

(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4月7日(07.04.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/071089 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 16/38 (2006.01) *C08K 3/01* (2018.01)
C08L 29/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/034988
- (22) 国際出願日: 2021年9月24日(24.09.2021)
- (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 2020-166191 2020年9月30日(30.09.2020) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 前田 貴之 (MAEDA, Takayuki); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉1259 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, 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))



WO 2022/071089 A1

(54) Title: POLYVINYL ACETAL RESIN

(54) 発明の名称: ポリビニルアセタール樹脂

(57) Abstract: The present invention provides a polyvinyl acetal resin that has exceptional dispersibility and that enables production of a molded body having high mechanical strength. The present invention is a polyvinyl acetal resin having water absorption per unit area ranging from 2 mg/cm² to 50 mg/cm² (inclusive) when molded into a 10- μ m-thick film.

(57) 要約: 本発明は、分散性に優れるとともに、高い機械強度を有する成形体を作製可能なポリビニルアセタール樹脂を提供する。本発明は、厚み10 μ mのフィルムに成形した場合の単位面積当たりの吸水量が、2 mg/cm²以上50 mg/cm²以下である、ポリビニルアセタール樹脂。

明 細 書

発明の名称：ポリビニルアセタール樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、分散性に優れるとともに、高い機械強度を有する成形体を作製可能なポリビニルアセタール樹脂に関する。

背景技術

[0002] ポリビニルアセタール樹脂は、強靱性、造膜性、顔料等の無機粉体、有機粉体の分散性、塗布面への接着性等に優れていることから、例えば、積層セラミックコンデンサを構成するセラミックグリーンシートや導電ペースト、インク、塗料、焼き付け用エナメル、ウォッシュプライマー等の用途に利用されている。

[0003] なかでも、積層セラミックコンデンサは、一般に次のような工程を経て製造される。

まず、ポリビニルブチラール樹脂等のバインダー樹脂にセラミック原料粉末を加え、均一に混合することでスラリー組成物を得る。得られたスラリー組成物を、離型処理した支持体面に塗工する。これに加熱等を行うことで溶剤等の揮発分を溜去させた後、支持体から剥離してセラミックグリーンシートを得る。次いで、得られたセラミックグリーンシート上に、ポリビニルブチラール樹脂等をバインダー樹脂として含有する導電ペーストをスクリーン印刷等により塗布したものを交互に複数枚積み重ね、加熱圧着して積層体を作製する。更に、脱脂処理を行った後、焼成して得られるセラミック焼成物の端面に外部電極を焼結する工程を経て積層セラミックコンデンサが得られる。

[0004] このようなバインダー樹脂について、特許文献1には、ポリビニルアルコール中に残存する酢酸ナトリウムから酢酸を生成し、得られた酢酸を触媒として、上記ポリビニルアルコールをアセタール化したポリビニルアセタール樹脂を用いることで、周辺機器の金属腐食を防止できることが開示されている

。

また、特許文献2には、特定の変性ポリビニルアルコールをアセトアルデヒド及びブチルアルデヒドによりアセタール化したポリビニルアセタール樹脂を用いることで、得られるシートの柔軟性及び熱融着性を高めることができることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3043106号公報

特許文献2：特許第3110146号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、例えば、フェライト類等の磁性体粉末は分散性に劣り、特許文献1及び2に記載のポリビニルアセタール樹脂をバインダー樹脂として用いた場合、スラリー組成物中で磁性体粉末が十分に分散しなかったり、経時で沈降が生じたりする等、分散性及び分散安定性に改善の余地がある。また、このようなスラリー組成物を用いた場合、得られるシートの機械強度が低く、成形シートを加工する際に不具合が生じることもある。

[0007] 本発明は、分散性に優れるとともに、高い機械強度を有する成形体を作製可能なポリビニルアセタール樹脂を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、厚み10 μ mのフィルムに成形した場合の単位面積当たりの吸水量が、2mg/cm²以上50mg/cm²以下である、ポリビニルアセタール樹脂である。

以下に本発明を詳述する。

[0009] 本発明者は、鋭意検討の結果、所定の条件での単位面積当たりの吸水量を調整することで、磁性体粉末等の難分散性物質の分散性を向上させることができるとともに、高い機械強度を有するフィルムを作製できることを見出し、

本発明を完成させるに至った。なお、本発明では高い基材密着性を示すことができる。

[0010] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、厚み $10\mu\text{m}$ のフィルムに成形した場合の単位面積当たりの吸水量が、 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 以上 $50\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下である。単位面積当たりの吸水量が上記範囲内であることで、フェライトの分散性に優れ、また得られるシートの強度を向上することができる。上記単位面積当たりの吸水量の好ましい下限は $3\text{mg}/\text{cm}^2$ 、好ましい上限は $40\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、より好ましい上限は $30\text{mg}/\text{cm}^2$ である。

