

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/201083 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 261/02 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) *C08K 3/013* (2018.01)
C08L 51/06 (2006.01) *C08K 3/24* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/013785
- (22) 国際出願日: 2021年3月31日(31.03.2021)
- (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 2020-066462 2020年4月2日(02.04.2020) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(**KURARAY CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1 6
2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 今岡 依理子 (**IMAOKA, Yoriko**);
〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7 4 7
1 番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
田岡 悠太 (**TAOKA, Yuta**); 〒7138550 岡山県
倉敷市玉島乙島7 4 7 1 番地 株式
会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人せとうち国際特許事
務所 (**SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT
FIRM**); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4 丁目
9 番1 号 グロース第2ビル Okayama (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))

(54) **Title:** AQUEOUS EMULSION AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 水性エマルジョン及びその製造方法

(57) **Abstract:** This aqueous emulsion comprises a dispersoid (A), a dispersant (B), and inorganic fine particles (C), wherein: a polymer (A1), which contains 95-99.95 mass% of an unsaturated monomer unit having no carboxyl group and 0.05-5 mass% of an unsaturated monomer unit having a carboxyl group, is contained as the dispersoid (A); an ethylene-vinyl alcohol copolymer (B1) having an ethylene unit content of 1-12 mol% (exclusive of 12) is contained as the dispersant (B); the content of the dispersant (B) is 2-20 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the dispersoid (A); and the content of the inorganic fine particles (C) is 0.2-15 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the dispersoid (A). Consequently, an aqueous emulsion having excellent adhesiveness when used as an adhesive is provided.

(57) 要約: 分散質(A)、分散剤(B)及び無機微粒子(C)を含む水性エマルジョンであって;カルボキシル基を有さない不飽和単量体単位を95~99.95質量%、カルボキシル基を有する不飽和単量体単位を0.05~5質量%含む重合体(A1)を分散質(A)として含み、エチレン単位の含有量が1モル%以上12モル%未満であるエチレン-ビニルアルコール共重合体(B1)を分散剤(B)として含み、分散剤(B)の含有量が、分散質(A)100質量部に対して2~20質量部であり、無機微粒子(C)の含有量が、分散質(A)100質量部に対して0.2~15質量部である水性エマルジョン。これにより、接着剤として用いたときに、優れた接着性を有する水性エマルジョンが提供される。

WO 2021/201083 A1

明 細 書

発明の名称：水性エマルジョン及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、分散質、分散剤及び無機微粒子を含む水性エマルジョンに関する。また本発明は当該水性エマルジョンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、木工、紙工、繊維加工等の用途に使用される接着剤において、高度な接着力、耐水性等が求められる場合には、メラミン樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂、またはN-メチロールアクリルアミド等の架橋性モノマーを共重合させた酢酸ビニル樹脂エマルジョン等が使用されてきた。しかし、これらの樹脂はいずれもホルムアルデヒドを放散する。ホルムアルデヒドは有害性を持つことが知られていたが、建築基準法の改正によって一定基準以上のホルムアルデヒドを放散する部材の使用が禁止、または制限されたことから、これまで以上にホルムアルデヒドを放散する接着剤及びこれを用いて製造された部材の使用が避けられる傾向にある。

[0003] これに対応する手段として、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略す）にアセトアセチル基を導入したアセトアセチル化PVAを、保護コロイドとして使用するとともに、アセトアセチル基含有モノマーと酢酸ビニルとを乳化共重合させ、アセトアセチル基の架橋により耐水性や、接着力の向上を実現する方法が検討されてきた(特許文献1)。しかしながら、この方法で得られた重合体は、保存中にアセトアセチル基同士の自己架橋反応が進行してしまい、増粘、固化してしまうという問題がある。添加剤等による改善検討も行われているが、未だ有効な方法は見出されていない。

[0004] また、分散質としてエチレン性不飽和単量体単位およびジエン系不飽和単量体単位から選ばれる少なくとも一種の単量体単位を主成分とし、かつ、シリル基を有する不飽和単量体単位を少量含有する重合体微粒子を用いる方法が検討されてきた(特許文献2)。この場合、得られる重合体は耐水接着性

の点で優れた効果を示す。しかしながら、シリル基を有する不飽和単量体が重合を不安定化し凝集物が発生するなど、重合安定性の点で問題があることがわかっている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-282004号公報

特許文献2：特開2007-23148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、接着剤として用いたときに、優れた接着性を有する水性エマルジョンを提供することを目的とする。また本発明は、重合安定性に優れた、水性エマルジョンの製造方法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

[0007] 本発明者らは、鋭意検討を行った結果、カルボキシル基を有さない不飽和単量体単位とカルボキシル基を有する不飽和単量体単位とを含む重合体（A1）を分散質（A）として含み、エチレン単位を含むエチレン-ビニルアルコール共重合体（B1）を分散剤（B）として含み、さらに無機微粒子（C）を含む水性エマルジョンが上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち上記課題は、分散質（A）、分散剤（B）及び無機微粒子（C）を含む水性エマルジョンであって；カルボキシル基を有さない不飽和単量体単位を95～99.95質量%、カルボキシル基を有する不飽和単量体単位を0.05～5質量%含む重合体（A1）を分散質（A）として含み、エチレン単位の含有量が1モル%以上12モル%未満であるエチレン-ビニルアルコール共重合体（B1）を分散剤（B）として含み、分散剤（B）の含有量が、分散質（A）100質量部に対して2～20質量部であり、無機微粒子（C）の含有量が、分散質（A）100質量部に対して0.2～15質量

