

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月22日(22.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/196121 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 255/02 (2006.01) C08L 51/06 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01) C09D 151/06 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01) C09J 151/06 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01) C09D 11/106 (2014.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/003079

(22) 国際出願日: 2022年1月27日(27.01.2022)

(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 2021-042195 2021年3月16日(16.03.2021) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 陽(SATO Akira); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 岡部光孝(OKABE Koutatsu); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外(TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ACRYL-OLEFIN COMPOSITE RESIN COMPOSITION, NONAQUEOUS RESIN COMPOSITION, NON-AQUEOUS RESIN COMPOSITION PRODUCTION METHOD, ACRYL-OLEFIN COMPOSITE RESIN COMPOSITION PRODUCTION METHOD, COATING COMPOSITION, INK COMPOSITION, ADHESIVE AGENT COMPOSITION, FILM, AND FORMING MATERIAL

(54) 発明の名称: アクリルオレフィン複合樹脂組成物、非水系樹脂組成物、非水系樹脂組成物の製造方法、アクリルオレフィン複合樹脂組成物の製造方法、コーティング組成物、インキ組成物、接着剤組成物、フィルム及び成形材

(57) Abstract: Provided is an acryl-olefin composite resin composition that has excellent storage stability and adhesiveness with respect to a polyolefin base material. The acryl-olefin composite resin composition according to the present invention contains an acryl-olefin composite resin C. The acryl-olefin composite resin C includes a structural unit derived from a (meth)acrylic monomer a, and a structure derived from an olefin resin B. The water content of the acryl-olefin composite resin composition is 0.01-10 mass%.

(57) 要約: ポリオレフィン系基材への接着性と貯蔵安定性に優れたアクリルオレフィン複合樹脂組成物を提供する。本発明のアクリルオレフィン複合樹脂組成物は、アクリルオレフィン複合樹脂Cを含み、前記アクリルオレフィン複合樹脂Cが、(メタ)アクリル系単量体a由来の構成単位及びオレフィン樹脂B由来の構造を含み、含水率が0.01質量%以上10質量%以下である。

WO 2022/196121 A1

明 細 書

発明の名称：

アクリルオレフィン複合樹脂組成物、非水系樹脂組成物、非水系樹脂組成物の製造方法、アクリルオレフィン複合樹脂組成物の製造方法、コーティング組成物、インキ組成物、接着剤組成物、フィルム及び成形材

技術分野

[0001] 本発明は、アクリルオレフィン複合樹脂組成物とその製造方法、非水系樹脂組成物とその製造方法、コーティング組成物、インキ組成物、接着剤組成物、フィルム及び成形材に関する。

本願は、2021年3月16日に、日本出願された特願2021-042195号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] オレフィン系単量体の重合体であるポリオレフィン系樹脂は機械的性質や耐薬品性に優れる上に、低コストで成形加工が容易であることから、多種の用途に幅広く利用されている。さらにポリオレフィン系樹脂は、リサイクル性にも優れることから、近年の地球環境問題を背景としてその用途はさらに拡大しつつある。しかしながら、ポリオレフィン系樹脂の極性が低いことから、一般的にはポリオレフィン系基材への接着は困難であるとされている。

[0003] ポリオレフィン系基材への接着性を改善する方法として、ポリオレフィン系基材の表面を薬剤等で化学的に処理する方法、並びにコロナ放電処理、プラズマ処理及び火炎処理等で表面を酸化処理する方法等が知られている。

しかし、これらの方法は特殊な装置が必要であり、また接着性の改善効果も十分ではないという課題があった。

[0004] 一方、ポリオレフィン系基材に対する接着性を改善する方法として、塩素化ポリオレフィンを配合したインキや塗料、接着剤をポリオレフィン系基材の表面に塗布する方法が知られている。

しかし、塩素化ポリオレフィン等の含塩素化合物は、昨今の環境問題への

関心の高まりから、その使用が回避される傾向にある。このため近年では、塩素を含まない化合物で構成された樹脂組成物に対する要求が高まっている。

[0005] 特許文献1には、ポリオレフィン系基材に対して接着性が高く、かつ塩素を含まない樹脂として、オレフィン系重合体に特定のモノマーをグラフト重合することによって得られるグラフト共重合体を含む樹脂溶液が記載されている。

しかし、特許文献1に記載の樹脂溶液は経時的に分離してしまうため、貯蔵安定性に課題があった。

[0006] 特許文献2には、オレフィン系重合体に特定のモノマーをグラフト重合することによって得られるグラフト共重合体を含む、貯蔵安定性に懸念がないとされる固形状樹脂が記載されている。

