

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年10月27日(27.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/132558 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 26/04 (2006.01) C08F 4/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058976
- (22) 国際出願日: 2011年4月11日(11.04.2011)
- (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 2010-095748 2010年4月19日(19.04.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東紡績株式会社 (NITTO BOSEKI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9608161 福島県福島市郷野目字東1番地 Fukushima (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福島 祐介 (FUKUSHIMA, Yusuke) [JP/JP]; 〒9638061 福島県郡山市富久山町福原字塩島1番地 日東紡績株式会社 富久山事業センター内 Fukushima (JP). 中田 泰仁 (NAKATA, Yasuhito) [JP/JP]; 〒9638061 福島県郡山市富久山町福原字塩島1番地 日東紡績株式会社 富久山事業センター内 Fukushima (JP). 高山 宏之 (TAKAYAMA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒9638061 福島県郡山市富久山町福原字塩島1番地 日東紡績株式会社 富久山事業センター内 Fukushima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 もえぎ特許事務所 (MOEGI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門二丁目7番7号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2011/132558 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING DIALLYLAMINE ACETATE POLYMER

(54) 発明の名称: ジアリルアミン酢酸塩重合体の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a diallylamine acetate polymer in which a polymerization reaction of diallylamine acetate is carried out in water or a polar solvent in the presence of an organic acid addition salt of a specific cyclic amidine-azo compound as a radical polymerization initiator. Also disclosed is a diallylamine acetate polymer solution that is a polymerized non-halogen.

(57) 要約: ジアリルアミン酢酸塩を、ラジカル重合開始剤として特定の環状アミジンアゾ化合物の有機酸付加塩の存在下で、水または極性溶媒中で重合反応させるジアリルアミン酢酸塩重合体の製造方法、および重合されたノンハロゲンであるジアリルアミン酢酸塩重合体溶液を提供する。

明 細 書

発明の名称： ジアリルアミン酢酸塩重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ジアリルアミン酢酸塩重合体の製造方法およびジアリルアミン酢酸塩重合体溶液に関する。さらに詳しくは、本発明は、ファインケミカル分野などにおいて使用する際、ノンハロゲンであるので使用しやすいジアリルアミン酢酸塩重合体を効率よく製造する方法、および従来製造することができなかったハロゲンや無機物を含まないジアリルアミン酢酸塩重合体溶液に関するものである。

背景技術

[0002] ジアリルアミン類塩酸塩重合体は、近年、モノマーのジアリルアミン類塩酸塩を、水溶液中、ラジカル重合触媒の存在下で重合させることにより簡単に製造でき、かつ、水溶性のカチオン系重合体であることから、工業的に製造され、金属保護処理剤、インクジェット記録関連、電子材料等の多様な分野に使用することが提案されている。

[0003] しかしながら、ジアリルアミン類塩酸塩重合体は、ハロゲンを含むので、セラミックバインダー向けや金属に接触する分野等では腐食性の原因となることが考えられ使いにくい場合もある。そこで、ジアリルアミン類塩酸塩重合体などがファインケミカル分野へ使用されることが検討されるに伴い、ノンハロゲンの重合体が要求され始めている。

[0004] 一方、そのような重合体を製造するため、ジアリルアミン類塩酸塩重合体に酢酸アルカリ金属塩を加え、得られる混合物をイオン交換膜電気透析処理することによりハロゲンである塩化物イオンを除去して、ノンハロゲンのジアリルアミン類酢酸塩重合体を製造することが知られている（特許文献1）。また、ジアリルアミン類塩酸塩重合体を水酸化ナトリウムで中和しながら脱塩処理して塩化物イオンを取り除き、遊離のジアリルアミン類重合体を製造することが知られている（特許文献2）。しかし、これらの方法では時間

と製造コストがかかり、しかも、完全にノンハロゲンの重合体を製造することはできにくいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2005-2196号公報
 特許文献2：特開2006-45309号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

