

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7581185号
(P7581185)

(45)発行日 令和6年11月12日(2024.11.12)

(24)登録日 令和6年11月1日(2024.11.1)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 L 23/26 (2006.01)	C 0 8 L	23/26
C 0 8 K 5/05 (2006.01)	C 0 8 K	5/05
C 0 8 F 8/20 (2006.01)	C 0 8 F	8/20
C 0 8 F 8/46 (2006.01)	C 0 8 F	8/46
C 0 9 D 5/00 (2006.01)	C 0 9 D	5/00
		D
請求項の数 15 (全22頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2021-514924(P2021-514924)	(73)特許権者	000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(86)(22)出願日	令和2年4月10日(2020.4.10)	(74)代理人	110002147 弁理士法人酒井国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/016126	(72)発明者	神埜 勝 東京都北区王子5丁目2 1 番 1 号 日本製紙株式会社内
(87)国際公開番号	WO2020/213528	(72)発明者	阿部 仁美 東京都北区王子5丁目2 1 番 1 号 日本製紙株式会社内
(87)国際公開日	令和2年10月22日(2020.10.22)	(72)発明者	矢田 実 東京都北区王子5丁目2 1 番 1 号 日本製紙株式会社内
審査請求日	令和5年3月13日(2023.3.13)	(72)発明者	高本 直輔
(31)優先権主張番号	特願2019-78866(P2019-78866)		
(32)優先日	平成31年4月17日(2019.4.17)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 変性ポリオレフィン樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)がアルコール(B)を含む変性成分により変性されている変性ポリオレフィン樹脂(X)と、有機溶剤(C)と、水酸基を含むアクリル樹脂、水酸基を含むポリアル樹脂、及び水酸基を含むポリウレタン樹脂からなる群より選ばれ一種以上と、を含み、下記(I)~(V)を満たす、変性ポリオレフィン樹脂組成物。

(I) 酸変性ポリオレフィン樹脂(A)は、ポリオレフィン(a)が構造(b1)を有する、 - 不飽和カルボン酸の誘導体(b)で変性されている樹脂であり、ここで構造(b1)は、式(1)： - (C=O) - O - (C=O) - で表される基であること。

(II) 変性ポリオレフィン樹脂(X)における構造(b1)の残存率は、0%超~50%以下であること。

(III) 組成物におけるアルコール(B)に由来する基及びアルコール(B)の合計の含有量が、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)が有する構造(b1)1.0molに対し1.0~5.0molであること。

(VI) アルコール(B)が、炭素原子数2~4のアルコールであること。

(V) 有機溶剤(C)が、芳香族溶剤、エステル溶剤、脂肪族炭化水素溶剤、及び脂環式炭化水素溶剤から選ばれる1又は2以上であること。

【請求項2】

変性ポリオレフィン樹脂(X)における構造(b1)の残存率が、2%以上である、請求項1に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 3】

、 - 不飽和カルボン酸の誘導体 (b) が 、 - 不飽和カルボン酸環状無水物である、請求項 1 又は 2 に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 4】

変性ポリオレフィン樹脂 (X) が変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (X 1) である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 5】

酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) が酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (A 1) である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 6】

エポキシ環を含む化合物を更に含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 7】

組成物におけるアルコール (B) に由来する基及びアルコール (B) の合計の含有量が、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) が有する構造 (b 1) 1 . 0 m o l に対し 1 . 2 m o l 以上である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 8】

アルコール (B) が、1 級アルコールを少なくとも含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 9】

有機溶剤 (C) が、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ノナン、デカン、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から選ばれる 1 又は 2 以上を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 10】

酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) の 、 - 不飽和カルボン酸の誘導体 (b) 含有量が 0 . 5 ~ 2 0 重量%である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 11】

酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) の重量平均分子量が 5 , 0 0 0 ~ 3 0 0 , 0 0 0 である請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む、プライマー。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む、塗料。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む、インキ。

【請求項 15】

ポリオレフィン (a) を、少なくとも 1 つのカルボキシル基から誘導される構造 (b 1) を有する 、 - 不飽和カルボン酸の誘導体 (b) で変性し、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) を得ること、

酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) を、炭素原子数 2 ~ 4 のアルコール (B) を酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) が有する構造 (b 1) 1 . 0 m o l に対し 1 . 0 ~ 5 . 0 m o l となる量含む変性成分で変性し、変性ポリオレフィン樹脂 (X) を得ること、

芳香族溶剤、エステル溶剤、脂肪族炭化水素溶剤、及び脂環式炭化水素溶剤から選ばれる 1 又は 2 以上である有機溶媒 (C)、及び、水酸基を含むアクリル樹脂、水酸基を含むポリオール樹脂、及び水酸基を含むポリウレタン樹脂からなる群より選ばれる一種以上を添加すること、

を少なくとも含み、構造 (b 1) が、式 (1) : - (C = O) - O - (C = O) - で表される基である、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物の

10

20

30

40

50

製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性ポリオレフィン樹脂組成物に関し、詳しくは、変性ポリオレフィン樹脂組成物、その用途、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリオレフィン基材は、安価であり、軽量であり、加工しやすいなど多くの利点がある基材であり、自動車、食品包装など各種製品の基材として広く用いられている。ポリオレフィン基材の問題点として、表面自由エネルギーが低いため、塗料、インキとの密着性が低い点が挙げられる。変性ポリオレフィン樹脂を塗料の有効成分として用いる際、ポリオレフィン基材への塗装性を向上させるため、酸変性ポリオレフィン樹脂が広く用いられている。酸成分によりポリオレフィンを変性する酸変性処理により、ポリオレフィン鎖に酸成分基をグラフトさせることができる。その結果、酸変性ポリオレフィン樹脂は塗料と良好な親和性を示し、基材 - 塗料間の付着性を担保することができる。無水マレイン酸による酸変性処理は、通常、押出機による押出変性、もしくは溶液中で行う溶液変性により行われ、いずれも簡便かつ安価に行うことができる。そのため、酸変性ポリオレフィン樹脂は広く用いられている（例えば、特許文献1）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2004-114610号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

酸変性ポリオレフィン樹脂の抱える問題点の1つとして、酸変性ポリオレフィン樹脂の分散液（又は溶液）を長時間静置すると、溶液の増粘がみられることが挙げられる。特に、酸変性ポリオレフィン樹脂を含む分散液中に、水酸基を含む物質又は水酸基等価体構造を含む物質を混合すると、分散液は著しく増粘する。これは、酸変性ポリオレフィン樹脂中の酸成分基が水酸基と反応し、架橋構造を形成するためであると考えられる。分散液が増粘すると、分散液の塗料中への配合操作や、基材への塗布操作が難しくなり、実用に適さなくなってしまう。これまでに、分散液の増粘を抑える試みがなされてきたが、いずれも基材への付着性が担保できない、高温かつ長期間の保管では増粘が抑えられないなどの問題点がある。

【0005】

本発明の目的は、基材への良好な付着性（接着性）を確保しつつ、高温かつ長期間の保存安定性が良好である、酸変性ポリオレフィン樹脂を含む変性ポリオレフィン樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、〔1〕～〔15〕を提供する。

〔1〕酸変性ポリオレフィン樹脂（A）がアルコール（B）を含む変性成分により変性されている変性ポリオレフィン樹脂（X）を含み、下記（I）～（III）を満たす、変性ポリオレフィン樹脂組成物。

（I）酸変性ポリオレフィン樹脂（A）は、ポリオレフィン（a）が少なくとも1つのカルボキシル基から誘導される構造（b1）を有する、 $\text{C}=\text{C}$ - 不飽和カルボン酸及びその誘導体（b）で変性されている樹脂であること。

（II）変性ポリオレフィン樹脂（X）における構造（b1）の残存率は、0%超～50%以下であること。

10

20

30

40

50

(I I I) 組成物におけるアルコールの含有量が、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) が有する構造 (b 1) 1 . 0 m o l に対し 1 . 0 ~ 5 . 0 m o l であること。

