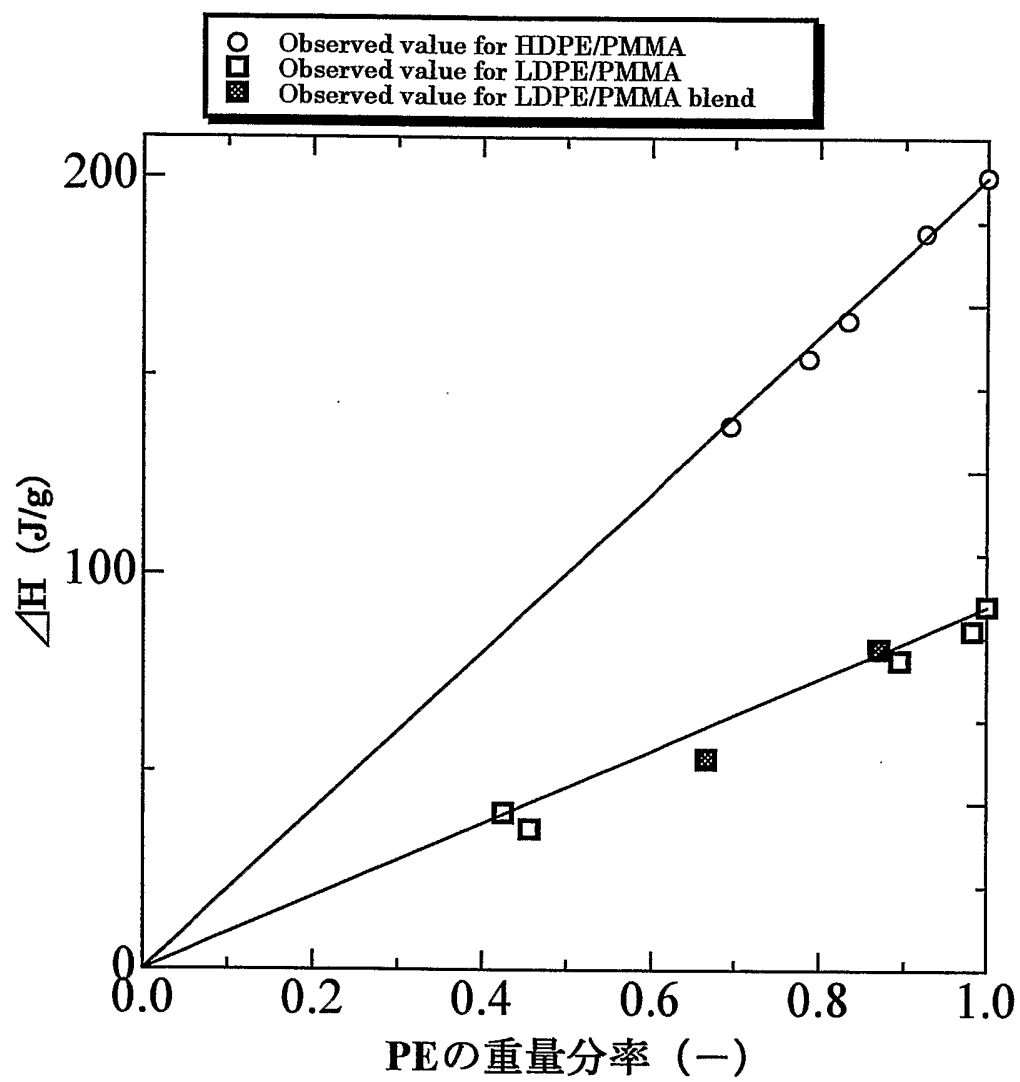
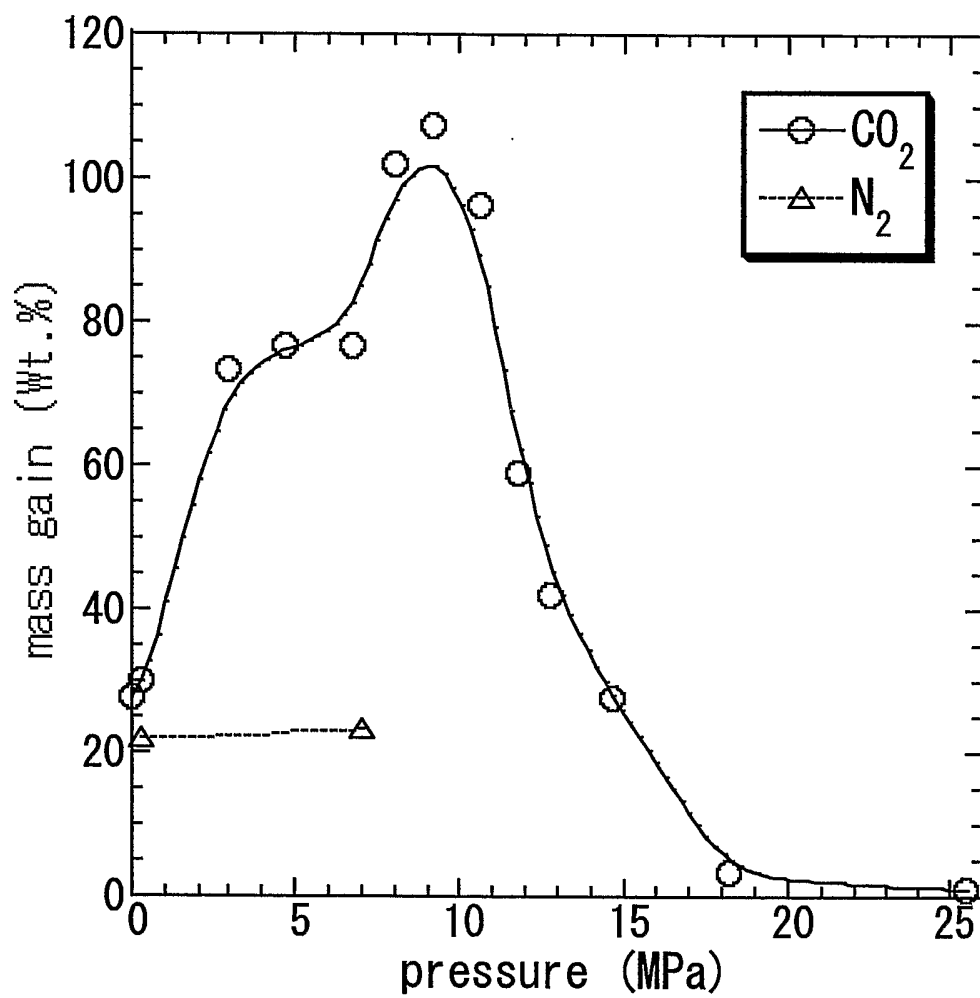


