



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 5 B01F 17/52, C09D 17/00 C09C 3/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO 92/03222 (43) 国際公開日 1992年3月5日 (05. 03. 1992)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP91/01131 (22) 国際出願日 1991年8月27日 (27. 08. 91) (30) 優先権データ 特願平2/224502 1990年8月28日 (28. 08. 90) JP 特願平2/224503 1990年8月28日 (28. 08. 90) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ゼオン株式会社 (NIPPON ZEON CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区丸の内二丁目6番1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) 北原静夫 (KITAHARA, Shizuo) [JP/JP] 〒210 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社 研究開発センター内 Kanagawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 小田島平吉, 外 (ODAJIMA, Heikichi et al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所 Tokyo, (JP) (81) 指定国 AT (欧州特許), BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), DE, DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), GB, GR (欧州特許), IT (欧州特許), KR, LU (欧州特許), NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p>	<p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title : DISPERSANT, SURFACE-TREATED PARTICULATE SUBSTANCE, METHOD OF USING DISPERSANT, AND DISPERSION COMPOSITION</p>		
<p>(54) 発明の名称 分散剤、表面処理された微粒子状物質、分散剤の使用方法及びに分散体組成物</p>		
<p>(57) Abstract</p>		
<p>A dispersant for use in dispersing fine particles in a medium, which contains at least one polymer selected among a modified polymer obtained by the reaction of an unsaturated polymer with an organic compound having both carboxyl and aldehyde groups in the presence of a proton acid or a Lewis acid, a polymer obtained by the coupling of anionic living polymers through a tin compound, and an isoprene polymer treated with tin tetrachloride. It can be used in the production of a wide variety of products wherein a homogeneous dispersion of various particulate substances is required, for example, magnetic recording medium, thermal transfer ink, coating material, toner for developing electrostatically charged images, and so forth.</p>		

(57) 要約

プロトン酸又はルイス酸の存在下に、不飽和重合体にカルボキシル基及びアルデヒド基を有する有機化合物を反応させて得られる変性重合体 (イ)、アニオンリビング重合体をスズ化合物でカップリングした重合体 (ロ) 及び四塩化スズで処理したイソプレン系重合体 (ハ) から選択される少なくとも1種の重合体を含有することを特徴とする媒体に微粒子を分散させるための分散剤に関するものであり、本分散剤は、種々の微粒子状物質の均一分散が要求される広範囲の製品 (例えば、磁気記録媒体、感熱転写インキ、塗料、静電荷像現像用トナー等) の製造に使用することができる。

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のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	ES	スペイン	ML	マリ
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	MN	モンゴル
BB	バルバドス	FR	フランス	MR	モーリタニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	MW	マラウイ
BF	ブルキナ・ファソ	GI	ギニア	NL	オランダ
BG	ブルガリア	GB	イギリス	NO	ノルウェー
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	PL	ポーランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	RO	ルーマニア
CA	カナダ	IT	イタリア	SD	スーダン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	SE	スウェーデン
CG	コンゴ	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SN	セネガル
CH	スイス	KR	大韓民国	SU	ソビエト連邦
CI	コート・ジボアール	LI	リヒテンシュタイン	TD	チャド
CM	カメルーン	LK	スリランカ	TG	トーゴ
CS	チェコスロバキア	LU	ルクセンブルグ	US	米国
DE	ドイツ	MC	モナコ		
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		

明 細 書

分散剤、表面処理された微粒子状物質、分散剤の使用法並びに分散体組成物

技 術 分 野

- 5 本発明は溶媒、重合体などの媒体に、微粒子状物質、例えば、充填剤、補強剤、磁性粉あるいは顔料などの無機微粒子、有機顔料、単繊維チョップなどの有機微粒子を分散させるための分散剤、分散剤で表面処理された微粒子、分散剤の使用法並びに微粒子状物質の分散体組成物に関するものである。

10 技 術 背 景

- 塗料や印刷インキなどの各種の被覆用組成物に於て、酸化チタンや酸化亜鉛等の粒子状の無機物質が顔料として配合されており、又、粒子状の有機物質が顔料や塗膜改質剤として用いられている。ゴムやプラスチック等のポリマーには、炭酸カルシウムやシリカ等の無機物質が充填剤
15 や補強剤として用いられている。又、単繊維のチョップ、粒状ポリマー等の有機微粒子も補強剤、表面処理剤として配合されている。

このように、有機媒体やポリマー中に微粒子状の無機あるいは有機物質を配合することは種々の分野で行われている。

- ところで、いずれの場合にも、高性能を得るには、有機媒体あるいは
20 ポリマー中に微粒子状物質を均一に分散させること必要である。そこで、分散性あるいは媒体と微粒子状物質の界面での接着性等を改善する目的で、種々の分散剤やカップリング剤が提案されている。

それらの中には、例えば、シランカップリング剤やチタンカップリン

グ剤あるいは脂肪酸の金属塩等がある。これらの化合物の使用により界面に於ける両者の接着性は改善されるが、分散性に関しては未だ十分とは言えず、又、適用可能な微粒子状物質の種類も限定されるという問題点がある。

- 5 従って、本発明の目的は、各種の微粒子状無機及び有機物質に適用でき、有機媒体あるいはポリマー等の媒体への微粒子状物質の分散性を改善する新規な分散剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、上記分散剤で処理され、各種媒体への分散性が改善された微粒子状物質および安定な微粒子状物質の分散体組成物の提供並びに分散剤の使用方法の提供にある。

