



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 C08B 31/02	A1	(11) 国際公開番号 WO96/14342 (43) 国際公開日 1996年5月17日 (17.05.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02218 (22) 国際出願日 1995年10月30日 (30.10.95) (30) 優先権データ 特願平6/273679 1994年11月8日 (08.11.94) JP 特願平7/142029 1995年6月8日 (08.06.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 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) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 田中秀行 (TANAKA, Hideyuki) [JP/JP] 打江 勇 (UTSUE, Isamu) [JP/JP] 奥村康仁 (OKUMURA, Yasuhito) [JP/JP] 田中 浩 (TANAKA, Hiroshi) [JP/JP] 〒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)		(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) (81) 指定国 AU, CA, FI, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, 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 : PROCESS FOR PRODUCING STARCH ESTER, STARCH ESTER, AND STARCH ESTER COMPOSITION (54) 発明の名称 澱粉エステル製造方法、澱粉エステル、及び澱粉エステル組成物 (57) Abstract A process for producing a starch ester by the reaction of starch with a vinyl ester having a C ₂ -C ₁₈ ester group in the presence of an esterification catalyst in a nonaqueous organic solvent. The esterified starch is biodegradable, has high degree of substitution, molecular weight and water resistance, and gives molded articles extremely excellent in mechanical strengths and physical properties.		

(57) 要約

ビニルエステルをエステル化試薬とする澱粉エステルの製造方法。
。ビニルエステルとしてエステル基炭素数2～18のものをを用い、
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るもの
である。このエステル化澱粉は、高置換度・高分子量・高耐水性の
生分解性エステル化澱粉であり、機械的強度・物性が飛躍的に優れた
成形品が得られる。

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

(1)

明 細 書

澱粉エステルの製造方法、澱粉エステル、及び澱粉エステル組成物

背 景 技 術

- 5 本発明は、ビニルエステルをエステル化試薬として製造される澱粉エステルの製造方法、澱粉エステル、及び当該澱粉エステルを含む組成物に関する。特に、本発明は、高置換度・高分子量かつ高機械強度を有する耐水性の澱粉エステルが得られる澱粉エステルの製造方法、澱粉エステル、及び澱粉エステル組成物に関する。
- 10 低置換度の領域（ $DS\ 1.0$ 以下）の澱粉エステルを得るのに好適な合成反応としては、水系スラリー状態で酢酸ビニルをエステル化試薬として使用する方法が公知である。（「澱粉科学ハンドブック」株式会社朝倉書店発行、1977年7月初版第1刷、第505頁参照）
- 15 一方、高置換度の澱粉エステルを得るのに好適な合成反応としては、酸無水物をピリジン中でジメチルアミノピリジンやアルカリ金属塩を触媒として反応させる方法が公知である。（『スターチスキミストリー&テクノロジー』ウィスラー著、ACADEMIC PRESS社発行、第332～336頁参照）。
- 20 また、高置換度澱粉エステルを製造するもう一つの方法として、酸無水物中、アルカリ金属水酸化物水溶液を触媒として、 $100^{\circ}C$ 以上の温度で反応させ、アルコールで精製して製造する方法とそれによる澱粉エステルが公知である。（特表平5-508185号）
- 25 さらに、同出願においては、製造された澱粉エステルと、その澱粉エステルに対して特異的な効果（澱粉エステルのゲル化を引き起こす作用）を有する可塑剤との組成物について言及している。

(2)

高置換度澱粉エステルを製造するさらなる一つの対応としては、
A.M.Mark and C.L.Mehltretterが1972年に学術雑誌「Die
Stärke」(3月号、ページ73)に発表している、特表平5
-508185号と酷似した方法が公知である。

- 5 しかし、上記の高置換度澱粉エステルを製造する方法では、エス
テル化試薬の有効利用率が40%程度と低く、また、副生する有機
酸と希釈溶媒中に微量に存在する水あるいは触媒と共に系内に添加
される水により、生成される澱粉エステルのグルコシド結合(主と
して α 1-4結合)が加水分解して、低分子量の澱粉エステルにな
10 ったり、あるいは、何等かの方法で低分子量化を極力防止したとし
ても、原料とする澱粉の分子量よりも生成する澱粉エステルの分子
量が、化学量論的に考えられる様に大きくなることはない。

- そこで、低分子量化(加水分解)を防止する目的で、反応溶媒中
に重炭酸ソーダ等のアルカリ性の塩を予め混合させておく方法もあ
15 るが、やはり分子量的に1/3程度まで低下してしまい、余り有効
ではない。

- さらに、上記の数々の公知方法(特表平5-508185号や、
A.M.Mark and C.L.Mehltretterの澱粉エステルの合成方法等)で製
造された澱粉エステルは、耐水性・機械物性等において、澱粉誘導
20 体としては、相応の成形品を作ることができるが、実用上は

- 1) より高い機械強度・機械物性
- 2) より低い水(又は水蒸気)感受性
(即ち、水や空気中の水分による機械物性への影響が少ない)
- 3) より安価な製造コスト

- 25 が要求されているのが実情である。

特に3)の点に関しては、エステル化試薬有効利用率の面で、従

(3)