部である水性エマルジョンを提供することによって解決される。

[0009] このとき、エチレンービニルアルコール共重合体（B 1）の粘度平均重合度が200～5000であり、けん化度が80～99.7モル%であることが好ましい。

[0010] また、無機微粒子（C）の平均粒子径が10～500nmであることが好ましい。無機微粒子（C）が、シリカ、ジルコニア又はアルミナであることも好ましい。分散質（A）100質量部に対して、3価又は4価の金属の塩（D）を金属元素換算で0.1～5質量部さらに含むことも好ましい。

[0011] 上記課題は、上記水性エマルジョンの製造方法であって；分散剤（B）の存在下で、カルボキシル基を有さない不飽和単量体及びカルボキシル基を有する不飽和単量体を乳化重合した後、無機微粒子（C）を添加する、水性エマルジョンの製造方法を提供することによっても解決される。

発明の効果

[0012] 本発明の水性エマルジョンは、接着剤として用いたときに優れた接着性を有する。また本発明の製造方法は重合安定性に優れているので、凝集物の少ない水性エマルジョンを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の水性エマルジョンは、カルボキシル基を有さない不飽和単量体単位とカルボキシル基を有する不飽和単量体単位とを含む重合体（A 1）を分散質（A）として含み、エチレン単位を含むエチレンービニルアルコール共重合体（B 1）を分散剤（B）として含み、さらに無機微粒子（C）を含むものである。

[0014] （分散質（A））

本発明の水性エマルジョンは、カルボキシル基を有さない不飽和単量体単位を95～99.95質量%、カルボキシル基を有する不飽和単量体単位を0.05～5質量%含む重合体（A 1）を分散質（A）として含む。

[0015] ここでカルボキシル基を有さない不飽和単量体とは、分子内に炭素－炭素

不飽和結合を1つ以上有し、かつカルボキシル基を有さない化合物からなる単量体のことをいう。この化合物は分子内に炭素-炭素二重結合を有するので付加重合可能なものである。当該化合物としては、特に限定されないが、例えば、ビニルエステル、(メタ)アクリル酸エステル、ジエン、オレフィン、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、芳香族ビニル化合物、複素環式ビニル化合物、ビニルエーテル、アリル化合物、多官能性アクリレート等が挙げられる。これらのうち、ビニルエステル及びジエンからなる群から選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体が好ましく、ビニルエステルがより好ましい。これらは、1種単独又は2種以上を併用してもよい。

[0016] ビニルエステルとしては、特に限定されないが、例えば、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、桂皮酸ビニル、クロトン酸ビニル、デカン酸ビニル、ヘキサン酸ビニル、オクタン酸ビニル、イソノナン酸ビニル、トリメチル酢酸ビニル、4-tert-ブチル安息香酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニル等が挙げられ、工業的観点から、酢酸ビニルが特に好ましい。これらは、1種単独又は2種以上を併用してもよい。

[0017] 重合体(A1)における、カルボキシル基を有さない不飽和単量体単位の含有量が、99.95質量%を超えると、水性エマルジョンを接着剤として用いたときに、耐熱接着性及び耐水接着性が低下する。当該含有量は、99.9質量%以下であることが好ましく、99.5質量%以下であることがより好ましい。一方、当該含有量が95質量%未満の場合、乳化重合時に凝集物が発生し重合が不安定になる。当該含有量は98質量%以上であることが好ましい。

[0018] 一方、カルボキシル基を有する不飽和単量体は、分子内に炭素-炭素不飽和結合を1つ以上有し、かつカルボキシル基を有する化合物からなる単量体である。この化合物は分子内に炭素-炭素二重結合を有することにより付加

重合可能なものである。カルボキシル基はその無水物の形で含まれていてもよい。当該化合物としては、本発明の効果を損なわない限り特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等のカルボン酸が挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸またはメタアクリル酸を指す。

[0019] 重合体(A1)における、カルボキシル基を有する不飽和単量体単位の含有量が0.05質量%未満の場合、水性エマルジョンを接着剤として用いたときに、耐熱接着性及び耐水接着性が低下する。当該含有量は0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることがより好ましい。一方、当該含有量が5質量%を超える場合、乳化重合時に凝集物が発生し重合が不安定になる。当該含有量は2質量%以下であることが好ましい。

[0020] (分散剤(B))

本発明の水性エマルジョンは、エチレン単位の含有量が1モル%以上12モル%未満であるエチレン-ビニルアルコール共重合体(B1)を分散剤(B)として含む。共重合体(B1)は、エチレン単位とビニルアルコール単位とを有する共重合体である。該共重合体(B1)は、例えば、エチレンとビニルエステルとの共重合体を、アルカリ触媒等を用いてケン化して得られる。ビニルエステルとしては、酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル(ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル及びパーサチック酸ビニル等)も使用できる。

[0021] 本発明の共重合体(B1)におけるエチレン単位の含有量は、1モル%以上12モル%未満である。エチレン単位の含有量が1モル%未満の場合、界面活性が不十分となり重合安定性が低下するおそれがあるとともに、接着剤として用いたときに耐水接着性が低下する。エチレン単位の含有量は2モル%以上であることが好ましく、3モル%以上であることがより好ましい。一

