

(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
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/202172 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 255/02 (2006.01) C09D 151/00 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/009015

(22) 国際出願日: 2022年3月3日(03.03.2022)

(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 2021-048408 2021年3月23日(23.03.2021) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岡田 朋大 (OKADA Tomohiro);
〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地
D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 大水
聡一郎(OMIZU Soichiro); 〒5920001 大阪府高
石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺
工場内 Osaka (JP). 向井 隆(MUKAI Takashi);
〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D
I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 小川 眞治(OGAWA Shinji); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL,

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: WATER-BASED RESIN COMPOSITION, WATER-BASED COATING MATERIAL, AND ARTICLE COATED WITH SAID WATER-BASED COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 水性樹脂組成物、水性塗料及び該水性塗料で塗装された物品

(57) Abstract: Provided is a water-based resin composition which comprises a polypropylene-modified acrylic resin that is a reaction product of polypropylene (A) and an unsaturated monomer mixture (B) and a water-based medium, the water-based resin composition being characterized in that the polypropylene (A) is a homopolymer, the unsaturated monomer mixture (B) contains an unsaturated monomer (b1) having a carboxyl group, and the acid value of the polypropylene-modified acrylic resin is 20 to 80 mgKOH/g. The water-based resin composition has excellent storage stability, and can provide a coating film having excellent adhesion to various types of substrates, and therefore the water-based resin composition can be used suitably for various types of coating materials.

(57) 要約: ポリプロピレン(A)及び不飽和単量体混合物(B)の反応物であるポリプロピレン変性アクリル樹脂と、水性媒体とを含有する水性樹脂組成物であって、前記ポリプロピレン(A)がホモポリマーであり、前記不飽和単量体混合物(B)がカルボキシル基を有する不飽和単量体(b1)を含むものであり、前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の酸価が20~80mgKOH/gであることを特徴とする水性樹脂組成物を提供する。この水性樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れ、各種基材との付着性に優れた塗膜を得ることができることから、各種塗料に好適に用いることができる。



WO 2022/202172 A1

明 細 書

発明の名称：

水性樹脂組成物、水性塗料及び該水性塗料で塗装された物品

技術分野

[0001] 本発明は、水性樹脂組成物、水性塗料及び該水性塗料で塗装された物品に関する。

背景技術

[0002] 従来、アクリル樹脂は、耐候性、柔軟性、強度、接着性等に優れていることから、塗料、インキ、接着剤、合成皮革等の用途に広く使用されている。特に、塗料用途においては、自動車、家庭電化製品、建材等の分野で、各種基材（例えば、金属、木材、紙、プラスチック）を塗装する塗料のベース樹脂として、それぞれの要求性能に併せたアクリル樹脂が開発されている。

[0003] 一方、プラスチック成形品としては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のオレフィン樹脂を素材としたものが、軽量であることと成形のしやすさから、多用されている。しかしながら、ポリエチレンやポリプロピレンは、極性が非常に小さいため、アクリル樹脂では十分な密着性を発現できないという問題があった。

[0004] 更に、近年は環境規制の厳格化に伴い、塗装工程で排出される揮発性有機化合物、所謂「VOC」の削減が強く求められている。この結果、従来用いられてきた有機溶剤を溶媒とする溶剤系塗料は使用が難しくなっており、低VOCである水性塗料への代替の動きが全世界で顕著である。