[2] 構造 (b 1) が式 (1) : - (C = O) - O - (C = O) - で表される基である、
[1] に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[3] , - 不飽和カルボン酸及びその誘導体 (b) が , - 不飽和ポリカルボン酸環状無水物である、[1] 又は [2] に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[4] 変性ポリオレフィン樹脂 (X) が変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (X 1) である、
[1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[5] 酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) が酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (A 1) である、
[1] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。 10

[6] 水酸基又は水酸基等価体構造を有する物質 (D) を更に含む、[1] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[7] アルコール (B) が炭素原子数 2 ~ 4 のアルコールを少なくとも含む、[1] ~ [6] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[8] アルコール (B) が、1 級アルコールを少なくとも含む、[1] ~ [7] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[9] 有機溶剤 (C) を更に含む、[1] ~ [8] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[1 0] 酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) の , - 不飽和カルボン酸及びその誘導体 (b) 含有量が 0 . 5 ~ 2 0 重量 % である [1] ~ [9] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。 20

[1 1] 酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) の重量平均分子量が 5 , 0 0 0 ~ 3 0 0 , 0 0 0 である [1] ~ [1 0] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物。

[1 2] [1] ~ [1 1] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む、プライマー。

[1 3] [1] ~ [1 1] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む、塗料。

[1 4] [1] ~ [1 1] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む、インキ。

[1 5] ポリオレフィン (a) を、少なくとも 1 つのカルボキシル基から誘導される構造 (b 1) を有する , - 不飽和カルボン酸及びその誘導体 (b) で変性し、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) を得ること、及び 30

酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) を、アルコール (B) を酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) が有する構造 (b 1) 1 . 0 m o l に対し 1 . 0 ~ 5 . 0 m o l となる量含む変性成分で変性し、変性ポリオレフィン樹脂 (X) を得ること、
を少なくとも含む、[1] ~ [1 1] のいずれか 1 項に記載の変性ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂等の非極性樹脂基材への良好な付着性を確保しつつ、高温かつ長期間の保存安定性が良好である。また、本発明の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質の存在下で高温かつ長期間の保管後も増粘が抑制され、良好な付着性、顔料分散性及び色相安定性を示し得る。 40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

変性ポリオレフィン樹脂組成物は、変性ポリオレフィン樹脂 (X) を含む。変性ポリオレフィン樹脂 (X) は、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) をアルコール (B) により変性して得られる樹脂である。

【 0 0 0 9 】

〔酸変性ポリオレフィン樹脂(A)〕

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)(以下、「樹脂(A)」ということがある)は、ポリオレフィン(a)が、 α -不飽和カルボン酸及びその誘導体(b)(以下、「酸成分(b)」ということがある)によりグラフト変性されている酸変性ポリオレフィン樹脂であり(条件(I))、ポリオレフィン(a)に由来する構造と酸成分(b)に由来する構造を有する。樹脂(A)は、1種の酸変性ポリオレフィン樹脂でもよいし2種以上の組み合わせでもよい。本明細書において、酸変性ポリオレフィン樹脂は、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂でもよく、酸変性非塩素化ポリオレフィン樹脂でもよい。

【0010】

(ポリオレフィン(a))

ポリオレフィン(a)は、オレフィンの重合体であればよい。オレフィンの重合に用いられる重合触媒は、特に限定されないが、好ましくはチーグラマー・ナッタ触媒又はメタロセン触媒である。メタロセン触媒を用いると、分子量分布が狭く、ランダム共重合性に優れ、組成分布が狭く、共重合しうるモノマーの範囲が広い等の特徴を有するポリオレフィン(a)を得ることができる。メタロセン触媒は、公知のものを使用し得る。例えば、下記成分(1)及び(2)、更に必要に応じて成分(3)を組み合わせ得られる触媒が挙げられる。中でも、メタロセン触媒は、下記成分(1)及び成分(2)、更に必要に応じて成分(3)を組み合わせ得られる触媒が好ましい。

成分(1): 共役五員環配位子を少なくとも1つ有する周期律表4~6族の遷移金属化合物であるメタロセン錯体。

成分(2): イオン交換性層状ケイ酸塩。

成分(3): 有機アルミニウム化合物。

【0011】

ポリオレフィン(a)としては例えば、ポリプロピレン樹脂、プロピレンと α -オレフィン(例、エチレン、ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ヘブテン)を共重合して得られるプロピレン系共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体)が挙げられる。好ましくはメタロセン触媒を用いて得られるプロピレン系共重合体(中でもランダム共重合体)、より好ましくはメタロセン触媒を用いて得られる、ポリプロピレン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、又はエチレン-プロピレン-ブテン共重合体(中でもランダム共重合体)であり、更に好ましくはエチレン-プロピレン共重合体(中でもランダム共重合体)である。

【0012】

ポリオレフィン(a)のプロピレン構成単位含有率は、60重量%以上が好ましく、70重量%以上がより好ましく、80重量%以上が更に好ましい。ポリオレフィン(a)のプロピレン構成単位含有率は、原料の使用割合であってもよく、NMR解析で算出した値であってもよい。両値は、通常、一致する。

【0013】

ポリオレフィン(a)の構造は、通常の高分子化合物が取り得るアイソタクチック構造、アタクチック構造、シンジオタクチック構造のいずれでもよく、アイソタクチック構造のポリオレフィンが好ましい。メタロセン触媒を用いて得られるポリオレフィンは、通常、アイソタクチック構造を有する。

【0014】

ポリオレフィン(a)は、1種単独のポリオレフィン(a)でもよく、複数のポリオレフィン(a)の組み合わせであってもよい。

【0015】

(酸成分(b))

酸成分(b)でポリオレフィン(a)をグラフト変性することにより、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)が得られる。酸変性ポリオレフィン樹脂(A)が酸成分(b)に由来する構造を含むことにより、変性ポリオレフィン樹脂組成物はより良好な付着性、溶液安定性、顔料分散性、及び色相安定性を発揮することができる。なお、酸成分(b)は、上記

10

20

30

40

50

のとおり、 R^1 、 R^2 - 不飽和カルボン酸及びその誘導体である。

【0016】

R^1 、 R^2 - 不飽和カルボン酸及びその誘導体は、少なくとも1つのカルボキシル基から誘導される構造 (b1) (以下、「構造 (b1)」ともいう) を有する。構造 (b1) としては、例えば、アミノ基、スルホン酸基、カルボキシル基等の置換基、これらの置換基から誘導される構造が挙げられ、好ましくは2以上のカルボキシル基から誘導される構造であり、より好ましくは2以上のカルボキシル基が縮合した2価の基であり、更に好ましくは式 (1) : $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ で表される基である。

【0017】

構造 (b1) を有する R^1 、 R^2 - 不飽和カルボン酸及びその誘導体としては、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水アコニット酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アコニット酸、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートとアミン類との付加物、スルホン酸基を有する重合性不飽和モノマーが挙げられる。中でも、無水マレイン酸、無水アコニット酸、無水イタコン酸が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

10

【0018】

酸成分 (b) は、1種単独の R^1 、 R^2 - 不飽和カルボン酸及びその誘導体から選ばれる化合物でもよいし、2種以上の組み合わせでもよい。2種以上の組み合わせとしては、例えば、上記の R^1 、 R^2 - 不飽和カルボン酸1種以上とその誘導体1種以上の組み合わせ、上記の R^1 、 R^2 - 不飽和カルボン酸2種以上の組み合わせ、上記の R^1 、 R^2 - 不飽和カルボン酸の誘導体2種以上の組み合わせが挙げられ、いずれでもよい。

20

【0019】

(酸成分 (b) の含有率 (含有量))

酸成分 (b) の含有率 (樹脂 (A) の含有量に対する酸成分 (b) の含有量の比 (重量%) ; グラフト重量) は、好ましくは0.5重量%以上、より好ましくは1.0重量%以上、更に好ましくは2.0重量%以上である。上限は、好ましくは20.0重量%以下、より好ましくは15.0重量%以下である。従って、酸成分 (b) の含有率は、好ましくは0.5~20重量%、より好ましくは1.0~20.0重量%、更に好ましくは2.0~15.0重量%である。これにより、基材への付着性が良好となり得る。酸成分 (b) の含有量は、アルカリ滴定法を用いて、JIS K 0070 : 1992 に準じた方法に基づいて測定し得る。