方、エチレン単位含有量が12モル%以上であると、得られる水性エマルジョンにおいて多量の凝集物が発生し、過程が困難になる。エチレン単位の含有量は10モル%未満であることが好ましく、9モル%未満であることがより好ましい。エチレン単位含有量は¹H-NMR測定等公知の方法により求めることができる。

[0022] 共重合体(B1)のビニルエステル成分のけん化度は、80モル%以上であることが好ましく、90モル%以上であることがより好ましく、92モル%以上であることがさらに好ましく、97モル%以上であることが特に好ましい。また、けん化度は99.7モル%以下であることが好ましく、99モル%以下であることがより好ましい。けん化度を上記範囲とすることで、耐水性に優れた共重合体(B1)となる。けん化度は¹H-NMR測定等公知の方法により求めることができる。また、平均けん化度が上記範囲にあるエチレン-ビニルアルコール共重合体であれば、けん化度の異なるエチレン-ビニルアルコール共重合体を組み合わせて使用してもよい。

[0023] 共重合体(B1)の粘度平均重合度(以下単に重合度と言うことがある)は、乳化重合用の分散剤として一般的に使用される共重合体の重合度の範囲内であればよく、重合度が200以上であることにより、乳化重合時の安定性が十分得られ、重合度が5000以下であることにより、乳化重合時の溶液粘度が高くなりすぎず、攪拌や除熱が容易に行えるため好ましい。当該重合度はJIS K 6726(1994年)に記載の方法により求めた値である。具体的には、けん化度が99.5モル%未満の場合には、けん化度99.5モル%以上になるまでけん化した共重合体について、水中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ (リットル/g)を用いて式により粘度平均重合度(P)を求めた。

$$P = ([\eta] \times 10^4 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

[0024] 分散剤(B)の含有量は、分散質(A)100質量部に対して2~20質量部である。分散剤(B)の含有量が2質量部未満の場合、乳化重合時の安定性が十分に得られない。分散剤(B)の含有量は4質量部以上であること

が好ましい。一方、分散剤（B）の含有量が20質量部を超える場合、水性エマルジョンを接着剤として用いたときに耐水接着性が低下する。分散剤（B）の含有量は、11質量部以下であることが好ましい。

[0025] 共重合体（B1）は、本発明の効果が損なわれない範囲であれば、ビニルアルコール単位、ビニルエステル単位、エチレン単位以外の他の単量体単位を含有していてもかまわない。他の単量体単位の含有量は、6モル%以下であることが好ましく、3モル%以下であることがより好ましく、1モル%以下であることがさらに好ましい。共重合体（B1）は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] （無機微粒子（C））

本発明の水性エマルジョンにおける無機微粒子（C）の含有量は、分散質（A）100質量部に対して0.2～15質量部である。当該含有量が0.2質量部未満の場合、水性エマルジョンを接着剤として用いたとき、耐熱接着性が低下する。当該含有量は0.5質量部以上であることが好ましく、0.8質量部以上であることがより好ましい。一方、当該含有量が15質量部を超える場合、得られる水性エマルジョンにおいて多量の凝集物が発生し、塗布が困難となる。また、凝集物が接着層内で欠陥として作用し接着性が低下する。当該含有量は12質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。

[0027] 無機微粒子（C）の種類は特に限定されないが、シリカ、ジルコニア又はアルミナが好適に用いられる。入手が容易である点から、シリカがより好適に用いられる。中でもコロイダルシリカがより好適に用いられる。

[0028] 無機微粒子（C）の平均粒子径が10～500nmであることが好ましい。無機微粒子（C）の平均粒子径が10nm未満の場合、エマルジョンが増粘するおそれがある。平均粒子径は12nm以上であることがより好ましい。一方、無機微粒子（C）の平均粒子径が500nmを超える場合、エマルジョン中に良好に分散せず凝集物を発生するおそれがある。平均粒子径は400nm以下であることがより好ましい。無機微粒子（C）は乳化重合時に

ゾル状で使用される。ここで、平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で観察される粒子径の算術平均値である。

[0029] (3価又は4価の金属の塩(D))

本発明の水性エマルジョンは、3価又は4価の金属の塩(D)をさらに含有することが好ましい。これにより、共重合体(B1)が当該金属のイオンに配位してキレート構造を形成するとともに、当該金属イオンを介して共重合体(B1)が架橋するので水性エマルジョンの耐水性を向上させることができる。分散質(A)100質量部に対して、塩(D)を金属元素換算で0.1~5質量部さらに含むことが好ましい。塩(D)の含有量が0.1質量部未満の場合、水性エマルジョンを接着剤として用いたとき、耐熱接着性が低下するとともに耐水接着性も低下するおそれがある。塩(D)の含有量は、0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましい。一方、塩(D)の含有量が5質量部を超える場合、得られる水性エマルジョンにおいて耐水接着性が低下するおそれがある。金属の塩(D)の含有量は、4質量部以下であることが好ましく、3.5質量部以下であることがより好ましい。

[0030] 塩(D)の種類は特に限定されない。塩(D)における、3価又は4価の金属イオンとしては、アルミニウムイオン、チタンイオン、ジルコニウムイオンが好適なものとして挙げられる。中でも、アルミニウムイオンがより好適な金属イオンである。

[0031] 塩(D)におけるアニオン種としては、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、炭酸などの無機酸；酢酸、乳酸などの有機酸などが挙げられる。中でも、無機酸が好適であり、硝酸がより好適である。塩(D)として、アンモニウム、ナトリウム、カリウムなどを含む複塩も挙げられる。