[0005] 上述したポリエチレンやポリプロピレン基材への密着を目的として、プロピレン-エチレン及びまたはブテン共重合物したポリオレフィンに、さらにアクリル変性した樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。この樹脂組成物を用いた塗膜は、オレフィン基材との密着性は向上するものの、電子機器などに使用されるポリカーボネートなどの他のプラスチックやアルミへの密着性が低いという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-307849号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明が解決しようとする課題は、貯蔵安定性に優れ、各種基材との付着性に優れる塗膜を得ることができる水性樹脂組成物、塗料及び該塗料で塗装された物品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、特定のポリプロピレンと、不飽和単量体混合物との反応物であるポリプロピレン変性アクリル樹脂と水性媒体とを含有する水性樹脂組成物が、貯蔵安定性に優れ、各種基材との付着性に優れる塗膜を得られることを見出し、発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、ポリプロピレン（A）及び不飽和単量体混合物（B）の反応物であるポリプロピレン変性アクリル樹脂と、水性媒体とを含有する水性樹脂組成物であって、前記ポリプロピレンがホモポリマーであり、前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の酸価が20～80mg KOH/gであることを特徴とする水性樹脂組成物に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の水性樹脂組成物は、貯蔵安定性に優れ、各種基材との付着性に優れる塗膜を得られることから、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ、ゲーム機等の電子機器の筐体；テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコン等の家電製品の筐体；自動車バンパー、自動車や鉄道車両等の各種車両の内装材などの各種物品を塗装する塗料に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の水溶性樹脂組成物は、ポリプロピレン（A）及び不飽和単量体混合物（B）の反応物であるポリプロピレン変性アクリル樹脂と、水性媒体とを含有する水性樹脂組成物であって、前記ポリプロピレンがホモポリマーであり、前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の酸価が20～80mg KOH/gであるものである。

[0012] まず、ポリプロピレン（A）について説明する。このポリプロピレン（A）は、ホモポリマーであることが重要であり、これにより、各種基材との付着性に優れた塗膜が得られる。なお、ポリプロピレン（A）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる

[0013] 前記ポリプロピレン（A）の重量平均分子量は、基材付着性がより向上することから、15,000～200,000が好ましく、20,000～80,000の範囲がより好ましい。

[0014] また、前記プロピレン（A）の融点は、基材付着性がより向上することから、40～120℃が好ましく、40～90℃がより好ましい。

[0015] 次に、前記不飽和単量体混合物（B）について説明する。この不飽和単量体混合物（B）は、カルボキシル基を有する不飽和単量体（b1）を必須成分として含有するものである。

[0016] 前記カルボキシル基を有する不飽和単量体（b1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、β-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、ω-カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はこれら不飽和ジカルボン酸のハーフエステルなどが挙げられる。これらの中でも、水への分散性がより優れることから、（メタ）アクリル酸が好ましい。なお、これらの不飽和単量体（b1）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0017] なお、本発明において、「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸とア

クリル酸の一方又は両方をいい、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレート的一方又は両方をいい、「(メタ)アクリロイル基」とは、メタクリロイル基とアクリロイル基の一方又は両方をいう。

[0018] 前記不飽和単量体混合物(B)は、前記不飽和単量体(b1)を必須成分とするものであるが、その他の不飽和単量体(b2)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-ヘプチル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピレンモノ(メタ)アクリレート、ポリオキシブチレンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルモノ(メタ)アクリレート、アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)ア

クリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、グリシジル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、エチレングリコールジアクリレート等が挙げられる。また、これらの不飽和単量体（b2）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0019] 前記不飽和単量体混合物（B）中の不飽和単量体（b1）は、水分散性及び保存安定性がより向上することから、2～40質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。

[0020] 前記不飽和単量体混合物（B）中の不飽和単量体（b2）は、100質量%から上記の不飽和単量体（b1）の使用比率を除いた残部となるが、基材付着性がより向上することから、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等の炭素原子数が6～12のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン等のスチレン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1以上の単量体を5質量%以上含有することがより好ましい。

[0021] 前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂は、前記ポリプロピレン（A）の存在下、前記不飽和単量体混合物（B）を重合した反応物であることが好ましい。

[0022] 前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂を得る方法としては、前記ポリプロピレン（A）及び溶剤の存在下、前記不飽和単量体混合物（B）をラジカル重合する方法が簡便であることから好ましい。

[0023] 上記のラジカル重合法は、原料である各単量体を溶剤に溶解し、重合開始剤存在下で重合反応を行う方法である。この際に用いることができる溶剤と

しては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素化合物；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素化合物；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル化合物；n-ブタノール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール化合物；エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール化合物；ヘプタン、ヘキサン、オクタン、ミネラルターペン等の脂肪族炭化水素化合物などが挙げられる。これらの中でも、本発明の水溶性樹脂組成物中に含有する水性媒体としてそのまま利用できることから、水混和性有機溶剤を使用することが好ましい。なお、これらの溶剤は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0024] 前記重合開始剤としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド化合物；1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジtert-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジtert-アミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジtert-ヘキシルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジtert-オクチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジクミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン等のパーオキシケタール化合物；クメンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド化合物；1, 3-ビス(tert-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t