[0011] 上記単位面積当たりの吸水量は、後述する方法で算出することができる。具体的には、本発明のポリビニルアセタール樹脂を厚み $10\mu\text{m}$ のフィルムに成形し、 70°C で3時間乾燥した後、温度 20°C 、湿度 55% 環境下に1時間以上放置し、フィルムの重量Aを測定する。次いで、成形、乾燥したフィルムの主面に、温度 50°C の温水における水蒸気を暴露させる。その後、フィルムの表面に水滴が見られた時点で、水蒸気の暴露を中止し、成形したフィルムの重量Bを測定する。吸水量は、重量Bから重量Aを減算することで算出する。上記単位面積当たりの吸水量は、上記吸水量を暴露した面積で除算することで算出する。なお、本明細書中、フィルムの表面に水滴が見られた状態を飽和水蒸気量とする。

[0012] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、上述の単位面積当たりの吸水量の測定条件において、吸水速度が $0.2\text{mg}/\text{min}$ 以上 $4.2\text{mg}/\text{min}$ 以下であることが好ましい。上記吸水速度が上記範囲内であることで、強いシート強度を得ることができる。上記吸水速度のより好ましい下限は $0.3\text{mg}/\text{min}$ 、より好ましい上限は $4.0\text{mg}/\text{min}$ である。

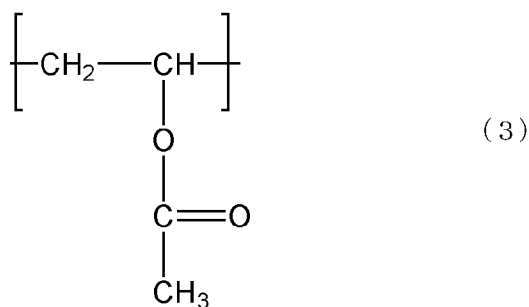
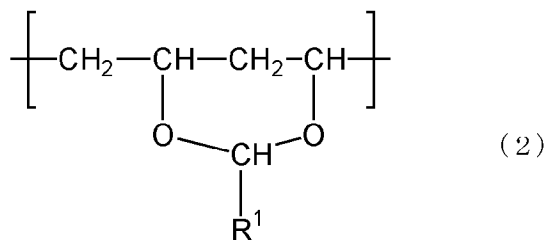
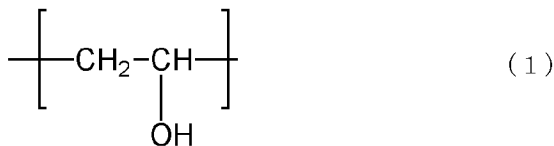
なお、上記吸水速度は、上記単位面積当たりの吸水量と同様の方法によって測定することができる。具体的には、水蒸気暴露開始から水蒸気暴露を中止した時点までの時間をはかり、単位面積あたりのフィルム重量を暴露時間で割った値を吸水速度とする。

[0013] 本発明では、原料となるポリビニルアルコールのケン化度、平均重合度、水

酸基の半値幅のほか、アセタール化の条件などを調整することで、厚み10 μm のフィルムに成形した場合の単位面積当たりの吸水量が所定の範囲内のポリビニルアセタール樹脂を製造することができる。また、ポリビニルアセタール樹脂の水酸基量、IR測定により定量した水酸基の半値幅、NMR測定及びIR測定により定量した水酸基のモル%換算半値幅などを調整することによっても、厚み10 μm のフィルムに成形した場合の単位面積当たりの吸水量が所定の範囲内のポリビニルアセタール樹脂を製造することができる。

[0014] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、少なくとも下記式(1)で表される水酸基を有する構成単位、下記式(2)で表されるアセタール基を有する構成単位、及び、下記式(3)で表されるアセチル基を有する構成単位を有することが好ましい。

[0015] [化1]



[0016] 上記式(2)中、 R^1 は水素原子又は炭素数1~20のアルキル基を表す。

[0017] 上記式(2)中、 R^1 が炭素数1~20のアルキル基である場合、該アルキル

基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。なかでも、メチル基、*n*-プロピル基が好ましい。

[0018] 本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記式(1)で表される水酸基を有する構成単位の含有量(以下、「水酸基量」ともいう)の好ましい下限は35モル%、好ましい上限は85モル%である。水酸基量が上記下限以上であることにより、上記単位面積当たりの吸水量を所定の範囲内に調整しやすくなる。その結果、本発明のポリビニルアセタール樹脂を用いて得られるスラリー組成物が、分散性及び分散安定性に優れたものとなる。また、得られる成形体の機械強度及び基材密着性が向上する。