来技術では限界があり、コスト低下にも自ずと限界があった。

- また、従来の方法で製造（脂肪酸無水物又は脂肪酸ハロゲン化物を使用）された高置換度澱粉エステルの場合、生分解性ポリエステル、ポリビニルアルコール（PVAL）、ポリ酢酸ビニル（PVAC）、酢酸セルロース等とブレンドすると、相応の機械的物性の向上は見られるが、澱粉エステル単独での成形品の機械強度と他の樹脂単独での成形品の機械強度を結ぶ直線で示される強度変化過程に比較して、澱粉エステルと他の樹脂とのブレンド物からの成形品の機械強度は低くなる傾向にあった（応用例2・比較応用例2参照）
- 10 。これらは、従来法の製造の澱粉エステルと前記樹脂との混和性（コンパティビリティ）に起因するものと考えられる。その相溶性の違いは現在まだ明確には判っていないが、澱粉エステルの持つ分子構造の基本的な相違、即ち分子量、エステル置換基の分子内分布、澱粉エステルと可塑剤との相溶性、澱粉エステルの可塑剤最大保持量、及び分子量と可塑剤最大保持量に関わる剪断粘性の相違等にあると考えられる。そして、業界において上記の様な機械物性低下傾向のない、あるいは、極めて少ない、耐水性・生分解性・熱可塑性の澱粉エステル又は澱粉誘導体の出現が強く望まれていた。

20 発 明 の 開 示

- 本発明の澱粉エステルの製造方法・澱粉エステルは、上記の如く、ビニルエステルとしてエステル基炭素数2～18のものをを用い、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ることを特徴とする構成により、さらに、これらの澱粉エステルと、当該澱粉エステルと相溶性の高い少なくとも一種以上のエステル型可塑剤とを主成分としてなる組成物であることを特徴とする構成により
- 25

(4)

、後述の実施例・比較例で支持される如く、以下の効果が見られる。

1) エステル化試薬有効率が50%以上となる。

2) 澱粉エステル組成物は従来の澱粉エステル組成物に比較して
5 、飛躍的に高い機械強度を有する成形品を形成することができる。
これは、生成された当該澱粉エステルは、驚くべきことに高置換度
であるにもかかわらず、従来法では達成し得ないような高い分子量
、即ち、反応に使用した原料澱粉（未変性澱粉・軽度化工澱粉）よ
りも、エステル化により分子量が増加することに起因すると考えら
10 れる。

3) さらにまた、生成された澱粉エステルは、従来法にて生成さ
れた澱粉エステルとは全く異なり、前記で挙げた合成樹脂・可塑剤
との組み合わせによる組成物の機械強度は、良好な混和性（コンパ
ティビリティ）から、配合比率相応の機械強度、或いは配合比率
15 から期待される機械強度以上の機械強度を示している。このことは
、本発明の澱粉エステルは、従来法にて生成された澱粉エステルと
は分子特性上また分子構造上異なった新規な澱粉エステルである
と言える。

さらに、ビニルエステルをエステル化試薬とすると同時に、反応
20 媒体（反応溶媒）とする場合は、生成工程における特別な溶媒回収
工程は不要となるとともに、低分子量化阻止効率も増大する。

図面の簡単な説明

第1図

25 澱粉エステル／ポリカプロラク톤のブレンド比と引張強度の関
係を示すグラフ図

(5)

第2図

澱粉エステル／酢酸セルロースのブレンド比と引張強度の関係を
示すグラフ図

5 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明をする。ここで配合単位は特に
断らない限り、重量単位である。

(1) エステル化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
10 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、単独または複数併用して使用する。

(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
15 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（7
0％以上）望ましい。

具体的には、下記のものを例示でき（括弧内はエステル基炭素数
20 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
、反応効率が高くて望ましい。

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（C1
25 6）、ステアリン酸ビニル（C18）等の飽和；または、アクリル
酸ビニル（C3）、クロトン酸ビニル（C4）、イソクロトン酸ビ

(6)

ニル (C 4)、オレイン酸ビニル (C 18) 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。

- 5 (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。

- 10 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 (加熱溶融したものを含む。) 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
15 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。

- 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
20 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
25 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

(7)

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 (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・両性金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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。
- 10 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；
- 15 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。
- 25

(8)

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、触媒を含む水溶液は、溶媒と澱粉をドラムドライヤー等の澱粉のアルファー化装置で
5 アルファー化する方法、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) 本発明における反応温度条件は、特に規定されないが、通常、30～200℃、反応効率の見地から望ましくは、60～150
10 ℃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。

15 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1～30%とする。

20 (8) 澱粉エステルと相溶性の高い可塑剤としては、下記各種可塑剤（主としてエステル型）を使用可能である。

・フタル酸エステル系：ジメチル・ジエチル・ジブチル等のフタル酸エステル、及び、エチルフタロ
イルエチルグリコレート、ブチルフタ
25 ロイルブチルグリコレート等

・脂肪酸エステル系：オレイン酸、アジピン酸、ステアリン

(9)

酸等のメチル・エチル・ブチル・イソ
プロピル等

- ・多価アルコール
エステル系 : スークロースアセテート、ジエチレン
グリコールジベンゾエート、トリアセ
チン（トリアセチルグリセリン）、ト
リプロピオニン（トリプロピオニルグ
リセリン）、アセチルジグリセリン等
- ・オキシ酸エステル : 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等
- ・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