30

【0020】

(樹脂 (A) の製造方法)

樹脂 (A) の製造方法は、ポリオレフィン (a) を酸成分 (b) により変性することを少なくとも含む方法であればよく特に限定されない。例えば、酸成分 (b) によりポリオレフィン (a) をグラフト変性させる方法が挙げられ、好ましくは、ラジカル発生剤の存在下、ポリオレフィン (a) と酸成分 (b) とをラジカル反応させる方法である。

40

【0021】

(ラジカル発生剤)

ラジカル発生剤は、公知のラジカル発生剤の中より適宜選択すればよく、有機過酸化物系化合物が好ましい。有機過酸化物系化合物としては、例えば、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、1,4-ビス[(t-ブチルパーオキシ)イソプロピル]ベンゼン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-シクロヘキサン、シクロヘキサノンパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブ

50

チルパーオキシ - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノエート、*t* - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、*t* - ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、クミルパーオキシオクトエートが挙げられる。中でも、ジ - *t* - ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイドが好ましい。

【 0 0 2 2 】

ラジカル発生剤は、1種単独のラジカル発生剤でもよいし、複数種のラジカル発生剤の組み合わせであってもよい。

【 0 0 2 3 】

ラジカル発生剤の使用量は、ポリオレフィン (a) の合計 (重量) に対し、好ましくは 0 . 1 重量 % 以上、より好ましくは 1 重量 % 以上である。これにより、十分なグラフト効率を保持し得る。上限は通常 1 0 0 重量 % 以下、好ましくは 5 0 重量 % 以下である。これにより、ポリオレフィン (a) の重量平均分子量の低下を防止し得る。従って、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 0 重量 %、より好ましくは 1 ~ 5 0 重量 % である。

10

【 0 0 2 4 】

(樹脂 (A) の重量平均分子量)

樹脂 (A) の重量平均分子量は、好ましくは 5 , 0 0 0 以上、より好ましくは 7 , 0 0 0 以上、更に好ましくは 1 0 , 0 0 0 以上であり、更により好ましくは 3 0 , 0 0 0 以上又は 5 0 , 0 0 0 以上である。上限は、好ましくは 3 0 0 , 0 0 0 以下、より好ましくは 2 5 0 , 0 0 0 以下、更に好ましくは 2 0 0 , 0 0 0 以下、更により好ましくは 1 5 0 , 0 0 0 以下又は 1 2 0 , 0 0 0 以下である。従って、樹脂 (A) の重量平均分子量は、好ましくは 5 , 0 0 0 ~ 3 0 0 , 0 0 0 であり、より好ましくは 7 , 0 0 0 ~ 2 5 0 , 0 0 0 であり、更に好ましくは 1 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0、更により好ましくは 3 0 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0、とりわけ好ましくは 5 0 , 0 0 0 ~ 1 5 0 , 0 0 0 である。これにより、変性ポリオレフィン樹脂組成物を有機溶剤に分散した際の溶液性状が良好となり得、かつ基材への付着性が良好となり得る。

20

【 0 0 2 5 】

重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) 法により、標準ポリスチレン検量線から求めることができる。G P C の測定条件を下記に記す。

装置 : H L C - 8 3 2 0 G P C (東ソー社製)

カラム : T S K - g e l G - 6 0 0 0 H x L , G - 5 0 0 0 H x L , G - 4 0 0 0 H x L , G - 3 0 0 0 H x L , G - 2 0 0 0 H x L (東ソー社製)

30

溶離液 : T H F

流速 : 1 m L / m i n

温度 : ポンプオープン、カラムオープン 4 0

注入量 : 1 0 0 μ L

標準物質 : ポリスチレン E a s i C a l P S - 1 (A g i l e n t T e c h n o l o g y 社製)

【 0 0 2 6 】

[アルコール (B) を含む変性成分]

(アルコール (B))

40

アルコール (B) は、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) から変性ポリオレフィン樹脂 (X) を得る際の変性成分の 1 つである。アルコール (B) を酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) に作用させると、樹脂 (A) 中の構造 (b 1) をより安定な構造へ変換 (例、構造 (b 1) が式 (1) で表される基の場合、エステルへ変換) させることができると推測される。

【 0 0 2 7 】

アルコールは、炭素原子数が 2 ~ 4 であること、及び / 又は第 1 級アルコールであることが好ましい。これにより、樹脂 (A) にグラフトした酸成分 (b) とアルコール (B) との反応性が向上し、経時の高分子量化が抑制され、その結果、増粘抑制効果が十分発揮され得る。酸成分 (b) とアルコール (B) との反応性の向上効果は、アルコール分子の

50

嵩高さが小さくなり、樹脂にグラフトした酸成分 (b) に近づきやすくなるためと推測される。アルコールとしては、例えば、エタノール、1 - プロパノール、1 - ブタノールが挙げられる。アルコール (B) は、1 種単独のアルコールでもよいし、2 種以上の組み合わせでもよい。

【 0 0 2 8 】

アルコール (B) は、変性ポリオレフィン樹脂組成物 (好ましくは、有機溶媒を含む分散液の形態の場合) の保存安定性を高めることができる。その機構は、以下のとおり推測される。樹脂 (A) を有機溶媒に分散して分散液を得、得られた分散液にアルコール (B) を添加すると、酸成分 (b) とアルコール (B) が反応しエステル構造が形成される。そのため、分散液中の酸成分 (b) 同士の相互作用を阻害し樹脂成分の会合を抑制できると推測される。また、分散液が水酸基を含む物質 (D) を更に含む場合、酸成分 (b) と水酸基の反応を阻害し、架橋構造の形成を抑制できると推測される。

10

【 0 0 2 9 】

(アルコール (B) の含有量)

変性ポリオレフィン樹脂組成物の、アルコール (B) の含有量 (構造 (b 1) 1 m o l に対する量) は、好ましくは 1 . 0 m o l 以上、より好ましくは 1 . 2 m o l 以上、更に好ましくは 1 . 3 m o l 以上である。上限は、好ましくは 5 . 0 m o l 以下、より好ましくは 4 . 9 m o l 以下、更に好ましくは 4 . 5 m o l 以下又は 4 . 0 m o l 以下である。従って、アルコール (B) の含有量は、好ましくは 1 . 0 ~ 5 . 0 m o l (条件 (I I I))、より好ましくは 1 . 2 ~ 4 . 9 m o l、更に好ましくは 1 . 2 ~ 4 . 5 m o l、更に好ましくは 1 . 3 ~ 4 . 0 m o l である。これにより、分散液の保存安定性を高めることができ、かつ変性ポリオレフィン樹脂が分散液中に良好に分散できるようになる。アルコール (B) の含有量は、樹脂 (A) を変性する際のアルコール添加量に相当する。そのため、変性ポリオレフィン樹脂組成物中に含まれ得る未反応のアルコールの量も、上記含有量に含まれる。

20

【 0 0 3 0 】

(アルコール以外の変性成分)

アルコール (B) 以外の変性成分としては、例えば、 α 、 β - 不飽和カルボン酸 (例、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸、イタコン酸、アコニット酸)、(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリロニトリル、ビニル基を含有する単量体 (例、スチレン、酢酸ビニル)、ポリスチレン又はポリ (メタ) アクリレート of the 末端に重合性の (メタ) アクリロイル基を有するマクロモノマーが挙げられる。アルコール (B) 以外の変性成分は、酸成分 (b) を含んでもよい。

30

【 0 0 3 1 】

(アルコール (B) を含む変性成分による変性の方法)

アルコール (B) を含む変性成分により樹脂 (A) を変性する方法としては、例えば、樹脂 (A) とアルコール (B) を含む変性成分を、溶媒 (例えば有機溶剤 (C)) 中に同時に又は順次、分散又は溶解して反応させる方法が挙げられる。変性の際の条件は特に限定されない。

【 0 0 3 2 】

[構造 (b 1) の残存率]

変性ポリオレフィン樹脂 (X) における構造 (b 1) の残存率とは、酸変性ポリオレフィン樹脂 (A) 中の構造 (b 1) の量に対する、変性ポリオレフィン樹脂 (X) 中の構造 (b 1) の量の割合である。アルコール (B) を含む変性成分による変性前の構造 (b 1) が、変性後にどの程度残っているかを示す数値である。

