

(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
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176941 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 51/06 (2006.01) C09D 123/26 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C09D 7/62 (2018.01) C09J 123/26 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/010430

(22) 国際出願日: 2023年3月16日(16.03.2023)

(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 2022-041956 2022年3月17日(17.03.2022) JP

(71) 出願人: 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1140002 東京都北区王子1丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 朴 木 雅 智 (HONOKI, Masatoshi); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 小野 勇 (ONO, Isamu); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 竹中 天斗 (TAKENAKA, Takato); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 名原 悠子 (NAHARA, Yuuko); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP). 関口 俊司 (SEKIGUCHI, Shunji); 〒1140002 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a resin composition exhibiting thermal adhesion and water vapor barrier properties with respect to non-polar substrates, as well as handleability, and said purpose is achieved by a resin composition containing: a modified polyolefin resin obtained through grafting with an α,β -unsaturated carboxylic acid and a derivative thereof; and a clay mineral, wherein the content of the clay mineral is 5-50 weight% with respect to 100 weight% of the modified polyolefin resin. In said resin composition, it is preferable that the clay mineral be a synthetic clay mineral treated with an organic compound, and that the modified polyolefin resin be obtained through grafting with a (meth)acrylic ester.

(57) 要約: 本発明は、非極性基材への耐熱付着性と水蒸気バリア性、及びハンドリング性を具備した樹脂組成物を提供することを目的とし、当該目的を、 α,β -不飽和カルボン酸及びその誘導体がグラフトされた変性ポリオレフィン樹脂と、粘土鉱物とを含み、前記粘土鉱物の含有量が、前記変性ポリオレフィン樹脂100重量%に対して5~50重量%である、樹脂組成物により達成する。樹脂組成物は、粘土鉱物が有機化合物で処理された合成粘土鉱物であり、変性ポリオレフィン樹脂が(メタ)アクリル酸エステルでグラフトされていることが好ましい。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂は、熱により変形する性質を利用して、シート、フィルムなど平面形状のみならず、球状、円筒状、箱状など一定の形状に成形して各種形態の商品として利用されている。しかし、熱可塑性樹脂は基本的に透明で、比較的柔らかく、傷が付きやすいので、保護や美観の改善を目的として、その表面に印刷や塗装が行われる。

[0003] 熱可塑性樹脂には、極性を有する樹脂と非極性の樹脂とがある。非極性樹脂の中でも、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂は、安価で成形性、耐薬品性、耐水性、電気特性、安全性など多くの優れた性質を有するため、近年広く採用されている。しかし、ポリオレフィン系樹脂は、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の極性樹脂とは異なり、非極性でかつ結晶性のため、その表面にインキ、塗料、あるいは接着剤を強固に付着させることが困難である。

[0004] こうしたポリオレフィン系樹脂を用いた非極性樹脂基材に対し、付着性を有する樹脂として、変性ポリオレフィン樹脂が提案されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-173514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、特許文献1に開示されている変性ポリオレフィン樹脂組成物は、非極性基材に対する室温条件下での付着性は有しているものの、耐熱

付着性、及び水蒸気バリア性については市場要求を満たすレベルでは無いことから、更なる改良が求められていた。

[0007] そこで、本発明では、非極性基材への耐熱付着性と水蒸気バリア性、及びハンドリング性を具備した樹脂組成物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、以下の〔１〕～〔８〕を提供する。

〔１〕 α ， β －不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体がグラフトされた変性ポリオレフィン樹脂と、粘土鉱物とを含み、前記粘土鉱物の含有量が、前記変性ポリオレフィン樹脂１００重量％に対して５～５０重量％である、樹脂組成物。

〔２〕 前記粘土鉱物が、有機化合物で処理された合成粘土鉱物である、〔１〕に記載の樹脂組成物。

〔３〕 前記変性ポリオレフィン樹脂が、（メタ）アクリル酸エステルでグラフトされている、〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂組成物。

〔４〕 前記変性ポリオレフィン樹脂が、エチレン－プロピレン共重合体、プロピレン－１－ブテン共重合体、及びエチレン－プロピレン－１－ブテン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも１種の変性ポリオレフィン樹脂を含む、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔５〕 前記粘土鉱物が、モンモリロナイト、及びマイカから選ばれる少なくとも一つの粘土鉱物を含む、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔６〕 前記粘土鉱物の面間隔が、２０Å以上である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔７〕 前記粘土鉱物の耐熱温度が、１５０～５００℃である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の樹脂組成物。

〔８〕 〔１〕～〔７〕に記載の樹脂組成物を含む、塗料、バインダー、接着剤、インキ。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、非極性基材に対する耐熱付着性と水蒸気バリア性、及びハンドリング性を具備した樹脂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

[0010] 本発明は、 α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体がグラフトされた変性ポリオレフィン樹脂と、粘土鉱物とを含み、前記粘土鉱物の含有量が、前記変性ポリオレフィン樹脂100重量%に対して5～50重量%である樹脂組成物である。