- 15 これらの中で、特に、アセチルクエン酸トリエチル（A T E C）、
エチルフタロイルエチルグリコレート（E P E G）、トリアセチ
ン（T A）、トリプロピオニン（T P）等のエステル型可塑剤が好
ましく使用される。なぜなら、T A・T Pは相溶性が特に良く、樹
脂透明性が高いため、また、A T E C・E P E Gは相溶性が良く、
20 さらに機械強度が特に高くなるためである。

(9) 成形品を製造する際に使用されるフィラーとしては、下記各
種フィラーを使用可能である。

- ・無機系フィラー : 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、各種シリカ塩、各種マグネ

(1 0)

シウム塩、各種マンガン塩等

・有機系フィラー：澱粉（誘導体含む）、セルロース繊維（誘導体含む）、セルロース粉（誘導体含む）、木粉、パルプ、ピカンファイバー、綿粉、穀物外皮、コットンリントー、木材繊維、バガス等

・合成系フィラー：ガラス繊維、尿素重合体、セラミック等
特に、タルク・マイカ・炭酸カルシウム等の無機フィラー、繊維状セルロース粉・コットンリンターパルプ・ピカンファイバー等の有機フィラーが好適に使用できる。なぜなら、タルク・マイカは、表面性が良く機械強度低下が見られず、炭酸カルシウム等の無機フィラーは、射出成型時の流れ性が良好であり、また、繊維状セルロース等の有機フィラーは、機械強度の向上効果が特に高いためである。

15 (10) 当該澱粉エステルと共に組成物を作る、他の天然あるいは合成樹脂としては、以下に例示されるものを好適に使用できる。

組成物調製の一態様としては、当該澱粉エステルと必要に応じて可塑剤を混ぜ、これに樹脂と必要に応じてフィラーその他を、ヘンシェルミキサーでブレンドした後、プラストミルやエクストルuderで混練する方法が挙げられるが、特に限定されない。

ブレンド対象樹脂を、下記に例示するが、形態は、粉末、ペレット状、フレーク状及び顆粒状のいずれも問わない。

・セルロース系 : 酢酸セルロース、ヒドロキシエチルセル
 ロース、プロピルセルロース、ヒドロキ
 シブチルセルロース等

・重合物系 : ポリカプロラクトン、ポリ乳酸、ポリア

(1 1)

5 ジベート、ポリヒドロキシブチレート（
ポリヒドロキシアルカノエート類）、ポ
リヒドロキシブチレートバレエート等の
生分解性ポリエステル、ポリエチレンオ
キシド・ポリプロピレンオキシド等のポ
リアルキレンオキシド、P V A L 及び各
種変性 P V A L、ポリアクリルアミド系
樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリウ
レタン系樹脂、ポリ酢酸ビニル・ポリビ
10 ニルカルバゾール・ポリアクリル酸エス
テル等のビニルポリマー、エチレン酢酸
ビニル共重合体等

<実施例>

15 A. 以下、本発明の効果を裏付けるために比較例とともに行った
実施例について説明をする。

<実施例 1>

ハイアミロースコーンスターチ 25 g を、D M S O（非水有機溶
媒）200 g に懸濁させ、攪拌しながら 80℃まで昇温し、80℃
20 に 20 分間保持することにより、糊化させる。この溶液に重炭酸ソ
ーダ（触媒）20%を添加し、80℃を維持して酢酸ビニル（ビニ
ルエステル）12 g を添加、その温度で 1 時間反応させる。その後
、水道水中に反応液を流し込み、高速で攪拌しながら粉碎、洗浄し
て澱粉エステルの沈殿物を得る。これを濾過し、乾燥して、澱粉エ
25 ステルを調製する。

<実施例 2>

(1 2)

実施例 1 において、ビニルエステルとして酢酸ビニルの代わりに
プロピオン酸ビニル 14.0 g を使用する。

< 実施例 3 >

実施例 1 において、ビニルエステルとして酢酸ビニルの代わりに
5 ラウリン酸ビニル 32 g を使用する。

< 実施例 4 >

実施例 1 において、ビニルエステルとして酢酸ビニルの代わりに
アクリル酸ビニル 13.7 g を使用する。

< 実施例 5 >

10 実施例 1 において、ビニルエステルとして酢酸ビニルの代わりに
安息香酸ビニル 19.8 g を使用する。

< 実施例 6 >

実施例 1 において、触媒として重炭酸ソーダの代わりにジメチル
アミノピリジン 1.4 g を使用する。

15 < 実施例 7 >

実施例 1 において、反応温度を 20℃、40℃、100℃、120℃、150℃に変更する。

< 実施例 8 >

この実施例は、実施例 1 と基本的に同様の澱粉エステルを合成す
20 ることを目的とするが、触媒を澱粉に予め含浸させた事例である。

ハイアミロースコーンスターチ 25 g と苛性ソーダ 1.5 g、及び水 8.3 g をシグマブレードニーダーに入れ 30℃ で 30 分間混練する。次にこれを実施例 1 の方法で糊化させた後、酢酸ビニル 12 g を添加して、温度 80℃ を維持しながら 1 時間反応させる。そ
25 の後実施例 1 と同様に処理して澱粉エステルを得る。

