

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5958735号
(P5958735)

(45) 発行日 平成28年8月2日(2016.8.2)

(24) 登録日 平成28年7月1日(2016.7.1)

(51) Int. Cl. F 1
CO8F 285/00 (2006.01) CO8F 285/00
CO9D 151/06 (2006.01) CO9D 151/06

請求項の数 3 (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-284940 (P2011-284940) (22) 出願日 平成23年12月27日(2011.12.27) (65) 公開番号 特開2013-133417 (P2013-133417A) (43) 公開日 平成25年7月8日(2013.7.8) 審査請求日 平成26年12月24日(2014.12.24)</p>	<p>(73) 特許権者 000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 (72) 発明者 大和 真哉 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内 審査官 藤本 保</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エマルションの製造方法およびエマルションを含む塗料組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体のエマルションに、乳化剤とビニル系単量体混合物(M)のエマルション(E)を添加し、重合温度65以下で乳化重合するエマルションの製造方法。

【請求項2】

前記単量体混合物(M)の量が前記グラフト共重合体の質量部の1.2~3倍である請求項1記載のエマルションの製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の方法でエマルションを製造するエマルションを含む塗料組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オレフィン系重合体とビニル系重合体を複合したエマルションの製造方法およびエマルションを含む塗料組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

オレフィン系重合体は、安価で耐衝撃性、耐熱性等の物性に優れるため種々の用途に利用されているが、塗装や接着を行うことが困難であった。このため、オレフィン系重合体

に塗装性や接着性を付与するために、塩素化ポリプロピレンや酸変性プロピレン - オレフィン共重合体、酸変性塩素化ポリプロピレン等の変性ポリオレフィンを、ポリオレフィンの成形体表面に塗布する方法が知られている。

【0003】

また、塗料としての性能、貯蔵安定性を向上させるため、変性ポリオレフィンとビニル系重合体を複合化させたエマルションの開発が行われている。例えば、特許文献1には、オレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体のエマルションとビニル系単量体の混合物を乳化重合する方法が記載されている。また、特許文献2には塩素化ポリオレフィン系樹脂の存在下、乳化剤を使用してビニル系単量体をエマルション化し、この混合物を添加しながら乳化重合を行う方法が記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-46777

【特許文献2】特開2001-213922

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1に記載の方法では、重合温度が高いため重合安定性が不十分となりやすい。また、特許文献2に記載の方法では、塩素化ポリオレフィン樹脂が最適化されていないため耐水性が不十分となりやすい。

20

【0006】

本発明の目的は、この問題点を解決し、重合安定性、耐水性が良好なエマルションを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の要旨は、オレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体のエマルションに、乳化剤とビニル系単量体混合物(M)のエマルション(E)を添加し、重合温度65以下で乳化重合するエマルションの製造方法にある。

【発明の効果】

30

【0008】

本発明の製造方法によって得られたエマルションにより、オレフィン系重合体に密着性の良い塗料組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明では、オレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体のエマルションに、乳化剤とビニル系単量体混合物(M)のエマルション(E)を添加し、重合温度65以下で乳化重合する。

【0010】

ビニル系単量体混合物(M)をエマルションとして供給することにより、カレットの発生がなく、重合安定性が向上する。

40

【0011】

また、オレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体を用いることにより、得られるエマルションの耐水性が向上する。

【0012】

前記グラフト共重合体は、例えば、オレフィン系重合体の存在下で親水性モノマーを重合して親水性高分子を形成して共重合体を製造する方法、又は予め形成された親水性高分子を、オレフィン系重合体に結合させて共重合体を製造する方法等の公知の方法で得られる。このようなオレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体のエマルションとしては、三菱化学(株)製アプトロックBW-5550、BW-55

50

86等が挙げられる。

【0013】

乳化剤とビニル系単量体混合物(M)のエマルジョン(E)を得る方法としては特に限定されることなく、公知の方法を用い、乳化剤を加えた水にビニル系単量体に加え、ホモジナイザーやホモディスペー等を使用して乳化を行うことができる。