[0011] 以下、本発明をその好適な実施形態に即して詳細に説明する。なお、本明細書中、「AA～BB」という表記は、AA以上BB以下を表す。また、「融点」は、示差走査型熱量計（以下、「DSC」と記載する）により測定した値である。さらに、「重量平均分子量」は、ポリスチレン標準によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定した値である。

[0012] [変性ポリオレフィン樹脂]

変性ポリオレフィン樹脂は、 α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体がポリオレフィン樹脂にグラフト重合された構造をとる。

[0013] 変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、10,000～300,000が好ましく、30,000～200,000がより好ましく、50,000～180,000がさらに好ましい。分子量が10,000以上であると樹脂の凝集力が向上十分な付着性を発揮し得る。一方、分子量が300,000以下だと、溶液性状が優れる。

重量平均分子量は、例えば、ポリオレフィン樹脂のベース樹脂の重量平均分子量や変性成分の使用量等により調整し得る。

[0014] GPCの測定条件の詳細は、以下の通りである。後述の実施例における変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は、この条件で測定した値である。

測定機器：HLC-8320GPC（東ソー（株）社製）

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム：TSKgел（東ソー（株）社製）

標準物質；ポリスチレン（東ソー（株）製、GLサイエンス製）

検出器；示差屈折計（東ソー（株）製）

[0015] 変性ポリオレフィン樹脂の示差走査型熱量計（DSC）による融点（ T_m ）は、 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $50\sim 90^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。融点が 50°C 以上であると、十分な付着性を発揮し得る。一方、融点が 100°C 以下であると、低温での付着性や、溶液安定性が良好であり、低温での十分な保管安定性を発揮し得る。

融点は、例えば、ポリオレフィン樹脂のベース樹脂の種類により調整し得る。

[0016] 本明細書においてDSCによる T_m の測定は、例えば以下の条件で行うことができる。JIS K7121-1987に準拠し、DSC測定装置（TA Instruments（株）、DISCOVERY DSC2500）を用い、 T_m の測定試料と同様に調製した約5mgの試料を 200°C で10分間加熱融解状態を保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温して -50°C で安定保持した。その後、更に $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 200°C まで昇温して融解した時の融解ピーク温度を測定し、該温度を融点（ $^{\circ}\text{C}$ ）として評価した。

[0017] （ポリオレフィン樹脂）

ポリオレフィン樹脂としては、特に制限はないが、例えば、重合触媒としてチーグラマー・ナッタ触媒或いはメタロセン触媒を用いて、エチレン又は α -オレフィンを共重合して得られるポリオレフィン樹脂が挙げられる。より詳細には、ポリオレフィン樹脂としては、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、及びエチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。

ポリオレフィン樹脂は、1種単独であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。後者の場合、それぞれの樹脂の配合比は特に限定されな

い。

[0018] ポリオレフィン樹脂としては、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて得られるポリオレフィン樹脂が好ましい。重合触媒としてメタロセン触媒を用いて得られるポリオレフィン樹脂は、分子量分布が狭い、ランダム共重合性に優れ組成分布が狭い、共重合し得るモノマーの範囲が広いといった特徴を有する。メタロセン触媒としては、公知のものを使用し得る。

[0019] ポリプロピレンとは、基本単位がプロピレンである重合体を表す。エチレン-プロピレン共重合体とは、基本単位がエチレン及びプロピレンである共重合体を表す。プロピレン-1-ブテン共重合体とは、基本単位がプロピレン及び1-ブテンである共重合体を表す。エチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体とは、基本単位がプロピレン、1-ブテン及びエチレンである共重合体を表す。

ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、及びエチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体は、それぞれの基本単位以外のオレフィン成分を少量含有していてもよい。このようなオレフィン成分は、例えば、変性ポリオレフィン樹脂の製造までの工程で混入することがある。ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、及びエチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体における上記オレフィン成分の含有量は、樹脂本来の性能を著しく損なわない量であればよい。

[0020] ポリオレフィン樹脂の成分組成は、特に限定されるものではないが、全ポリオレフィン樹脂中のプロピレン成分は、50モル%以上が好ましい。

[0021] エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、及びエチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体は、プロピレン系ランダム共重合体と総称することがある。プロピレン系ランダム共重合体中のエチレン成分又は1-ブテン成分とプロピレン成分とのモル比率は、好ましくは、エチレン成分又は1-ブテン成分：プロピレン成分=5～50：95～50である。

[0022] ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は、変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量に併せて適宜設定すればよい。例えば、変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量について、10,000～300,000が好ましく、30,000～200,000がより好ましく、50,000～180,000がさらに好ましい場合、得られる変性ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量が当該範囲となるように、ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量を調整することが好ましい。より詳細には、熱やラジカルの存在下で減成して、ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量を適当な範囲、例えば300,000以下となるように調整することが好ましい。