e r t -ブチルパーオキシ) ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、t e r t -ブチルクミルパーオキサイド、ジ t e r t -ブチルパーオキサイド等のジアルキルパーオキサイド化合物；デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド化合物；ビス (t e r t -ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、t e r t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート等のパーオキシカーボネート化合物；t e r t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t e r t -アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t e r t -ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン等のパーオキシエステル化合物などの有機過酸化物と、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2-メチル) ブチロニトリル、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル) 等のアゾ化合物とが挙げられる。

[0025] また、前記ポリプロピレン (A) と前記不飽和単量体混合物 (B) との質量比 (A/B) は、得られる塗膜の基材付着性がより向上することから、10/90~70/40が好ましく、20/80~50/50がより好ましい。

[0026] 前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の酸価は、水性樹脂組成物の貯蔵安定性、及び得られる塗膜の基材付着性がより向上することから、20~80 mg KOH/g の範囲が好ましく、25~65 mg KOH/g の範囲がより好ましい。

[0027] なお、本発明の樹脂の酸価は、原料組成から得られる計算値である。

[0028] 前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の重量平均分子量は、得られる塗膜の基材付着性がより向上することから、7,000~150,000が好ましく、10,000~60,000の範囲がより好ましい。

[0029] 前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の分子量分散度 (重量平均分子量/数平均分子量) は、得られる塗膜の基材付着性がより向上することから、5~

20が好ましい。

[0030] 本発明の平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（以下、「GPC」と略記する。）測定に基づきポリスチレン換算した値である。

[0031] 前記水性媒体としては、例えば、水、親水性有機溶剤、及びこれらの混合物が挙げられる。前記親水性有機溶剤としては水と分離することなく混和する水混和性有機溶剤が好ましく、中でも水に対する溶解度（水100gに溶解する有機溶剤のグラム数）が25℃において3g以上の有機溶剤が好ましい。これら水混和性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール等のアルコール系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤などが挙げられる。これら水混和性有機溶剤は、それぞれ単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0032] 本発明の水溶性樹脂組成物は、ポリプロピレン変性アクリル樹脂、及び水性媒体を含有するものであるが、上記した方法で得られたポリプロピレン変性アクリル樹脂が水性媒体に溶解または分散したものが好ましく、分散体がよ

り好ましい。

[0033] 前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂を前記水性媒体に溶解または分散する方法としては、前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の有する酸基を塩基性化合物で中和したものと、前記水性媒体とを混合する方法が好ましい。

[0034] 前記塩基性化合物としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、2-アミノエタノール等のモノアルカノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジブタノールアミン等の有機アミン；アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基性化合物；テトラメチルアンモニウムヒドロオキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロオキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロオキシド等の四級アンモニウムヒドロオキシドなどが挙げられる。これらの中でも有機アミンおよびアンモニア（アンモニア水でもよい。）を使用することが好ましい。なお、これらの塩基性化合物は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0035] また、前記塩基性化合物の使用量としては、水性樹脂組成物の貯蔵安定性がより向上することから、前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の有するカルボキシル基の中和率が、50～100%の範囲となる量であることが好ましい。

[0036] 本発明の塗料は、本発明の水性樹脂組成物を含有するものであるが、その他の配合物として、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、顔料分散剤等の添加剤を使用することができる。また、酸化チタン、炭酸カルシウム、アルミニウム粉末、銅粉末、雲母粉末、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニブルー、トルイジンレッド、ペリレン、キナクリドン、ベンジジンイエロー等の顔料を使用することもできる。

[0037] 本発明の塗料の塗装方法としては、例えば、スプレー、アプリケーション、

バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、コンマコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、キスコーター、シャワーコーター、ホイラーコーター、スピンコーター、ディッピング、スクリーン印刷等の方法が挙げられる。また、塗装後、塗膜とする方法としては、常温～120℃の範囲で乾燥させる方法が挙げられる。