乳化剤としては、各種のアニオン性、カチオン性、またはノニオン性の乳化剤、さらには高分子乳化剤が挙げられ、乳化剤成分中にエチレン性不飽和結合を持つ、いわゆる反応性乳化剤も使用することができる。

【0014】

これらの中でも、得られるエマルジョンの貯蔵安定性向上の点からアニオン性の乳化剤を用いることが好ましい。

10

【0015】

ビニル系単量体混合物(M)に含まれるビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルなどの(メタ)アクリル系単量体；スチレンや -メチルスチレンなどの芳香族系単量体；(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミドなどのアミド系単量体；(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられる。

【0016】

なかでも耐候性、耐溶剤性の点で(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル等又は炭素原子数6~12のアリール基またはアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、例えば(メタ)アクリル酸ベンジル等、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ)アクリル酸とポリエチレンオキサイドの付加物等、フッ素原子を含有する炭素原子数1~20のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、例えば(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パ-フルオロエチルエチル等を挙げることができる。

20

30

【0017】

これらの中でも、塗膜硬度の点からメタアクリル酸イソブチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチルが好ましい。

また、得られるエマルジョンの貯蔵安定性が向上することから、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸モノブチル等の酸基含有ビニル系単量体が好ましい。酸基含有ビニル系単量体の使用量はビニル系単量体混合物(M)中に0.5~5質量%であることが好ましい

40

また、エマルジョンとメラミン樹脂、イソシアネート等の架橋剤を混合し塗料組成物としたときに、塗膜性能が向上することから、水酸基含有ビニル系単量体を含むことが好ましい。水酸基含有ビニル系単量体としては、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。水酸基含有ビニル系単量体の使用量はビニル系単量体混合物(M)中に0.5~5質量%であることが好ましい。

【0018】

本発明では、エマルジョン(E)に含まれる前記単量体混合物(M)の量が、前記グラフト共重合体の質量部の1.2~3倍であることが好ましい。この倍率が1.2以上であ

50

れば、本発明の製造安定性、エマルションの貯蔵安定性が向上し、3倍以下であれば、初期密着性、2次密着性が良好となる。

【0019】

前記グラフト共重合体のエマルションに、前記エマルション(E)を添加して乳化重合を行う方法は公知の方法で行えばよく、乳化剤の存在下、前記エマルション(E)を重合系内に供給し、水溶性開始剤により重合を行わせる方法や、有機過酸化物とチオ硫酸ナトリウム等の還元剤を用いたレドックス系開始剤により重合を行わせる方法等で行えばよい。

【0020】

乳化剤としては、前記エマルション(E)を得る工程同様、各種のアニオン性、カチオン性、またはノニオン性の乳化剤、さらには高分子乳化剤が挙げられ、乳化剤成分中にエチレン性不飽和結合を持つ、いわゆる反応性乳化剤も使用することができる。これらの中でも、得られるエマルションの貯蔵安定性向上の点からアニオン性の乳化剤を用いることが好ましい。アニオン性乳化剤としては、特に限定されないが、株式会社ADEKA製アデカリアソープSRシリーズ等を用いることができる。

10

【0021】

また乳化剤は、エマルション100質量部に対し、乳化剤が0.1~10質量部の範囲で含有されているのが好ましい。0.1質量部以上の乳化剤が存在することによって、エマルションの貯蔵安定性が向上し、乳化剤存在下に乳化重合する場合には重合時の安定性も向上する。また、乳化剤を10質量部以下とすることによって、耐水性を損なうことなく塗料化配合時の安定性を維持することができる。より好ましくは、0.5~6質量部の範囲である。

20

【0022】

開始剤は一般的にラジカル重合に使用されるものが使用可能であり、その具体例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、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)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルパレロニトリル等の油溶性アゾ化合物類や2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシエチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2,2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]およびその塩類、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]およびその塩類、2,2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}およびその塩類、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)およびその塩類、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]等の水溶性アゾ化合物、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、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ブチレート等の有機過酸化物類等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも使用できるほか、2種類以上の混合物としても使用できる。