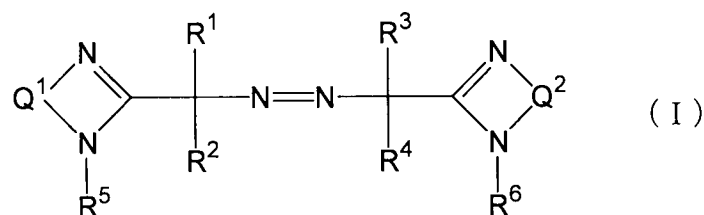
- [0006] 本発明は、上記問題に鑑み、ファインケミカル分野などにおいて使用する際、完全にノンハロゲンであるので使用しやすいジアリルアミン酢酸塩重合体を効率よく製造する方法、およびジアリルアミン酢酸塩重合体溶液を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、ジアリルアミン酢酸塩を、ラジカル重合開始剤として特定の環状アミジンアゾ化合物の有機酸付加塩の存在下で、水または極性溶媒中で重合反応させると効率よく、かつハロゲンや無機物を完全に含むことのないジアリルアミン酢酸塩重合体、およびジアリルアミン酢酸塩重合体溶液を製造できることを見出し、本発明を完成した。
- [0008] すなわち、本発明は、

[1] ジアリルアミン酢酸塩を、ラジカル重合開始剤として下記一般式（I）

[化2]



(ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシエチル基を示し、 Q^1 、 Q^2 はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシ基を有しても良い炭素数2～4のアルキレン基またはアルケニレン基を示す)

で表される環状アミジンアゾ化合物の有機酸付加塩の存在下で、水または極性溶媒中で重合反応させることを特徴とする、ジアルルアミン酢酸塩重合体の製造方法。

[2] 有機酸付加塩が酢酸付加塩である、上記[1]に記載の製造方法。

[3] ジアルルアミン酢酸塩のモノマー濃度が15～60質量%である、上記[1]または[2]に記載の製造方法。

[4] ハロゲン及び無機物を含まない、ジアルルアミン酢酸塩重合体溶液を提供するものである。

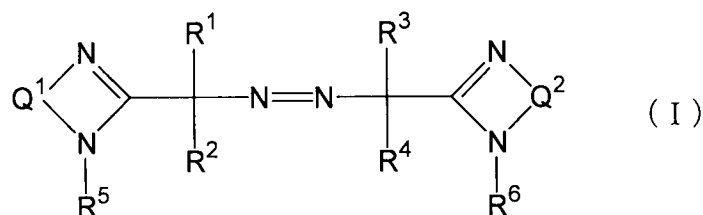
発明の効果

[0009] 本発明によれば、ファインケミカル分野などに使用可能な、ノンハロゲンで使用しやすいジアルルアミン酢酸塩重合体を短時間かつ低コストで効率よく工業的に製造することができる。さらに、本発明によれば、ジアルルアミン酢酸塩重合体溶液を完全にハロゲンと無機物を含むことなく得ることができる。本発明により得られるジアルルアミン酢酸塩重合体溶液は、ハロゲンや無機物を含まないことが必要とされるファインケミカル分野に寄与すること大である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のジアルルアミン酢酸塩重合体の製造方法は、ジアルルアミン酢酸塩を、ラジカル重合開始剤として下記一般式(I)

[化3]



(ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシエチル基を示し、 Q^1 、 Q^2 はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシ基を有しても良い炭素数2～4のアルキレン基またはアルケニレン基を示す)

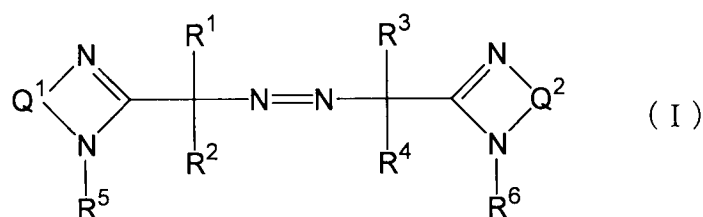
で表される環状アミジンアゾ化合物の有機酸付加塩の存在下で、水または極性溶媒中で重合反応させることを特徴とする。