40

【 0 0 3 3 】

変性ポリオレフィン樹脂 (X) における構造 (b 1) の残存率は、通常、5 0 % 以下であり (条件 (I I))、好ましくは 4 5 % 以下、より好ましくは 4 0 % 以下、更に好ましくは 3 0 % 以下である。残存率の下限は、通常 0 % 超であり、好ましくは 2 % 以上、より好ましくは 5 % 以上、更に好ましくは 1 0 % 以上である。残存率が上記の値の範囲内であるこ

50

とにより、変性ポリオレフィン樹脂の極性が至適範囲に留まり、変性ポリオレフィン樹脂成分同士や系中の溶剤分子、その他分子との相互作用が適切に行われ、溶液安定性が向上する。

【0034】

残存率は、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)中の構造(b1)の量に対する変性ポリオレフィン樹脂(X)中の構造(b1)の量に対する割合(%)であり、以下の数式(1)で算出することができる。

数式(1)：

$$\text{構造(b1)の残存率(\%)} = A_c / A_a \times 100$$

A_a：酸変性ポリオレフィン樹脂(A)の赤外吸収スペクトルの、1780 cm⁻¹付近に存在するピーク面積をポリオレフィンに特有の1450 cm⁻¹付近に存在するピーク面積で除した値

A_c：変性ポリオレフィン樹脂(X)の赤外吸収スペクトルの、1780 cm⁻¹付近に存在するピーク面積をポリオレフィンに特有の1450 cm⁻¹付近に存在するピーク面積で除した値

【0035】

[塩素化]

変性ポリオレフィン樹脂(X)は、変性塩素化ポリオレフィン樹脂(X1)でもよく、変性非塩素化ポリオレフィン樹脂(X2)でもよい。変性塩素化ポリオレフィン樹脂(X1)であることにより、非極性樹脂基材に対する付着性や、他成分との相溶性がより向上し、良好な顔料分散性、色相安定性が得られる。

【0036】

(塩素化の方法)

変性塩素化ポリオレフィン樹脂(X1)は、製造の何れかの段階で塩素化を行って得ればよい。塩素化を行う段階としては例えば、(例1)ポリオレフィン(a)を塩素化(酸成分(b)のグラフト重合前)、(例2)樹脂(A)を塩素化(酸成分(b)のグラフト重合後)、(例3)アルコール(B)による変性後、が挙げられ、例1及び例2が好ましく、例2がより好ましい。すなわち、樹脂(A)が酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A1)であることが好ましい。

【0037】

塩素化は、対象物に塩素原子を導入する方法であればよく、例えば、対象物を、水、四塩化炭素、又は塩素系溶媒(例、クロロホルム)の溶媒に溶解した後、塩素ガスを吹き込む方法が挙げられる。塩素ガスの吹き込み時、必要に応じて、紫外線を照射してもよいし、ラジカル反応開始剤を存在させてもよい。ラジカル反応開始剤としては、例えば、有機過氧化物系化合物(例、上述のラジカル発生剤の説明にて例示した有機過氧化物系化合物)、アゾニトリル類(例、アゾビスイソブチロニトリル)が挙げられる。塩素ガスの吹き込み時の圧力及び温度は、特に制限されないが、圧力は、常圧及び加圧下のいずれでもよい。温度は、通常、50～140である。系内の塩素系溶媒は、通常、塩素化終了後に、減圧等により留去されるか、又は、有機溶剤で置換される。

【0038】

(塩素含有率(塩素化度))

変性塩素化ポリオレフィン樹脂(X1)の塩素含有率は、特に限定されない。例えば、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A1)の塩素含有率は、好ましくは10重量%以上、より好ましくは15重量%以上である。上限は、好ましくは40重量%以下、より好ましくは30重量%以下である。従って、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A1)の塩素含有率は、10～40重量%が好ましく、15～30重量%がより好ましい。これにより、変性ポリオレフィン樹脂組成物の極性を一定範囲に調整できる。その結果、他の樹脂成分と共に塗料用途で用いる場合、他の樹脂成分との相溶性が良好となり得る。また、変性ポリオレフィン樹脂組成物のポリオレフィン樹脂等の非極性基材に対する付着性が十分発揮され得る。塩素含有率は、JIS-K7229：1995に基づいて測定できる。樹脂(

10

20

30

40

50

X 1) 及び (A 1) の塩素含有率は、通常、同値である。

【0039】

[有機溶剤(C)]

有機溶剤(C)は、変性ポリオレフィン樹脂組成物が、上述した変性ポリオレフィン樹脂(X)の他に含んでもよい任意成分の1つである。有機溶剤(C)(以下「溶剤(C)」)ということがある)を含むことにより、変性ポリオレフィン樹脂組成物は分散液として各種用途において本発明の効果をより効率よく発揮し得る。

【0040】

溶剤(C)としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル溶剤；メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、エチルシクロヘキササン等のケトン溶剤；シクロヘキササン、メチルシクロヘキササン、ノナン、デカン等の脂肪族又は脂環式炭化水素溶剤が挙げられる。溶剤(C)は、1種単独の上記有機溶剤でもよく、2種以上の組み合わせ(例、混合溶剤)でもよい。

【0041】

溶剤(C)の含有量(樹脂(A)に対する量)は、特に限定されないが、10重量%~90重量%が好ましく、20重量%~80重量%がより好ましい。

【0042】

[水酸基又は水酸基等価体構造を含む物質(D)]

水酸基又は水酸基等価体構造を含む物質(D)(以下「物質(D)」)ということがある)は、変性ポリオレフィン樹脂組成物が、上述した変性ポリオレフィン樹脂(X)の他に含んでもよい任意成分の1つである。物質(D)を含むことにより、基材への付着性のさらなる向上、樹脂成分劣化予防等の効果が発揮され得る。

【0043】

水酸基を含む物質(以下、「物質(D-1)」)ということがある)としては、例えば、アクリル樹脂、ポリオール樹脂、ポリウレタン樹脂等のポリオレフィン(a)以外の樹脂が挙げられ、アクリル樹脂が好ましい。アクリル樹脂は、片末端に水酸基1つを有するアクリル樹脂又は片末端にジオールを有するアクリル樹脂が好ましく、片末端にジオールを有するアクリル樹脂がより好ましい。アクリル樹脂の分子量は、好ましくは1,000~200,000、より好ましくは3,000~100,000である。アクリル樹脂の水酸基価は、好ましくは1~200、より好ましくは10~100である。また、物質(D-1)を含むことによる効果としては、例えば、以下の効果が挙げられる：基材への付着性向上；及び上塗り剤を更に塗布する場合、上塗り剤との相互作用による付着性向上。

【0044】

水酸基等価体構造を含む物質(以下、「物質(D-2)」)ということがある)としては、例えば、エポキシ系安定剤等の、エポキシ環を含む化合物が挙げられる。エポキシ系安定剤としては、例えば、エポキシ当量が100から500程度であり、一分子中にエポキシ基を1個以上含むエポキシ化合物が挙げられる。より詳細には、以下の化合物が挙げられる：

【0045】

天然の不飽和基を有する植物油を過酢酸等の過酸でエポキシ化したエポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油；オレイン酸、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等の不飽和脂肪酸をエポキシ化したエポキシ化脂肪酸エステル類；エポキシ化テトラヒドロフタレートに代表されるエポキシ化脂環式化合物；ビスフェノールAや多価アルコールとエピクロルヒドリンとを縮合した、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル；ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、sec-ブチルフェニルグリシジルエーテル、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレンオキサイドグリシジルエーテル等に代表されるモノエポキシ化合物類。

10

20

30

40

50

また、エポキシ環を含まない安定剤でもよく、例えば、ポリ塩化ビニル樹脂の安定剤として使用されている、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸鉛等の金属石鹸類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチルマレート等の有機金属化合物類；ハイドロタルサイト類化合物が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