なお、ポリオレフィン樹脂の重量平均分子量は、上記と同様に、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC、標準物質：ポリスチレン）によって測定した値である。また、測定条件は、上記と同じである。

[0023] ポリオレフィン樹脂の融点の下限は、50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。ポリオレフィン樹脂の融点が50℃以上であると、変性ポリオレフィン樹脂をインキ、塗料等の用途に用いる際、十分な塗膜強度を発現し得る。そのため、基材との付着性が十分に発揮され得る。また、インキとして用いる際、印刷中のブロッキングを抑制し得る。また、その上限は、100℃以下が好ましく、90℃以下がより好ましい。ポリオレフィン樹脂の融点が100℃以下であると、変性ポリオレフィン樹脂をインキ、塗料等の用途に用いる際、塗膜が固くなりすぎることを抑制し得る。そのため、塗膜が適度な柔軟性を発揮し得る。

ポリオレフィン樹脂の融点の一実施形態としては、50～100℃が好ましく、60～90℃がより好ましい。

なお、ポリオレフィン樹脂の融点は、上記と同様に、DSCによって測定した値である。また、測定条件は、上記と同じである。

[0024] 上記のポリオレフィン樹脂を、 α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体と、（メタ）アクリル酸エステルにより変性することにより、変性ポリオレフィンが得られる。

[0025] (α , β - 不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体)

α , β - 不飽和カルボン酸とは、カルボキシ基を有する α , β - 不飽和化合物を意味する。 α , β - 不飽和カルボン酸の誘導体とは、前記不飽和化合物の無水物、モノ又はジエステル、アミド、イミド等を意味する。

α , β - 不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、アコニット酸、及びこれらの無水物；フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、フマル酸モノブチル等のフマル酸モノエステル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジプロピル、フマル酸ジブチル等のフマル酸ジエステル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノブチル等のマレイン酸モノエステル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸ジエステル、マレイミド、N-フェニルマレイミドが挙げられる。

変性ポリオレフィン樹脂を得る際には、 α , β - 不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体を1種単独で、或いは2種以上を組み合わせ、使用することができる。後者の場合、それぞれの化合物の配合比は特に限定されない。

[0026] α , β - 不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体は、 α , β - 不飽和ジカルボン酸（例えば、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸）及び／又はその誘導体を含むことが好ましく、イタコン酸、マレイン酸及びこれらの無水物からなる群より選ばれる1種以上を含むことがより好ましく、無水イタコン酸、無水マレイン酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる1種以上を含むことがさらに好ましく、無水イタコン酸、無水マレイン酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる1種以上であることがさらに好ましく、無水マレイン酸が特に好ましい。

[0027] 変性ポリオレフィン樹脂における、 α , β - 不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体のグラフト量は、0.10重量%以上が好ましく、1.0重量%以上がより好ましく、2.0重量%以上が更に好ましい。0.10重量%以

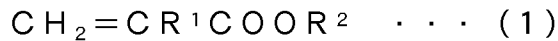
上であることにより、難付着性基材や金属との付着性が向上する。上限は、20.0重量%以下が好ましく、10.0重量%以下がより好ましく、5.0重量%以下がさらに好ましい。20.0重量%以下であることにより、組成物の機械的物性を大きく損なう低分子量で、高極性の副生物の生成が抑えられる。変性ポリオレフィン樹脂の、 α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト量は、0.10~20.0重量%が好ましく、1.0~10.0重量%がより好ましく、1.0~5.0重量%がさらに好ましい。

変性ポリオレフィン樹脂の α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体のグラフト量は、変性ポリオレフィン樹脂を100重量%とした場合の質量割合として、アルカリ滴定法により求めることができる。

[0028] 変性ポリオレフィン樹脂製造の際、ポリオレフィン樹脂にグラフト重合しない α 、 β -不飽和カルボン酸又はその誘導体、すなわち未反応物は、例えば貧溶媒で抽出する方法などにより、変性ポリオレフィン樹脂製造の過程で除去してもよい。

[0029] 変性ポリオレフィン樹脂は、 α 、 β -不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体として、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸及び／又はその誘導体により変性されていること好ましいが、 α 、 β -不飽和ジカルボン酸及び／又はその誘導体に加えて、さらに α 、 β -不飽和モノカルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸）及び／又はその誘導体によっても変性されていてもよい。 α 、 β -不飽和モノカルボン酸及び／又はその誘導体としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルでポリオレフィン樹脂をさらに変性することにより、例えば塗料、インキ、バインダー等の用途に用いた際、極性の高い他成分との相溶性に優れ得る。

[0030] （メタ）アクリル酸エステルとは、分子中に（メタ）アクリロイル基を少なくとも1個含む化合物である。本明細書中「（メタ）アクリロイル基」は、アクリロイル基及び／またはメタクリロイル基を意味する。（メタ）アクリル酸エステルは、下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。