< 実施例 9 >

(1 3)

この実施例は、実施例 1 と基本的に同様の澱粉エステルを合成することを目的とするが、非水有機溶媒としてビニルエステルを使用した事例である。

5 ハイアミロースコーンスターチ 25 g と酢酸カリウム 7.5 g を酢酸ビニル 14 g に懸濁させ、温度 78℃ で 4 時間反応させる。その後、実施例 1 と同様に処理して澱粉エステルを得る。

< 実施例 10 >

この実施例は、実施例 1 と基本的に同様の澱粉エステルを合成することを目的とするが、触媒を澱粉に予め含浸させると共に、非水
10 有機溶媒としてビニルエステルを使用した事例である。

ハイアミロースコーンスターチ 25 g と炭酸ソーダ 2.5 g、及び水 7.5 g をシグマブレードニーダーに入れ 15 分間 30℃ で混練する。その後、この混合物を反応フラスコに移し、酢酸ビニル 60 g を添加して、温度 75℃ を維持しながら 2 時間反応させる。そ
15 その後、実施例 1 と同様に処理して澱粉エステルを得る。

< 比較例 1 >

実施例 1 と同様の澱粉エステルを得る目的で、エステル試薬として無水酢酸を使用した実施例 1 に対する比較事例である。

20 ハイアミロースコーンスターチ 25 g を DMSO 200 g に懸濁させ、攪拌しながら 80℃ まで昇温し、80℃ に 20 分間保持することにより糊化させる。この溶液に副成する酸の中和用として重炭酸ソーダ 39 g を加えた後、反応温度の 20℃ まで冷却し無水酢酸 48 g を、澱粉の酸加水分解を抑えるように、反応液温度を 20℃ ～ 25℃ を維持しながら添加し、添加終了後、その温度で 1 時間反
25 応させる。その後、実施例 1 と同様にして澱粉エステルを得る。

< 比較例 2 >

(1 4)

比較例 1 において、無水酢酸の代わりに無水プロピオン酸を使用する。即ち、実施例 2 に対する比較事例である。

<比較例 3>

比較例 1 において、反応温度を 20℃、40℃、100℃、1250℃、150℃に変更する。即ち、実施例 3 に対する比較事例である。

<比較例 4>

実施例 1 と同様の澱粉エステルを得る目的で、反応溶媒として水を使用した実施例 1 に対する比較事例である。

10 ハイアミロースコーンスターチ 25 g を水道水中に懸濁させ、20%澱粉スラリーを作成する。これに苛性ソーダを加えて、pH を 10 にする。その後、スラリーの温度を 40℃にして、pH 9~10 を維持しながら 12 g の酢酸ビニルを添加し、その温度で 1 時間反応させる。反応液は糊状になり、分別濾過がそのままでは困難で
15 あるので、約 500 ml のメタノール中に注ぎ、沈殿を濾過回収して乾燥する。

<比較例 5>

還流冷却器、滴下ロート及び温度計を備えた 1 L の 4 つ口フラスコにハイアミローススターチ（アミロース分 70%）46 g を入れ
20 、攪拌しながら無水酢酸 150 ml を加える。続いて、一定の還流が起こるまで加熱する。沸騰温度は約 125℃である。その際、フラスコ底部で固体澱粉の燃焼を引き起こす様な加熱は避ける必要がある。1~2 時間後、粘度が上昇し、3~4 時間後には粘性の褐色がかった透明な混合物が生じる。必要な反応時間である約 5 時間後、
25 酢酸 5~10 ml を 118℃で溜別し、続いてエタノール 20 ml を滴下して加える。やや抑制した加熱でさらに 30 分間攪拌し、続いて

(1 5)

エタノールと無水酢酸の反応により生じた酢酸エステル及び酢酸からなる溶剤混合物を 102～105℃で溜別する。次いで、加熱を止め、混合物を 0.5～1 時間冷却する。続いて再度エタノール 20ml を滴下して加える。その後、メタノール約 200ml で徐々に沈殿させる。生成物をアルコールで何度も洗浄し、吸引分離し、空气中で乾燥させる。

B. 各実施例・比較例で得られた澱粉エステルについて、下記各項目の物性試験を行った。その結果を表 1 に示す。各実施例は各対応比較例に比して、試薬反応効率・有効率、置換度 (DS)、及び、数平均分子量のいずれにおいても優れていることが分かる。即ち、本発明の方法は、エステル化試薬有効率 50% 以上、同反応率 77% 以上で、生成される澱粉エステルの低分子量化を防止しながら、DS 2.0 以上の高置換度澱粉エステルを製造できることが分かる。

(1) 試薬反応率：添加したエステル化試薬中の反応した量。
(2) 試薬有効率：エステル化試薬中のエステル化反応に寄与する部分の全分子量に対する割合。

(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たを示す割合。置換度 3 が全て変わった状態 (100%)。

(4) 数平均分子量： $M_n = \sum H_i / (\sum H_i / M_i)$

ここで H_i は液中の i 分子の濃度、 M_i は液中の i 分子の分子量、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) のクロマトグラムにより測定される澱粉の分子量の表示方法の 1 種で上式により計算されるものである。

C. 次に、本発明及び比較例の澱粉エステルに各種可塑剤、さら

(1 6)