[0038] 本発明の塗料は、プラスチック基材との高い付着性を有することから、各種プラスチック成形品を塗装する塗料として好適に用いることができるが、本発明の塗料を塗装することのできるプラスチック成形品としては、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ、ゲーム機等の電子機器の筐体；テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコン等の家電製品の筐体；自動車バンパー、自動車や鉄道車輛等の各種車輛の内装材などが挙げられる。

実施例

[0039] 以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。

[0040] [GPC測定条件]

測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本

「TSK gel G4000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本

「TSK gel G3000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本

「TSK gel G2000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL/分

注入量：100μL（試料濃度4mg/mLのテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記単分散ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0041] (単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-1000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-2500」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	A-5000」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-1」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-2」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-4」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-10」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-20」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-40」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-80」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-128」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-288」
東ソー株式会社製「TSK gel	標準ポリスチレン	F-550」

[0042] 以下で使用する不飽和単量体及び重合開始剤の略号は、それぞれ下記のものである。

MMA : メチルメタクリレート

St : スチレン

BA : ブチルアクリレート

CHMA : シクロヘキシルメタクリレート

AA : アクリル酸

SLMA : ドデシルメタクリレートとトリデシルメタクリレートの混合物
(三菱ケミカル株式会社製「アクリエステルSL」)

EA : エチルアクリレート

IBXMA : イソボルニルメタクリレート

2EHMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート

AM-130G : メトキシポリエチレングリコールアクリレート (新中村化

学工業株式会社製「NKエステルAM-130G」)

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

P-O : t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート

ABN-E : 2, 2'-アゾビス(2-メチル)ブチロニトリル

P-E : tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート

[0043] (実施例1 : 水性樹脂組成物(1)の製造)

容量2Lの4つ口フラスコに、トルエン250g、ポリプロピレンホモポリマー(出光興産製「L-MODUS600」、融点80℃、重量平均分子量75,000;以下、「ポリプロピレン(A-1)」と略記する。)60gを加え、不活性ガス雰囲気下で100℃に昇温した。

次に重合工程として、MMA 29.5g、St 50g、BA 40.5g、CHMA 4.6g、AA 15.4g、P-O 5.2gからなる混合液を4時間かけて滴下し、更に3時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を75℃に冷却し、メチルシクロヘキサン100g、イソプロピルアルコール400g、N,N-ジメチルエタノールアミン19.1g、水440gを逐次投入して水分散粒子溶液を得た。

得られた水分散粒子溶液からエバポレーターでトルエンとメチルシクロヘキサンとイソプロピルアルコールを減圧除去し、固形分濃度30質量%の水分散体として、水性樹脂組成物(1)を得た。

[0044] (実施例2 : 水性樹脂組成物(2)の製造)

容量2Lの4つ口フラスコに、トルエン150g、ポリプロピレン(A-1)90gを加え、不活性ガス雰囲気下で100℃に昇温した。

次に重合工程として、MMA 10g、St 40g、CHMA 24g、SLMA 20g、AA 15.4g、P-O 5.2gからなる混合液を4時間かけて滴下し、更に3時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を75℃に冷却し、メチルシクロヘ

キサン100g、イソプロピルアルコール400g、N,N-ジメチルエタノールアミン19.1g、水440gを逐次投入して水分散粒子溶液を得た。

得られた水分散粒子溶液からエバポレーターでトルエンとメチルシクロヘキサンとイソプロピルアルコールを減圧除去し、固形分濃度30質量%の水分散体として、水性樹脂組成物(2)を得た。

[0045] (実施例3：水性樹脂組成物(3)の製造)

容量2Lの4つ口フラスコに、トルエン80g、ポリプロピレンホモポリマー(出光興産製「L-MODU S400」、融点80℃、重量平均分子量45,000;以下、「ポリプロピレン(A-2)」と略記する。)120gを加え、不活性ガス雰囲気下で100℃に昇温した。

次に重合工程として、St25g、CHMA 24g、SLMA 20g、無水マレイン酸12g、ABN-E 5.2gからなる混合液を4時間かけて滴下し、更に3時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を75℃に冷却し、メチルシクロヘキサン200g、イソプロピルアルコール400g、トリエチルアミン28g、水440gを逐次投入して水分散粒子溶液を得た。

得られた水分散粒子溶液からエバポレーターでトルエンとメチルシクロヘキサンとイソプロピルアルコールを減圧除去し、固形分濃度25質量%の水分散体として、水性樹脂組成物(3)を得た。