[0011] 本発明において、ジアルリアミンとは、 $(CH_2=CHCH_2)_2NH$ という化学式で表され、CAS番号が124-02-7である狭義のジアルリアミンである。本発明に用いるジアルリアミン酢酸塩は、単離したジアルリアミン酢酸塩をそのまま用いても良いし、また、重合溶媒として用いられる水または極性溶媒と、ジアルリアミンと酢酸とを混合させたものを用いることができる。

[0012] 本発明においては、本発明の目的を損なわない限り、重合モノマーとしてジアルリアミン酢酸塩以外に、他のモノマーを、ジアルリアミン酢酸塩に対し好ましくは15モル%以下、より好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは5モル%以下加えて共重合させることもできる。そのような他のモノマーとしては、アクリルアミド、メタアクリルアミド、二酸化イオウ等を例示することができる。

[0013] 本発明において用いられるラジカル重合開始剤は、下記一般式 (I)

[化4]



で表される環状アミジンアゾ化合物の有機酸付加塩である。

[0014] ラジカル重合開始剤中の環状アミジンアゾ化合物においては、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示す。炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基を例示できる。 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシエチル基を示す。

Q^1 、 Q^2 はそれぞれ独立に炭素数2～4のアルキレン基またはアルケニレン基を示すが、この場合、炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシ基を有する炭素数2～4のアルキレン基またはアルケニレン基でも良い。

Q^1 、 Q^2 が炭素数2～4のアルキレン基の場合、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基を例示できる。 Q^1 、 Q^2 が炭素数2～4のアルケニレン基の場合、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基を例示できる。

[0015] 環状アミジンアゾ化合物としては、具体的には、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス [2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス {2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}、2, 2'-アゾビス [2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス [2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス [2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン] を例示できる。

[0016] 本発明に用いられるラジカル重合開始剤中の付加塩の有機酸としては、ハ

ロゲンを含まない有機酸が好ましく、ハロゲンを含まない有機カルボン酸、ハロゲンを含まない有機スルホン酸を例示できる。ハロゲンを含まない有機カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸等を例示できる。ハロゲンを含まない有機スルホン酸としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸等を例示できる。ハロゲンを含まない有機酸としては、得られる重合体の取り扱いや水溶性の点から酢酸が最も好ましい。環状アミジンアゾ化合物は1分子が2つのアミノ基を有するので、その有機酸が1塩基性有機酸の場合、付加塩にするための有機酸の量は、環状アミジンアゾ化合物の2倍モル量が好ましい。有機酸付加塩にするための有機酸が2塩基性有機酸の場合、その有機酸の量は、環状アミジンアゾ化合物の等倍モル量が好ましい。なお、ラジカル重合開始剤として付加塩でないフリーの環状アミジンアゾ化合物を用いた場合、重合収率は低くなる。

[0017] 本発明に用いられるラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 二酢酸塩、2, 2'-アゾビス [2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] 二酢酸塩、2, 2'-アゾビス {2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン} 二酢酸塩、2, 2'-アゾビス [2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン] 二酢酸塩、2, 2'-アゾビス [2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン] 二酢酸塩、2, 2'-アゾビス [2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン] 二酢酸塩を例示できる。

[0018] 本発明において、重合溶媒は、水または極性溶媒である。極性溶媒としては、アルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒を例示でき、これら有機溶媒と水との混合溶媒を用いても良い。重合溶媒は、安全性、取り扱い性、用途としての汎用性から水単独が最も好ましい。

[0019] 本発明に用いられるラジカル重合開始剤の量は、重合収率を高くするため

に、通常の重合反応に比べ多く使うことが好ましく、用いるジアルルアミン酢酸塩に対し、3モル%以上が好ましく、4～30モル%がさらに好ましく、5～20モル%が特に好ましい。

[0020] 重合温度は、開始剤の化学構造により異なるが、30～100℃が好ましく、40～70℃がさらに好ましい。

[0021] 一般的なカチオン系単量体の重合では、出発モノマー濃度は、その溶解度の範囲内で高いほう、例えば60質量%を超えることが重合収率的に好ましいが、本発明においては、出発原料のアリルアミン酢酸塩のモノマー濃度は、重合収率を高くする観点から10～70質量%が好ましく、なかでも15～60質量%がより好ましく、意外にも20～55質量%が特に好ましい。