[0031] 一般式(1)中、 R^1 は、水素原子又はメチル基を表し、メチル基が好ましい。 R^2 は $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ を表す。ここで、 n は、1～18の整数を表し、1～15の整数が好ましく、1～13の整数がより好ましい。

[0032] (メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、1-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 N , N -ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。この中でも、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレートが好ましく、オクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレートがさらに好ましい。

(メタ)アクリル酸エステルは、1種であってもよいし、2種以上の組み合わせであってもよい。後者の場合、それぞれの化合物の配合比は特に限定されない。

[0033] 変性ポリオレフィン樹脂における、(メタ)アクリル酸エステルのグラフト量は、0.1～20.0重量%が好ましく、0.5～10.0重量%がより好ましく、1.0～5.0重量%がさらに好ましい。

変性ポリオレフィン樹脂の(メタ)アクリル酸エステルのグラフト量は、

変性ポリオレフィン樹脂を100重量%とした場合の質量割合として、 ^1H -NMRにより求め得る。

[0034] [変性ポリオレフィン樹脂の製造方法]

本発明の変性ポリオレフィン樹脂の製造方法は、特に限定されるものではない。一例を以下に示す。

まず、ポリオレフィン樹脂を用意する。ポリオレフィン樹脂は、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン等の α -オレフィンを、チーグララー・ナッタ触媒又はメタロセン触媒等の触媒の存在下、重合することにより調製し得る。ポリオレフィン樹脂は、市販品を用いてもよい。

[0035] つぎに、ポリオレフィン樹脂を変性成分により変性する。変性方法は、公知の方法、例えば、グラフト重合方法で行うことができる。グラフト重合反応の際には、ラジカル発生剤を用いてもよい。変性ポリオレフィン樹脂を得る方法としては、トルエン等の溶剤に変性成分を加熱溶解し、ラジカル発生剤を添加する溶液法；バンバリーミキサー、ニーダー、押出機等の機器に、変性成分及びラジカル発生剤を添加し混練する溶融混練法が挙げられる。ここで、変性成分は一括添加しても、逐次添加してもよい。

[0036] ラジカル発生剤は、公知のものより適宜選択して使用し得る。中でも、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*-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、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サイド、*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、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが挙げられる。中でも、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンが好ましい。

[0037] 変性成分100質量%に対する、ラジカル発生剤の添加量の好ましい範囲は次の通りである。添加量の下限は、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上である。ラジカル発生剤の添加量が1質量%以上であると、グラフト効率を保つことができる。一方、添加量の上限は、好ましくは200質量%以下であり、より好ましくは100質量%以下である。ラジカル発生剤の添加量が200質量%以下であると経済的である。

[0038] ポリオレフィン樹脂にグラフト重合しない変性成分である未反応物は、例えば貧溶媒で抽出して除去してもよい。このようにして、グラフト重合体が得られる。

[0039] [粘土鉱物]

本発明で用いる粘土鉱物としては、特に限定されないが、天然物由来のものであっても、天然物に精製などの処理を加えたものであっても、有機化合物で処理した合成品（合成粘土鉱物）であってよく、特に有機化合物で処理した合成品（合成粘土鉱物）が好ましい。合成品（合成粘土鉱物）としては、例えば粘土鉱物に含まれる陽イオンの一部が、4級アンモニウム塩に由来する4級アンモニウムカチオンにより置換された物質（例えば、複合体）等が挙げられる。

[0040] 本発明で用いる粘土鉱物は、層状あるいは板状の形状を有するものが好ましい。

[0041] 本発明で用いる粘土鉱物の具体例としては、カオリナイトやハロサイトなどのカオリナイト類；モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、スティブンサイト、マイカなどのスメクタイト類；およびバーミキュライト類；緑泥石類；タルク；などが挙げられ、中でもスメクタイト類が好ましく、モンモリロナイトおよびマイカが特に好まし

い。これらは一種単独でまたは複数種併せて用いることができる。ここで、上記のうち、モンモリロナイトは、ベントナイトに主成分として含有されるものであり、そのため、モンモリロナイトとしては、ベントナイトを精製することにより得られるものなどを用いることができる。

[0042] 4級アンモニウム塩は、特に限定されず、例えば、 $\text{NR}_4^+ \text{X}^-$ で表されるものが挙げられる。式中、Rはそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基 ($-\text{R}^a\text{OH}$ 、 R^a はアルキレン基を表す)、 $-(\text{R}^b\text{O})_n\text{H}$ (R^b はアルキレン基を表す、 n は1～20の整数を示す)、又はアリアル基を表し、 X^- はカウンターイオンを表す。複数のRは同一でもよく、異なってもよい。Rが採りうるアルキル基としては、炭素数1～20のアルキル基が好ましい。 R^a 又は R^b が採りうるアルキレン基としては、エチレン基が好ましい。 n は、1～20の整数が好ましく、1～10の整数がより好ましく、1～5の整数がさらに好ましく、1が特に好ましい。また、 X^- としてはハロゲンイオンが好ましく、例えば Cl^- 、 Br^- などが挙げられる。