しかし、特許文献2に記載の方法は、使用する溶剤への溶解性が良好ではないため、インキや塗料、接着剤といった溶剤への溶解性が求められる用途への使用においては課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特表2012-521454号公報

特許文献2：日本国特開2002-338778号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、ポリオレフィン系基材への接着性と貯蔵安定性に優れたアクリルオレフィン複合樹脂組成物、及びポリオレフィン系基材への接着性と貯蔵安定性に優れた複合樹脂組成物を含む非水系樹脂組成物、並びにそれら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

[0009] すなわち、本発明は、以下の[1]～[21]を要旨とする。

[0010] [1] アクリルオレフィン複合樹脂Cを含むアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dであって、

前記アクリルオレフィン複合樹脂Cが、(メタ)アクリル系単量体a由来の構成単位及びオレフィン樹脂B由来の構造を含み、

含水率が0.01質量%以上10質量%以下である、アクリルオレフィン複合樹脂組成物D。

[2] 前記(メタ)アクリル系単量体a由来の構成単位を含むアクリル樹脂A、及び

前記オレフィン樹脂Bをさらに含む、[1]のアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。

[3] 粒子状である、[1]又は[2]のアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。

[4] 質量平均粒子径が10 μ m以上2500 μ m以下である、[3]のアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。

[5] 前記オレフィン樹脂Bがエチレン-プロピレン共重合体及びポリプロピレンの少なくとも一方を含む、[1]～[4]のいずれかのアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。

[6] 前記(メタ)アクリル系単量体a由来の構成単位の合計質量に対する、前記オレフィン樹脂Bを構成する全ての単量体由来の構成単位の合計質量の質量割合が1～100%である、[1]～[5]のいずれかのアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。

[7] [1]～[6]のいずれか一項に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含む非水系樹脂組成物E。

[8] 有機溶剤をさらに含む、[7]の非水系樹脂組成物E。

[9] 前記有機溶剤が、溶解度パラメーター(SP値)が8.0以下の有機溶剤及びSP値が9.2以上の有機溶剤を含む、[8]の非水系樹脂組成物E。

[10] 前記有機溶剤の合計質量に対して、前記SP値が8.0以下の有機

溶剤を5質量%以上80質量%以下含み、

前記有機溶剤の合計質量に対して、前記SP値が9.2以上の有機溶剤を10質量%以上70質量%以下含む、〔9〕の非水系樹脂組成物E。

〔11〕前記SP値が8.0以下の有機溶剤がシクロアルカン構造を有する化合物を含む、〔9〕又は〔10〕の非水系樹脂組成物E。

〔12〕前記SP値が9.2以上の有機溶剤がケトン系溶剤を含む、〔9〕～〔11〕のいずれかの非水系樹脂組成物E。

〔13〕〔9〕～〔12〕のいずれか一項に記載の非水系樹脂組成物Eの製造方法であって、

〔1〕～〔6〕のいずれかのアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dと、SP値が9.2未満の有機溶剤を50質量%以上含む有機溶剤とを混合し、前記アクリルオレフィン複合樹脂組成物Dと前記SP値が9.2以上の有機溶剤とを共存させることを含む、非水系樹脂組成物Eの製造方法。

〔14〕（メタ）アクリル系単量体a由来の構成単位及びオレフィン樹脂B由来の構造を有するアクリルオレフィン複合樹脂Cを含むアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dの製造方法であって、

前記オレフィン樹脂B存在下、前記（メタ）アクリル系単量体aを懸濁重合することを含む、アクリルオレフィン複合樹脂組成物Dの製造方法。

〔15〕〔1〕～〔6〕のいずれかのアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含むコーティング組成物。

〔16〕〔1〕～〔6〕のいずれかのアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含むインキ組成物。

〔17〕〔1〕～〔6〕のいずれかのアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含む接着剤組成物。

〔18〕〔1〕～〔6〕のいずれかのアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含むフィルムもしくは成形材。

〔19〕〔7〕～〔12〕のいずれかの非水系樹脂組成物Eを含むコーティング組成物。

〔20〕〔7〕～〔12〕のいずれかの非水系樹脂組成物Eを含むインキ組成物。

〔21〕〔7〕～〔12〕のいずれかの非水系樹脂組成物Eを含む接着剤組成物。

発明の効果

〔0011〕 本発明によれば、ポリオレフィン系基材への接着性と貯蔵安定性に優れたアクリルオレフィン複合樹脂組成物、及びポリオレフィン系基材への接着性と貯蔵安定性に優れた複合樹脂組成物を含む非水系樹脂組成物、並びにそれらの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔0012〕 本発明において、「（メタ）アクリル」は、「アクリル」及び「メタクリル」の総称を意味する。「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート」及び「メタクリレート」の総称を意味する。