30

40

【0023】

また本発明では、得られるエマルションの濾過性、耐水性の点から重合温度を65以下とすることが必要である。この場合、開始剤として重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄とアスコルビン酸塩、ロンガリット等の還元剤を水溶性のラジカル重合触媒と組み合わせて用いることが好ましい。

【0024】

重合時間は4時間以上とすることが好ましい。4時間未満の場合にはビニル系単量体を重合する際の重合発熱が抑えられず、製造安定性に劣る傾向にある。また、重合時間は1

50

0 時間以下とすることが好ましい。10 時間を越える場合には、重合時にカレットが多量に発生し、製造安定性が劣る傾向にある。

【0025】

さらに本発明では、分子量調整剤として、n - ドデシルメルカプタン、t - ドデシルメルカプタン、 - メチルスチレンダイマー等の公知の連鎖移動剤を用いることができる。

【0026】

前記エマルション (E) の添加方法については特に限定されないが、重合発熱を制御する観点から、滴下することが好ましい。また、エマルション (E 1) を一段目重合性単量体成分として重合反応を行い、その後、他のエマルション (E 2) を加え、重合反応を行う多段重合法を用いることもできる。

10

【0027】

乳化重合完結後、冷却し、製品のエマルションを取り出す際には、異物やカレット混入防止のため濾過操作を行うことが好ましい。濾過方法については公知の方法を使用することができ、例えばナイロンメッシュ、バグフィルター、濾紙、金属メッシュ等を用いることができる。

【0028】

本発明の製造方法により得られるエマルションは、プライマー、塗料、接着剤、インキバインダー、ポリオレフィンと異種材料の相溶化剤等に用いることができ、特に塗料、インク、接着剤に有用に用いることができる。用途としては自動車内装用・外装用等の自動車用塗料、携帯電話・パソコン等の家電用塗料、建築材料用塗料、ヒートシール剤等に用いることができる。特に好ましいのは、プラスチック基材、特にポリプロピレン基材用のプライマー、自動車内装 1 コート用塗料である。

20

【0029】

塗料組成物の構成成分としては、本発明の製造方法により得られるエマルションの他に、無機充填剤、樹脂ビーズ、造膜助剤、基材濡れ剤、基材湿潤剤、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、着色剤、消泡剤、増粘剤などの各種添加剤が必要に応じて含まれてもよい。

【0030】

また本発明の塗料組成物には、乾燥速度を上げたり、或いは仕上がり感の良好な表面を得る目的で、有機溶媒を造膜助剤として配合することができる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジ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等のグリコール類及びそのエーテル類等が挙げられる。

30

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例および比較例によりさらに詳しく説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」を表す。また、評価は以下に示す方法で行った。

【0032】

< エマルション製造安定性 >

40

1 . 重合安定性

乳化重合中および終了後のフラスコ内部を観察した。乳化重合中にカレット発生や粒子融着により固化しないかどうか、また乳化重合完結後、製品のエマルションを取り出した後のフラスコ内部および攪拌翼へのカレットの付着状態を観察した。

○ : カレット発生なく、安定性良好

△ : カレット発生し、フラスコ内部および攪拌翼に付着するが、エマルション合成可能

× : 重合中に固化する

2 . 濾過性

得られたエマルション 200 g を 300 メッシュナイロン生地を被せた漏斗を通過させた際、要した秒数により判定した。

50

- : 5 秒以内に通過
 - : 10 秒以内に通過
 - : 15 秒以内に通過
 - × : 15 秒を超えても全量通過しない
- < エマルション物性 >

加熱残分

アルミ皿に得られた共重合体の水性分散体 1 g を計りとり、恒温槽 (70) 内で 30 分間予備乾燥し、更に恒温槽 (105) 内で 3 時間乾燥後の重量変化より求めた。