上記水酸基量は、例えば、 ^{13}C -NMRにより測定することができる。

[0019] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、IR測定により定量した水酸基の半値幅の好ましい下限が 280 cm^{-1} 、より好ましい下限が 290 cm^{-1} 、好ましい上限が 420 cm^{-1} 、より好ましい上限が 400 cm^{-1} である。上記範囲内とすることで、上記単位面積当たりの吸水量を所定の範囲内に調整しやすくなる。その結果、本発明のポリビニルアセタール樹脂を用いて得られるスラリー組成物が、分散性及び分散安定性に優れたものとなる。また、得られる成形体の機械強度及び基材密着性が向上する。

[0020] 上記ポリビニルアセタール樹脂は、NMR測定及びIR測定により定量した水酸基のモル%換算半値幅が 0.01 モル\%/cm^{-1} 以上 0.30 モル\%/cm^{-1} 以下であることが好ましい。上記範囲内とすることで、高い機械的強度を有し、切断後の外観不良や乾燥後の寸法変化が生じにくいセラミックグリーンシートを得ることができる。また、水酸基のモル%換算半値幅は 0.05 モル\%/cm^{-1} 以上 $0.290\text{ モル\%/cm}^{-1}$ 以下であることがより好ましい。

なお、上記IR測定とは赤外吸収分光法による吸収スペクトルの測定であり、例えば、IR測定計により測定することができる。

また、上記水酸基のモル%換算半値幅は、IR測定により 3500 cm^{-1} 付近に現れるピーク高さの $1/2$ でのピーク幅から水酸基の半値幅を測定した後、NMR測定により水酸基量を測定し、水酸基量を水酸基の半値幅で割ることにより算出することができる。

[0021] 本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記式(2)で表されるアセタール基を有する構成単位の含有量(以下、「アセタール基量」ともいう)の好ましい下限は1モル%、好ましい上限は50モル%である。

上記アセタール基量が上記範囲であると樹脂の強靱性を高めることができる。

上記アセタール基量は、より好ましい下限が2モル%、より好ましい上限が45モル%である。

なお、本明細書において、上記アセタール基量の計算方法としては、ポリビニルアセタール樹脂のアセタール基が2個の水酸基をアセタール化して得られるものであることから、アセタール化された2個の水酸基を数える方法を採用してアセタール基量を計算する。

上記アセタール基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

[0022] 上記式(2)の R^1 は、メチル基又はプロピル基であることが好ましい。

本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記式(2)の R^1 がメチル基である場合のアセタール基量(アセトアセタール基量)は1モル%以上、50モル%以下であることが好ましい。

また、本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記式(2)の R^1 がプロピル基である場合のアセタール基量(ブチラール基量)は1モル%以上、10モル%以下であることが好ましい。上記範囲内とすることで、高い吸水量を得ることができる。

[0023] 本発明のポリビニルアセタール樹脂において、上記式(3)で表されるアセチル基を有する構成単位の含有量(以下、「アセチル基量」ともいう)の好

ましい下限は1モル%、好ましい上限は20モル%である。

上記アセチル基量が上記範囲であると、樹脂の強靱性を高めることができる。

上記アセチル基量は、より好ましい下限が2モル%、より好ましい上限が15モル%である。

上記アセチル基量は、例えば、NMRにより測定することができる。

[0024] 本発明のポリビニルアセタール樹脂は、酸変性基を有する構成単位を有していてもよい。

上記酸変性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、マレイン酸基、スルフィン酸基、スルフェン酸基、リン酸基、ホスホン酸基、アミノ基、及び、それらの塩等が挙げられる。なかでも、カルボキシル基が好ましい。

上記変性ポリビニルアセタール樹脂が上記酸変性基を有する構成単位を有することにより、エポキシ樹脂との相溶性を向上させて、高い機械的強度を実現することができる。

[0025] 上記酸変性基を有する構成単位は、主鎖を構成する炭素に側鎖としての酸変性基が直接結合した構造であってもよく、主鎖を構成する炭素にアルキレン基を介して酸変性基が結合した構造であってもよい。

[0026] 上記酸変性基を有する構成単位は、主鎖を構成する同一の炭素に2つの酸変性基が結合した立体構造であってもよく、主鎖を構成する炭素に酸変性基が1つ結合した立体構造であってもよい。また、主鎖を構成する隣り合う炭素に酸変性基が1つずつ結合した立体構造であってもよく、主鎖を構成する隣り合う炭素のどちらか一方のみに酸変性基が結合した立体構造であってもよい。なかでも、主鎖を構成する同一の炭素に2つの酸変性基が結合した立体構造、又は、主鎖を構成する隣り合う炭素に酸変性基が1つずつ結合した立体構造を有することが好ましい。更に、立体障害を大きくして、エポキシ樹脂との組み合わせにより得られる硬化物の網目構造を広くすることができ、その結果、得られる硬化物の柔軟性を向上させることができることから、主鎖を構成する同一の炭素に2つの酸変性基が結合した立体構造であることが