〔0013〕 本発明のアクリルオレフィン複合樹脂組成物D（以下、「複合樹脂組成物D」とも記載する。）は、アクリルオレフィン複合樹脂C（以下、「樹脂C」とも記載する。）を含み、樹脂Cは、（メタ）アクリル系単量体a（以下、「単量体a」とも記載する。）由来の構成単位及びオレフィン樹脂B（以下、「樹脂B」とも記載する。）由来の構造を含み、複合樹脂組成物Dの含水率が0.01%以上10%以下である。

複合樹脂組成物Dは、ポリオレフィン系基材への接着性と貯蔵安定性が良好となる点から、樹脂Cに加えて、単量体a由来の構成単位を含むアクリル樹脂A（以下、「樹脂A」とも記載する。）、及び樹脂Bをさらに含むことが好ましい。

〔0014〕 樹脂Cにおける樹脂B由来の構造及び単量体a由来の構成単位の存在状態としては、例えば、

樹脂B由来の構造及び単量体a由来の構成単位が、共有結合、イオン結合、水素結合等の化学結合で結合した状態；

樹脂Bの一次粒子及び単量体a由来の構成単位を有する樹脂の一次粒子の凝

集物である二次粒子として存在する状態；

樹脂 B 由来の構造及び単量体 a 由来の構成単位を有する樹脂が、コア－シェル構造で存在する状態；

樹脂 B 由来の構造及び単量体 a 由来の構成単位を有する樹脂が、海島構造、相互連結構造等のミクロ相分離された構造で存在する状態；を挙げることができる。

ポリオレフィン系基材への接着性と複合樹脂組成物の貯蔵安定性が良好となる点から、樹脂 B 由来の構造及び単量体 a 由来の構成単位が、共有結合、イオン結合、水素結合等の化学結合で結合した状態、樹脂 B の一次粒子及び単量体 a 由来の構成単位を有する樹脂の一次粒子の凝集物である二次粒子として存在する状態が好ましく；樹脂 B 由来の構造及び単量体 a 由来の構成単位が、共有結合、イオン結合、水素結合等の化学結合で結合した状態がより好ましい。

[0015] 複合樹脂組成物 D は、粒子状であってよく、例えば、塊状を粉砕した粒子状、粉末状、ペレット状等の固形状、懸濁状態中の粒子状、乳化状態中の粒子状であってよい。有機溶剤に溶解する際の実扱い性の点から、複合樹脂組成物 D は、塊状を粉砕した粒子状、懸濁状態中の粒子状であることが好ましい。

[0016] 樹脂 A 及び樹脂 C は、少なくとも一つの単量体 a 由来の構成単位を有する。

[0017] 単量体 a 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－プロピル（メタ）アクリレート、i－プロピル（メタ）アクリレート、n－ブチル（メタ）アクリレート、i－ブチル（メタ）アクリレート、t－ブチル（メタ）アクリレート、n－ペンチル（メタ）アクリレート、i－ペンチル（メタ）アクリレート、n－ヘキシル（メタ）アクリレート、n－オクチル（メタ）アクリレート、2－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、4－t－ブチルシクロヘ

キシル（メタ）アクリレート等の直鎖もしくは分岐状の炭化水素骨格を有するアルキル（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、アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の脂環式骨格を有するアルキル（メタ）アクリレート；

グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジリエーテル等のグリシジル基を有する（メタ）アクリル酸エステル；

フェノキシ（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、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノールEO付加物（メタ）アクリレート、*o*-ビフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート等の芳香族環を有する（メタ）アクリル酸エステル；

（メタ）アクリル酸アンモニウム、（メタ）アクリル酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸カリウム等の（メタ）アクリル酸塩；

テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の環状エーテルを有する（メタ）アクリレート；

N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基を有する（メタ）アクリレート；

（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドジアセトンアクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン等の（メタ）アクリルアミド誘導体；

2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート・モノエタノールアミン

塩、ジフェニル（（メタ）アクリロイルオキシエチル）ホスフェート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、3-クロロ-2-アシッド・ホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のリン酸基を有する単量体；