加熱残分 (質量%) = 乾燥後重量 (g) / 乾燥前重量 (g) × 100

< 初期密着性 >

(塗料作成)

エマルションの PH をジメチルアミノエタノールにより 8 ~ 9 に調整した後、エマルション固形分に対し、60 質量部の造膜助剤 (ジエチレングリコールモノブチルエーテル) および基材濡れ剤として T E G O W E T K L - 2 4 5 (E V O N I K 社製)、B Y K - 3 4 5 (日本ビックケミー(株)製) を各 3 質量部ずつ加え、ホモディスパー攪拌機 (ポルトロン PT - 3100) で、700 rpm 5 分間攪拌した。1 日室温で放置し、300 メッシュで濾過したものを水性塗料とした。

【0033】

(1) 初期密着性

ポリプロピレン樹脂 (三菱化学(株)製) 「T S O P - 5」から成形した厚さ 3 mm の基板表面をイソプロピルアルコールで清拭した。この基板に得られた水性塗料を乾燥膜厚 20 μ となるようにスプレー塗布し、10 分間室温でセッティングした後、セーフベンドライヤー中 80 の雰囲気中で 30 分間乾燥させて塗膜を形成させ、これを 1 日室温で静置し、試験片を得た。

【0034】

次いで、試験片の塗膜面に、基材に達するように縦横 1 mm 間隔で各 11 本の切り込みを入れ 100 個の碁盤目を作り、この上にセロハン粘着テープを貼りつけた後、該粘着テープを急激に剥がした後の塗膜の状態を観察し、基材密着性を下記の評価基準で評価した。

- : 100 マス中に、100 マス残っている。
- : 100 マス中に、81 ~ 99 マス残っている。
- : 100 マス中に、21 ~ 80 マス残っている。
- × : 100 マス中に、20 マス以下しか残っていない。

【0035】

(2) 耐水性 (外観)

上記の初期密着性試験で作製した試験片を 40 の温水に 1 日間浸漬した後、塗膜を引き上げ、30 分以内に表面外観を観察した。

- : 外観に変化なし。
- : 5 個未満のブリストアが発生した。
- × : 白色になるのと同時に、5 個以上のブリストアが発生した。

【0036】

(3) 耐水性 (2 次密着試験)

上記の初期密着性試験で作製した試験片を 40 の温水に 1 日間浸漬した後、塗膜を引き上げ、30 分以内に、試験片の塗膜面に、基材に達するように縦横 1 mm 間隔で各 11 本の切り込みを入れ 100 個の碁盤目を作り、この上にセロハン粘着テープを貼りつけた後、該粘着テープを急激に剥がした後の塗膜の状態を観察し、基材密着性を下記の評価基準で評価した

- : 100 マス中に、100 マス残っている。
- : 100 マス中に、81 ~ 99 マス残っている。
- : 100 マス中に、21 ~ 80 マス残っている。

10

20

30

40

50

×：100マス中に、20マス以下しか残っていない。

【0037】

(4) 貯蔵安定性

エマルジョンを密閉できるガラス容器に入れ、これを50の恒温水槽中に保存し、分離や凝集などの経時変化が無いかを目視で確認し、以下の基準で判定した。

：30日後、分離・凝集がない

：15日後、分離・凝集がない(30日以内に分離・凝集がみられる)

×：15日以内に、分離・凝集がみられる

(実施例1)

ビニル系単量体として、メチルメタクリレート(65部)、イソブチルメタクリレート(20部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(1部)、連鎖移動剤として、n-ドデシルメルカプタン(0.36部)、開始剤としてパーブチルH69(日本油脂製)(0.15部)および、脱イオン水を34.8部、乳化剤としてアデカリアソープSR-10(株式会社ADEKA製11.5部)を投入し、ホモジナイザーを用いてビニル系単量体のエマルジョン(E1)を作成した。

10

次に、攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、および滴下ポンプを備えたフラスコに、オレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体のエマルジョンとして、アプトロックBW-5550(三菱化学(株)製：固形分30% 標準グレード)を222部、脱イオン水を121.3部仕込み、60に昇温させ保持した。