[0046] (実施例4：水性樹脂組成物(4)の製造)

容量2Lの4つ口フラスコに、酢酸ブチル225g、ポリプロピレン(A-2)60gを加え、不活性ガス雰囲気下で120℃に昇温した。

次に重合工程として、MMA 50g、St10g、EA 68g、AA 11.2g、P-O8.5gからなる混合液を4時間かけて滴下し、更に3時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を75℃に冷却し、メチルシクロヘキサン180g、イソプロピルアルコール510g、N,N-ジメチルエタ

ノールアミン 13.9 g、水 510 g を逐次投入して水分散粒子溶液を得た。

得られた水分散粒子溶液からエバポレーターで酢酸ブチルとメチルシクロヘキサンとイソプロピルアルコールを減圧除去し、固形分濃度 27 質量%の水分散体として、水性樹脂組成物 (4) を得た。

[0047] (実施例 5 : 水性樹脂組成物 (5) の製造)

容量 2 L の 4 つ口フラスコに、酢酸ブチル 270 g、ポリプロピレン (A-2) 90 g を加え、不活性ガス雰囲気下で 120°C に昇温した。

次に重合工程として、MMA 5.4 g、EA 42.5 g、IBXMA 48.6 g、AA 11.5 g、P-E 4 g からなる混合液を 4 時間かけて滴下し、更に 3 時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を 75°C に冷却し、メチルシクロヘキサン 190 g、イソプロピルアルコール 400 g、N, N-ジメチルエタノールアミン 14.2 g、水 540 g を逐次投入して水分散粒子溶液を得た。

得られた水分散粒子溶液からエバポレーターで酢酸ブチルとメチルシクロヘキサンとイソプロピルアルコールを減圧除去し、固形分濃度 26 質量%の水分散体として、水性樹脂組成物 (5) を得た。

[0048] (実施例 6 : 水性樹脂組成物 (6) の製造)

容量 2 L の 4 つ口フラスコに、ブチルセロソルブ 70 g、ポリプロピレンホモポリマー (出光興産製「L-MODU S901」、融点 80°C、重量平均分子量 130,000 ; 以下、「ポリプロピレン (A-3)」と略記する。) 30 g を加え、不活性ガス雰囲気下で 140°C に昇温した。

次に重合工程として、St 15 g、IBXMA 40 g、2EHMA 20 g、SLMA 30 g、AM-130G 60 g、AA 3 g、P-E 4.5 g からなる混合液を 4 時間かけて滴下し、更に 3 時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を 75°C に冷却し、N, N-ジメチルエタノールアミン 3.7 g、水 380 g を逐次投入し、固形分濃度 30 質

量%の水分散体として、水性樹脂組成物（6）を得た。

[0049]（実施例7：水性樹脂組成物（7）の製造）

容量2 Lの4つ口フラスコに、ジエチレングリコールジメチルエーテル70 g、ポリプロピレン（A-2）60 gを加え、不活性ガス雰囲気下で120°Cに昇温した。

次に重合工程として、St 35 g、IBXMA 40 g、2EHMA 20 g、SLMA 30 g、HEMA 15 g、AA 8 g、P-E 4.5 gからなる混合液を4時間かけて滴下し、更に3時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を75°Cに冷却し、25%アンモニア水42 g、水380 gを逐次投入し、固形分濃度30質量%の水分散体として、水性樹脂組成物（7）を得た。

[0050]（実施例8：水性樹脂組成物（8）の製造）

容量2 Lの4つ口フラスコに、トルエン250 g、ポリプロピレン（A-2）18 gを加え、不活性ガス雰囲気下で100°Cに昇温した。

次に重合工程として、MMA 29.5 g、St 47 g、BA 25.5 g、CHMA 64.6 g、AA 11 g、P-E 4.5 gからなる混合液を4時間かけて滴下し、更に3時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を75°Cに冷却し、メチルシクロヘキサン100 g、イソプロピルアルコール400 g、N,N-ジメチルエタノールアミン13.6 g、水440 gを逐次投入して水分散粒子溶液を得た。

得られた水分散粒子溶液からエバポレーターでトルエンとメチルシクロヘキサンとイソプロピルアルコールを減圧除去し、固形分濃度30質量%の水分散体として、水性樹脂組成物（8）を得た。