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、1, 2-ジヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1, 2-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 2-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1, 2-ジヒドロキシ5-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、1, 1-ジヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、1, 1-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 1-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 2, 3-トリヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、1, 1, 2-トリヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 1, 2-トリヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；

2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の芳香環を有するヒドロキシ（メタ）アクリレート；

ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-テトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレン

オキシドーポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリプロピレンオキシドーポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシポリエチルオキシド(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシポリプロピレンオキシド(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート;1,2,3-トリヒドロキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、1,1,2-トリヒドロキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレート;

アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等のカルボキシル基を有する(メタ)アクリレート;が挙げられる。

[0018] ポリオレフィン系基材への接着性及び複合樹脂組成物Dの貯蔵安定性の点から、直鎖もしくは分岐状の炭化水素骨格を有するアルキル(メタ)アクリレート及び脂環式骨格を有するアルキル(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1つを含むことが好ましく、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、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート及びイソボルニル(メタ)アクリレートのうちの少なくとも一つを含むことがより好ましく、メチル(メタ)アクリレートと*n*-ブチル(メタ)アクリレートをともに含むことがさらに好ましい。単量体a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。

[0019] 樹脂A及び樹脂Cは、共重合成分に単量体a以外の単量体由来の構成単位を有していてもよい。

単量体a以外の単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン等の芳香族ビニル単量体;

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -シアノアクリレート、ジシアノビニリデン、フマロニトリル等のシアン化ビニル単量体;

クロトン酸、イソクロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、等のカルボキシル基を有する単量体；

ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基含有単量体；

ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等の多官能単量体；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニル系単量体；

1,3-ブタジエン、イソプレン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、クロロプレン等の共役ジエン単量体；を挙げることができる。

単量体 a 以外の単量体は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0020] 樹脂 A は、複合樹脂組成物 D の貯蔵安定性の点から、単量体 a 由来の構成単位を 50 質量%以上有することが好ましく、80 質量%以上有することがより好ましい。樹脂 A 中の単量体 a 由来の構成単位の質量割合が上記下限値以上であれば、複合樹脂組成物 D の貯蔵安定性が向上する傾向にある。

[0021] 樹脂 A はランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体、直鎖状、分岐状等のいかなる構造を有していてもよい。

[0022] 樹脂 A のゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) で測定した重量平均分子量 M_w は耐熱性、ポリオレフィン系基材への接着性及び複合樹脂組成物 D の貯蔵安定性の点から、5000 以上 500000 以下が好ましく、10000 以上 300000 以下がより好ましい。上記下限値以上であれば、接着性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、複合樹脂組成物 D の貯蔵安定性が向上する傾向がある。

[0023] 樹脂 A のガラス転移温度 (T_g) は耐熱性、ポリオレフィン系基材への接着性及び複合樹脂組成物 D の貯蔵安定性の点から 0℃以上 150℃以下が好ましく、15℃以上 100℃以下がより好ましく、25℃以上 80℃以下がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、接着性が向上する傾向がある。

上記上限値以下であれば、複合樹脂組成物Dの貯蔵安定性が向上する傾向がある。

[0024] 本明細書において「ガラス転移温度（ T_g ）」（単位：℃）は、下記式（1）で示されるFoxの計算式により算出する。

[0025] [数1]

$$\frac{1}{T_g + 273} = \sum_{i=1}^n \frac{W_i}{T_{gi} + 273} \quad \dots \text{式(1)}$$

[0026] 式（1）中の記号は以下を意味する。

W_i ：単量体 i の質量分率

T_{gi} ：単量体 i の単独重合体の T_g （℃）

単独重合体の T_g は、「ポリマーハンドブック第4版 John Wiley & Sons 著」に記載の数値を用いることができる。「ポリマーハンドブック第4版 John Wiley & Sons 著」に記載のない単独重合体の T_g は、JIS規格K-7121-1987「プラスチックの転移温度測定方法」に記載の方法で測定した実測値を用いることができる。

[0027] 樹脂A及び樹脂Cの製造方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合等の通常知られる重合方法によって製造することができる。これらの中でも、樹脂の取り扱い性が容易な球状の粒子形状の樹脂が得られる点で懸濁重合が好ましい。