物質（D - 2）を含むことにより、ポリオレフィン樹脂成分を塩素化した際に発生する塩化水素を捕捉して、樹脂成分の劣化を防ぐことができる。

【 0 0 4 7 】

物質（D）の含有量（樹脂（A）に対する量）は、好ましくは1重量%以上、より好ましくは10重量%以上、更に好ましくは30重量%以上である。上限は、好ましくは300重量%以下、より好ましくは200重量%以下、更に好ましくは100重量%以下である。従って、物質（D）の含有量は、好ましくは1～300重量%、より好ましくは10～200重量%、更に好ましくは30～100重量%である。これにより、基材、上塗りとの相互作用を高めることができ、十分な付着性を確保することができる。また、変性ポリオレフィン樹脂組成物が溶剤（C）を含む場合、物質（D）が樹脂溶液中に良好に分散しうる。

【 0 0 4 8 】

物質（D）は、上記物質（D - 1）及び（D - 2）から選ばれる1種単独でもよく、2種以上の組み合わせでもよいが、物質（D - 1）及び（D - 2）をそれぞれ少なくとも1つ含むことが好ましい。

【 0 0 4 9 】

[樹脂（X）の含有量]

変性ポリオレフィン樹脂組成物中の変性ポリオレフィン樹脂（X）の含有量（固形分）は、変性ポリオレフィン樹脂組成物の用途に応じて適宜設定すればよく、好ましくは10重量%以上、より好ましくは20重量%以上である。これにより、各種基材に対する付着性がより向上する。上限は、100重量%でもよく、好ましくは90重量%以下、より好ましくは80重量%以下である。

【 0 0 5 0 】

[任意成分]

変性ポリオレフィン樹脂組成物は、上述した変性ポリオレフィン樹脂（X）を少なくとも含み、上述のように、有機溶剤（C）、物質（D）を更に含んでもよい。更に、必要に応じて任意成分を含んでもよい。任意成分としては、例えば、安定剤、変性ポリオレフィン樹脂（X）以外の樹脂（例、ポリオレフィン（a）、塩素化ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン（a）及び物質（D）以外の樹脂（例、アルキッド樹脂、ポリアクリルポリオール、ポリエステル樹脂、ポリエステルポリオール、ポリエーテル樹脂、ポリエーテルポリオール、ポリウレタン樹脂）、未反応の変性成分（例、酸成分（b）、アルコール（B）、アルコール（B）以外の変性成分）、顔料、添加剤（例、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料沈降防止剤）が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

[分散液]

変性ポリオレフィン樹脂組成物の形態は特に限定されない。例えば、分散液、溶液、固形が挙げられるが、好ましくは分散液である。変性ポリオレフィン樹脂組成物としての分散液は、組成物を構成する各成分を加温攪拌して得ることができる。

【 0 0 5 2 】

[変性ポリオレフィン樹脂組成物の用途]

変性ポリオレフィン樹脂組成物は、付着性に優れ、長時間保管しても溶液性状が良好に保たれるので、例えば、バインダー（例、塗料用バインダー、インキ用バインダー）、プライマー、塗料、インキ、接着剤などに好適に利用することができる。変性ポリオレフィン樹脂組成物を含むバインダー、プライマー、塗料、及びインキは、変性ポリオレフィン樹脂組成物以外の成分（例えば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、無

10

20

30

40

50

機充填剤等の、いわゆる添加剤)を必要に応じて含んでもよい。

【0053】

[変性ポリオレフィン樹脂組成物の製造方法]

上述の変性ポリオレフィン樹脂組成物は、

ポリオレフィン(a)を、少なくとも1つのカルボキシル基から誘導される構造(b1)を有する、-不飽和カルボン酸及びその誘導體(b)で変性し、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)を得ること、及び

酸変性ポリオレフィン樹脂(A)を、アルコール(B)を酸変性ポリオレフィン樹脂(A)が有する構造(b1)1.0molに対し1.0~5.0molとなる量含む変性成分で変性し、変性ポリオレフィン樹脂(X)を得ること

を少なくとも含む方法により製造することができる。各原料、変性等の実施条件については、前段で説明したとおりである。

10

【0054】

上記製造方法は、組成物に必要なに応じて添加される、有機溶剤(C)、物質(D)、他の成分を添加することを含んでもよい。これらの成分の添加時期は特に限定されず、酸成分(b)による変性の際に添加、アルコール(B)による変性の際に添加、変性ポリオレフィン樹脂(X)に対して添加、のいずれでもよい。有機溶剤(C)は、アルコール(B)による変性の際に酸変性ポリオレフィン樹脂(A)に対し添加することが好ましく、酸変性ポリオレフィン樹脂(A)を有機溶剤(C)に添加し溶解又は分散させ、その後アルコール(B)を添加することがより好ましい。物質(D-1)は、アルコール(B)による変性の際に酸変性ポリオレフィン樹脂(A)に対し添加することが好ましく、アルコール(B)の添加と同時又はアルコール(B)の添加に続いて添加することがより好ましい。物質(D-2)は、変性ポリオレフィン樹脂(X)の製造過程で添加することが好ましく、酸変性後又は必要に応じて行われる塩素化後に添加することがより好ましい。

20

【実施例】

【0055】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。以下の実施例は、本発明を好適に説明するためのものであって、本発明を限定するものではない。製造例、実施例及び比較例の物性値等の測定および評価方法は以下に示した(記載がない場合、上述の方法に従った)。また、「部」は、特に断りがない限り、重量換算である。

30

【0056】

[重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)]

製造例で製造した樹脂について、GPCにより下記条件に従い測定した。

装置：HLC-8320GPC(東ソー社製)

カラム：TSK-gel G-6000 HxL, G-5000 HxL, G-4000 HxL, G-3000 HxL, G-2000 HxL(東ソー社製)

溶離液：THF

流速：1mL/min

温度：ポンプオープン、カラムオープン40

注入量：100μL

標準物質：ポリスチレン Easical PS-1(Agilent Technology社製)

40

【0057】

[酸成分(b1)の含有率(%)]

アルカリ滴定法を用いて、JIS K 0070:1992に準じた方法で測定を行った。

【0058】

[塩素含有率(重量%)]

JIS-K7229:1995に準じた方法で測定を行った。

【0059】

[調製直後の分散液の安定性の評価]

50

実施例及び比較例にて調製した樹脂成分の固形分50%である分散液を、調製直後の溶液性状を目視評価し、以下のA～Dに分類した。A～Cであれば、実用上問題が無いと判断できる。

A：溶液の増粘、分離が確認されず、透明な色味である。

B：溶液の増粘、分離が見られないが、溶液が僅かに濁っている。

C：溶液の分離は見られないが、溶液が明らかに濁っている。

D：溶液が二層分離する、大きく増粘する、或いは凝集物が目視にて観察される。

【0060】

[式： $-(C=O)-O-(C=O)-$ で表される構造の残存率]

各製造例で得られる酸変性ポリオレフィンの赤外吸収スペクトルを測定し、 1780 cm^{-1} 付近に存在するピークを該構造に特有のピークとし、 1450 cm^{-1} 付近に存在するポリオレフィンに特有のピーク面積で除した値をAaとした。次に、各実施例で得られる分散液（アルコール（B）を添加して1時間後）の赤外線吸収スペクトルを測定し、以後Aaと同様の操作にて値Acを求めた。値Aa及びAcを以下の数式（1）に代入して、該構造の残存率を求めた。

数式（1）：

残存率 = $Ac / Aa \times 100$ (%)

【0061】

[分散液の貯蔵安定性の評価]

調製直後の分散液の安定性の評価試験においてA～Cと判定された分散液を、本試験に供した。実施例及び比較例にて調製した樹脂成分の固形分50%である分散液を、40にて1ヶ月間保存した後、同様に溶液性状を目視観察した。A～C評価であれば、実用上問題が無いと判断され得る。

A：溶液の増粘、分離が確認されず、調製直後と同様の概観である。

B：溶液の増粘、分離が見られないが、調製直後と比べて僅かに増粘している。

C：溶液の分離は見られないが、調製直後と比べて明らかに増粘している。

D：溶液が二層分離する、大きく増粘する、或いは凝集物が目視にて観察される。

本試験にて実用上問題が無いと判定された分散液を、付着性試験に供した。

【0062】

[試験片の作製]