には、各種樹脂を配合した場合の、配合比率と成形品強度との関係について試験をした。

< 応用例 1 ・ 比較応用例 1 >

実施例 1 及び比較例 5 の方法でそれぞれ調製した置換度 2. 5 (5 前者・後者とも) の各高分子量澱粉エステルと、可塑剤としてアセチルクエン酸トリエチル (A T E C) を使用して、表 2 に示す配合処方
で混合したものから、それぞれ応用例 1 ・ 比較応用例 1 の試験片を調製し、引張り強度 (JIS K 7113 ; 1 号型試験片) 及び曲げ強度 (JIS K 7203) を測定した。

10 それらの試験結果を示す表 2 から、可塑剤配合処方において、配合量の多寡に関係なく、実施例 1 を用いた応用例 1 は、比較例 5 を用いた比較応用例 1 に比して、格段に機械強度に優れていることが分かる。

< 応用例 2 ・ 応用比較例 2 >

15 実施例 1 及び比較例 1 の各方法で調製した置換度 2. 5 (前者) 又は 2. 1 (後者) の各高分子量澱粉エステルと、可塑剤としてトリアセチンを使用し、これに表 3 に示す配合処方
で、ポリカプロラクトン (ユニオンカーバイド社製「TONE-787」) 又は酢酸セルロース (帝人 (株) 製「アセテートテネックス 0 6 6 0」) をブレンド
20 樹脂として混合したものから、それぞれ応用例 2 ・ 比較応用例 2 の試験片を調製し、引張り強度 (JIS K 7113 ; 1 号型試験片) を測定した。

それらの試験結果を示す表 3 及び図 1 ・ 2 から、可塑剤配合物の機械強度の関係は、本発明の応用例 2 の場合、比例関係直線 L 上に
25 来るのに対し、比較応用例 2 の場合、下側に屈曲する折れ線グラフになることが分かる。

(1 7)

< 応用例 3 ・ 比較応用例 3 >

実施例 1 及び比較例 3 (反応温度 1 0 0 ℃) の方法でそれぞれ調製した置換度 2 . 5 (前者) または 2 . 3 (後者) の澱粉エステル) と可塑剤としてアセチルクエン酸トリエチル (A T E C) 、エチル
5 ルフタロイルエチルグリコレート (E P E G) 、トリアセチン (T A) 、ジブチルフタレート (D B P) をそれぞれ使用し (可塑剤として対澱粉 1 7 . 6 部) 、さらに、フィラーとしてタルクを 3 0 wt % 配合したものから、それぞれ応用例 3 ・ 比較応用例 3 の試験片を
10 測定した。

それらの結果を表 4 に示すが、応用例 3 の場合は単独可塑剤系から 2 種複合可塑剤系にすることにより、さらなる機械強度の向上が見られるが、比較応用例 3 の場合には、そのような現象は見られない。これは、実施例と比較例の澱粉エステルが異なったものである
15 ことを示している。

(1 8)

< 表 1 >

		反 応 温 度 (℃)	試 薬 反 応 効 率 (%)	試 薬 有 効 率 (%)	置 換 度	数 平 均 分 子 量
実 施 例	1	—	95	50	2.5	4.53×10^4
	2	—	92	57	2.3	4.31×10^4
	3	—	72	81	1.9	5.52×10^4
	4	—	79	56	2.1	4.98×10^4
	5	—	85	81	2.1	6.51×10^4
	6	—	96	50	2.2	4.51×10^4
	7	20	81	50	2.1	4.44×10^4
		40	89	50	2.3	4.66×10^4
		100	95	50	2.5	5.54×10^4
		120	92	50	2.5	6.11×10^4
		150	92	50	2.5	7.72×10^4
	8	—	98	50	2.2	4.48×10^4
	9	—	95	50	2.4	4.66×10^4
	10	—	77	50	2.3	4.58×10^4
比 較 例	1	—	80	42.2	2.1	3.37×10^4
	2	—	81	43.8	1.8	3.40×10^4
	3	20	75	42.2	1.7	3.21×10^4
		40	75	42.2	2.1	2.85×10^4
		100	82	42.2	2.3	1.99×10^4
		120	85	42.2	2.3	1.53×10^4
		150	79	42.2	2.2	1.09×10^4
	4	—	67	42.2	0.8	4.24×10^4
ハイアミロースコーン澱粉						4.05×10^4

(1 9)

<表 2>

(引張り強度・曲げ強度)

デ ー タ No.	1	2	3
澱粉アセテート	70%	80%	90%
A T E C	30%	20%	10%
応 用 例 1 引張り強度	55.9	316.6	450.6
〃 曲 げ 強 度	110.0	539.9	749.8
比較応用例 1 引張り強度	24.9	193.7	275.7
〃 曲 げ 強 度	63.0	324.3	450.4

※単位 = K g f / cm²

<表 3>

データ No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
澱粉アセテート	100	70	60	0	100	75	50	25	0
酢酸セルロース	0	30	40	100					
ポリカプロラクトン					0	25	50	75	100
トリアセチン	54	54	54	0	11	11	11	11	0
応 用 例 2 引張り強度	11	71	102	218	361	332	228	181	122
比較応用例 2 引張り強度	3	19	51	218	274	212	104	96	122