好ましい。

[0027] また、上記酸変性基を有する構成単位は、主鎖を構成する炭素に酸変性基が同一方向に結合したイソタクチック配置である立体構造を有するものであってもよく、主鎖を構成する炭素に酸変性基が交互に反対側に結合したシンジオタクチック配置である立体構造を有するものであってもよい。更に、上記酸変性基がランダムに結合したアタクチック配置である立体構造を有するものであってもよい。

[0028] 上記酸変性基を有する構成単位が、主鎖を構成する炭素にアルキレン基を介して酸変性基が結合した構造を有する場合、上記アルキレン基としては、炭素数1～10のアルキレン基であることが好ましく、炭素数1～5のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基であることが更に好ましい。

[0029] 上記炭素数1～10のアルキレン基としては、直鎖状アルキレン基、分岐鎖状アルキレン基、環状アルキレン基が挙げられる。

上記直鎖状アルキレン基としては、メチレン基、ビニレン基、*n*-プロピレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等が挙げられる。

上記分岐鎖状アルキレン基としては、メチルメチレン基、メチルエチレン基、1-メチルペンチレン基、1,4-ジメチルブチレン基等が挙げられる。

上記環状アルキレン基としては、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

なかでも、直鎖状アルキレン基が好ましく、メチレン基、ビニレン基、*n*-プロピレン基がより好ましく、メチレン基、ビニレン基が更に好ましい。

[0030] 本発明のポリビニルアセタール樹脂の平均重合度の好ましい下限は200、好ましい上限は5000である。上記平均重合度が上記範囲内であると、得られる塗膜の機械的強度を十分に高めることができる。

上記平均重合度のより好ましい下限は300、より好ましい上限は4000である。

[0031] 本発明のポリビニルアセタール樹脂を作製する方法としては、例えば、酢酸ビニル等の単量体を重合して得られたポリ酢酸ビニル樹脂を酸またはアルカリを添加してケン化したポリビニルアルコール樹脂をアセタール化する方法等が挙げられる。

本発明では、ケン化度、平均重合度、水酸基の半値幅が所定の範囲内のポリビニルアルコールを用い、アセタール化することで、厚み10 μ mのフィルムに成形した場合の単位面積当たりの吸水量が所定の範囲内のポリビニルアセタール樹脂を製造することができる。例えば、上記ポリビニルアルコール樹脂の水酸基の半値幅は340 cm^{-1} 以上380 cm^{-1} 以下であることが好ましい。

また、上記ポリビニルアルコール樹脂の平均重合度は200以上5000以下であることが好ましく、ケン化度は70モル%以上99.9モル%以下であることが好ましい。

特に、本発明のポリビニルアセタール樹脂は、ケン化度75モル%以上のポリビニルアルコール樹脂のアセタール化物であることが好ましい。

なお、上記のような特定のポリビニルアルコールは、例えば、複数種のポリビニルアルコールの物性を測定し選定する方法、市販のポリビニルアルコールに提示の物性を参照して選定する方法、所定の工程で物性値を調整し合成する方法等によって準備することができる。

[0032] 上記アセタール化は、公知の方法を用いることができ、水溶媒中、水と水との相溶性のある有機溶媒との混合溶媒中、あるいは有機溶媒中を行うことが好ましい。

上記水との相溶性のある有機溶媒としては、例えば、アルコール系有機溶剤を用いることができる。

上記有機溶媒としては、例えば、アルコール系有機溶剤、芳香族有機溶剤、脂肪族エステル系溶剤、ケトン系溶剤、低級パラフィン系溶剤、エーテル系溶剤、アミド系溶剤、アミン系溶剤等が挙げられる。

上記アルコール系有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n

ープロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール等が挙げられる。

上記芳香族有機溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、安息香酸メチル等が挙げられる。

上記脂肪族エステル系溶剤としては、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等が挙げられる。

上記ケトン系溶剤としては、例えば、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、メチルシクロヘキサノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン等が挙げられる。

上記低級パラフィン系溶剤としては、ヘキサン、ペンタン、オクタン、シクロヘキサン、デカン等が挙げられる。

上記エーテル系溶剤としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、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ジエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等が挙げられる。

上記アミド系溶剤としては、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルテセトアミド、*N*-メチルピロリドン、アセトアニリド等が挙げられる。

上記アミン系溶剤としては、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、ジ*n*-ブチルアミン、トリ*n*-ブチルアミン、アニリン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、ピリジン等が挙げられる。