[0051]（比較例1：水性樹脂組成物（R1）の製造）

容量2 Lの4つ口フラスコに、ブチロセロソルブ70 g、ポリプロピレン共重合体（エボニック社製「ベストプラス750」、プロピレン／エチレン／1-ブテン共重合体、融点107°C）30 gを加え、不活性ガス雰囲気下

で140℃に昇温した。

次に重合工程として、St 15.0g、IBXMA 40g、2EHMA 20g、SLMA 30g、AM-130G 60g、AA 3g、P-E 4.5gからなる混合液を4時間かけて滴下し、更に3時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を75℃に冷却し、N,N-ジメチルエタノールアミン 3.7g、水380gを逐次投入して固形分濃度30質量%の水分散体として、水性樹脂組成物(R1)を得た。

[0052] (比較例2：水性樹脂組成物(R2)の製造)

容量2Lの4つ口フラスコに、ジエチレングリコールジメチルエーテル70g、ポリプロピレン(A-2)60gを加え、不活性ガス雰囲気下で120℃に昇温した。

次に重合工程として、St 35g、IBXMA 23g、2EHMA 20g、SLMA 30g、HEMA 15g、AA 25g、P-E 4.5gからなる混合液を4時間かけて滴下し、更に3時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を75℃に冷却し、25%アンモニア水124g、水380gを逐次投入して固形分濃度30質量%の水分散体として、水性樹脂組成物(R2)を得た。

[0053] (比較例3：水性樹脂組成物(R3)の製造)

容量2Lの4つ口フラスコに、ブチルセロソルブ70g、ポリプロピレン(A-2)60gを加え、不活性ガス雰囲気下で120℃に昇温した。

次に重合工程として、MMA 30g、St 50g、BA 40g、CHMA 20g、AA 2.6g、P-E 4.5gからなる混合液を4時間かけて滴下し、更に3時間攪拌した。

次に水分散工程として、上述の反応液を75℃に冷却し、N,N-ジメチルエタノールアミン 3.2g、水380gを逐次投入して固形分濃度30質量%の水分散体として、水性樹脂組成物(R3)を得た。

[0054] [貯蔵安定性の評価]

上記で得た水性樹脂組成物を、40℃で3か月間静置保存し、その外観を目

視で観察して、下記の基準により貯蔵安定性を評価した。◎、○であれば、実用上差支えない性能であると見做す。

◎：外観に有意差なし

○：溶液最表面に僅かな溶媒分離が認められるが、軽く混合すると均一になる。

×：樹脂分が沈降分離しており、激しく混合しても再び分離する。

[0055] 上記で得た水性樹脂組成物（１）～（８）の組成及び評価結果を表１及び２に示す。

[0056] [表1]

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	
水性樹脂組成物		(1)	(2)	(3)	(4)	
ポリプロピレン変性 アクリル樹脂の組成	ポリプロピレン(A) (質量部)	A-1	60	90		
		A-2			120	60
	不飽和単量体 混合物(B) (質量部)	MMA	29.5	10		50
		St	50	40	25	10
		EA				68
		BA	40.5			
		CHMA	4.6	24	24	
		SLMA		20	20	
		AA	15.4	15.4		11.2
		無水マレイン酸			12	
	質量比(A/B)		30/70	45/55	60/40	30/70
	酸価(mgKOH/g)		60	60	68	44
	数平均分子量		4500	8400	10900	6200
	重量平均分子量		39000	64000	124000	93400
分子量分散度		8.7	7.6	11.4	15.1	
水性樹脂組成物の貯蔵安定性		○	○	○	◎	

[0057]

[表2]

表2		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	
水性樹脂組成物		(5)	(6)	(7)	(8)	
ポリプロピレン変性 アクリル樹脂の組成	ポリプロピレン(A) (質量部)	A-2	90		60	18
		A-3		30		
	不飽和単量体 混合物(B) (質量部)	MMA	5.4			29.5
		St		15	35	47
		EA	42.5			
		BA				25.5
		CHMA				64.6
		IBXMA	48.6	40	40	
		2EHMA		20	20	
		SLMA		30	30	
		HEMA			15	
		AM-130G		60		
		AA	11.5	3	8	11
		無水マレイン酸				
	質量比(A/B)		45/55	15/85	29/71	9/91
	酸価(mgKOH/g)		45	11.8	30	44
	数平均分子量		10200	3700	2500	2500
重量平均分子量		61000	58000	27000	14500	
分子量分散度		6.0	15.7	10.8	5.8	
水性樹脂組成物の貯蔵安定性		◎	○	◎	◎	