[0032] 塩(D)が、硝酸アルミニウム、乳酸チタン、又は炭酸ジルコニウムアンモニウムであることが好ましい。中でも、水性エマルジョンを接着剤として用いたとき、より優れた耐熱接着性及び耐水接着性が得られる観点から、硝酸アルミニウムであることがより好ましい。

[0033] 本発明の水性エマルジョンは、本発明の効果を損なわない範囲で、分散質（A）としての重合体（A1）、分散剤（B）としての共重合体（B1）、無機微粒子（C）、及び塩（D）以外の他の成分を含んでもよい。当該他の成分としては、消泡剤、pH調整剤、溶剤、顔料、染料、防腐剤、増粘剤、架橋剤、可塑剤等が挙げられる。水性エマルジョンにおける当該他の成分の含有量は通常10質量%以下である。

[0034] 本発明の水性エマルジョンの固形分濃度は、用途に応じて適宜設定すればよいが、好ましくは35～60質量%である。固形分濃度が35質量%未満の場合、水性エマルジョンの粘度が低すぎるため粒子が沈降し易くなるおそれがある。固形分濃度は、40質量%以上であることがより好ましい。一方、固形分濃度が60質量%を超える場合、乳化重合中に凝集が起こるおそれがある。固形分濃度は58質量%以下であることがより好ましい。ここでいう水性エマルジョンの固形分濃度とは、 $[\text{乾燥試料重量 (g)} / \text{水性エマルジョン重量 (g)}] \times 100$ で得られる値である。

[0035] (水性エマルジョンの製造方法)

本発明の水性エマルジョンの製造方法は特に限定されないが、好適な製造方法は、分散剤（B）の存在下で、カルボキシル基を有さない不飽和単量体及びカルボキシル基を有する不飽和単量体を乳化重合した後、無機微粒子（C）を添加する方法である。

[0036] 上記乳化重合において、重合開始剤としては、乳化重合に通常用いられる水溶性の単独開始剤又は水溶性のレドックス系開始剤が使用できる。これらの開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、レドックス系開始剤が好ましい。水溶性の単独開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化水素、過硫酸塩（カリウム、ナトリウム又はアンモニウム塩）等の過酸化物等が挙げられる。レドックス系開始剤としては、酸化剤と還元剤を組み合わせたものを使用できる。酸化剤としては、過酸化物が好ましい。還元剤としては、金属イオン、還元性化合物等が挙げられる。

[0037] また、乳化重合に際しては、本発明の効果が損なわれない範囲で、通常使

用される界面活性剤、重合開始剤、還元剤、緩衝剤、重合度調節剤等を適宜使用してもよい。

[0038] 上記乳化重合における分散媒は、水を主成分とする水性媒体である。水を主成分とする水性媒体には、水と任意の割合で可溶性水溶性の有機溶媒（アルコール類、ケトン類等）を含んでいてもよい。ここで、「水を主成分とする水性媒体」とは水を50質量%以上含有する分散媒のことである。コスト及び環境負荷の観点から、分散媒は、水を90質量%以上含有する水性媒体であることが好ましく、水であることがより好ましい。

[0039] 上記水性エマルジョンの製造方法において、乳化重合の開始の前に上記分散剤を分散媒に加えて加熱して溶解させた後、冷却し、窒素置換することが好ましい。このとき加熱温度は80～100℃が好ましい。乳化重合の温度は、特に限定されないが、通常、20～100℃であり、40～90℃であることが好ましく、50～90℃であることがより好ましい。

[0040] 本発明の水性エマルジョンは、木工用、紙加工用等の接着用途をはじめ、塗料、繊維加工等に使用でき、中でも接着用途が好適である。すなわち、本発明の水性エマルジョンからなる接着剤が好適な実施態様である。上記方法で得られる水性エマルジョンをそのまま用いてもよいし、必要に応じて上述したような他の成分（消泡剤、pH調整剤、溶剤、顔料、染料、防腐剤、増粘剤、架橋剤、可塑剤等）を添加してもよい。

[0041] 本発明の水性エマルジョンは、接着剤として用いたときに、優れた接着性を有する。また、本発明の水性エマルジョンはホルムアルデヒドを放散させない点から安全性にも優れている。さらに、本発明の製造方法は重合安定性に優れているので、凝集物の少ない水性エマルジョンを得ることができる。

実施例

[0042] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。以下の実施例及び比較例において、特に断りがない場合、「部」及び「%」はそれぞれ質量部及び質量%を示す。

[0043] 水性エマルジョンの固形分濃度、乳化重合安定性、各種条件下での接着性

能（耐水接着性、耐熱接着性）を以下に示す方法で評価した。

[0044] (1) 固形分濃度

実施例及び比較例で得られた水性エマルジョン2～3gを精密天秤で小数点以下4桁まで精秤した後、100度の乾燥機内で3時間以上静置し水分を除去した乾燥試料を得た。乾燥試料の重量を精密天秤で小数点以下4桁まで精秤し、乾燥試料と水性エマルジョンの重量比から、以下の数式に従って固形分濃度を算出した。

$$\text{固形分濃度 (\%)} = [\text{乾燥試料重量 (g)} / \text{水性エマルジョン重量 (g)}] \times 100$$

[0045] (2) 乳化重合安定性

実施例及び比較例で得られた水性エマルジョン500gを60メッシュの金網にてろ過し、ろ過残分を秤量し水性エマルジョンの質量に対するろ過残分の割合を下記の評価基準で評価した。ろ過残分が少ないほど凝集物が少なく乳化重合が安定しているといえる。