20

【0038】

次いで、硫酸鉄・7水和物(0.0012部)を投入した後、前記エマルジョン(E1)と、ロンガリット(関東化学(株)製)(0.25部)を脱イオン水(18.75部)に溶解させた水溶液を3時間かけて別々に滴下しながら重合を行った。

【0039】

滴下終了30分後に、別途調整した、メチルメタクリレート(7部)、イソブチルメタクリレート(5部)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(1部)、メタクリル酸(1部)、連鎖移動剤として、n-ドデシルメルカプタン(0.1部)および、脱イオン水4.3部、アデカリアソープSR-10(1.9部)をホモジナイザーを用いて乳化したエマルジョン(E2)と、ロンガリット水溶液(ロンガリット0.04部を脱イオン水3部に溶解させたもの)を30分かけて別々に滴下した。その後、60に温度を保ち1時間保持した。

30

【0040】

次いで、ジメチルアミノエタノール水溶液(ジエチルアミノエタノール0.2部と脱イオン水21.2部を混合したもの)を添加してエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価結果を表1に示した。

【0041】

(実施例2~4)

グラフト共重合体に対する単量体混合物(M)の量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価結果を表1に示した。

40

【0042】

(実施例5)

オレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体のエマルジョンとして、アプトロックBW-5586(三菱化学(株)製：固形分30% 低分子量グレード)

(比較例1)

重合温度を70に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法にてエマルジョンを得た。実施例1と同様の塗料化および塗料評価を実施した。重合温度が高いため、カレットが発生し濾過性が悪化した。得られたエマルジョンを用いた塗膜の耐水性も低位であった。

50

【 0 0 4 3 】

(比較例 2)

ビニル系単量体混合物 (M) を乳化せずに直接添加したこと以外は、実施例 1 と同様の方法にて重合を実施した。結果を表 1 に示した。

ビニル系単量体混合物 (M) を乳化しなかったため、重合反応中に固化が起こった。

【 0 0 4 4 】

(比較例 3)

オレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体の代わりに、塩素化 P P エマルジョン (日本製紙ケミカル (株) 製 E - 4 8 0 T、固形分 3 0 %) を使用した以外は、実施例 1 と同様の方法にてエマルジョンを得た。オレフィン系重合体に親水性高分子がグラフト結合されたグラフト共重合体を使用しなかったため、塗膜の耐水性が悪化した。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

	工程(1)	重合温度	グラフト共重合体	グラフト共重合体に対するビニル系単量体混合物の倍率	樹脂物性			製造安定性			耐水性		貯蔵安定性
					加熱残分 (wt%)	重合安定性	濾過性	初期密着性	外観	2次密着性			
実施例1	乳化物あり	60	BW-5550	1.5	29.4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例2	乳化物あり	60	BW-5550	2.3	29.8	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	
実施例3	乳化物あり	60	BW-5550	4.0	30.9	◎	◎	○	◎	◎	△	◎	
実施例4	乳化物あり	60	BW-5550	1.0	30.5	○	○	◎	◎	◎	◎	○	
実施例5	乳化物あり	60	BW-5586	2.3	29.4	◎	◎	○	○	○	○	◎	
比較例1	乳化物あり	70	BW-5550	1.5	30.2	○	×	◎	○	×	×	○	
比較例2	乳化物なし	60	BW-5550	1.5	-	×	-	-	-	-	-	-	
比較例3	乳化物あり	60	なし	2.3	30.5	○	△	◎	×	×	×	○	

M M A : メタアクリル酸メチル

I B M A : イソブチルメタクリレート

H E M A : 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

M A A : メタクリル酸

10

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2011-046777(JP,A)
特開2001-261756(JP,A)
特開平08-041784(JP,A)
特開平11-199635(JP,A)
特開2002-332303(JP,A)
特開2010-001334(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 285/00
C09D 151/06