[0022] 本発明においては、モノマー濃度がその範囲内では、例えば、ジアルルアミン酢酸塩重合体は重合収率が高く、例えば、70%以上で得られる。また、その重量平均分子量は2000～6500となり、モノマー濃度を換えることにより、種々の分子量の重合体を得ることができる。

[0023] 本発明においては、ラジカル重合開始剤の付加塩にハロゲンを含まない有機酸を用いているので、重合反応の後、ハロゲン及び無機物を全く含まないジアルルアミン酢酸塩重合体を溶液としても得ることができる。このことは、イオンクロマトグラフの測定結果からも確認できている。この場合、種々の用途に、そのまま、その溶液を特に精製することなく用いることができる。

実施例

[0024] 次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0025] なお、得られた重合体の重量平均分子量および重合収率は、日立L-6000型高速液体クロマトグラフィーを使用し、GPC法によって測定した。溶離液流路ポンプは日立L-6000、検出器はショーデクスRISE-61示差屈折率検出器、カラムはアサヒパックの水系ゲル濾過タイプのGS-220HQ（排除限界分子量3000）とGS-620HQ（排除限界分

子量200万)とをダブルに接続したものをを用いた。サンプルは溶離液で0.5g/100mlの濃度に調製し、20 μ lを用いた。溶離液には0.4モル/リットルの塩化ナトリウム水溶液を使用した。カラム温度は30°Cで、流速は1.0ml/分で実施した。標準サンプルとして分子量106、194、440、600、1470、4100、7100、10300、12600、23000の10種のポリエチレングリコールを用いて較正曲線を求め、その較正曲線を基に、重合体の重量平均分子量を求めた。さらにクロマトグラムの各成分のピーク面積から、重合収率を算出した。

[0026] [実施例1~5]

[本発明の方法によるジアルルアミン酢酸塩重合体の合成]

攪拌機、冷却管、温度計を備えた300mL四つ口セパラブルフラスコ中で、種々のモノマー濃度(質量%)のジアルルアミン酢酸塩(140.0g)の水溶液を加え、60°Cに加熱した。次いで、その水溶液に2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン](VA-061, 和光純薬工業製)二酢酸塩(ジアルルアミン酢酸塩のモル数に対して6モル%)の水溶液を加え、同温度で重合を18時間行った。反応終了後、得られたジアルルアミン酢酸塩重合体水溶液のサンプルをGPCに付し、重量平均分子量、重合収率を求めた。結果を表1に示す。重合時のモノマー濃度20~60質量%の範囲内で高収率、すなわち、78%以上で目的の重合体を得ることができた。また、その重量平均分子量は、2400~6200となり、モノマー濃度を換えることにより、種々の分子量の重合体を得ることができた。得られた重合体は、燃焼型前処理装置付イオンクロマトグラフで測定するといずれも塩素が検出されなかった(検出限界が重合体換算で50ppm以下)。また、それらの重合体は、灰分測定(600°C1時間加熱残分測定)では、無機物はなかった(検出限界が重合体換算で0.1%以下)。

[0027]

[表1]

実施例	重合時のモノマー濃度 (%)	分子量	重合収率 (%)
実施例 1	20	2400	83
実施例 2	30	3200	88
実施例 3	40	4200	92
実施例 4	50	6200	95
実施例 5	60	4700	78

[0028] [比較例 1]

[過硫酸アンモニウムを用いたジアルルアミン酢酸塩重合体の合成]

開始剤として、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] の酢酸付加塩の代わりに過硫酸アンモニウムを用いた以外は、実施例 4 と同様に操作したところ、重量平均分子量は、5000であり、重合収率は30%であった。

[0029] [比較例 2]

[環状アミジンアゾ化合物非付加塩を用いたジアルルアミン酢酸塩重合体の合成]

開始剤として、2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] の酢酸付加塩の水溶液の代わりに2, 2'-アゾビス [2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン] を粉末として加えモノマー濃度65%に変化した以外は、実施例 4 と同様に操作したところ、重量平均分子量は2800であり、重合収率は41%であった。