A：ろ過残分が1.0質量%以下であった。

B：ろ過残分が1.0質量%を超え2.0質量%以下であった。

C：ろ過残分が2.0質量%を超えた。

D：多量のろ過残分が存在し、ろ過が困難であった。

[0046] (3) 耐水接着性

EN204に準拠し冷水耐水接着性を評価した。

得られた水性エマルジョンをヨーロッパ産ブナ材（柎目）に200g/m²塗布し、水性エマルジョンを塗布していない上記ブナ材と貼り合わせて試験片を得た。この試験片を、20℃において0.7N/mm²の荷重で2時間圧縮した。その後、20℃の水中に4日間浸漬し、試験片を取り出して濡れたままの状態、接着強度（単位：N/mm²）を測定した。

[0047] (4) 耐熱接着性

WATT'91に準拠し耐熱接着性を評価した。

得られた水性エマルジョンをヨーロッパ産ブナ材（柎目）に200g/m²

塗布し、水性エマルジョンを塗布していない上記ブナ材と貼り合わせて試験片を得た。この試験片を、20℃において0.7N/mm²の荷重で2時間圧縮した。その後、80℃の乾燥機内で1時間静置した後、試験片を取り出して熱いままの状態では接着強度（単位：N/mm²）を測定した。

[0048] 実施例1

（PVA-1の製造）

還流冷却器、原料供給ライン、温度計、窒素導入口、攪拌翼、反応液取出ラインを備えた、重合容器（連続重合槽）を用いた。連続重合槽には酢酸ビニル（726L/h）、メタノール（145L/h）、2,2'-アゾビス（4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル）（AMV）の1%メタノール溶液（2.4L/h）を定量ポンプを用いて連続的に供給した。槽内エチレン圧力が0.39MPaになるように調整した。重合槽内の液面が一定になるように重合槽から重合液を連続的に取り出した。重合槽出口の重合率が28%になるよう調整した。重合槽の滞留時間は5時間であった。重合槽出口の温度は60℃であった。重合槽より重合液を回収し、回収した液にメタノール蒸気を導入することで未反応の酢酸ビニルモノマーの除去を行い、エチレン-酢酸ビニル共重合体のメタノール溶液（濃度30%）を得た。

[0049] 上記エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVAc）/メタノール溶液（濃度30質量%）をけん化原料溶液として4700L/hでフィードし、けん化触媒溶液として水酸化ナトリウム/メタノール溶液（濃度4質量%）を198L/hでフィードした。フィードされたけん化原料溶液及びけん化触媒溶液を混合し、得られた混合物をベルト上に載置し、40℃で18分保持して、けん化反応を進行させた。その後、粉碎・乾燥を行い、分散剤（B）となるエチレン-ビニルアルコール共重合体（PVA-1）を得た。PVA-1のエチレン単位含有量、重合度及びけん化度を表1に示す。

[0050] （水性エマルジョンEm-1の製造）

還流冷却器、滴下ロート、温度計、及び窒素吹込口を備えた容量1リットルのガラス製重合容器に、イオン交換水275gを仕込み85℃に加熱した

。そこに分散剤（B）としてPVA-1を21.0g（分散質（A）100質量部に対して7.5質量部に相当）を添加し45分間攪拌して溶解した。さらに、pH緩衝剤として酢酸ナトリウムを0.3g添加し、混合して溶解した。次に、PVA-1が溶解した水溶液を冷却、窒素置換後、200rpmで攪拌しながら、60℃に昇温した。その後、還元剤として酒石酸の20質量%水溶液2.4g及び重合開始剤として5質量%過酸化水素水3.2gを添加した後、酢酸ビニル（VAc）27g及びアクリル酸（AA）0.3g（酢酸ビニル総量100質量部に対してアクリル酸は1質量部に相当）を分散質（A）として仕込み重合を開始した。

[0051] 重合開始30分後に初期重合（酢酸ビニルの残存量が1%未満）が終了したことを確認した。さらに酒石酸の10質量%水溶液1g及び5質量%過酸化水素水3.2gを添加した後、酢酸ビニル250gとアクリル酸2.5gの混合物を2時間にわたって連続的に添加し、重合温度を80℃に維持して重合を完結させ、固形分濃度50質量%のポリ酢酸ビニル系エマルジョンを得た。得られたエマルジョンに、無機微粒子（C）としてWRグレース社製コロイダルシリカ「LUDOX™ TMA」を、分散質（A）100質量部に対して1.75質量部、塩（D）として硝酸アルミニウム九水和物を2.6質量部添加して混合し、水性エマルジョン（Em-1）を得た。この水性エマルジョン（Em-1）の固形分濃度は49.6質量%であった。ここで、「LUDOX™ TMA」はシリカがコロイド状に水中に分散したコロイダルシリカであり、その平均粒子径は34.5nmであり、固形分濃度は35.1質量%であった。

[0052] （Em-1の評価）

得られた水性エマルジョン（Em-1）の重合安定性、耐水接着性および耐熱接着性の評価を上記方法に従って行った。得られた結果を表2に示す。

[0053] 実施例2及び3

無機微粒子（C）として使用するコロイダルシリカ「LUDOX™ TMA」の添加量を、分散質（A）100質量部に対して5.0質量部、または1

2. 0質量部とした以外は実施例1と同様にして水性エマルジョン（Em-2およびEm-3）を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。