図 8



9/11

図 9



10/11

図 10

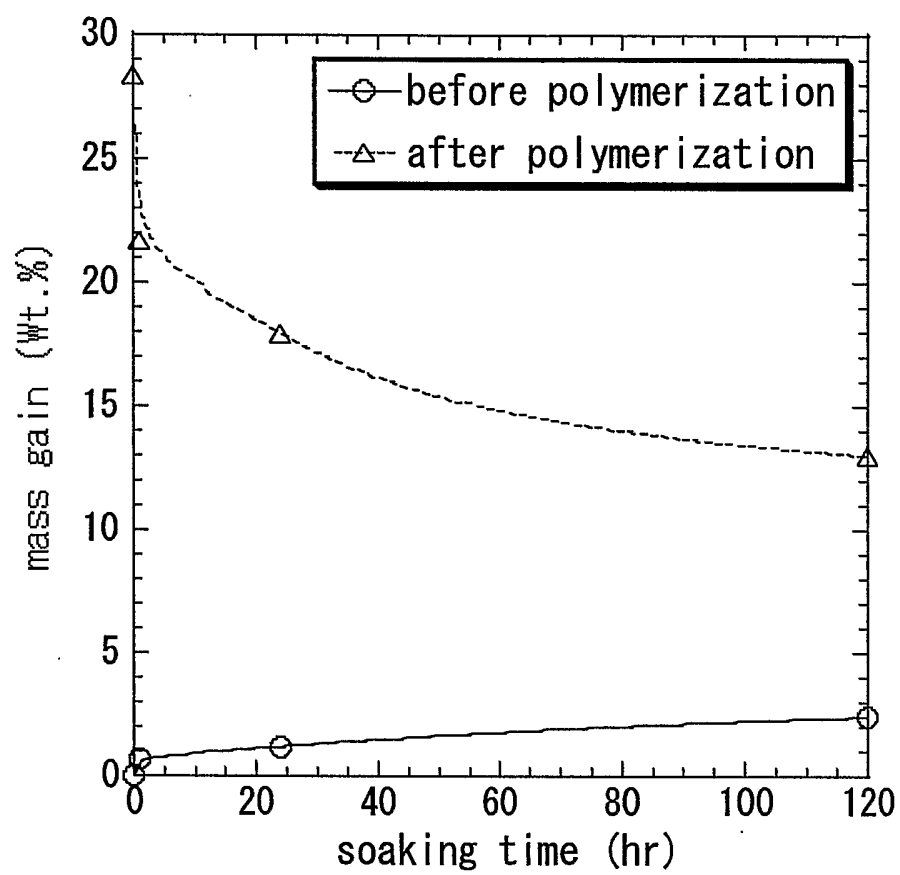
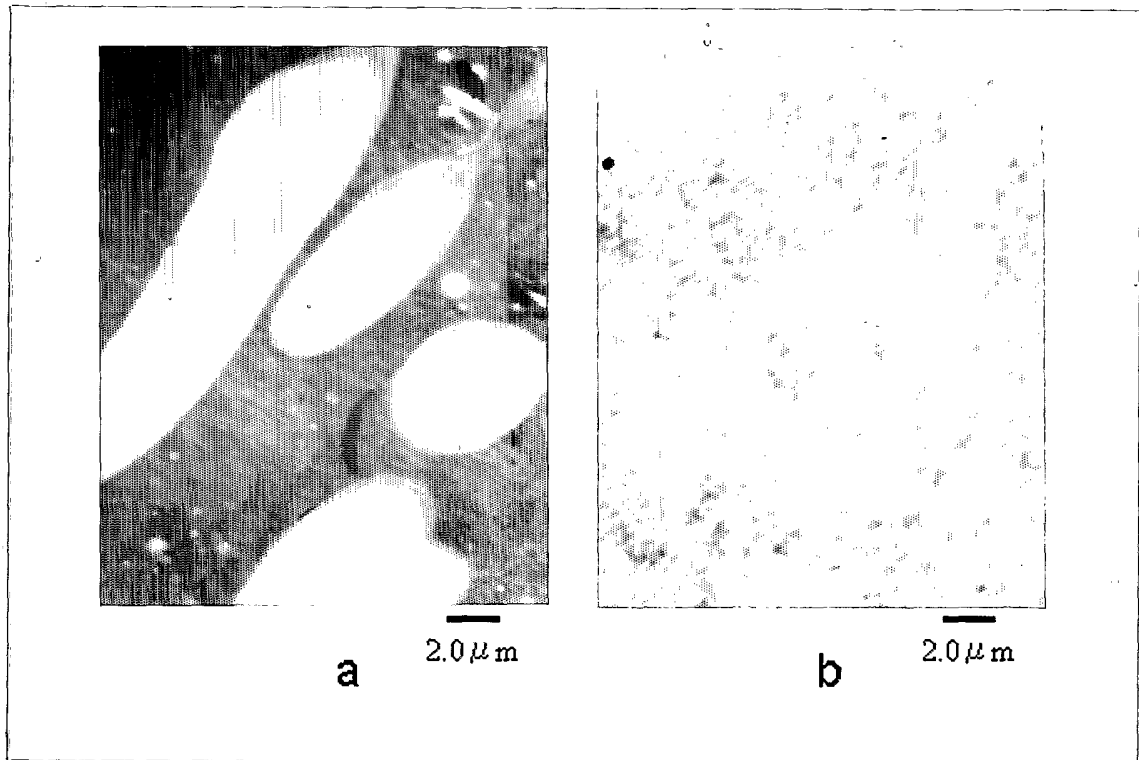