樹脂A及び樹脂Cは、例えば以下の懸濁重合法により製造することができる。

[0028] 樹脂A及び樹脂Cの製造方法は、重合工程と、第一の脱水工程と、洗浄工程と、第二の脱水工程と、乾燥工程とを有することが好ましい。

[0029] （重合工程）

重合工程は、単量体 a と、必要に応じて単量体 a 以外の単量体とを懸濁重合し、樹脂A又は樹脂Cを得る工程である。

懸濁重合の方法としては公知の方法を採用でき、例えば、重合温度制御機

能と攪拌機能とを有する容器内にて、単量体 a と、必要に応じて単量体 a 以外の単量体とを、重合用助剤の存在下、水中で重合させる方法が挙げられる。

[0030] 重合用助剤としては、例えば、重合開始剤、連鎖移動剤、分散剤、分散助剤が挙げられる。

重合開始剤としては、例えば、2, 2'-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)、過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキサイドが挙げられる。

連鎖移動剤としては、例えば、t-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、オクチルチオグリコレート、 α -メチルスチレンダイマーを挙げることができる。

分散剤としては、例えば、水中で単量体を安定に分散させる界面活性剤が挙げられ、例えば、メタクリル酸2-スルホエチルナトリウムとメタクリル酸カリウムとメタクリル酸メチルとの共重合体、3-ナトリウムスルホプロピルメタクリレートとメタクリル酸メチルとの共重合体、メタクリル酸ナトリウムとメタクリル酸との共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースが挙げられる。

分散助剤としては、例えば、硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、塩化カリウム、酢酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸マンガンが挙げられる。

[0031] 懸濁重合により得られる樹脂（例えば、樹脂A、樹脂B、樹脂C）は、スラリーの状態を得られる。スラリーを脱水することで通常は真球に近いビーズ状の樹脂粒子が得られる。

[0032] （脱水工程）

脱水工程は、懸濁重合後のスラリーを脱水機等で脱水して樹脂（例えば、樹脂A、樹脂B、樹脂C）を反応液から分離する第一の脱水工程と、洗浄工程後の樹脂（例えば、樹脂A、樹脂B、樹脂C）の粒子を脱水機等で脱水し

て樹脂粒子（例えば、樹脂A、樹脂B、樹脂Cの粒子）を洗浄液から分離する第二の脱水工程が挙げられる。

各脱水工程には各種の脱水機を使用することができ、例えば、遠心脱水機、多孔ベルト上で水を吸引除去する機構の脱水機等を適宜選択して使用することができる。脱水機は、1基を使用してもよいし、同一機種を2基用意して各脱水工程で使用してもよいし、複数の異なる機種の脱水機を使用してもよい。製品品質、設備投資費、生産性、運転コスト等の点から目的に沿う機種を適宜選択することができる。製品品質と生産速度のバランスを重視する場合は、各脱水工程でそれぞれ専用の脱水機を使用してもよい。

[0033] （洗浄工程）

洗浄工程により、樹脂（例えば、樹脂A、樹脂B、樹脂C）の純度が高まる。

樹脂の洗浄方法としては、例えば、第一の脱水工程で脱水した樹脂の粒子に洗浄液を添加して樹脂を再度スラリー化させて攪拌混合する方法、洗浄機能を有する脱水機内で脱水工程を行った後に、続けて洗浄液を加えて洗浄する方法等による第二の脱水工程が挙げられる。また、これらの洗浄方法を組み合わせる樹脂（例えば、樹脂A、樹脂B、樹脂C）の洗浄を行ってもよい。

[0034] 洗浄液は、洗浄工程の目的が達成されるようにその種類や量を選定すればよい。

洗浄剤としては、例えば、水（イオン交換水、蒸留水、精製水等）、ナトリウム塩が溶解した水溶液、メタノールが挙げられる。

[0035] （乾燥工程）

乾燥工程は、第二の脱水工程後の樹脂（例えば、樹脂A、樹脂B、樹脂C）の粒子を乾燥する工程である。

第二の脱水工程後の樹脂の粒子の表面には水が残留している。樹脂の内部が飽和吸水に近い状態にある場合には、樹脂の含水率をさらに下げるために、乾燥することが好ましい。

乾燥には各種の乾燥機を使用することができ、例えば、減圧下で加温して乾燥を行う乾燥機、加温空気を用いて樹脂の粒子を管内空輸しながら同時に乾燥を行う乾燥機、多孔板の下側から加温空気を吹き込み、上側にある樹脂の粒子を流動させながら乾燥を行う乾燥機が挙げられる。