※単位 = K g f / cm²

(2 0)

< 表 4 >

可 塑 剤 単 独 使 用		応 用 例 3	比較応用例 3
トリアセチン (T A)	曲げ弾性率	50948	49929
	曲 げ 強 度	523	460
D P B	曲げ弾性率	52677	51097
	曲 げ 強 度	552	464
A T E C	曲げ弾性率	53408	51272
	曲 げ 強 度	531	452
E P E G	曲げ弾性率	58663	56316
	曲 げ 強 度	535	449
可塑剤複合使用 (1 / 1 混合)			
D B P / T A	曲げ弾性率	50975	50039
	曲 げ 強 度	628	492
A T E C / T A	曲げ弾性率	55316	51148
	曲 げ 強 度	610	441
E P E G / T A	曲げ弾性率	56112	54826
	曲 げ 強 度	617	461

(2 1)

請求の範囲

1. ビニルエステルをエステル化試薬とする澱粉エステルの製造方法であって、

- 5 前記ビニルエステルとしてエステル基炭素数 2 ～ 1 8 のものを用い、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るものである澱粉エステルの製造方法。

2. 請求項 1 において、澱粉エステルの数平均分子量が、使用した原料澱粉の数平均分子量より大きくなるものである澱粉エス
10 ルの製造方法。

3. 請求項 1 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ものである澱粉エステルの製造方法。

4. 請求項 2 において、前記ビニルエステルが液状（加熱溶解
15 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ものである澱粉エステルの製造方法。

5. 請求項 1 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
20 （相溶性）の有機溶媒、
であるものである澱粉エステルの製造方法。

6. 請求項 2 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
25 （相溶性）の有機溶媒、
であるものである澱粉エステルの製造方法。

(2 2)

7. 請求項 1 において、澱粉エステルの置換度 (D S) が 1 .
0 以上であるものである澱粉エステルの製造方法。

8. 請求項 2 において、澱粉エステルの置換度 (D S) が 1 .
0 以上であるものである澱粉エステルの製造方法。

5 9. 請求項 3 において、澱粉エステルの置換度 (D S) が 1 .
0 以上であるものである澱粉エステルの製造方法。

10 10. 請求項 4 において、澱粉エステルの置換度 (D S) が 1
. 0 以上であるものである澱粉エステルの製造方法。

10 11. 請求項 5 において、澱粉エステルの置換度 (D S) が 1
0 . 0 以上であるものである澱粉エステルの製造方法。

12. 請求項 6 において、澱粉エステルの置換度 (D S) が 1
. 0 以上であるものである澱粉エステルの製造方法。

13. 請求項 1 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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸
15 塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製
造方法。

14. 請求項 2 において、前記エステル化触媒が、①アルカリ
20 ・アルカリ土類・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸
塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製
造方法。

25 15. 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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸

(2 3)

塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

- 5 16. 請求項4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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

- 10 17. 請求項5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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

- 15 18. 請求項6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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

- 20 19. 請求項7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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

(2 4)

物、の各群のいずれからか選択されるものである澱粉エステルの製造方法。

20. 請求項8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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

21. 請求項9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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

22. 請求項10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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

23. 請求項11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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

(2 5)

24. 請求項12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・両性金属に属する金属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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ものである澱粉エステルの製造方法。

25. 請求項13～24のいずれかにおいて、前記エステル化触媒を、原料澱粉に予め含浸させておくものである澱粉エステルの製造方法。

10 26. ビニルエステルをエステル化試薬として製造される澱粉エステルであって、

前記ビニルエステルとしてエステル基炭素数2～18のものを用いられ、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得られるものである澱粉エステル。

15 27. 請求項26において、澱粉エステルの数平均分子量が、原料澱粉の数平均分子量より大きいものである澱粉エステル。

28. 請求項26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ものである澱粉エステル。

20 29. 請求項27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ものである澱粉エステル。

30. 請求項26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

25 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、

(2 6)

であるものである澱粉エステル。

31. 請求項27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

5 (相溶性)の有機溶媒、

であるものである澱粉エステル。

32. 請求項26において、澱粉エステルの置換度(DS)が

1.0以上であるものである澱粉エステル。

33. 請求項27において、澱粉エステルの置換度(DS)が

10 1.0以上であるものである澱粉エステル。

34. 請求項28において、澱粉エステルの置換度(DS)が

1.0以上であるものである澱粉エステル。

35. 請求項29において、澱粉エステルの置換度(DS)が

1.0以上であるものである澱粉エステル。

15 36. 請求項30において、澱粉エステルの置換度(DS)が

1.0以上であるものである澱粉エステル。

37. 請求項31において、澱粉エステルの置換度(DS)が

1.0以上であるものである澱粉エステル。

38. 請求項26～37のいずれかにおいて、前記エステル化

20 触媒が、①アルカリ金属・アルカリ土類金属・両性金属に属する金

属の水酸化物及び／又は鉍酸塩、炭酸塩、若しくは有機酸塩、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

ものである澱粉エステル。

25 39. 請求項26～37のいずれかに記載の澱粉エステルと、

当該澱粉エステルと相溶性の高い少なくとも一種以上のエステル型

(2 7)