10 本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意研究した結果、特定の重合体が種々の媒体への微粒子状物質の分散剤として優れた作用を示すことを見いだした。

15 又、該重合体は微粒子状物質が添加された系の粘度上昇を抑えるため、加工性、運搬性あるいは充填性等が改善されること、さらに、予め該重合体で表面処理された微粒子状物質が種々の媒体に対し、良好な分散性を示すことを見いだした。

本発明は以上の知見に基づいて完成するに到ったものである。

発明の開示

20 かかる本発明によれば、プロトン酸又はルイス酸の存在下に、不飽和重合体にカルボキシル基及びアルデヒド基を有する有機化合物を反応させて得られる変性重合体（イ）、アニオンリビング重合体をスズ化合物でカップリングした重合体（ロ）及び四塩化スズで処理したイソブレン

系重合体（ハ）から選択される少なくとも1種の重合体を含有することを特徴とする媒体に微粒子を分散させるための分散剤、上記のいずれかの分散剤で表面処理された微粒子状物質、上記のいずれかの分散剤の存在下に微粒子状物質と媒体とを混合すること又は上記の分散剤のいずれかで表面処理された微粒子状物質と媒体とを混合することを特徴とする分散剤の使用法並びに上記のいずれかの分散剤、微粒子及び媒体からなる微粒子の分散体組成物又は上記の分散剤のいずれかで表面処理された微粒子状物質及び媒体からなる微粒子状物質の分散体組成物が提供される。

10 本発明の分散剤は、種々の無機及び有機の微粒子状物質の種々の媒体への均一分散を容易にすると共に、再凝集を防止する分散安定化機能をも有している。又、該物質が添加された系の粘度の上昇を抑えるので、分散体の加工性や運搬性あるいは該物質の充填性などが改善される。

発明を実施するための最良の形態

15 本発明は以下に示す方法で得られる重合体を分散剤とするものである。

本発明で使用されるプロトン酸又はルイス酸の存在下に、不飽和重合体にカルボキシル基及びアルデヒド基を有する有機化合物を反応させて得られる変性重合体（イ）は、特公平2-3802号公報に記載されている方法によって得られる化合物である。

20 不飽和重合体は分子鎖中あるいは分子鎖末端に炭素-炭素二重結合を有する重合体である。

分子鎖中に該結合を有する重合体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、ピペリレンなどの共役ジエン、ジシクロペンタジエン、エチ

リデンノルボルネンの単独重合体及び共重合体；共役ジエンとビニルモノマーの共重合体、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタ共重合体 [ランダム共重合体、ブロック共重合体 (A-B型、A-B-A型など。但し、Aはポリブタジエンブロックを、Bはポリスチレンブロックを示す。)]、スチレン-イソプレン共重合体 [ランダム共重合体、ブロック共重合体 (A-B型、A-B-A型など。但し、Aはポリイソプレンブロックを、Bはポリスチレンブロックを示す。)]、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ブタジエン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体など及びこれらの部分水素化物などが挙げられる。

分子鎖末端に該結合を有する重合体としては、例えば、低分子量のポリエチレン、ポリプロピレン、 α -オレフィンのオリゴマーなどの低分子量重合体又はオリゴマー；ポリブテン、ポリエチレングリコールジアリレート、ポリプロピレングリコールジアリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリスチレンメタクリレート、ポリスチレンアリレートなどのマクロマーなどが挙げられる。

以上例示したように、分子鎖中又は分子鎖末端に炭素-炭素二重結合を有する重合体であればよく、分子量についても特に制限はなく、GPCで測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量が300~1000, 000のオリゴマーから高分子量の重合体までが含まれる。

上記の重合体と反応させるカルボキシル基及びアルデヒド基を有する有機化合物は、各々の基を少なくとも1個分子中に有するものであって、炭素数20までの鎖状の脂肪族化合物、ベンゼン環、ナフタレン環、ピ

リジン環、フラン環などの芳香族環を有する化合物及びシクロペンタン環、シクロペンテン環、シクロヘキサン環などの脂環族化合物から選択される。又、これらの化合物には、分子鎖中に酸素原子、硫黄原子、窒素原子あるいは多重結合を適宜含ませることができる。更に、反応に悪影響を及ぼさない範囲で、分子中の水素原子をアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基などの任意の置換基に替えることもできる。

具体的には、脂肪族化合物としてはグリオキシル酸、ホルミル酢酸、2-ホルミルアクリル酸、6-ホルミルヘキサン酸、ホルミルメトキシ酢酸、2-ホルミル酪酸、3-(カルボキシメトキシ)プロピオアルデヒドなど、芳香環を有する化合物としては2-、3-又は4-カルボキシベンズアルデヒド、2-ホルミル-5-アセチル-安息香酸、2-、3-又は4-ホルミルフェニル酢酸、1, 8-ナフトアルデヒド酸、3-(2-ホルミルフェニル)プロピオン酸、2-ホルミル-4-メチルフェノキシ酢酸、6-(2-、3-又は4-ホルミルフェノキシ)ヘキサン酸、2-、3-又は4-ホルミルフェニルチオ酢酸など、脂環族化合物としては2-ホルミルシクロペンタンカルボン酸、4-ホルミル-2-シクロペンテンカルボン酸、2-ホルミルシクロヘキサンカルボン酸などが挙げられる。