これらは、単体で用いることもできるし、2種以上の溶媒を混合で用いることもできる。これらのなかでも、樹脂に対する溶解性及び精製時の簡易性の観点から、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、テトラヒドロフランが特に好ましい。

[0033] 上記アセタール化は、酸触媒の存在下において行うことが好ましい。

上記酸触媒は特に限定されず、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の鉱酸や、ギ酸

、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸が挙げられる。これらの酸触媒は、単独で用いられてもよく、2種以上の化合物を併用してもよい。なかでも、塩酸、硝酸、硫酸が好ましく、塩酸が特に好ましい。

[0034] 上記アセタール化に用いられるアルデヒドとしては、炭素数1～10の鎖状脂肪族基、環状脂肪族基又は芳香族基を有するアルデヒドが挙げられる。これらのアルデヒドとしては、従来公知のアルデヒドを使用できる。上記アセタール化反応に用いられるアルデヒドは、特に限定されるものではなく、例えば、脂肪族アルデヒド、芳香族アルデヒド等が挙げられる。

上記脂肪族アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、*n*-バレルアルデヒド、*n*-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、*n*-ヘプチルアルデヒド、*n*-オクチルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、*n*-デシルアルデヒド、アミルアルデヒド等が挙げられる。

上記芳香族アルデヒドとしては、ベンズアルデヒド、シナムアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、3-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 β -フェニルプロピオンアルデヒド等の芳香族アルデヒド等が挙げられる。

また、パラアルデヒド、メタアルデヒド等の環状の多量体等を用いることができる。

これらのアルデヒドは、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。アルデヒドとしては、なかでも、アセタール化反応性に優れ、生成する樹脂に十分な内部可塑効果をもたらし、結果として良好な柔軟性を付与することができるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、*n*-ノニルアルデヒド、パラアルデヒド

が好ましい。また、耐衝撃性及び金属との接着性に特に優れる接着剤組成物を得られることから、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、パラアルデヒドがより好ましい。

[0035] 上記アルデヒドの添加量としては、目的とするポリビニルアセタール樹脂のアセタール基量にあわせて適宜設定することができる。特に、ポリビニルアルコール100モル%に対して、60～95モル%、好ましくは65～90モル%とすると、アセタール化反応が効率よく行われ、未反応のアルデヒドも除去しやすいため好ましい。

[0036] 本発明のポリビニルアセタール樹脂に、磁性体粉末、溶剤等を混合することで、スラリー組成物を作製することができる。本発明のポリビニルアセタール樹脂と、磁性体粉末と、溶剤とを含むスラリー組成物もまた本発明の1つである。

本発明のスラリー組成物における本発明のポリビニルアセタール樹脂の含有量は、好ましい下限が20重量%、より好ましい下限が25重量%、好ましい上限が65重量%、より好ましい上限が60重量%である。

[0037] 本発明のスラリー組成物は、磁性体粉末を含有する。

上記磁性体粉末としては、例えば、金属粒子、金属酸化物粒子、金属窒化物粒子等が挙げられる。

[0038] 上記磁性体粉末として用いられる金属粒子としては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、これらを含有する合金等からなるものが挙げられる。

上記合金としては、例えば、Fe-Ni、Fe-Co、Fe-Cr、Fe-Si、Fe-Al、Fe-Cr-Si、Fe-Cr-Al、Fe-Al-Si、Fe-Pt等が挙げられる。

[0039] 上記金属酸化物としては、フェライトが好ましく、具体的には例えば、 $MnFe_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$ 、 $NiFe_2O_4$ 、 $CuFe_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$ 、 $MgFe_2O_4$ 、 Fe_3O_4 、 $MnFe_2O_4$ 、Cu-Znフェライト、Ni-Znフェライト、Mn-Znフェライト、Baフェライト、Ni-Cu-Znフェライト等を用いることができる。

- [0040] 上記金属窒化物としては、例えば、 Fe_2N 、 Fe_3N 、 Fe_4N 、 Fe_{16}N_2 、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 等が挙げられる。
- [0041] 上記磁性体粉末の形状としては、例えば、球状、楕円体、円盤、針状、棒状、扁平状、テトラポット状、多孔質状、ポーラス状等が挙げられる。なかでも、分散性等の観点から、球状が好ましい。
- [0042] 上記磁性体粉末は、シランカップリング剤で表面処理されていてもよい。上記磁性体粉末をシランカップリング剤で表面処理することにより、上記磁性体粉末を多量に配合した場合でも磁性体粉末同士の凝集を抑制することができる。
- [0043] 上記シランカップリング剤としては、例えば、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン等のビニルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のメタクリルシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルエトキシシラン等のメルカプトシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイドシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン

、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン等のアルキルシラン、フェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0044] 上記磁性体粉末をシランカップリング剤で表面処理する方法としては、例えば、上記磁性体粉末が分散している溶液中で処理する湿式法、上記磁性体粉末を粉体のまま直接処理する乾式法、上記磁性体粉末が樹脂中に分散している樹脂組成物中で処理するインテグラルブレンド法等が挙げられる。なかでも、磁性体粉末の凝集を抑制する観点から、湿式法が好ましい。

[0045] 上記磁性体粉末の平均粒子径の好ましい下限は0.1 μm 、好ましい上限は100 μm である。

上記磁性体粉末の平均粒子径が上記範囲であると、基材密着性をより向上させることができる。

上記磁性体粉末の平均粒子径のより好ましい下限は0.5 μm 、より好ましい上限は70 μm である。

上記平均粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置等により測定することができる。

[0046] 本発明のスラリー組成物における上記磁性体粉末の含有量は、好ましい下限が5重量%、より好ましい下限が10重量%、好ましい上限が40重量%、より好ましい上限が35重量%である。

[0047] 上記溶剤としては、上述と同様の水、水との相溶性のある有機溶媒を使用することができる。

上記水との相溶性のある有機溶媒としては、例えば、アルコール類が挙げられる。

[0048] 本発明のスラリー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、アクリル樹脂、エチルセルロース等のポリビニルアセタール樹脂以外の樹脂を含有していてもよい。

更に、本発明のスラリー組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

発明の効果

[0049] 本発明によれば、分散性に優れるとともに、高い機械強度を有する成形体を作製可能なポリビニルアセタール樹脂を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0050] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0051] (実施例 1)

(ポリビニルアセタール樹脂の作製)

ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度 88 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 350 cm^{-1} ）500 g を純水 2500 g に加え、90℃の温度で約 2 時間攪拌し溶解させた。この溶液を 40℃に冷却し、これに濃度 35 重量%の塩酸 10 g を添加した後、液温を 5℃に下げてアセトアルデヒド 75 g を添加しこの温度を保持してアセタール化反応を行った。その後、液温を 65℃、5 時間保持して反応を完了させ、水酸化ナトリウム水溶液 40 g を加えて中和反応を行うことでポリビニルアセタール樹脂を得た。

得られたポリビニルアセタール樹脂について、 ^{13}C -NMR（核磁気共鳴スペクトル）を用いてアセタール基量（アセトアセタール基量、ブチラール基量）、水酸基量、アセチル基量を測定した。

また、得られたポリビニルアセタール樹脂について、HORIBA FT-720（堀場製作所社製）を用いて IR 測定を行い、水酸基の半値幅を求めた。結果を表 1 に示した。

更に、水酸基の半値幅を測定した後、上記 ^{13}C -NMR 測定によって測定した水酸基量を水酸基の半値幅で割ることにより、水酸基のモル%換算半値幅を算出した。

[0052] (実施例 2)

ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度 88 モル%、平均重合度 600、水酸基の半値幅 345 cm^{-1} ）を用いたこと以外は実施例 1 と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例 1 と同様にして測定した結果、アセタール基量（アセトアセタール基量、ブチラール基量）、水酸基量、アセチル基

量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0053] (実施例3)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 345 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を7.0gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0054] (実施例4)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 380 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒドに代えてブチルアルデヒド15.0gに変更した以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0055] (実施例5)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 370 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を110gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0056] (実施例6)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度90モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 335 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を7.0gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、

水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0057] (実施例7)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度90モル%、平均重合度4500、水酸基の半値幅 345 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を75gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0058] (実施例8)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 345 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を115gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0059] (実施例9)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度95モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 345 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を110gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0060] (実施例10)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度82モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 345 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を60gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水

酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0061] (比較例1)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 335 cm^{-1})を用いたこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0062] (比較例2)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 335 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を140gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0063] (比較例3)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度88モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 335 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を5gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0064] (比較例4)

ポリビニルアルコール樹脂(ケン化度92モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 345 cm^{-1})を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を6gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量(アセトアセタール基量、ブチラール基量)、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0065] (比較例5)

ポリビニルアルコール樹脂（ケン化度90モル%、平均重合度600、水酸基の半値幅 470 cm^{-1} ）を用いたこと、アセトアルデヒド添加量を75gに変更したこと以外は実施例1と同様にしてポリビニルアセタール樹脂を得た。実施例1と同様にして測定した結果、アセタール基量（アセトアセタール基量、ブチラール基量）、水酸基量、アセチル基量、水酸基の半値幅、水酸基のモル%換算半値幅は表1の通りであった。