可塑剤とを全成分又は主成分とするものである澱粉エステル組成物。

40. 請求項38に記載の澱粉エステルと、当該澱粉エステルと相溶性の高い少なくとも一種以上のエステル型可塑剤とを全成分又は主成分とするものである澱粉エステル組成物。

41. 請求項39において、前記エステル型可塑剤が、多価アルコール脂肪酸エステルであって、脂肪酸が炭素数7以下の飽和又は不飽和脂肪酸であるものである澱粉エステル組成物。

42. 請求項40において、前記エステル型可塑剤が、多価アルコール脂肪酸エステルであって、脂肪酸が炭素数7以下の飽和又は不飽和脂肪酸であるものである澱粉エステル組成物。

43. 請求項39において、前記エステル型可塑剤が、1価アルコールの有機酸エステル又は無機酸エステルであって、アルコール残基の少なくとも一つが炭素数5以下のアルキル又はアルケニル基であるものであるものである澱粉エステル組成物。

44. 請求項40において、前記エステル型可塑剤が、1価アルコールの有機酸エステル又は無機酸エステルであって、アルコール残基の少なくとも一つが炭素数5以下のアルキル又はアルケニル基であるものであるものである澱粉エステル組成物。

45. 請求項26～37のいずれかに記載の澱粉エステル、及び、必要により可塑剤と、生分解性ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニルエステル、ポリアルキレンオキシド、ポリアミド化合物、酢酸セルロースの中から選択される1種または2種以上とを全成分または主成分とするものである澱粉エステル組成物。

46. 請求項38に記載の澱粉エステル、及び、必要により可塑剤と、生分解性ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリビニ

(2 8)

ルエステル、ポリアルキレンオキシド、ポリアミド化合物、酢酸セルロースの中から選択される１種または２種以上とを全成分または主成分とするものである澱粉エステル組成物。

４７．請求項３９において、繊維状形態、柱状形態、板状形態
５ 又は粒状を有する有機質フィラー及び／又は無機質フィラーが、１
種または２種以上配合されてなるものである澱粉エステル組成物。

４８．請求項４０～４４において、繊維状形態、柱状形態、板
状形態又は粒状を有する有機質フィラー及び／又は無機質フィラー
が、１種または２種以上配合されてなるものである澱粉エステル組
１０ 成物。

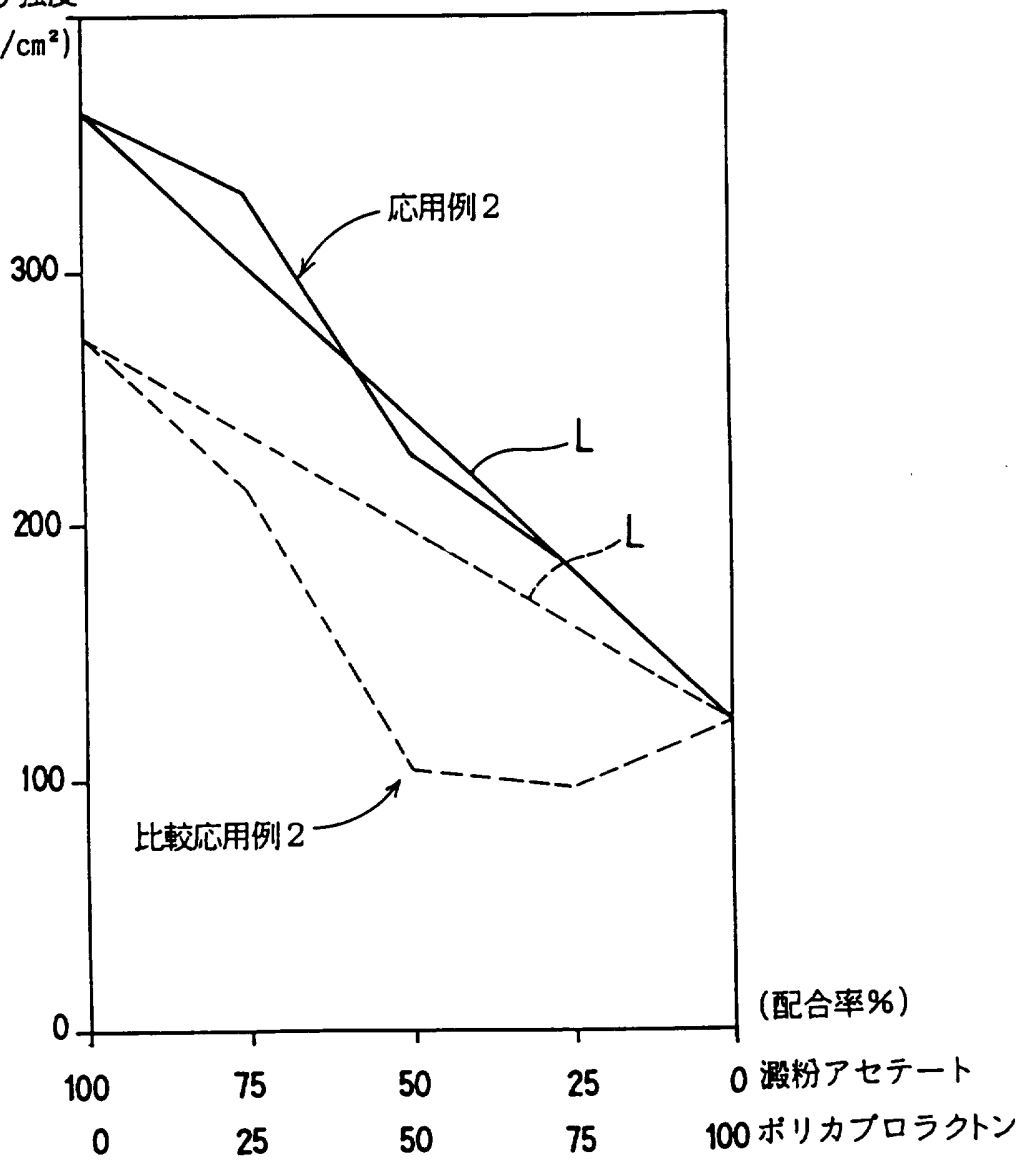
４９．請求項４５において、繊維状形態、柱状形態、板状形態
又は粒状を有する有機質フィラー及び／又は無機質フィラーが、１
種または２種以上配合されてなるものである澱粉エステル組成物。