これらの化合物の内では、カルボキシ基又はこの基を含む原子団とアルデヒド基又はこの基を含む原子団とが相互に環上の隣接位に位置する芳香族環を有する化合物が反応速度の点から特に好ましい。

カルボキシ基及びアルデヒド基を有する有機化合物の使用量は不飽

和結合を有する化合物100重量部当り通常0.01~20重量部である。

反応に使用される触媒はプロトン酸及びルイス酸から選択される。

5 プロトン酸としては、硫酸、硝酸、クロルスルホン酸、p-トルエン
スルホン酸、ハロゲン化水素などが挙げられる。

ルイス酸としては、金属又は半金属のハロゲン化物が代表例である。例
例えば、Be、B、Al、Si、P、S、Ti、V、Fe、Zn、Ga、
As、Se、Zr、Nb、Mo、Cd、Sn、Sb、Te、Ta、W、
Hg、Bi、Uなどの元素又はPO、SeO、SO、SO₂、VOなど
10 の酸素-元素結合体のハロゲン化物もしくは有機ハロゲン化物又はこれ
らの錯体などであるが、カルボキシル基及びアルデヒド基を有する有機
化合物と配位結合を形成するものが好ましい。より具体的にはBF₃、
(CH₃)₂BF、BCl₃、AlCl₃、AlBr₃、(C₂H₅)Al
Cl₂、POCl₃、TiCl₄、VCl₄、MoCl₆、SnCl₄、(C
15 H₃)SnCl₃、SbCl₅、TeCl₄及びWCl₆などが挙げられる。
なお、プロトン酸又はルイス酸をそれぞれ二種以上併用すること、ある
いは両酸を併用することも可能である。これらの触媒の使用量は通常、
該基を有する有機化合物1モル当り0.01~5モルである。

不飽和結合を有する化合物と該基を有する有機化合物との反応は、通
20 常溶媒の存在下に行われる。溶媒としては触媒に対して不活性で、両化
合物を溶解するものが特に適している。例えば、ベンゼン、トルエンな
どの芳香族系溶媒、ブタン、ヘキサンなどの脂肪族系溶媒、クロロホル
ム、二塩化エタンなどのハロゲン化炭化水素系溶媒などが挙げられる。

反応は通常0～100℃の温度で、反応時間10秒～数10時間の範囲である。反応系に多量のアルコールあるいは熱水を添加することにより、反応の停止と反応生成物の凝固とを同時に行うことができる。必要に応じて残存する触媒を洗浄により除去する。かくして本発明で使用する変性
5 重合体（イ）がえられる。

本発明で使用するアニオンリビング重合体をスズ化合物でカップリングした重合体（ロ）は特公昭44-4996号公報などに記載されている公知の方法で製造することができる。

アニオン重合は通常、アルカリ金属化合物、特に有機リチウム化合物
10 を触媒として行われるが、アルカリ土類金属化合物も用いることができる。

有機リチウム化合物としては、例えばメチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、オクチルリチウム、1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオペンタン、1,10-ジリチオデカンなどが挙げられる。

アルカリ土類金属化合物触媒としては、例えば、特開昭51-115
15 590号公報、特開昭52-9090、30543、48910、98077号公報、特開昭56-112916、118403号公報、特開昭57-100146号公報等
に開示されているバリウム、ストロンチウム、カルシウム等の化合物を主成分とする触媒系が挙げられる。

20 これらのアニオン重合触媒の使用量は生成重合体の分子量との関係で決められる。通常は単量体100グラム当たり0.1～200ミリモル程度である。

重合体を構成する単量体はアニオン重合可能な単量体であれば全く制

限されない。

例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエン、1, 3-ペンタジエンなどの共役ジエンモノマー、スチレン、1-ビニルナフタレン、 α -メチルスチレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレンなどのモノビニル芳香族化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレートなどの(メタ)アクリル酸のエステル類などが挙げられる。これらの単量体は単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

重合は通常-20℃~150℃の温度範囲で行われる。重合溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素溶媒から選択される1種または2種以上が用いられる。

スズ化合物によるカップリングは重合中にも行えるが、通常は重合完結後に行われる。

カップリングに使用するスズ化合物はメチルトリクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、テトラクロロスズ、ジクロロスズ、エチルトリクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、テトラフルオロスズ、メチルトリブロモスズ、ジメチルジブロモスズ、テトラヨードスズ、フェニルトリクロロスズ、1, 2ビス(トリクロロスタニル)エタン、1, 4ビス(メチルジクロロスタニル)ブタンなどのハロゲン化スズ化合物、ジエチルジアリルスズ、プロピルトリアリルスズ、ジブチルジメトキシスズ、ジブチルビス(オクチルオキシ)スズ、テトラメチルチオスズ、テトラドデシ

ルチオスズ、ジメチルスズ・オキシド、ジメチルスズ・スルフィドなどの非ハロゲン化スズ化合物などが挙げられるが、ハロゲン化スズ化合物が通常用いられる。

5 カップリング反応は0～150℃の温度で0.5分～20時間の範囲で行われる。スズ化合物の使用量はハロゲン化スズ化合物を例にとると、有機リチウム化合物のリチウム原子1当量当り該化合物のハロゲン原子1～1.5当量である。

10 カップリング反応は重合完結後のリビング重合体の溶液にハロゲン化合物を添加し、不活性気体雰囲気化で行われる。反応終了後、反応溶液中からスチームストリッピングなどの通常の重合体回収方法を用いてスズカップリング重合体が回収される。かくして、アニオンリビング重合体をスズ化合物でカップリングした重合体（ロ）が得られる。