超高剛性ポリプロピレン板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂し、乾燥塗膜が $10 \sim 15\ \mu\text{m}$ となるよう樹脂成分の分散液をスプレー塗装し、樹脂成分の融点+15で5分間プレヒートを行った。次に、樹脂成分を含む1Kベース（1K coating for base coat）をスプレー塗装し、10分静置後、2Kクリアー（2K coating for base coat）を塗装した。その後、樹脂成分の融点+15で30分間の焼付け処理を行い、試験片を作製した。この試験片を用いて以下の付着性試験を行った。

【0063】

[付着性試験]

試験片の塗膜に1mm間隔で素地に達する線状の刻みを縦横に入れて、100個の区画（碁盤目）を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて180°方向に引き剥がした。セロハン粘着テープを密着させて引き剥がす操作を同一の100個の区画につき10回行い、付着性（接着性）を以下に示す基準で評価した。剥離した塗膜の区画が50個以下（即ち、A～C評価）であれば、実用上問題はないと判断され得る。

A：塗膜の剥離がない。

B：剥離した塗膜の区画が1個以上10個以下である。

C：剥離した塗膜の区画が10個より多く50個以下である。

D：剥離した塗膜の区画が50個より多い。

【0064】

[顔料の分散及び顔料配合塗料の調製]：

実施例及び比較例にて調製した樹脂成分の固形分が50%である分散液を40部、顔料20部、キシレン10部、酢酸ブチル10部及び樹脂成分と同体積のガラスビーズをバッチ式SGミルに仕込み、4時間分散した(60mmインペラー, 2000rpm)。アクリル樹脂20部を更に配合し、ディスパーで攪拌して顔料配合塗料(青、黄、赤、白)を調製した。使用した樹脂成分及び顔料の内訳を表3に示す。なお、顔料及びアクリル樹脂の詳細は下記のとおりである。

青色顔料：fastogen(登録商標) Blue 5480(大日本インキ社製)

黄色顔料：HOSTAPERMYELLOW H3g(クラリアント社製)

赤色顔料：イルガジン(登録商標) DPPレッド BO(チバスペシャルティ社製)

白色顔料：酸化チタンR-820(石原産業社製)

アクリル樹脂：ダイヤナール(登録商標) BR-116(三菱レイヨン社製)

【0065】

調製した顔料配合塗料(青、黄、赤、白)について、下記手法によって顔料分散性、色相安定性を評価した。

【0066】

[顔料配合塗料の顔料分散性]：

得られた塗料を3日間室温にて保存した後、顔料の分離状態を目視観察した。また、JISK-5600-2-5分散度試験に準じて、ツブゲージを用いて下記評価基準により顔料分散性を評価した。顔料成分が10 μ m未満で分散されていれば(即ち、A~C評価であれば)、実用上問題はないと判断され得る。

A：塗料中に顔料が均一に分散されており、色味が調製直後と変わらない。

B：塗料中に顔料が均一に分散されているが、塗料を振とうすると塗料中に影(モヤ)が確認される。

C：顔料成分がツブゲージ10 μ m未満で分散されている。

D：顔料成分がツブゲージ10 μ m以上である。

【0067】

[顔料配合塗料の色相安定性]：

顔料配合塗料を3日間室温にて保存した後、ブリキ板に8ミルのドクターブレードで塗布し、60 $^{\circ}$ Cで3分間乾燥した。乾燥物をデジタル測色色差機(スガ試験機社製)で測色した。この値と保存前初期値から、Eを求めた。Eの値が10以下(即ち、A~C評価)であれば、実用上問題はないと判断され得る。

A：Eの値が0.5以下である。

B：Eの値が0.5より高く、2以下である。

C：Eの値が2より高く、10以下である。

D：Eの値が10より高い。

【0068】

(製造例1；酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-1)の製造)

メタロセン触媒を重合触媒として製造した、ポリオレフィン(a)としてのプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン構成単位の含有率：96重量%、エチレン構成単位の含有率：4重量%)100部、及び、 α -不飽和カルボン酸環状無水物としての無水マレイン酸10部、ラジカル発生剤としてのジ-t-ブチルパーオキサイド2部を、均一に混合し、二軸押出機(L/D=60、直径=15mm、第1~第14バレル)に供給した。

【0069】

滞留時間が10分、回転数200rpm、バレル温度が100 $^{\circ}$ C(第1、2バレル)、200 $^{\circ}$ C(第3~8バレル)、90 $^{\circ}$ C(第9、10バレル)、110 $^{\circ}$ C(第11~14バレル)の条件で反応を行った。その後、減圧処理を行って未反応の無水マレイン酸を除去し、無水マレイン酸で変性した酸変性ポリオレフィン(エチレン-プロピレン)樹脂を得た。

【0070】

該酸変性ポリオレフィン樹脂100部を、グラスライニングされた反応釜に投入した。

クロロホルムを加え、 2 kg f / cm^2 の圧力下、温度 110 で樹脂を十分に溶解した後、ラジカル発生剤としてのアゾビスイソブチロニトリル2部を加え、上記釜内圧力を 2 kg f / cm^2 に制御しながら塩素ガスを吹き込み、塩素化を行った。

【0071】

反応終了後、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質(D)(安定剤)としてのエポキシ化合物(エポサイザーW-100EL、大日本インキ化学工業社製)6部を添加し、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給し、脱溶剤し、固形化し、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-1)を得た。得られた酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-1)は、重量平均分子量が $50,000$ であり、無水マレイン酸の含有率が5重量%であり、塩素含有率が20重量%であった。

10

【0072】

(製造例2;酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-2)の製造)

メタロセン触媒を重合触媒として製造した、ポリオレフィン(a)としてのプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン構成単位の含有率:96重量%、エチレン構成単位の含有率:4重量%)100部、及び、不飽和カルボン酸環状無水物としての無水マレイン酸15部、ラジカル発生剤としてのジ-t-ブチルパーオキサイド2部を、均一に混合し、二軸押出機(L/D=60、直径=15mm、第1~第14バレル)に供給した。

【0073】

滞留時間が10分、回転数 200 rpm 、バレル温度が 100 (第1、2バレル)、 200 (第3~8バレル)、 90 (第9、10バレル)、 110 (第11~14バレル)の条件で反応を行った。その後、減圧処理を行って未反応の無水マレイン酸を除去し、無水マレイン酸で変性した酸変性ポリオレフィン(エチレン-プロピレン)樹脂を得た。

20

【0074】

該酸変性ポリオレフィン樹脂100部を、グラスライニングされた反応釜に投入した。クロロホルムを加え、 2 kg f / cm^2 の圧力下、温度 110 で樹脂を十分に溶解した後、ラジカル発生剤としてのアゾビスイソブチロニトリル2部を加え、上記釜内圧力を 2 kg f / cm^2 に制御しながら塩素ガスを吹き込み、塩素化を行った。

【0075】

反応終了後、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質(D)(安定剤)としてのエポキシ化合物(エポサイザーW-100EL、大日本インキ化学工業社製)6部を添加し、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給し、脱溶剤し、固形化し、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-2)を得た。得られた酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-2)は、重量平均分子量が $10,000$ であり、無水マレイン酸の含有率が10重量%であり、塩素含有率が10重量%であった。

30

【0076】

(製造例3;酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-3)の製造)

メタロセン触媒を重合触媒として製造した、ポリオレフィン(a)としてのプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン構成単位の含有率:96重量%、エチレン構成単位の含有率:4重量%)100部、及び、不飽和カルボン酸環状無水物としての無水マレイン酸3部、ラジカル発生剤としてのジ-t-ブチルパーオキサイド2部を、均一に混合し、二軸押出機(L/D=60、直径=15mm、第1~第14バレル)に供給した。

40

【0077】

滞留時間が10分、回転数 200 rpm 、バレル温度が 100 (第1、2バレル)、 200 (第3~8バレル)、 90 (第9、10バレル)、 110 (第11~14バレル)の条件で反応を行った。その後、減圧処理を行って未反応の無水マレイン酸を除去し、無水マレイン酸で変性した酸変性ポリオレフィン(エチレン-プロピレン)樹脂を得た。