[0054] 実施例4

無機微粒子（C）として使用するコロイダルシリカの種類を、WRグレース社製コロイダルシリカ「LUDOX™ HSA」に変更し、添加量を分散質（A）100質量部に対して1.5質量部とし、塩（D）を添加しなかった以外は実施例1と同様にして水性エマルジョン（Em-4）を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。ここで、「LUDOX™ HSA」はシリカがコロイド状に水中に分散したコロイダルシリカであり、その平均粒子径は24.0nmであり、固形分濃度は29.8質量%であった。

[0055] 実施例5

（PVA-2の製造）

エチレン、酢酸ビニル及びメタノールのフィード量、添加する開始剤の量、重合率等の重合条件、けん化時における、EVAc溶液及びけん化触媒溶液のフィード量や濃度を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様の方法により、エチレン-ビニルアルコール共重合体（PVA-2）を製造した。PVA-2のエチレン単位含有量、重合度及びけん化度を表1に示す。

[0056] （水性エマルジョンEm-5の製造と評価）

アクリル酸の使用量を酢酸ビニル100質量部に対して0.5質量部、共重合体（B1）としてPVA-2を、分散質（A）100質量部に対して10質量部、塩（D）として硝酸アルミニウム九水和物を、分散質（A）100質量部に対して1.2質量部使用した以外は実施例1と同様にして水性エマルジョン（Em-5）を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。

[0057] 実施例6

（PVA-3の製造）

エチレン、酢酸ビニル及びメタノールのフィード量、添加する開始剤の量

、重合率等の重合条件、けん化時における、EVAc溶液及びけん化触媒溶液のフィード量や濃度条件を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様の方法によりエチレン-ビニルアルコール共重合体(PVA-3)を製造した。PVA-3のエチレン単位含有、重合度及びけん化度を表1に示す。

[0058] (水性エマルジョンEm-6の製造と評価)

アクリル酸に代えてメタクリル酸(MAA)を使用し、その使用量を酢酸ビニル100質量部に対して0.5部、共重合体(B1)としてPVA-3を、分散質(A)100質量部に対して7.5質量部使用し、無機微粒子(C)としてコロイダルシリカ「LUDOX™ HSA」を、分散質(A)100質量部に対して1.2部使用し、塩(D)として硝酸アルミニウム九水和物を、分散質(A)100質量部に対して1.2部使用した以外は実施例1と同様にして水性エマルジョン(Em-6)を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。

[0059] 実施例7

アクリル酸の使用量を酢酸ビニル100部に対して2部、共重合体(B1)としてPVA-3を、分散質(A)100質量部に対して7.5質量部使用し、無機微粒子(C)としてコロイダルシリカ「LUDOX™ TMA」を、分散質(A)100質量部に対して0.7質量部使用し、塩(D)として硝酸アルミニウム九水和物を、分散質(A)100質量部に対して3.2質量部使用した以外は実施例1と同様にして固形分濃度48質量%の水性エマルジョン(Em-7)を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。

[0060] 実施例8

塩(D)として乳酸チタンを1.8質量部(分散剤(A)100質量部に対して)添加した以外は実施例7と同様にして水性エマルジョン(Em-8)を得た。水性エマルジョンの各種評価結果を表2に示す。

[0061] 実施例9

アクリル酸に代えてメタクリル酸(MAA)を1.0質量部(酢酸ビニル

単位100質量部に対して)、共重合体(B)としてPVA-3を分散質100質量部に対して7.5質量部、塩(D)として炭酸ジルコニウムアンモニウムを3.0質量部使用した以外は実施例1と同様にして固形分濃度48質量%の水性エマルジョン(Em-9)を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。

[0062] 比較例1

(PVA-4の製造)

エチレン、酢酸ビニル及びメタノールのフィード量、添加する開始剤の量、重合率等の重合条件、けん化時における、EVAc溶液及びけん化触媒溶液のフィード量や濃度を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様の方法によりエチレン-ビニルアルコール共重合体(PVA-4)を製造した。PVA-4のエチレン単位含有量、重合度及びけん化度を表1に示す。

[0063] (水性エマルジョンEm-10の製造と評価)

共重合体(B1)としてPVA-4を分散剤(A)100質量部に対して7.5質量部使用した以外は実施例1と同様にして水性エマルジョン(Em-10)を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。特に耐水接着性試験においてその値が 1.3 N/mm^2 と低く、十分ではなかった。

[0064] 比較例2

無機微粒子(C)を添加しなかった以外は比較例1と同様にして水性エマルジョン(Em-11)を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。特に耐熱接着性及び耐水接着性の評価において、その値がそれぞれ 1.7 N/mm^2 、 1.1 N/mm^2 と共に低く、接着性は十分ではなかった。

[0065] 比較例3

(PVA-5の製造)

エチレン、酢酸ビニル及びメタノールのフィード量、添加する開始剤の量、重合率等の重合条件、けん化時における、EVAc溶液及びけん化触媒溶液のフィード量や濃度条件を表1に示すように変更したこと以外は、実施例

1と同様の方法によりエチレンービニルアルコール共重合体（PVA-5）を製造した。PVA-5のエチレン単位含有量、重合度及びけん化度を表1に示す。

[0066]（水性エマルジョンEm-12の製造と評価）

共重合体としてPVA-5を酢酸ビニル単位100質量部に対して10質量部使用した以外は実施例1と同様にして水性エマルジョン（Em-12）を得た。得られた水性エマルジョンの重合安定性を評価したところ、多量のろ過残分が存在し、ろ過が困難となり、接着性は評価できなかった。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。