最後に、四塩化スズで処理したイソプレン系重合体（ハ）の製造方法について説明する。

15 該重合体（ハ）は、四塩化スズに対し不活性な溶媒のイソプレン系重合体の溶液に四塩化スズを添加し、攪拌下に処理することによって得られる。

20 イソプレン系重合体としては、天然ゴム、ポリイソプレン、イソプレン-ブタジエン共重合体（ランダムおよびブロック共重合体を含む）、イソプレン-スチレン共重合体〔ランダム共重合体およびブロック共重合体（S I、S I S、I S I型など）を含む〕、イソプレン-アクリロニトリル共重合体、イソプレン-ブタジエン-アクリロニトリル共重合体およびこれらの共役ジエン単位を部分水素化物などが挙げられる。こ

これらの共重合体において

イソプレンは2以上の連鎖を形成していることが望ましい。

溶媒としては、該重合体を溶解し、四塩化スズに対し不活性なものであれば使用でき特に制限されない。例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素溶媒、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒、ジクロロメタン、二塩化エチレンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などが挙げられる。四塩化スズに対し化成を有するアルコール類、ケトン類、エーテル類も使用量を制限すれば使用することができる。溶液中の重合体濃度は通常1～50重量%の範囲である。なお、溶液中の水分は400 ppm以下であることが望ましい。

四塩化スズの使用量は溶媒の種類、水分の含有量などによって異なるが、通常重合体100重量部当り0.05～5重量部の範囲である。なお、トリクロロ酢酸、トリブロモ酢酸、水、メタノールなどの活性水素を有する化合物あるいはt-ブチルクロライド、ベンジルクロライドなどのハロゲン化合物を適当量共存させることにより四塩化スズの使用量を減ずることが可能である。

処理は通常-20～100℃、好ましくは0～60℃で行われる。処理時間は1分～10時間程度である。処理は処理後のイソプレン系重合体のガラス転移温度が3℃以下の上昇となるようにおこなうことが望ましい。処理終了後、反応混合物に多量のアアルコール、熱水を添加することにより、あるいはスチームストリッピングすることによって、反応の停止と反応生成物の分離とを同時に行うことができる。かくして、四塩化スズで処理されたイソプレン系重合体（ハ）が得られる。

本発明が対象とする微粒子状物質は、粉粒体状、フレーク状あるいは繊維状の形状を有する無機及び有機の物質である。粒系は特に制限されないが、通常、0.1mm以下、好ましくは0.01~50 μ mである。

無機微粒子としては、例えば、補強剤としての金属ホイスカー、クレ
5 ー、カーボンブラック、シリカ、ガラス繊維、炭素繊維、炭化ケイソ繊維等；充填剤としての炭酸カルシウム、硫酸バリウム、雲母、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーソナイト、硫酸カルシウム、タルク、
10 ケイ酸カルシウム、軽石、モンモロナイト、ベントナイト、ガラスバルーン、シラスバルーン、ガラスパウダー、チタン酸バリウム、酸化スズ、ホウ酸亜鉛、チタン酸ジルコニウム等；顔料としての二酸化チタン、酸化鉄（ベンガラを含む）、カーボンブラック、クロム酸亜鉛等；反応性材料としての亜鉛、マグネシウム、鉛、アルミニウム等の金属化合物等
15 が挙げられる。

有機微粒子としては、例えば、アントラセン、ピレン、フェロセン等の低分子有機化合物；ピッチ等の石油、ナフサの常圧蒸留残渣油分、アスファルテン等；アゾ顔料、媒染染料系レーキ、フタロシアニン系顔料、有機蛍光顔料等の顔料；ベンゾグアナミン樹脂、メタクリル酸樹脂、シリ
20 コーン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンオキサイド、フェノール系熱硬化性樹脂等の樹脂の微粒子；アラミド繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等の繊維の単繊維チョップ等が挙げられる。

本発明に於ける媒体は、上記の微粒子状物質が溶解せず、又、相溶しにくいものであれば、特に制限されず、液体及び固体の媒体が含まれる。例えば、水、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、アルコール類等の各種溶媒；カルナウバワックス、モンタンワックス、カスターワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタルワックス、酸化ワックス、低分子量ポリエチレンワックス、低分子量ポリプロピレンワックス等の天然又は合成ワックス類；ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、パルミチン酸バリウム、パルミチン酸鉛、メチルヒドロキシステアレート、グリセロールステアレート等の高級脂肪酸及びその金属塩、エステル等の誘導體；各種潤滑油の基油（鉱油系基油、 α -オレフィン系等の合成系基油）；ナフテン系・パラフィン系・芳香族系のプロセス油、軽油、作動油；ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等の可塑剤；重合体（オリゴマー～高分子量の重合体までが含まれる）、例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニルー共重合体、塩化ビニルー塩化ビニリデン共重合体等の塩化ビニル系ポリマー、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニルーエチレン共重合体等の酢酸ビニル系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂等のスチレン系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン等の α -オレフィン系ポリマー、ジエン系ゴム〔天然ゴム、ポリイソブレン、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体（ランダムおよびブロックを含む）、スチレン-イソブレン共重合体（同左）等〕