[0043] 本発明で用いる粘土鉱物の耐熱温度は、150～500℃が好ましく、200～400℃がより好ましく、230～350℃がさらに好ましく、250～300℃が特に好ましい。耐熱温度が150～500℃の範囲であると、十分な耐熱付着性を発揮し得る。

[0044] なお、粘土鉱物の耐熱温度は、TG/DTAによって測定した値であり、例えば以下の条件で行うことができる。JIS K7120-1987に準拠し、TG/DTA 測定装置 (SIIナノテクノロジー (株)、TG/DTA7200) を用い、約10mgの試料を20℃で保持した後、10℃/分の速度で500℃まで昇温した。その後、500℃まで昇温して重量が減少し始めた時の温度を測定し、該温度を耐熱温度 (℃) として評価した。

[0045] 本発明で用いる粘土鉱物の面間隔は、20 Å以上が好ましく、25 Å以上がより好ましく、28 Å以上がさらに好ましく、30 Å以上が特に好ましい。面間隔が20 Å以上であると、樹脂組成物調製時に粘土鉱物の剥離が進行しやすく、水蒸気バリア性が向上する。

[0046] 本明細書における面間隔の測定は、例えば以下の条件で行うことができる。

装置：PANalytical製 XPERT-PRO-MPD

X-ray tube: Anode Cu

出力：45 kV, 40 mA

測定範囲：2.0–29.8°

Scanスピード：0.0268°

[0047] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物中における粘土鉱物の含有量は、前記変性ポリオレフィン樹脂100重量%に対して、5～50重量%であり、15～40重量%が好ましく、15～30重量%がより好ましい。粘土鉱物の含有量が5重量%未満であると、水蒸気バリア性、及び耐熱付着性が発現しない。また、粘土鉱物の含有量が50重量%超であると、樹脂組成物を溶解した際の粘度が高くなり、ハンドリング性を損なう。

[0048] 本発明の樹脂組成物は、粘度が比較的低く、ハンドリング性に優れる。本発明の樹脂組成物の粘度は、特に限定されるものではないが、例えば、B型粘度計にて25℃で測定した場合、好ましくは800 mPa・s以下、より好ましくは500 mPa・s以下、さらに好ましくは200 mPa・s以下、さらにより好ましくは100 mPa・s以下、特に好ましくは50 mPa・s以下であり、下限は、例えば1 mPa・s以上、好ましくは10 mPa・s以上であり得る。

[0049] 本発明の樹脂組成物は、水蒸気透過性が比較的低く、水蒸気バリア性に優れる。本発明の樹脂組成物の水蒸気透過性は、特に限定されるものではないが、例えば、JIS K 7129-1（感湿センサ法）に基づき40℃・90%RHで測定した場合、好ましくは50 g/m²/day以下、より好ましくは45 g/m²/day以下、さらに好ましくは40 g/m²/day以下、特に好ましくは36 g/m²/day以下であり得る。

[0050] (他の成分)

他の成分としては例えば、溶剤、架橋剤、硬化剤、安定化剤、接着成分、希釈剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、無機充填剤が挙げられ、用途に応じて選択できる。

[0051] (溶剤)

溶剤は有機溶剤及び水系溶剤のいずれでもよい。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン系溶剤；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素系溶剤；ノナン、デカン等の脂肪族炭化水素系溶剤が挙げられる。水系溶剤としては、例えば、水；エチレングリコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のグリコール系溶剤；メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、2-エチルヘキサノール等の脂肪族アルコール系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノエーテル系溶剤が挙げられる。これら溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として樹脂組成物に含まれていてよい。環境問題の観点から、芳香族炭化水素系溶剤以外の溶剤を選択することが好ましく、脂環式炭化水素系溶剤とエステル系溶剤又はケトン系溶剤との混合溶剤がより好ましい。

[0052] (架橋剤)

架橋剤は、組成物中に存在する、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等の基と反応し、架橋構造を形成し得る化合物であればよく、水溶性の架橋剤、及び、架橋剤の水分散体（何らかの方法で水に分散されている状態の架橋剤）のいずれでもよい。架橋剤としては、例えば、ブロックイソシアネート化

合物、脂肪族又は芳香族のエポキシ化合物、アミン系化合物、アミノ樹脂などが挙げられる。架橋剤は、1種単独でも、2種以上の組み合わせでもよい。

[0053] (安定化剤)

安定化剤としては、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：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。安定化剤は、エポキシ環を含まない化合物でもよく、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。

[0054] 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。

安定化剤の含有量は、変性ポリオレフィン樹脂 100 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、更に好ましくは 2 重量％以上である。これにより、安定化効果が良好に発現し得る。上限は、好ましくは 15 重量％以下、より好ましくは 12 重量％以下、更に好ましくは 10 重量％以下である。これにより、ポリオレフィン等の基材に対する接着性を良好に発現させることができる。