[0058] 上記で得た比較用水性樹脂組成物 (R1) ~ (R3) の組成及び評価結果を表3に示す。

[0059]

[表3]

表3		比較例1	比較例2	比較例3	
水性樹脂組成物		(R1)	(R2)	(R3)	
ポリオレフィン変性 アクリル樹脂の組成	ポリプロピレン(A) (質量部)	ポリプロピレン(A-2)		60	60
		ポリプロピレン共重合体	30		
	不飽和単量体 混合物(B) (質量部)	MMA			30
		St	15	35	50
		BA			40
		CHMA			20
		IBXMA	40	23	
		2EHMA	20	20	
		SLMA	30	30	
		HEMA		15	
		AM-130G	60		
		AA	3	25	2.6
	質量比(A/B)		15/85	29/71	30/70
	酸価(mgKOH/g)		11.8	94	10
	数平均分子量		8400	2300	3900
重量平均分子量		145000	26000	62000	
分子量分散度		17.3	11.3	15.9	
水性樹脂組成物の貯蔵安定性		×	◎	×	

[0060] (実施例9：水性塗料(1)の調製及び評価)

上記で得た水性樹脂組成物(1) 100gに、レベリング剤としてBYK-348(BYK Chemie製)0.2g、消泡剤としてSNデフォーマー777(サンノプロ株式会社製)0.1gを加え、15分間攪拌した。次に、塗料粘度が粘度カップNK-2(アネスト岩田株式会社製)で12秒

になるまでイオン交換水を用いて希釈し、水性塗料（１）を得た。

[0061] [評価用硬化塗膜の作製]

上記で得た水性塗料を、PC（ポリカーボネート）板、PP（ポリプロピレン、TSOP6）板、A15052P板、ABS（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）板、ナイロン（6ナイロン）板にスプレーガンを用いて、乾燥膜厚が20 μ mとなるように塗装した。その後乾燥機にて95 $^{\circ}$ C、20分間加熱乾燥処理を施し、評価用塗膜を作製した。

[0062] [基材付着性の評価]

スプレー塗装で得られた乾燥塗膜をJIS K-5600の碁盤目試験法に基づいて評価した。前記塗膜の上にカッターで2mm幅の切込みを入れ碁盤目の数を25個とし、全ての碁盤目を覆うようにセロハンテープを貼り付け、素早く引き剥がした。JIS規格の試験結果2以下の付着が認められれば実用上差支えない性能である。

[0063] (実施例10～16：水性塗料（2）～（8）の調製及び評価)

水性樹脂組成物（1）を水性樹脂組成物（2）～（8）に変更した以外は、実施例9と同様にして、水性塗料（2）～（8）を調製し、基材付着性の評価を行った。

[0064] (比較例4～6：水性塗料（R1）～（R3）の調製及び評価)

水性樹脂組成物（1）を水性樹脂組成物（R1）～（R3）に変更した以外は、実施例14と同様にして、水性塗料（R1）～（R3）を調製し、基材付着性の評価を行った。

[0065] 上記の実施例9～16及び比較例4～6の評価結果を表4～6に示す。

[0066]

[表4]

表4		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
水性塗料		(1)	(2)	(3)	(4)
基材付着性	PP	0	0	1	0
	PC	0	0	0	0
	AI5052P	0	0	0	0
	ABS	1	1	1	1
	ナイロン	1	1	1	1

[0067] [表5]

表5		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
水性塗料		(5)	(6)	(7)	(8)
基材付着性	PP	0	0	0	1
	PC	0	0	0	0
	AI5052P	0	0	0	0
	ABS	1	1	1	1
	ナイロン	1	2	1	2

[0068]

[表6]

表6		比較例4	比較例5	比較例6
水性塗料		(R1)	(R2)	(R3)
基材付着性	PP	1	5	1
	PC	3	2	0
	AI5052P	4	2	0
	ABS	2	5	2
	ナイロン	4	5	3