[0066] <評価>

実施例及び比較例で得られたポリビニルアセタール樹脂について以下の評価を行った。結果を表1に示した。

[0067] (1) 単位面積当たりの吸水量、吸水速度測定

実施例及び比較例で得られたポリビニルアセタール樹脂について、ドクターブレード法を用いて厚み $10\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムに成形し、 70°C で3時間乾燥した後、温度 20°C 、湿度55%環境下に1時間以上放置し、上記フィルムの重量Aを測定した。

次いで、上記フィルムの主面に、温度 50°C の温水の水蒸気を暴露させた。その後、上記フィルムの表面に水滴が見られた時点で、暴露を中止し、フィルムの重量Bを測定した。吸水量は、重量Bから重量Aを減算することで算出した。また、単位面積当たりの吸水量は、上記吸水量を暴露した面積で除算することで算出した。

本明細書の実施例、比較例では、暴露した面積を 40 cm^2 とした。

更に、水蒸気暴露開始から水蒸気暴露を中止した時点までの時間（暴露時間）を測り、単位面積あたりのフィルム重量を暴露時間で割った値を吸水速度として算出した。

[0068] (2) 分散性試験（フェライト分散性）

（スラリー組成物の作製）

得られたポリビニルアセタール樹脂50gに対して、イオン交換水21.4g、磁性体粉末としてフェライト28g、可塑剤としてグリセリン0.6g

を添加し、プライミクス製ディスパーを用いて1200rpmで1.5時間攪拌後、シンキー社製泡取練太郎にて1000rpmで30分間脱泡し、スラリー組成物を作製した。なお、フェライトとしては、Ni-Cu-Znフェライトを用いた。

[0069] (粒度分布測定)

得られたスラリー組成物に対して、エタノール5gとトルエン5gとを添加し、攪拌することにより、評価用溶液を作製した。

得られた評価用溶液について、レーザー回折式粒度分布計（堀場製作所社製、LA-910）を用いて粒度分布測定を行い、磁性体粉末のD50粒子径を測定した。また、23℃で1週間放置した後のD50粒子径についても同様に測定した。更にD50粒子径の変化率を算出して以下の基準で評価した。

A：変化率が30%未満であった。

B：変化率が30%以上、60%未満であった。

C：変化率が60%以上、100%未満であった。

D：変化率が100%以上であった。

[0070] (3) 基材密着性

(樹脂シートの作製)

得られたポリビニルアセタール樹脂を、コーターを用いて乾燥後の厚みが15μmとなるように離型処理したPETフィルム上に塗工した後、70℃で120分加熱乾燥させることにより、樹脂シートを作製した。

[0071] 各種基材（SPCC、PET、PC）上に得られた樹脂シートを乾燥後の膜厚が20μmとなるように塗工し、乾燥させて接着性測定用サンプルを作製した。

得られた測定用サンプルについて、JIS K 5400の碁盤目試験を用いて接着性を評価した。

[0072] (4) 上降伏点応力、破断点歪み及び破断点応力

(シート強度)

得られた樹脂シートについて、JIS K 7113に準拠して、引張試験機（島津製作所製、AUTOGRAPH AGS-J）を用い、引張速度20mm／分の条件にて上降伏点応力（MPa）、破断点歪み（%）及び破断点応力（MPa）の測定を行った。

[0073]

[表1]

	スリ-組成物											評価						
	ポリアニリン/アクリル樹脂											基材密着性			樹脂シート評価			
	平均重合度	アクリル基量 (wt%)	アニリン基量 (wt%)	水酸基量 (wt%)	水酸基半価幅 (cm ⁻¹)	水酸基のモル%換算半価幅 (wt%/cm ⁻¹)	アクリル基量 (wt%)	吸水量 (mg/cm ²)	吸水速度 (mg/cm ² ・min)	粒度分布	SPCC	PET	PC	上昇伏点応力 (MPa)	破断点応力 (MPa)	破断点歪み (%)		
実施例 1	600	30.0	0	58.0	315	0.184	12	3.5	0.4	A	10	6	4	80	100	260		
実施例 2	600	30.0	0	58.0	310	0.187	12	5.0	0.5	A	10	6	4	70	95	290		
実施例 3	600	3.0	0	85.0	300	0.283	12	10.0	1.1	B	10	4	4	60	80	310		
実施例 4	600	0.0	3.5	84.5	330	0.256	12	5.0	0.6	C	10	4	4	100	90	220		
実施例 5	600	43.0	0	45.0	320	0.141	12	2.5	0.3	A	10	8	6	85	105	300		
実施例 6	600	3.0	0	87.0	290	0.293	10	48.0	3.5	B	10	4	4	60	75	230		
実施例 7	4500	30.0	0	60.0	310	0.194	10	5.2	0.4	C	10	4	4	125	135	350		
実施例 8	600	45.0	0	43.0	300	0.143	12	3.2	0.3	B	10	8	6	80	100	305		
実施例 9	600	30.0	0	65.0	300	0.217	5	12.0	1.3	B	10	6	4	100	90	230		
実施例 10	600	24.0	0	58.0	300	0.193	18	9.5	0.8	C	10	6	4	65	100	300		
比較例 1	600	30.0	0	58.0	275	0.211	12	1.9	0.2	D	10	4	4	50	70	200		
比較例 2	600	55.0	0	33.0	280	0.118	12	1.8	0.1	D	10	6	6	45	55	170		
比較例 3	600	0.5	0	87.5	270	0.324	12	1.5	0.1	D	10	4	4	105	110	30		
比較例 4	600	0.8	0	91.2	310	0.294	8	52.0	4.5	D	8	2	2	115	125	10		
比較例 5	600	30.0	0	60.0	425	0.141	10	1.8	0.2	D	10	4	4	130	135	105		