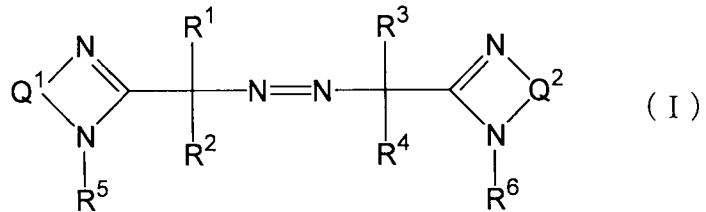
産業上の利用可能性

[0030] 本発明によれば、従来得られなかった完全にハロゲンと無機物を含まないジアルルアミン酢酸塩重合体を、短時間かつ低コストで効率よく工業的に製造することができる。本発明により得られるジアルルアミン酢酸塩重合体、及びジアルルアミン酢酸塩重合体溶液は、ハロゲンや無機物を含まないことが必要とされるファインケミカル分野などに使用可能である。

請求の範囲

[請求項1] ジアリルアミン酢酸塩を、ラジカル重合開始剤として下記一般式（I）

[化1]



（ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基を示し、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシエチル基を示し、 Q^1 、 Q^2 はそれぞれ独立に炭素数1～3のアルキル基またはヒドロキシ基を有しても良い炭素数2～4のアルキレン基またはアルケニレン基を示す）

で表される環状アミジンアゾ化合物の有機酸付加塩の存在下で、水または極性溶媒中で重合反応させることを特徴とする、ジアリルアミン酢酸塩重合体の製造方法。

[請求項2] 有機酸付加塩が酢酸付加塩である、請求項1記載の製造方法。

[請求項3] ジアリルアミン酢酸塩のモノマー濃度が15～60質量%である、請求項1または2に記載の製造方法。

[請求項4] ハロゲン及び無機物を含まない、ジアリルアミン酢酸塩重合体溶液。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F26/04 (2006.01) i, *C08F4/04* (2006.01) i

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)
C08C19/00-19/44, *C08F6/00-246/00*, *C08F301/00*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63-23911 A (Sand AG.), 01 February 1988 (01.02.1988), claims 1 to 3; page 3, lower right column, lines 10 to 11 & IT 8748099 A0 & US 4864007 A & GB 2192893 A & DE 3720508 A & FR 2601022 A & CH 677857 A	1-4
X	JP 3-109407 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 09 May 1991 (09.05.1991), claims 1 to 2; page 3, upper left column, lines 4 to 6, 17 (Family: none)	1-4

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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 application or patent 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
 01 July, 2011 (01.07.11)

Date of mailing of the international search report
 12 July, 2011 (12.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/058976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-88018 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 17 May 1985 (17.05.1985), entire text & US 4812540 A & EP 140309 A3	1-4
A	JP 58-201811 A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 24 November 1983 (24.11.1983), entire text & US 4504640 A & EP 95233 A2	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F26/04(2006.01)i, C08F4/04(2006.01)i

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. C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00, C08F301/00

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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)
 CA/REGISTRY (STN)

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 請求項の番号
X	JP 63-23911 A (サンド アクチエンゲゼルシヤフト) 1988.02.01, 請求項 1-3, 第 3 頁右下欄第 10 行-第 11 行 & IT 8748099 A0 & US 4864007 A & GB 2192893 A & DE 3720508 A & FR 2601022 A & CH 677857 A	1-4
X	JP 3-109407 A (第一工業製薬株式会社) 1991.05.09, 請求項 1-2, 第 3 頁左上欄第 4 行-第 6 行, 第 17 行 (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、一般的な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 01.07.2011	国際調査報告の発送日 12.07.2011
--------------------------	--------------------------

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 100-8915 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) 鈴木 亨	4 J	3 5 5 6
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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 請求項の番号
A	JP 60-88018 A (日東紡績株式会社) 1985.05.17, 全文 & US 4812540 A & EP 140309 A3	1-4
A	JP 58-201811 A (日東紡績株式会社) 1983.11.24, 全文 & US 4504640 A & EP 95233 A2	1-4