[0069] 本発明の水性樹脂組成物は貯蔵安定性に優れ、得られる塗膜は、各種基材の付着性に優れることが確認された。

[0070] 一方、比較例1は、本発明の必須成分であるポリプロピレンのホモポリマーを使用しなかった例であるが、貯蔵安定性が不十分であり、得られる塗膜は、アルミ基材やナイロン基材への付着性が不十分であった。

[0071] 比較例2は、ポリプロピレン変性アクリル樹脂の酸価が、本発明の上限である80mg KOH/gより大きい例であるが、得られる塗膜は、ポリプロピレン基材、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体基材、ナイロン基材への付着性が不十分であった。

[0072] 比較例3は、ポリプロピレン変性アクリル樹脂の酸価が、本発明の下限である20mg KOH/gより小さい例であるが、貯蔵安定性が不十分であり、得られる塗膜は、ナイロン基材への付着性が不十分であった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリプロピレン（A）及び不飽和単量体混合物（B）の反応物であるポリプロピレン変性アクリル樹脂と、水性媒体とを含有する水性樹脂組成物であって、前記ポリプロピレン（A）がホモポリマーであり、前記不飽和単量体混合物（B）がカルボキシル基を有する不飽和単量体（b1）を含むものであり、前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の酸価が20～80mg KOH/gであることを特徴とする水性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリプロピレン変性アクリル樹脂の分子量分散度（重量平均分子量／数平均分子量）が5～20である請求項1記載の水性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ポリプロピレン（A）の融点が40～120℃である請求項1又は2記載の水性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ポリプロピレン（A）と前記不飽和単量体混合物（B）との質量比（A/B）が10/90～60/40である請求項1～3いずれか1記載の水性樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項記載の水性樹脂組成物を含有することを特徴とする水性塗料。
- [請求項6] 請求項5記載の水性塗料で塗装されたことを特徴とする物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 255/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 51/06</i> (2006.01)i; <i>C09D 151/00</i> (2006.01)i FI: C08L51/06; C08F255/02; C09D151/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F255/02; C08L51/06; C09D151/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-36076 A (TOYO KASEI KOGYO CO., LTD.) 10 February 2005 (2005-02-10) claims, examples	1-6
X	JP 11-269206 A (TOYO KASEI KOGYO CO., LTD.) 05 October 1999 (1999-10-05) claims, paragraph [0033], examples	1-6
X	US 2006/0235160 A1 (DPI CO., LTD.) 19 October 2006 (2006-10-19) claims, examples	1-6
A	JP 2014-185399 A (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES LTD.) 02 October 2014 (2014-10-02) claims, examples	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 11 April 2022		Date of mailing of the international search report 26 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/009015

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005-36076 A	10 February 2005	(Family: none)	
JP 11-269206 A	05 October 1999	(Family: none)	
US 2006/0235160 A1	19 October 2006	KR 10-2006-0110398 A	
JP 2014-185399 A	02 October 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 255/02(2006.01)i; C08L 51/06(2006.01)i; C09D 151/00(2006.01)i FI: C08L51/06; C08F255/02; C09D151/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F255/02; C08L51/06; C09D151/00 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
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 2005-36076 A（東洋化成工業株式会社）10.02.2005（2005-02-10） 特許請求の範囲、実施例	1-6
X	JP 11-269206 A（東洋化成工業株式会社）05.10.1999（1999-10-05） 特許請求の範囲、[0033]、実施例	1-6
X	US 2006/0235160 A1（DPI CO., LTD.）19.10.2006（2006-10-19） 特許請求の範囲、実施例	1-6
A	JP 2014-185399 A（三洋化成工業株式会社）02.10.2014（2014-10-02） 特許請求の範囲、実施例	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 11.04.2022	国際調査報告の発送日 26.04.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 谷合 正光 4J 7879 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/009015

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2005-36076 A	10.02.2005	(ファミリーなし)	
JP 11-269206 A	05.10.1999	(ファミリーなし)	
US 2006/0235160 A1	19.10.2006	KR 10-2006-0110398 A	
JP 2014-185399 A	02.10.2014	(ファミリーなし)	