[0055] (接着成分)

接着成分としては、例えば、ポリエステル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、アクリル系接着剤等の公知の接着成分が挙げられる。

[0056] [樹脂組成物の製造方法]

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではない。一例としては、上述した変性ポリオレフィン樹脂に粘土鉱物を加えて混練することで樹脂組成物を得ることができる。粘土鉱物の混練時の温度は、用いる粘土鉱物の耐熱温度以下であればよく、製造性の観点から、好ましくは 200℃未満、より好ましくは 150℃未満であり得る。混練時の温度が 200℃以上の場合、粘土鉱物の層間剥離性が低下し、得られる樹脂組成物の水蒸気バリア性が低下する場合がある。また、混練時の温度が 150℃以上の場合、製造コスト増大の問題がある。粘土鉱物の混練時の温度の下限は、特に限定されるものではないが、例えば 70℃以上であり得る。

[0057] [樹脂組成物の用途]

本発明である樹脂組成物は、ポリオレフィン系基材等の非極性樹脂同士や非極性樹脂と金属の接着に優れるので、プライマー、接着剤（例えば、金属用接着剤、樹脂用接着剤など）、塗料、インキ、バインダー（例えば、塗料用バインダー、インキ用バインダーなど）等の各種用途において利用可能であり、特に水蒸気バリア性を求められる包装材の接着剤用途で有用である。

[0058] 本発明である樹脂組成物は、積層体を構成する層の材料として利用できる。積層体は、変性ポリオレフィン樹脂又は組成物を含む層、金属層及び樹脂

層を含み得る。金属としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスが挙げられる。樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂（例えば、低密度ポリエチレン樹脂、直鎖状低密度ポリエチレン樹脂、高密度ポリエチレン樹脂等のポリエチレン樹脂；無延伸ポリプロピレン樹脂等のポリプロピレン樹脂）等の非極性樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂が挙げられる。積層体における層の配置は特に限定されないが、金属層及び樹脂層が変性ポリオレフィン樹脂又は組成物を含む層を挟んで位置する態様、金属層を挟んで第1の樹脂層と第2の樹脂層が存在し、金属層と各樹脂層の間に変性ポリオレフィン樹脂組成物を含む層が挟持されている態様が例示される。積層体の用途としては、トイレタリー用品の詰め替え用パウチや包装材等が挙げられる。

実施例

[0059] 次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において用いられる単位「部」は「重量部」を意味する。

[0060] (実施例1)

エチレン-プロピレンランダム共重合体〔E-P〕（エチレン成分12モル%、プロピレン成分88モル%、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ ）100部、無水マレイン酸4.2部、ラウリルメタクリレート2.6部、及びジ-*t*-ブチルパーオキサイド2部を、 170°C に設定した二軸押出機を用いて混練して反応を行った。押出機内にて減圧脱揮を行い、残留する未反応物を除去した。

反応後、室温まで冷却し、重量平均分子量60,000、 $T_m = 65^\circ\text{C}$ 、無水マレイン酸のグラフト重量が3.2重量%、ラウリルメタクリレートのグラフト重量が2.0重量%の変性ポリオレフィン樹脂（a）を得た。

上記変性ポリオレフィン樹脂（a）100部、MAE（片倉コープアグリ（株）製、合成マイカ、耐熱温度 257°C 、面間隔 $35\text{ \AA}$ ）20部を 100°C に設定した二軸押出機にて混練し、樹脂組成物（1）を得た。

[0061] (実施例2)

粘土鉱物として、MAEの代わりにクニビスー110（クミネ工業（株）製、合成モンモリロナイト、耐熱温度236℃、面間隔28Å）を添加し、熔融粘度の高さに伴う過負荷による押出機停止を防ぐため変性ポリオレフィン樹脂（a）と混練する際の二軸押出機の設定温度を100℃から170℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物（2）を得た。

[0062]（実施例3）

粘土鉱物として、MAEの代わりにMAE-DS（片倉コープアグリ（株）製、合成マイカ、耐熱温度257℃、面間隔35Å）を添加したこと以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物（3）を得た。

[0063]（実施例4）

粘土鉱物として、MAEの代わりにMEB-3/2HT（片倉コープアグリ（株）製、合成マイカ、耐熱温度257℃、面間隔36Å）を添加し、熔融粘度の高さに伴う過負荷による押出機停止を防ぐため変性ポリオレフィン樹脂（a）と混練する際の二軸押出機の設定温度を100℃から130℃に変更したこと以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物（4）を得た。

[0064]（実施例5）

粘土鉱物として、MAEの代わりにMEE-O-DS（片倉コープアグリ（株）製、合成マイカ、耐熱温度215℃、面間隔25Å）を添加したこと以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物（5）を得た。