図 11



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10350

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F2/44, 2/00, C08J7/16

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.Cl⁷ C08F2/00-2/60, C08J3/00-3/28, 7/00-7/18

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)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2003-128821 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Claims; Par. Nos. [0029] to [0032] (Family: none)	1-3
P,A	JP 2003-2994 A (Nihon University), 08 January, 2003 (08.01.03), Claims (Family: none)	1-4
X	JP 2001-181401 A (Inoue Mfg., Inc.), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Par. No. [0021]; Fig. 1 (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
04 November, 2003 (04.11.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/10350

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-506612 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 16 July, 1996 (16.07.96), Claims; page 6, upper right column, lines 1 to 7; page 13, upper left column, lines 9 to 12 & WO 94/18264 A & US 5340614 A & US 5508060 A & EP 683804 B	1-4
X	JP 3-177407 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 01 August, 1991 (01.08.91), Claims; page 1, lower left column, 2nd line from the bottom to right column, line 1; page 2, upper right column, the last line to lower left column, line 8; page 4, upper left column, lines 9 to 18; Fig. 1 (Family: none)	1-4
A	JP 11-255925 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), Claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08F2/44, 2/00, C08J7/16

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.Cl⁷ C08F2/00-2/60, C08J3/00-3/28, 7/00-7/18

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)

WPI/L

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
PX	JP 2003-128821 A(株式会社クラレ)2003.05.08 特許請求の範囲及び[0029]-[0032](ファミリーなし)	1-3
PA	JP 2003-2994 A(学校法人日本大学)2003.01.08 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
X	JP 2001-181401 A(株式会社井上製作所)2001.07.03 特許請求の範囲, [0021]及び図1(ファミリーなし)	1-4

☒ 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

04.11.03

国際調査報告の発送日

18.11.03

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100-8915

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)

吉澤 英一

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

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 請求の範囲の番号
X	JP 8-506612 A(ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャ リング カンパニー)1996.07.16 特許請求の範囲, 第6頁右上欄第1-7行及び第13頁左上欄第9 -12行&WO 94/18264 A&US 5340614 A&US 5508060 A&EP 683804 B	1-4
X	JP 3-177407 A(大倉工業株式会社)1991.08.01 特許請求の範囲, 第1頁左欄下から2行-右欄第1行, 第2頁右上欄 最下行-左下欄第8行, 第4頁左上欄第9-18行及び第1図(ファ ミリーなし)	1-4
A	JP 11-255925 A(旭化成工業株式会社)1999.09.21 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4