【0078】

該酸変性ポリオレフィン樹脂100部を、グラスライニングされた反応釜に投入した。

50

クロロホルムを加え、 2 kg f / cm^2 の圧力下、温度 110 で樹脂を十分に溶解した後、ラジカル発生剤としてのアゾビスイソブチロニトリル2部を加え、上記釜内圧力を 2 kg f / cm^2 に制御しながら塩素ガスを吹き込み、塩素化を行った。

【0079】

反応終了後、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質(D)(安定剤)としてのエポキシ化合物(エポサイザーW-100EL、大日本インキ化学工業社製)6部を添加し、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給し、脱溶剤し、固形化し、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-3)を得た。得られた酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-3)は、重量平均分子量が $200,000$ であり、無水マレイン酸の含有率が1重量%であり、塩素含有率が30重量%であった。

10

【0080】

(製造例4;酸変性ポリオレフィン樹脂(A-4)の製造)

メタロセン触媒を重合触媒として製造した、ポリオレフィン(a)としてのプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン構成単位の含有率:96重量%、エチレン構成単位の含有率:4重量%)100部、及び、不飽和カルボン酸環状無水物としての無水マレイン酸10部、ラジカル発生剤としてのジ-t-ブチルパーオキサイド2部を、均一に混合し、二軸押出機(L/D=60、直径=15mm、第1~第14バレル)に供給した。

【0081】

滞留時間が10分、回転数 200 rpm 、バレル温度が 100 (第1、2バレル)、 200 (第3~8バレル)、 90 (第9、10バレル)、 110 (第11~14バレル)の条件で反応を行った。その後、減圧処理を行って未反応の無水マレイン酸を除去し、無水マレイン酸で変性した酸変性ポリオレフィン(エチレン-プロピレン)樹脂を得た。

20

【0082】

反応終了後、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質(D)(安定剤)としてのエポキシ化合物(エポサイザーW-100EL、大日本インキ化学工業社製)6部を添加し、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給し、脱溶剤し、固形化し、酸変性ポリオレフィン樹脂(A-4)を得た。得られた酸変性ポリオレフィン樹脂(A-4)は、重量平均分子量が $50,000$ であり、無水マレイン酸の含有率が5重量%であった。

30

【0083】

(製造例5;塩素化ポリオレフィン樹脂(A-5)の製造)

メタロセン触媒を重合触媒として製造した、ポリオレフィン(a)としてのプロピレン系ランダム共重合体(プロピレン構成単位の含有率:96重量%、エチレン構成単位の含有率:4重量%)100部、及びラジカル発生剤としてのジ-t-ブチルパーオキサイド2部を、均一に混合し、二軸押出機(L/D=60、直径=15mm、第1~第14バレル)に供給した。

【0084】

滞留時間が10分、回転数 200 rpm 、バレル温度が 100 (第1、2バレル)、 200 (第3~8バレル)、 90 (第9、10バレル)、 110 (第11~14バレル)の条件で反応を行い、ポリオレフィン(エチレン-プロピレン)樹脂を得た。

40

【0085】

該ポリオレフィン樹脂を、ガラスライニングされた反応釜に投入した。クロロホルムを加え、 2 kg f / cm^2 の圧力下、温度 110 で樹脂を十分に溶解した後、ラジカル発生剤としてのアゾビスイソブチロニトリル2部を加え、上記釜内圧力を 2 kg f / cm^2 に制御しながら塩素ガスを吹き込み、塩素化を行った。

【0086】

反応終了後、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質(D)(安定剤)としてのエポキシ化合物(エポサイザーW-100EL、大日本インキ化学工業社製)6部を添加し、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給し、脱溶剤し

50

、固形化し塩素化ポリプロピレン樹脂としての、塩素化ポリオレフィン樹脂（A - 5）を得た。得られた塩素化ポリオレフィン樹脂（A - 5）は、重量平均分子量が50,000であり、塩素含有率が20重量%であった。

【0087】

（製造例6；ポリオレフィン樹脂（A - 6）の製造）

メタロセン触媒を重合触媒として製造した、ポリオレフィン（a）としてのプロピレン系ランダム共重合体（プロピレン構成単位の含有率：96重量%、エチレン構成単位の含有率：4重量%）100部、及びラジカル発生剤としてのジ - t - ブチルパーオキサイド2部を、均一に混合し、二軸押出機（L / D = 60、直径 = 15 mm、第1～第14バレル）に供給した。

10

【0088】

滞留時間が10分、回転数200 rpm、バレル温度が100（第1、2バレル）、200（第3～8バレル）、90（第9、10バレル）、110（第11～14バレル）の条件で反応を行い、ポリオレフィン（エチレン - プロピレン）樹脂を得た。

【0089】

反応終了後、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質（D）（安定剤）としてのエポキシ化合物（エポサイザーW - 100EL、大日本インキ化学工業社製）6部を添加し、スクリーシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給し、脱溶剤し、固形化し、ポリオレフィン樹脂（A - 6）を得た。得られたポリオレフィン樹脂（A - 6）は、重量平均分子量が50,000であった。

20

【0090】

【表1】

表1 酸変性ポリオレフィン樹脂（A）

番号	重量平均分子量	酸成分の含有量	塩素化度
A-1	50,000	5重量%	20重量%
A-2	10,000	10重量%	10重量%
A-3	200,000	1重量%	30重量%
A-4	50,000	5重量%	—
A-5	50,000	—	20重量%
A-6	50,000	—	—

30

【0091】

（実施例1；樹脂成分（X - 1）の分散液の製造）

製造例1で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂（A - 1）40部を、有機溶剤（C）としてのトルエン48部に溶解し、アルコール（B）としての1 - ブタノールを2部添加し、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質（D）としてのアクリル樹脂（アクトフロー（登録商標）UT - 1001、綜研化学製、分子量3500、水酸基価57 ± 2）を10部添加して加温攪拌して、固形分が50重量%である、樹脂成分（X - 1）の分散液を得た。

40

【0092】

（実施例2；樹脂成分（X - 2）の分散液の製造）

製造例2で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂（A - 2）40部を、有機溶剤（C）としての酢酸ブチル38部に溶解し、アルコール（B）としての1 - プロパノールを12部添加し、物質（D）としてのアクリル樹脂（アクトフロー（登録商標）UT - 1001、綜研化学製、分子量3500、水酸基価57 ± 2）を10部添加して加温攪拌して、固形分が50重量%である、樹脂成分（X - 2）の分散液を得た。

【0093】

（実施例3；樹脂成分（X - 3）の分散液の製造）

製造例3で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂（A - 3）40部を、有機溶剤（C）

50

としてのキシレン 49.6 部に溶解し、アルコール (B) としてのエタノールを 0.4 部添加し、物質 (D) としてのアクリル樹脂 (アクトフロー (登録商標) UT-1001、綜研化学製、分子量 3500、水酸基価 57 ± 2) を 10 部添加して加温攪拌し、固形分が 50 重量%である、樹脂成分 (X-3) の分散液を得た。

【0094】

(実施例 4 ; 樹脂成分 (X-4) の分散液の製造)

製造例 4 で得た酸変性ポリオレフィン樹脂 (A-4) 40 部を、有機溶剤 (C) としてのトルエン 48 部に溶解し、アルコール (B) としての 1-ブタノールを 2 部添加し、物質 (D) としてのアクリル樹脂 (アクトフロー (登録商標) UT-1001、綜研化学製、分子量 3500、水酸基価 57 ± 2) を 10 部添加して加温攪拌し、固形分が 50 重量%

10

【0095】

(比較例 1 ; 樹脂成分 (X-5) の分散液の製造)

製造例 5 で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (A-5) 40 部を、有機溶剤 (C) としてトルエン 48 部に溶解し、アルコール (B) としての 1-ブタノールを 2 部添加し、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質 (D) としてアクリル樹脂 (アクトフロー (登録商標) UT-1001、綜研化学製、分子量 3500、水酸基価 57 ± 2) を 10 部添加して加温攪拌し、固形分が 50 重量%である、樹脂成分 (X-5) の分散液を得た。

【0096】

(比較例 2 ; 樹脂成分 (X-6) の分散液の製造)