[0065]（比較例1）

粘土鉱物を添加せず、実施例1の変性ポリオレフィン樹脂（a）をそのまま樹脂組成物（6）とした。

[0066]（比較例2）

MAEを83部添加したこと以外は、実施例1と同様にして樹脂組成物（7）を得た。

[0067]（製造性の評価）

製造性については、粘土鉱物の混練時の二軸押出機の設定温度に関して、下記基準にて評価を実施した。

○：二軸押出機の設定温度を70℃以上150℃未満の範囲とすることで製造が可能。

△：二軸押出機の設定温度を150℃以上200℃未満の範囲とすることで製造が可能。

×：二軸押出機の設定温度を200℃以上にして製造する必要がある。

（二軸押出機内の設定温度が200℃以上だと、粘土鉱物の層間剥離性が低下し、得られる樹脂組成物の水蒸気バリア性が低下する可能性がある。また、製造コストを低く抑える観点から二軸押出機内の設定温度は150℃未満が好ましい。）

[0068]（粘度の評価）

ガラス瓶に入れた樹脂組成物を25℃の恒温槽に6時間以上浸漬して調温した後、B型粘度計にて粘度測定を行った。

[0069]（水蒸気透過性の評価）

測定装置にはL y s s y社製L80-5000を用いた。測定条件は40℃・90%RHで塗工面が検出器側（低湿側）となるようにサンプルをセットし測定した。規格はJ I S K 7129-1（感湿センサ法）に基づいて行った。

[0070]（耐熱付着性の評価）

アルミ箔上に樹脂乾燥膜厚3μmとなるように#16のマイヤーバーで調製した樹脂組成物の溶液試料（固形分：15%、溶剤組成：メチルシクロヘキサン／MEK＝80／20（w／w））を接着剤として塗布し、室温で乾燥した。塗布済みのアルミ箔を無延伸ポリプロピレン（CPP）シートと貼合し、圧着温度100℃、圧着時間3秒、圧力2kgf／cm²の条件で熱圧着を行った後、15mm幅に切り出して試験片を作製した。試験片を23℃、相対湿度50%の恒温・恒湿条件下で24時間保管した後、剥離角度180°、剥離速度100mm／min、80℃雰囲気下の条件でラミネート接着強度を測定した。

[0071]

[表1]

	粘土鉱物				製造性	粘度	水蒸気透過性	耐熱付着性 (80℃)
	種類	耐熱温度 (℃)	面間隔 (Å)	添加量 (対樹脂、重量%)		mPa・s	g/m ² /day	N/15mm
実施例1	a	257	35	20	○	28	28	1.8
実施例2	b	236	28	20	△	42	29	1.9
実施例3	c	257	35	20	○	25	31	1.8
実施例4	d	257	36	20	○	25	31	1.4
実施例5	e	215	25	20	○	27	35	2.0
比較例1	—	—	—	—	○	30	37	0.3
比較例2	a	257	35	83	○	900	32	2.6

[0072] 表1からわかる通り、本発明の樹脂組成物は耐熱付着性、水蒸気バリア性、及びハンドリング性に優れる。

[0073] 本願は、日本国特許庁に出願された特願2022-41956（出願日2022年3月17日）を基礎としており、その内容はすべて本明細書に包含されるものとする。

請求の範囲

- [請求項1] α , β -不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体がグラフトされた変性ポリオレフィン樹脂と、粘土鉱物とを含み、前記粘土鉱物の含有量が、前記変性ポリオレフィン樹脂100重量%に対して5～50重量%である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記粘土鉱物が、有機化合物で処理された合成粘土鉱物である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記変性ポリオレフィン樹脂が、(メタ)アクリル酸エステルでグラフトされている、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記変性ポリオレフィン樹脂が、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、及びエチレン-プロピレン-1-ブテン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の変性ポリオレフィン樹脂を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記粘土鉱物が、モンモリロナイト、及びマイカから選ばれる少なくとも一つの粘土鉱物を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記粘土鉱物の面間隔が、20 Å以上である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記粘土鉱物の耐熱温度が、150～500℃である、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7に記載の樹脂組成物を含む、塗料、バインダー、接着剤、インキ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/010430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 51/06(2006.01)i; **C08K 3/34**(2006.01)i; **C09D 7/62**(2018.01)i; **C09D 123/26**(2006.01)i; **C09J 11/04**(2006.01)i;
C09J 123/26(2006.01)i

FI: C08L51/06; C08K3/34; C09D7/62; C09D123/26; C09J11/04; C09J123/26

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)

C08L51/06; C08K3/34; C09D7/62; C09D123/26; C09J11/04; C09J123/26

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-173514 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 21 June 2002 (2002-06-21) claims, paragraphs [0013], [0032], examples, paragraphs [0058], [0071]	1, 3-4, 7-8
Y		2, 5-6
Y	WO 2019/142749 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 25 July 2019 (2019-07-25) claims, paragraphs [0006], [0007], [0038]-[0041], [0072]	2, 5-6
Y	JP 2018-80332 A (SHIKOKU RESEARCH INSTITUTE INC.) 24 May 2018 (2018-05-24) claims, paragraphs [0048]-[0055]	2, 5-6
Y	JP 2018-76495 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 17 May 2018 (2018-05-17) claims, paragraph [0085]	2, 5-6
A	JP 2005-23303 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 27 January 2005 (2005-01-27)	1-8
A	JP 9-12832 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 14 January 1997 (1997-01-14)	1-8



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

“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

24 May 2023

Date of mailing of the international search report

06 June 2023

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

International application No.