およびこれらの部分水素化物、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリスルホンエーテル、ポリアミド類等のエンブラ、セルロースアセテート、ニトロセルロース等のセルロース類、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂等の硬化性樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ポリブテン等の合成樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明の分散剤の使用量は、無機及び／又は有機の微粒子状物質を分散させる媒体の種類、該物質の重量当りの表面積あるいは分散剤の種類、分子量等によって相違するが、通常は、該物質100重量部当り少なくとも0.05重量部、好ましくは0.05～100重量部、さらに好ましくは3～50重量部である。

分散剤の使用方法としては、例えば、次のような方法がある。

(1) 分散剤を予め媒体中に添加し、次いで微粒子状物質を添加し、要すれば攪拌、混合する方法。

(2) 媒体中に、分散剤と微粒子状物質を一緒に添加し、要すれば攪拌、混合する方法。

(3) 分散剤と微粒子状物質を50～300℃の温度で攪拌、混合して該物質の表面を分散剤で処理した後、媒体に添加し、要すれば攪拌、混合する方法。

予め分散剤で表面処理された微粒子状物質を使用する場合には、本発明の効果が達成されるためには、分散剤の該物質への表面処理量（付着量）、分散剤の種類、分子量等によって相違はあるが、該物質の重量に対して少なくとも1重量%、好ましくは3重量%以上である。

微粒子状物質の分散剤による表面処理方法は、特に限定されないが、例えば、上記（３）のドライブレンドする方法、不活性な有機溶媒の分散剤の溶液に該物質を浸漬する方法、該溶液あるいは水などの不活性溶媒を用いた分散剤の懸濁液を該物質に噴霧、塗布する方法等が挙げられる。

本発明の分散剤あるいは分散剤で表面処理された微粒子状物質を用いて、ポリマー中に該物質を均一に分散した分散体を製造するには、ポリマーと該物質とを十分に混合することが必要である。好ましい混合条件は、ポリマーの種類、化学構造等に依存する。又、分散剤と該物質とを通常の混合機、例えば、ヘンシエルミキサー、ホバートミキサー、バンバリーミキサー、２軸押出機等を用いて該物質を分散剤で表面処理をしてからポリマーと混合してもよい。

ポリマーの加工、例えば、高剪断混合は一般にポリマーのガラス転移温度を大幅に越える温度で、望ましくはポリマーが低熔融粘度を有する温度で実施される。加工が良好に行われる温度は、例えば、低密度ポリエチレンでは170～230℃の温度範囲で、高密度ポリエチレンでは200～250℃の温度範囲で、ポリスチレンでは230～260℃の温度範囲で、ポリプロピレンでは230～270℃の温度範囲で、ABS樹脂（耐衝撃性—中程度）では244～292℃の温度範囲等である。

例示以外のポリマーと微粒子状物質とを混合する場合の温度条件は、対象ポリマーについて当業者に周知の温度範囲で行えばよい。

混合機も通常使用されるものが使用でき、特に制限されない。例えば、二本ロールミル、ワーリングブレンダー等が挙げられる。

塗料やインキの如き液状（常温で、あるいは加熱時に）の媒体に種々の物質を溶解、分散させて製造する場合には、均一に分散させることが困難な微粒子状物質、例えばカーボンブラック等の着色剤、種々の顔料（例えばカラーインデックス第3版記載の）等を水あるいは有機溶媒等の適当な溶媒に分散させた分散液を予め調製しておくことが好都合である。上記した本発明の分散剤を用いると分散性及び分散安定性に優れた微粒子状物質の分散体組成物を製造することができる。

使用される微粒子状物質の種類及び量は用途により異なるから、目的に適した該物質及び量を選択すればよく、本発明に於いては該物質及びその使用量は特に制限されない。用途からはカーボンブラック、無機顔料、有機の顔料及び染料、トナー（静電複写用のトナーを分散液として用いる）等が挙げられる。

分散体組成物の媒体も分散体組成物の用途に応じて選択され、本発明に於いては特に制限されない。

微粒子状物質を液状の媒体（例えば溶媒）に分散させる方法としては、必要量の分散剤を添加した溶媒に該物質を添加する方法、溶媒に必要量の分散剤と該物質を溶媒に添加する方法あるいは前記の如く予め分散剤で表面処理した該物質を溶媒に添加する方法等が挙げられるが、これら以外の方法であっても構わない。本発明の分散剤を用いることにより、従来の分散液製造に於けるボールミル等の高剪断力下の混合は不要となり、通常の攪拌翼を有する攪拌機で混合するだけで均一に分散させることができ、省力化も達成できる利点がある。

本発明の分散剤は、種々の無機及び有機の微粒子状物質の種々の媒体

への均一分散を容易にすると共に、再凝集を防止する分散安定化機能をも有している。又、該物質が添加された系の粘度の上昇を抑えるので、分散体の加工性や運搬性あるいは該物質の充填性などが改善される。