[0067] 比較例4

アクリル酸の使用量を酢酸ビニル単位100質量部に対して0.5質量部、共重合体（B1）としてPVA-3を、分散剤（A）100質量部に対して7.5質量部、塩（D）として硝酸アルミニウム九水和物を、分散剤（A）100質量部に対して1.2質量部使用し、無機微粒子（C）を添加しなかった以外は実施例1と同様にして固形分濃度が48%の水性エマルジョン（Em-13）を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。特に耐熱接着性の評価において、その値が 1.9 N/mm^2 と低く、耐熱接着性が十分ではなかった。

[0068] 比較例5

アクリル酸を使用せず、共重合体（B1）としてPVA-2を、分散質（A）100質量部に対して7.5質量部使用し、無機微粒子（C）および塩（D）を共に添加しなかった以外は実施例1と同様にして固形分濃度が48%の水性エマルジョン（Em-14）を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。特に耐熱接着性及び耐水接着性の評価において、その値がそれぞれ 1.5 N/mm^2 、 1.0 N/mm^2 と共に低く、接着性が十分ではなかった。

[0069] 比較例6

アクリル酸の使用量を酢酸ビニル単位100質量部に対して10質量部、

共重合体（B1）としてPVA-2を、分散質（A）100質量部に対して7.5質量部使用し、無機微粒子（C）および塩（D）を共に添加しなかった以外は実施例1と同様にして重合を試みたが、凝集物が多量に発生しエマルジョン重合ができなかった。

[0070] 比較例7

アクリル酸の使用量を酢酸ビニル単位100質量部に対して6質量部使用し、無機微粒子（C）および塩（D）を共に添加しなかった以外は実施例1と同様にして重合を試みたが、凝集物が多量に発生しエマルジョン重合ができなかった。

[0071] 比較例8

アクリル酸の使用量を酢酸ビニル単位100質量部に対して0.03質量部、無機微粒子（C）として使用するコロイダルシリカ「LUDOX™ TMA」の添加量を、分散質（A）100質量部に対して2.0質量部使用した以外は実施例1と同様にして水性エマルジョン（Em-17）を得た。水性エマルジョンの評価結果を表2に示す。特に耐熱接着性及び耐水接着性の評価において、その値がそれぞれ1.7N/mm²、0.6N/mm²と共に低く、接着性が十分ではなかった。

[0072]

[表1]

	重合条件					けん化条件				共重合体分析結果		
	エチレン 圧力 (MPa)	酢酸 ビニル (L/hr)	メタノール (L/hr)	開始剤 (L/hr)	重合率 (%)	EVAc		NaOH		エチレン 単位 含有量 (モル%)	重合度	けん化度 (モル%)
						L/hr	濃度(%)	L/hr	濃度(%)			
PVA-1	0.39	726	145	2.4	28	4700	30	198	4	4	1700	98.5
PVA-2	0.69	682	185	81.9	70	4000	35	320	4	10	400	98
PVA-3	0.15	680	182	2.9	30	4700	32	176	4	2	1700	93
PVA-4	0.01	720	151	2.5	29	4700	30	198	4	0.3	1700	98.3
PVA-5	1.51	685	180	79.8	75	4000	35	268	4	15	400	93

[0073] [表2]

	水性 エマルジョン	分散質(A)		分散剤(B)		固形分 濃度 (質量%)	無機微粒子(C)		塩(D)		重合安定性 (ろ過残分)	耐熱 接着性 (N/mm ²)	耐水 接着性 (N/mm ²)
		種類	比率	種類	添加量 (質量部)		種類 ⁽¹⁾	添加量 (質量部)	種類	添加量 (質量部)			
実施例1	Em-1	VAc/AA	100/1	PVA-1	7.5	50	TMA	1.75	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2.6	A	4.8	3.0
実施例2	Em-2	VAc/AA	100/1	PVA-1	7.5	50	TMA	5.0	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2.6	A	5.3	2.9
実施例3	Em-3	VAc/AA	100/1	PVA-1	7.5	50	TMA	12.0	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2.6	C	4.0	1.5
実施例4	Em-4	VAc/AA	100/1	PVA-1	7.5	50	HSA	1.5	—	—	A	2.8	2.2
実施例5	Em-5	VAc/AA	100/0.5	PVA-2	10	50	TMA	1.75	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.2	C	3.5	3.2
実施例6	Em-6	VAc/MAA	100/0.5	PVA-3	7.5	50	HSA	1.2	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.2	A	4.0	2.5
実施例7	Em-7	VAc/AA	100/2	PVA-3	7.5	48	TMA	0.7	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	3.2	B	3.1	1.7
実施例8	Em-8	VAc/AA	100/2	PVA-3	7.5	48	TMA	0.7	乳酸子タン	1.8	B	3.2	2.0
実施例9	Em-9	VAc/MAA	100/1	PVA-3	7.5	48	TMA	1.75	炭酸ジルコニウム アンモニウム	3.0	A	4.2	2.1
比較例1	Em-10	VAc/AA	100/1	PVA-4	7.5	50	TMA	1.75	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2.6	C	3.2	1.3
比較例2	Em-11	VAc/AA	100/1	PVA-4	7.5	50	—	—	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2.6	C	1.7	1.1
比較例3	Em-12	VAc/AA	100/1	PVA-5	10	50	TMA	1.75	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2.6	D	—	—
比較例4	Em-13	VAc/AA	100/0.5	PVA-3	7.5	48	—	—	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1.2	A	1.9	2.0
比較例5	Em-14	VAc	—	PVA-2	7.5	48	—	—	—	—	A	1.5	1.0
比較例6	Em-15 ⁽²⁾	VAc/AA	100/10	PVA-2	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例7	Em-16 ⁽²⁾	VAc/AA	100/6	PVA-1	7.5	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例8	Em-17	VAc/AA	100/0.03	PVA-1	7.5	50	TMA	2.0	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	2.6	A	1.7	0.6