PCT/JP2023/010430**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-23304 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 08 February 2016 (2016-02-08)	1-8
A	JP 2012-188495 A (UMG ABS LTD.) 04 October 2012 (2012-10-04)	1-8
A	WO 2021/039729 A1 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 04 March 2021 (2021-03-04)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/010430

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2002-173514	A	21 June 2002	US 2004/0059064 A1 claims, paragraphs [0012], [0044], examples, paragraphs [0077]-[0088], [0116]-[0122] WO 2002/026846 A1 EP 1321481 A1 CA 2396095 A1 KR 10-2002-0068357 A	
WO	2019/142749	A1	25 July 2019	US 2021/0009727 A1 claims, paragraphs [0007], [0008], [0107]-[0111], [0163] EP 3741782 A1 CN 111615525 A TW 201940526 A	
JP	2018-80332	A	24 May 2018	US 2019/0270908 A1 claims, paragraphs [0067]- [0075] WO 2018/084294 A1 EP 3517581 A1 CA 3039640 A1	
JP	2018-76495	A	17 May 2018	JP 2021-181584 A	
JP	2005-23303	A	27 January 2005	US 2005/0014885 A1 EP 1486546 A1 KR 10-0594791 B1 CN 1600827 A	
JP	9-12832	A	14 January 1997	(Family: none)	
JP	2016-23304	A	08 February 2016	(Family: none)	
JP	2012-188495	A	04 October 2012	(Family: none)	
WO	2021/039729	A1	04 March 2021	US 2022/0282019 A1 EP 4023683 A1 CN 114269801 A CA 3152676 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 51/06(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C09D 7/62(2018.01)i; C09D 123/26(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 123/26(2006.01)i FI: C08L51/06; C08K3/34; C09D7/62; C09D123/26; C09J11/04; C09J123/26		
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）） C08L51/06; C08K3/34; C09D7/62; C09D123/26; C09J11/04; C09J123/26		
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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で利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） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-173514 A（日本製紙株式会社）21.06.2002（2002-06-21） 請求の範囲、0013、0032、実施例、0058、0071	1,3-4,7-8
Y		2,5-6
Y	WO 2019/142749 A1（日本製紙株式会社）25.07.2019（2019-07-25） 請求の範囲、0006-0007、0038-0041、0072	2,5-6
Y	JP 2018-80332 A（株式会社四国総合研究所）24.05.2018（2018-05-24） 請求の範囲、0048-0055	2,5-6
Y	JP 2018-76495 A（日本製紙株式会社）17.05.2018（2018-05-17） 請求の範囲、0085	2,5-6
A	JP 2005-23303 A（関西ペイント株式会社）27.01.2005（2005-01-27）	1-8
A	JP 9-12832 A（三菱化学株式会社）14.01.1997（1997-01-14）	1-8
A	JP 2016-23304 A（トヨタ自動車株式会社）08.02.2016（2016-02-08）	1-8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ 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 24.05.2023		国際調査報告の発送日 06.06.2023
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） 岡部 佐知子 4J 4149 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2012-188495 A (ユーエムジー・エービーエス株式会社) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04)	1-8
A	WO 2021/039729 A1 (日本製紙株式会社) 04.03.2021 (2021 - 03 - 04)	1-8

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/JP2023/010430

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2002-173514	A	21.06.2002	US 2004/0059064 A1 Claims, 0012, 0044, Examples, 0077-0088, 0116-0122 WO 2002/026846 A1 EP 1321481 A1 CA 2396095 A1 KR 10-2002-0068357 A	
WO	2019/142749	A1	25.07.2019	US 2021/0009727 A1 Claims, 0007-0008, 0107-0111, 0163 EP 3741782 A1 CN 111615525 A TW 201940526 A	
JP	2018-80332	A	24.05.2018	US 2019/0270908 A1 Claims, 0067-0075 WO 2018/084294 A1 EP 3517581 A1 CA 3039640 A1	
JP	2018-76495	A	17.05.2018	JP 2021-181584 A	
JP	2005-23303	A	27.01.2005	US 2005/0014885 A1 EP 1486546 A1 KR 10-0594791 B1 CN 1600827 A	
JP	9-12832	A	14.01.1997	(ファミリーなし)	
JP	2016-23304	A	08.02.2016	(ファミリーなし)	
JP	2012-188495	A	04.10.2012	(ファミリーなし)	
WO	2021/039729	A1	04.03.2021	US 2022/0282019 A1 EP 4023683 A1 CN 114269801 A CA 3152676 A1	