本発明の分散剤の使用例を感熱転写インキを例に説明する。

- 5 感熱転写インキは上記の分散剤重合体（イ）～（ハ）の少なくとも1種、カーボンブラックならびにバインダーを主成分とするものであり、重合体（イ）～（ハ）はバインダーにカーボンブラックを均一に分散させる働きをし、その結果、この感熱転写インキを用いて得られる画像は高品位かつ、耐久性に優れるものとなる。バインダーは従来からこの用途に使用されているバインダーが用いられる。前記のワックス類、高級
- 10 脂肪酸及びその金属塩各種重合体等が挙げられる。カーボンブラックも従来からこの用途に使用されているものが使用される。カーボンブラックは該インキ中に、通常、5～40重量%の範囲で使用される。さらに要すれば、他の添加剤を使用することもできる。感熱転写インキはバイ
- 15 ンダーとカーボンブラックさらに要すれば他の添加剤を本発明の分散剤の存在下に熔融混練することにより製造される。分散剤の存在によりカーボンブラックのバインダー中への分散は極めて容易であり、通常の各種形状の羽根付き攪拌機、スタティックミキサー等の攪拌機を用いて低剪断力に混合するだけで十分である。本発明の分散剤としてバインダー
- 20 に適した単量体組成及び分子量を有する重合体を選択すれば、他のバインダーを加えることなく本発明の分散剤で代用できる。

調製された感熱転写インキはポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリイミドフィルム、コンデンサー紙、絹織物、アルミ箔等で代表される

支持体に、ホットメルトコーター、リバースロールコーター、グラビア
ロールコーター等の従来から用いられている手法によって塗布すること
ができ、優れた品質の感熱転写シートを得ることができる。

5 本発明の分散剤を使用した感熱転写インキは、カーボンブラックがバ
インダー成分中に均一に分散されているので、このインキを用いて記録
した画像は、従来の感熱転写インキを用いた画像に比べ品位は格段に高
く、又、画像の耐久性に優れている。

以下に参考例、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明
するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

10 なお、各例中の部数は特に断わりのない限り重量基準である。

製造例 1

第 1 表に示す重合体 100 g をトルエン 400 ml に溶解し、攪拌器、
内部加熱装置、蒸気コンデンサーおよび液体-固体供給口を備えた反応
容器に入れた。攪拌しながら 30℃まで加熱した。次いで、第 1 表記載
15 の試薬 A および B を各 1 モル添加し、約 1 時間反応させた。少量のメタ
ノールを添加して反応を停止させた後、炭酸ナトリウムの水溶液 500
ml を添加し、攪拌した後静置した。有機層を分離し水 500 ml で洗
浄した。静置後有機層を分離し、溶媒を除去することにより反応生成物
を得た。これらを分散剤 A～C とする。

20 製造例 2

第 2 表記載の重合体 100 g を 500 ml のキシレンに溶解し、参考
例 1 の反応容器に入れ、攪拌下に 30℃まで加熱した。次いで第 1 表記
載の試薬 A および B を各 1 モル添加し、約 1 時間反応させた。少量のメ

タノールを添加して反応を停止し、内容物を1000mlのメタノール中に注ぎ、反応生成物を分離し、減圧乾燥した。得られた反応生成物を分散剤D～Fとする。

製造例3

- 5 ポリスチレン-ポリイソプレンブロック共重合体 (S/I=80/20重量比、 $M_n=73,000$) 140gを2.8lの脱水トルエンに溶解し、セパラブルフラスコ内で窒素雰囲気下に四塩化スズ22ミリモルを添加し、25℃で70分間反応させた。100mlのメタノールを添加して反応を停止した。反応液をBHT (2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール) 1%のメタノール溶液3l中に注ぎ、反応生成物を分離した。洗浄後、減圧乾燥して分散剤Gを得た。
- 10

製造例4

- 窒素雰囲気下のステンレス性反応容器にシクロヘキサン1l、スチレン150gを仕込、内温を30℃に調整した後、*n*-ブチルリチウム0.09gを添加し重合を開始した。上昇温度下に1時間重合を行った。その後、四塩化スズ0.07gを添加し、70℃で30分カップリング反応を行った。反応溶液にBHTを添加し、スチームストリッピングにより反応生成物を分離し、減圧乾燥した。これを分散剤H ($M_n=120,000$) とする。
- 15
- 20 また、上記の方法でカップリング反応を行う前に少量の1,3-ブタジエンを添加して重合を続け、重合完了後四塩化スズによるカップリングを行った。得られた反応生成物を分散剤Iとする。

製造例5

液状ポリイソプレン ($M_n = 6,600$) 140 g を 2.8 l の脱水トルエンに溶解し、参考例 3 と同様にして四塩化スズ 7 ミリモルと反応させた。その際トリクロロ酢酸 7 ミリモルを添加して行った。得られた反応生成物を分散剤 J とする。

第 1 表

	分散剤 A	分散剤 B	分散剤 C
不飽和結合を 有する化合物	液状ポリイソブレン ($M_n = 4000$)	S-Iブロック コポリマー① ($M_n = 10000$)	E.P.D.M.② ($M_n = 8500$)
試薬 A	2-ホルミル フェノキシ酢酸	5-ホルミル ペンタン酸	1-ホルミル- 2-ナフチル オキシ酢酸
試薬 B	四塩化スズ	五塩化アンチモン	四塩化スズ

注) ①ポリスチレン-ポリイソブレンブロックコポリマー

スチレン/イソブレン = 8/2 (重量比)

M_n は GPC で測定した標準ポリスチレン換算の数平均分子量

②エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体

第 2 表

	分散剤 D	分散剤 E	分散剤 F
不飽和結合を有する化合物	ポリブテン (Mn=30000)	スチレン-イソプレン ランダム共重合体③ (Mn=70000)	S-I ブロックコポリマ-の水素化物④ (Mn=150000)
試薬 A	2-ホルミルフェノキシプロピオン酸	5-ホルミルオクタン酸	2-ホルミルフェノキシ酢酸
試薬 B	四塩化スズ	六塩化タングステン	四塩化スズ