５０．請求項４６において、繊維状形態、柱状形態、板状形態
１５ 又は粒状を有する有機質フィラー及び／又は無機質フィラーが、１
種または２種以上配合されてなるものである澱粉エステル組成物。

1/2

第 1 図

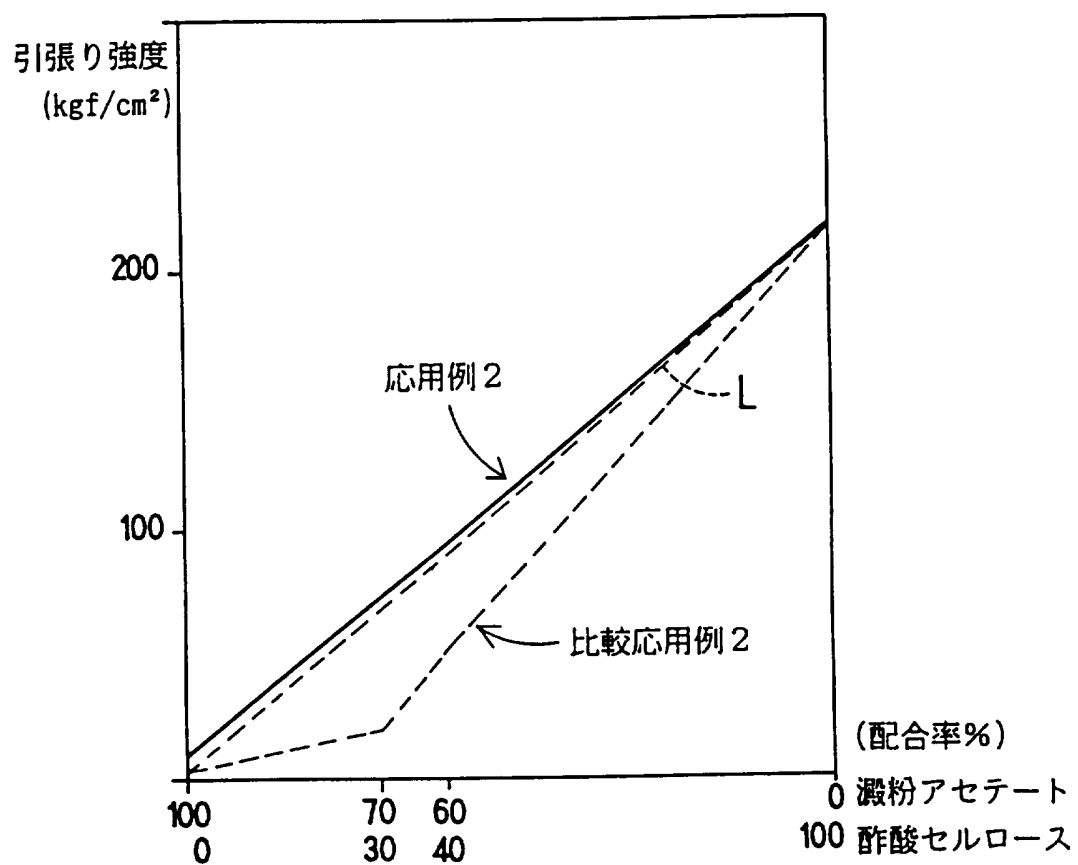
澱粉エステルとポリカプロラク톤のブレンド

引張り強度
(kgf/cm²)

2/2

第 2 図

澱粉エステルと酢酸セルロースのブレンド



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02218

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, 5-508185, A (Battelle-Institut e. V.), November 18, 1993 (18. 11. 93) &WO, 92/00914, A	1-50



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

December 11, 1995 (11. 12. 95)

Date of mailing of the international search report

December 19, 1995 (19. 12. 95)

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. C08B31/02

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. C08B31/02

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, 5-508185, A (バッテリーインステイツウト、エ. フアウ.), 18. 11月. 1993 (18. 11. 93) & WO, 92/00914, A	1-50

☐ 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

11. 12. 95

国際調査報告の発送日

19.12.95

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 C 7 4 3 3

電話番号 03-3581-1101 内線

3 4 5 4