(1)

TMA: WRグレース社製 コロイダルシリカ LUDOX® TMA
HSA: WRグレース社製 コロイダルシリカ LUDOX® HSA

(2) エマルジョン重合できず

請求の範囲

- [請求項1] 分散質（A）、分散剤（B）及び無機微粒子（C）を含む水性エマルジョンであって；
- カルボキシル基を有さない不飽和単量体単位を95～99.95質量%、カルボキシル基を有する不飽和単量体単位を0.05～5質量%含む重合体（A1）を分散質（A）として含み、
- エチレン単位の含有量が1モル%以上12モル%未満であるエチレンービニルアルコール共重合体（B1）を分散剤（B）として含み、
- 分散剤（B）の含有量が、分散質（A）100質量部に対して2～20質量部であり、
- 無機微粒子（C）の含有量が、分散質（A）100質量部に対して0.2～15質量部である水性エマルジョン。
- [請求項2] エチレンービニルアルコール共重合体（B1）の粘度平均重合度が200～5000であり、けん化度が80～99.7モル%である請求項1に記載の水性エマルジョン。
- [請求項3] 無機微粒子（C）の平均粒子径が10～500nmである請求項1又は2に記載の水性エマルジョン。
- [請求項4] 無機微粒子（C）が、シリカ、ジルコニア又はアルミナである請求項1～3のいずれかに記載の水性エマルジョン。
- [請求項5] 分散質（A）100質量部に対して、3価又は4価の金属の塩（D）を金属元素換算で0.1～5質量部さらに含む請求項1～4のいずれかに記載の水性エマルジョン。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の水性エマルジョンの製造方法であって；
- 分散剤（B）の存在下で、カルボキシル基を有さない不飽和単量体及びカルボキシル基を有する不飽和単量体を乳化重合した後、無機微粒子（C）を添加する、水性エマルジョンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/013785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 261/02(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i; C08L 51/06(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/24(2006.01)i
 FI: C08L29/04 C; C08F261/02; C08L51/06; C08K3/013; C08K3/24; C08F2/44 Z

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)

C08F261/02; C08L29/04; C08L51/06; C08F2/44; C08K3/013; C08K3/24

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.
Y	JP 2004-189892 A (KURARAY CO., LTD.) 08 July 2004 (2004-07-08) claims 1, 3-4, paragraphs [0024], [0031], example 6	1-6
Y	JP 2002-285119 A (CHIRIKA. CO., LTD.) 03 October 2002 (2002-10-03) claims 1, 7, paragraphs [0029]-[0040], example 1	1-6
Y	JP 2007-023148 A (KURARAY CO., LTD.) 01 February 2007 (2007-02-01) claim 3, paragraphs [0026], [0034]-[0035], examples 2-3	1-6
L	製品紹介 スノーテックス [オンライン], [retrieval date 14 June 2021], Internet: <URL:https://www.nissanchem.co.jp/products/materials/inorganic/products/01>, the whole document, non-official translation ("Product introduction: SNOWTEX® [online]")	3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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

"I" 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
14 June 2021 (14.06.2021)

Date of mailing of the international search report
22 June 2021 (22.06.2021)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
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/JP2021/013785

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-189892 A	08 Jul. 2004	(Family: none)	
JP 2002-285119 A	03 Oct. 2002	(Family: none)	
JP 2007-023148 A	01 Feb. 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 261/02(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i; C08L 51/06(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 3/24(2006.01)i FI: C08L29/04 C; C08F261/02; C08L51/06; C08K3/013; C08K3/24; C08F2/44 Z		
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）） C08F261/02; C08L29/04; C08L51/06; C08F2/44; C08K3/013; C08K3/24 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
Y	JP 2004-189892 A (株式会社クラレ) 08.07.2004 (2004 - 07 - 08) Claims 1, 3-4, [0024], [0031] Example 6	1-6
Y	JP 2002-285119 A (中央理化学工業株式会社) 03.10.2002 (2002 - 10 - 03) Claims 1, 7, [0029]-[0040] Example 1	1-6
Y	JP 2007-023148 A (株式会社クラレ) 01.02.2007 (2007 - 02 - 01) Claim 3, [0026], [0034]-[0035] Examples 2-3	1-6
L	製品紹介 スノーテックス[オンライン], [検索日 2021.06.14], インター ネット:<URL:https://www.nissanchem.co.jp/products/materials/inorganic/ products/01> The whole document	3
<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	14.06.2021	国際調査報告の発送日 22.06.2021
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） 幸田 俊希 4J 4671 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/JP2021/013785

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2004-189892 A	08.07.2004	(ファミリーなし)	
JP 2002-285119 A	03.10.2002	(ファミリーなし)	
JP 2007-023148 A	01.02.2007	(ファミリーなし)	