注) ③スチレン/イソプレン=9/1 (重量比)

④スチレン/イソプレン=2/8 (重量比)

ヨウ素価 20

実施例 1

上記の分散剤 C～J の分散効果を確認するために、トルエンに第 3 表記載の無機の微粒子状物質を分散させ、凝集抑制効果を評価した。

無機微粒子状物質 50～100 mg トルエン 300 ml に添加し、超音波（下記粒度計付属の発信機により）を作用させて分散させた。超音波作用停止直後の平均粒径（メディアン径、 $[D_{50}]_0$ ）と超音波を停止してから 10 分後の平均粒径（メディアン径、 $[D_{50}]_{10}$ ）をレーザー回折型粒度計（セイシン企業社製 SK LASER MICRON SIZER PRO-7000）を用いて測定した。

凝集抑制効果は $[D_{50}]_{10} / [D_{50}]_0$ を凝集度として示した。なお、 $[D_{50}]$ は粒子径の積算分布の 50% に体する粒子径である。

分散剤の添加量は無機微粒子状物質に対する重量%である。

結果を第 3 表に示す。

実施例 2

分散剤 A 又は G 10 部と HAF カーボンブラック（旭カーボン社製旭 # 70）50 部とをトルエン 140 部に添加し、超音波（実施例 1 と同じ）を 5 分間照射後 300 rpm の条件で均一に攪拌してカーボンブラックの分散液を作成した。この分散液を遠心分離に掛け、カーボンブラックを分離し、次いで減圧乾燥することによって分散剤で表面処理されたカーボンブラック（I）及び（II）を得た。同様にして分散剤に代えてマレイン化ポリイソプレンを用い、これで表面処理されたカーボンブラック（III）を得た。

これらの表面処理されたカーボンブラック（I）～（III）を用い、

ポリイソプレンゴム（日本ゼオン社製 N i p o l 2 2 0 0）の加硫配合物を作成し、カーボンブラックの分散性改善による加硫物性の向上を確認した。

5 配合物は下記の配合処方により、先ず該ゴムとカーボンブラックとを小型バンバリーミキサーを用いて混合し、この混合物に硫黄及び加硫促進剤を小型ロールを用いて添加、混合して作成した。

この配合物を140℃で25分間プレス加硫して加硫物を得、強度特性と反発弾性（ダンロップトリプソメーター使用、室温）を測定した。結果を第4表に示す。

10	配 合 処 方	
	ゴム	100部
	カーボンブラック（I）～（III）	55
	芳香族系プロセス油	5
	酸化亜鉛	5
15	ステアリン酸	2
	硫黄	2.5
	N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアジル	
	スルフェンアミド	0.8
	N-イソプロピル-N'フェニル-p-	
20	フェニレンジアミン	1.0

実施例3

分散剤B又はH10部アゾ系有機顔料レーキッドC（大日精化社製）20部とをトルエン/メチルエチルトルエン（1/1）200部に添加

し、超音波（実施例1と同じ）を1分間照射後、300rpmの条件で
攪拌して有機顔料の分散液（分散体組成物）を調製した。

この分散液の分散性をNo3のガラスフィルター通過後のフィルター
に残存する有機顔料の量で、又、分散安定性を該フィルター通過分散液
5 の経時による有機顔料の沈降状態から評価した。

分散性は、残存量なしで優れている場合を○、残存量多く劣る場合を×
で表示した。分散安定性は、1ヶ月経過後も沈降せず優れている場合を
○、1週間経過後に沈降し劣る場合を×で表示した。結果を第5表に示
す。

注) ①旭カーボン社製H A Fカーボンブラック旭# 7 0

②正同化学社製 活性亜鉛華

③B a フェライト

平均粒径0. 0 4 μ m

5 (電子顕微鏡観察による)

④日東粉化社製 NS# 1 0 0

⑤日東紡社製P F A 0 0 1

第 4 表

10	カーボンブラック	本 発 明 例		比 較 例	
		(I)	(II)	(III)	(*)
	加硫物性				
	引張強さ (kg/cm ²)	2 8 9	2 8 9	2 8 0	2 7 5
	引裂強さ (kg/cm)	5 3	5 0	4 0	3 5
	反発弾性 (%)	7 2	7 0	6 3	6 3

注) (*) 分散剤による表面処理を行っていないカーボンブラック5 0
15 部を使用。

第 5 表

20	分散剤	本 発 明 例		比 較 例
		B	H	-
	結果			
	分散性	○	○	×
	分散安定性	○	○	×

実施例 4

上記の各分散剤を用い、第6表の配合処方に従い、1 0 0 ° Cで3 0 分
攪拌混合することによって感熱転写インキを作成した。

得られた各インキをガラス板上に薄く塗布し、光学顕微鏡によりカーボンブラックの分散性を観察した。分散性の良、否を○、×で表示した。

また、各インキを厚さ6 μm の2軸延伸ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムにインキの乾燥厚さが5 μm となるようにワイヤーバーを用いて塗布した。なお、インキはそれぞれが最適の流動状態となるように加温した。得られた感熱転写シートをサーマルプリンターに装着し、普通紙に印画した。印画の品位を解像度と白抜けの有無を合わせて5段階評価を行った。

分散剤A、DおよびJの原料をそれぞれ分散剤A'、D'、J'とし、これらを用いて第6表の配合処方に従って同様にして感熱転写インキを作成、評価した。さらに、分散剤を使用しない感熱転写インキ(N o 17)を作成、評価した。以上の結果を表6に併記した。