産業上の利用可能性

[0074] 本発明によれば、分散性に優れるとともに、高い機械強度を有する成形体を作製可能なポリビニルアセタール樹脂を提供することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 厚み $10\ \mu\text{m}$ のフィルムに成形した場合の単位面積当たりの吸水量が、 $2\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 以上 $50\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 以下である、ポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項2] 平均重合度が $200\sim 5000$ である、請求項1記載のポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項3] アセタール基量が $1\sim 50$ モル% である、請求項1又は2に記載のポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項4] ケン化度 75 モル% 以上のポリビニルアルコール樹脂のアセタール化物である、請求項1～3のいずれかに記載のポリビニルアセタール樹脂。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のポリビニルアセタール樹脂と、磁性体粉末と、溶剤とを含む、スラリー組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 16/38</i> (2006.01)i; <i>C08L 29/14</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/01</i> (2018.01)i FI: C08F16/38; C08K3/01; C08L29/14		
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) C08F16/38; C08L29/14; C08K3/01		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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 2007-106848 A (NITTO DENKO CORP) 26 April 2007 (2007-04-26) entire text	1-5
A	JP 2004-68013 A (KURARAY CO LTD) 04 March 2004 (2004-03-04) entire text	1-5
A	JP 2008-37890 A (KURARAY CO LTD) 21 February 2008 (2008-02-21) entire text	1-5
A	JP 2020-132863 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 31 August 2020 (2020-08-31) entire text	1-5
A	JP 2019-108267 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 04 July 2019 (2019-07-04) entire text	1-5
A	CN 102924744 A (CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 13 February 2013 (2013-02-13) entire text	1-5
<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 10 November 2021		Date of mailing of the international search report 22 November 2021
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/JP2021/034988

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2007-106848 A	26 April 2007	(Family: none)	
JP 2004-68013 A	04 March 2004	US 2004/0024137 A1	
		EP 1384731 A1	
		CN 1495205 A	
JP 2008-37890 A	21 February 2008	(Family: none)	
JP 2020-132863 A	31 August 2020	(Family: none)	
JP 2019-108267 A	04 July 2019	US 2016/0311199 A1	
		EP 3095767 A1	
		CN 105658595 A	
		KR 10-2016-0108295 A	
CN 102924744 A	13 February 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 16/38(2006.01)i; C08L 29/14(2006.01)i; C08K 3/01(2018.01)i FI: C08F16/38; C08K3/01; C08L29/14		
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）） C08F16/38; C08L29/14; C08K3/01 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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
A	JP 2007-106848 A（日東電工株式会社）26.04.2007（2007-04-26） 全文	1-5
A	JP 2004-68013 A（株式会社クラレ）04.03.2004（2004-03-04） 全文	1-5
A	JP 2008-37890 A（株式会社クラレ）21.02.2008（2008-02-21） 全文	1-5
A	JP 2020-132863 A（積水化学工業株式会社）31.08.2020（2020-08-31） 全文	1-5
A	JP 2019-108267 A（積水化学工業株式会社）04.07.2019（2019-07-04） 全文	1-5
A	CN 102924744 A（CHANGCHUN INSTITUTE OF APPLIED CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES）13.02.2013（2013-02-13） 全文	1-5
<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 10.11.2021	国際調査報告の発送日 22.11.2021	
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） 三宅 澄也 4J 1201 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/034988

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-106848 A	26.04.2007	(ファミリーなし)	
JP 2004-68013 A	04.03.2004	US 2004/0024137 A1	
		EP 1384731 A1	
		CN 1495205 A	
JP 2008-37890 A	21.02.2008	(ファミリーなし)	
JP 2020-132863 A	31.08.2020	(ファミリーなし)	
JP 2019-108267 A	04.07.2019	US 2016/0311199 A1	
		EP 3095767 A1	
		CN 105658595 A	
		KR 10-2016-0108295 A	
CN 102924744 A	13.02.2013	(ファミリーなし)	