製造例 1 で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (A-1) 40 部を、溶剤 (C') として水 48 部に分散させたのち、アルコール (B) としての 1-ブタノールを 2 部添加し、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質 (D) としてアクリル樹脂 (アクトフロー (登録商標) UT-1001、綜研化学製、分子量 3500、水酸基価 57 ± 2) を 10 部添加して加温攪拌し、固形分が 50 重量%である、樹脂成分 (X-6) の分散液を得た。

20

【0097】

(比較例 3 ; 樹脂成分 (X-7) の分散液の製造)

製造例 1 で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (A-1) 40 部を、有機溶剤 (C) としてトルエン 50 部に溶解し、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質 (D) としてアクリル樹脂 (アクトフロー (登録商標) UT-1001、綜研化学製、分子量 3500、水酸基価 57 ± 2) を 10 部添加して加温攪拌し、固形分が 50 重量%である、樹脂成分 (X-7) の分散液を得た。

30

【0098】

(比較例 4 ; 樹脂成分 (X-8) の分散液の製造)

製造例 1 で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (A-1) 40 部を、有機溶剤 (C) としてトルエン 48 部に溶解し、アルコール (B) として 2-ブタノールを 2 部添加し、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質 (D) としてアクリル樹脂 (アクトフロー (登録商標) UT-1001、綜研化学製、分子量 3500、水酸基価 57 ± 2) を 10 部添加して加温攪拌し、固形分が 50 重量%である、樹脂成分 (X-8) の分散液を得た。

【0099】

(比較例 5 ; 樹脂成分 (X-9) の分散液の製造)

製造例 1 で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (A-1) 40 部を、有機溶剤 (C) としてトルエン 48 部に溶解し、アルコール (B) として 1-ペンタノールを 2 部添加し、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質 (D) としてアクリル樹脂 (アクトフロー (登録商標) UT-1001、綜研化学製、分子量 3500、水酸基価 57 ± 2) を 10 部添加して加温攪拌し、固形分が 50 重量%である、樹脂成分 (X-9) の分散液を得た。

40

【0100】

(比較例 6 ; 樹脂成分 (X-10) の分散液の製造)

製造例 1 で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂 (A-1) 40 部を、有機溶剤 (C) としてトルエン 48 部に溶解し、アルコール (B) としてメタノールを 2 部添加し、水酸

50

基もしくは水酸基等価体構造を含む物質(D)としてアクリル樹脂(アクトフロー(登録商標)UT-1001、綜研化学製、分子量3500、水酸基価 57 ± 2)を10部添加して加温攪拌し、固形分が50重量%である、樹脂成分(X-10)の分散液を得た。

【0101】

(比較例7;樹脂成分(X-11)の分散液の製造)

製造例6で得たポリオレフィン樹脂(A-6)40部を、有機溶剤(C)としてトルエン48部に溶解し、アルコール(B)として1-ブタノールを2部添加し、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質(D)としてアクリル樹脂(アクトフロー(登録商標)UT-1001、綜研化学製、分子量3500、水酸基価 57 ± 2)を10部添加して加温攪拌し、固形分が50重量%である、樹脂成分(X-11)の分散液を得た。

10

【0102】

(比較例8;樹脂成分(X-12)の分散液の製造)

製造例1で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-1)40部を、有機溶剤(C)としてトルエン49.8部に溶解し、アルコール(B)として1-ブタノールを0.2部添加し、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質(D)としてアクリル樹脂(アクトフロー(登録商標)UT-1001、綜研化学製、分子量3500、水酸基価 57 ± 2)を10部添加して加温攪拌し、固形分が50重量%である、樹脂成分(X-12)の分散液を得た。

【0103】

(比較例9;樹脂成分(X-13)の分散液の製造)

製造例1で得た酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂(A-1)40部を、有機溶剤(C)としてトルエン43.8部に溶解し、アルコール(B)として1-ブタノールを6.2部添加し、水酸基もしくは水酸基等価体構造を含む物質(D)としてアクリル樹脂(アクトフロー(登録商標)UT-1001、綜研化学製、分子量3500、水酸基価 57 ± 2)を10部添加して加温攪拌し、固形分が50重量%である、樹脂成分(X-13)の分散液を得た。

20

【0104】

30

40

50

【表 2】

表 2. 実施例及び比較例の組成物

番号	樹脂 (A)	溶剤 (C)	アルコール (B)	樹脂(A)中の 物質(D-2)の 含有量	A/C/B/D-1の 配合比(重量 比)	-(C=O)-O-(C=O)- 1molに対するアルコー ル(B)の添加量(mol)	-(C=O)-O-(C =O)-の残存率
実施 例1	A-1	トルエン	1-ブタノ ール	5.7重量%	40/48/2/10	1.3	20%
実施 例2	A-2	酢酸ブ チル	1-プロパ ノール	5.7重量%	40/38/12/ 10	4.9	5%
実施 例3	A-3	キシレン	エタノール	5.7重量%	40/49.6/0. 4/10	2.1	15%
実施 例4	A-4	トルエン	1-ブタノ ール	5.7重量%	40/48/2/10	1.3	50%
比較 例1	A-5	トルエン	1-ブタノ ール	5.7重量%	40/48/2/10	-	-
比較 例2	A-1	水	1-ブタノ ール	5.7重量%	40/48/2/10	1.3	0%
比較 例3	A-1	トルエン	-	5.7重量%	40/50/0/10	0.0	100%
比較 例4	A-1	トルエン	2-ブタノ ール	5.7重量%	40/48/2/10	1.3	55%
比較 例5	A-1	トルエン	1-ペンタ ノール	5.7重量%	40/48/2/10	1.1	70%
比較 例6	A-1	トルエン	メタノール	5.7重量%	40/48/2/10	3.1	60%
比較 例7	A-6	トルエン	1-ブタノ ール	5.7重量%	40/48/2/10	-	-
比較 例8	A-1	トルエン	1-ブタノ ール	5.7重量%	40/49.8/ 0.2/10	0.1	88%
比較 例9	A-1	トルエン	1-ブタノ ール	5.7重量%	40/43.8/ 6.2/10	5.1	20%

【0105】

各実施例、比較例の分散液について、安定性の評価を行うとともに、試験片を作製し、付着性試験を確認した。また、分散液、顔料及び相溶化剤を混合して塗料を調製し、顔料分散性と色相安定性も評価した。表3に評価結果を記す。

【0106】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3. 実施例もしくは比較例の試験結果

番号	試験結果										
	調製直後の 溶液性状	貯蔵安定性	付着性	顔料分散性				色相安定性			
				赤	青	黄	白	赤	青	黄	白
実施例1	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例2	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A
実施例3	A	B	A	C	C	C	B	C	C	C	B
実施例4	B	B	C	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	B	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	A	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例4	A	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例5	B	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例6	C	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例7	C	A	D	D	D	D	D	D	D	D	D
比較例8	A	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例9	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

10

20

【0107】

上記試験結果より、実施例において得られた、酸変性ポリオレフィン樹脂を有機溶剤中に分散させた分散液に、該当範囲のアルコールを加えた樹脂組成物においては、比較例の組成物と比較して、調製直後の溶液性状が良好であり、1か月後も大きな増粘がみられず、かつ基材への付着性、顔料分散性及び色相安定性も良好であることが分かる。

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 9 D 7/65 (2018.01) C 0 9 D 7/65
C 0 9 D 11/03 (2014.01) C 0 9 D 11/03
C 0 9 D 123/26 (2006.01) C 0 9 D 123/26

東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内

審査官 今井 督

(56)参考文献 米国特許第05525672 (US, A)
国際公開第2008/072689 (WO, A1)
特開昭61-111346 (JP, A)
国際公開第2019/235359 (WO, A1)
特表2008-516053 (JP, A)
特開平03-115476 (JP, A)
特開平04-288336 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 23/00 - 23/36
C 0 8 K 3/00 - 13/08
C 0 8 F 8/00 - 8/50
C 0 8 F 255/00 - 255/10
C 0 9 D 5/00 - 9/10
C 0 9 D 123/00 - 123/36
C 0 9 D 151/00 - 151/10
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)