第 6 表

感熱転写インキNo	分散剤	CB部	バインダー	部	分散性	印画の品位(点)
1	A	5	カルナウバワックス	70	○	5
2	B	5	パラフィンワックス	70	○	5
3	C	5	パラフィンワックス	55	○	4
4	D	5	カルナウバワックス	55	○	5
5	E	5	モンタンワックス	55	○	4
6	F	5	カルナウバワックス	55	○	5
7	G	5	カルナウバワックス	70	○	4
8	H	5	パラフィンワックス	70	○	5
9	G	5	パラフィンワックス	55	○	4
10	H	5	カルナウバワックス	55	○	5
11	I	5	モンタンワックス	55	○	5
12	J	5	カルナウバワックス	55	○	4
13	A'	5	カルナウバワックス	55	×	1
14	D'	5	カルナウバワックス	70	×	1
15	J'	5	カルナウバワックス	55	×	1
16	-	-	カルナウバワックス	-	△	3
17	-	0	カルナウバワックス	60	×	1

注) CB : カーボンブラック [MA-100R (三菱化成工業社製)] を表わす。

産業上の利用可能性

本発明の分散剤は、種々の微粒子状物質の均一分散が要求される広範囲の製品の製造に使用することができる。例えば、磁性材料（各種磁性粉）を用いるボンド磁石、磁気記録媒体〔静電荷像現像用トナー、ディスク、テープ（磁気記録層およびバックコート層に於ける磁性粉、カーボンブラック等のバインダーへの分散が改善された）〕、磁性流体等；

5 EMI用材料を用いた塗料、成形品等；顔料等を用いるインキ類（印刷インキ、感熱転写インキ、導電インキ等）；感熱転写インキリボンコーティング剤；塗料、導電材料等を用いた導電・静電用複合材料等；難燃材料を用いた電線、建材等の成形品；染料、触媒等の分散、安定化材；充填剤、

10 補強剤、減摩材等を用いた各種ゴムおよびプラスチック成形品、FRP、FRTP等；スラッジ分散剤、清浄分散剤、荷重添加剤等の油用添加材が添加された各種油（例えば、潤滑油、エンジンオイル等）等の製造に使用することができる。

請求の範囲

1. プロトン酸又はルイス酸の存在下に、不飽和重合体にカルボキシル基及びアルデヒド基を有する有機化合物を反応させて得られる変性重合体（イ）、アニオンリビング重合体をスズ化合物でカップリングした重合体（ロ）及び四塩化スズで処理したイソプレン系重合体から選択される少なくとも1種の重合体（ハ）を含有することを特徴とする媒体に微粒子状物質を分散させるための分散剤。
2. 重合体の数平均分子量が300～1000,000である請求の範囲第1項記載の分散剤。
- 10 3. 請求の範囲第1項記載の分散剤の存在下に微粒子状物質と媒体とを混合することを特徴とする分散剤の使用方法。
4. 請求の範囲第1項記載の分散剤で表面処理された微粒子状物質と媒体とを混合することを特徴とする分散剤の使用方法。
- 15 5. 請求の範囲第1項記載の分散剤、微粒子状物質及び媒体からなる分散体組成物。
6. 請求の範囲第1項記載の分散剤で表面処理された微粒子状物質及び媒体からなる分散体組成物。
7. 請求の範囲第5項ないし第6項記載の分散体組成物からなる感熱転写インキ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP91/01131

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶				
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC				
Int. Cl ⁵ B01F17/52, C09D17/00, C09C3/10				
II. FIELDS SEARCHED				
Minimum Documentation Searched ⁷				
Classification System	Classification Symbols			
IPC	B01F17/52, C09D17/00, C09C3/10			
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸				
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹				
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³		
A	JP, A, 2-113008 (Kuraray Co., Ltd.), April 25, 1990 (25. 04. 90)	1-7		
A	JP, A, 2-52032 (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), February 21, 1990 (21. 02. 90)	1-7		
A	JP, A, 50-111138 (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), September 1, 1975 (01. 09. 75) & JP, B, 56-48521	1-7		
A	JP, A, 62-164766 (Nippon Soda Co., Ltd.), July 21, 1987 (21. 07. 87), (Family: none)	1-7		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>			
IV. CERTIFICATION				
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report			
November 7, 1991 (07. 11. 91)	November 25, 1991 (25. 11. 91)			
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer			
Japanese Patent Office				

国際調査報告

国際出願番号PCT/JP91/01131

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. ⁵ B01F17/52, C09D17/00, C09C3/10		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	B01F17/52, C09D17/00, C09C3/10	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
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	請求の範囲の番号
A	JP, A, 2-113008 (株式会社 クラレ), 25. 4月. 1990 (25. 04. 90)	1-7
A	JP, A, 2-52032 (日本合成ゴム株式会社), 21. 2月. 1990 (21. 02. 90)	1-7
A	JP, A, 50-111138 (三菱油化株式会社), 1. 9月. 1975 (01. 09. 75) & JP, B. 56-48521	1-7
A	JP, A, 62-164766 (日本曹達株式会社), 21. 7月. 1987 (21. 07. 87), (ファミリーなし)	1-7
※ 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の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の文献		
IV. 証 証		
国際調査を完了した日 07. 11. 91	国際調査報告の発送日 25. 11. 91	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 松田悠子	
	4G 6345	