[0036] 樹脂Bは、少なくとも一つのオレフィン系単量体b（以下、「単量体b」とも記載する。）由来の構成単位を有する。

[0037] 樹脂Bは反応性基を有していてもよい。反応性基としては、例えば、カルボキシル基、エポキシ基、イソシアネート基、スルホン酸基、水酸基、アミノ基が挙げられる。反応性基は、カルボキシル基の酸無水物構造であってもよい。

[0038] 単量体bとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、ヘプテンー1、オクテンー1、シクロペンテン、シクロヘキセン及びノルボルネンが挙げられる。

[0039] 樹脂Bとしては、例えば、単量体bの単独重合体；

エチレンとプロピレンとの共重合体；

エチレン及びプロピレンの少なくとも一方と、エチレン及びプロピレンと共重合可能な単量体（例えば、炭素数4以上の α -オレフィン（例えば、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、ヘプテンー1、オクテンー1、シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン））との共重合体；

2種以上の炭素数4以上の α -オレフィンの共重合体；

炭素数2以上の α -オレフィンと、芳香族系単量体との共重合体又はその水素添加物；

共役ジエンブロック共重合体又はその水素添加物が挙げられる。

単量体b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。

[0040] 樹脂Bを構成する構成単位の合計質量に対し、オレフィン系単量体b由来の構成単位の質量割合は、50質量%以上が好ましく、65質量%以上がより好ましく、75質量%以上がさらに好ましく、また100質量%以下が好ましい。上記下限値以下であれば、ポリオレフィン系基材への接着性が向上

する傾向にある。

[0041] 樹脂Bは、ポリオレフィン系基材への接着性の点から、プロピレン由来の構成単位を有する重合体が好ましく、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンーブテン共重合体、プロピレンーブテン共重合体がより好ましく、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体がさらに好ましい。

プロピレン由来の構成単位を有する重合体におけるプロピレン由来の構成単位の質量割合は、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましく、また100質量%以下が好ましい。上記下限値以下であれば、ポリオレフィン系基材への接着性が向上する傾向にある。

[0042] 樹脂Bは、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体、直鎖状、分岐状等のいかなる構造を有していてもよい。

[0043] 樹脂Bの融点（ T_m ）は、125℃以下が好ましく、110℃以下がより好ましく、95℃以下がさらに好ましく、また50℃以上が好ましい。上記下限値以上であれば、ポリオレフィン系基材への接着性が向上する傾向がある。上記上限値以下であれば、複合樹脂組成物Dの貯蔵安定性が向上する傾向がある。

本明細書において「融点（ T_m ）」（単位：℃）は、示差走査熱量測定（DSC）で測定する。

[0044] 樹脂Bのゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）で測定した重量平均分子量 M_w は耐熱性及びポリオレフィン系基材への接着性の点から、3000以上500000以下が好ましく、6000以上200000以下がより好ましく、10000以上100000以下がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、接着性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、溶剤溶解性が向上する傾向がある。

[0045] 樹脂Bの製造方法については特に制限はないが、例えば、オレフィンをラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合及び配位重合等の方法で重合して

製造できる。これらの重合方法は、それぞれリビング重合的であってもよい。

[0046] 配位重合に用いる触媒としては、例えば、チーグラマー・ナッタ触媒、シングルサイト触媒が挙げられる。

一般にシングルサイト触媒は配位子のデザインにより分子量分布や立体規則性分布をシャープにすることができる。シングルサイト触媒としては、例えば、メタロセン触媒、ブルックハート型触媒が挙げられる。

メタロセン触媒は、例えば、C₁対称型、C₂対称型、C_{2v}対称型、C_s対称型があり、所望のポリオレフィンの立体規則性に応じて適宜選択することができる。

[0047] 樹脂Bの重合方法は特に制限はなく、溶液重合、懸濁重合、塊状重合、気相重合等、いずれの方法であってもよい。溶液重合や懸濁重合の場合、重合溶媒としては、例えば、トルエン及びキシレン等の芳香族系炭化水素；ヘキサン、ヘプタン及びオクタン等の脂肪族系炭化水素；シクロヘキサン及びメチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ハロゲン化炭化水素；エステル；ケトン；並びにエーテル；が挙げられる。芳香族系炭化水素、脂肪族系炭化水素、脂環式炭化水素が好ましく、トルエン、キシレン、ヘプタン、シクロヘキサンがより好ましい。

重合溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0048] 樹脂Bが反応性基を有する場合、その製造方法としては、例えば、オレフィン樹脂と反応性基を有するラジカル重合性単量体を溶液中で加熱攪拌して反応する方法、オレフィン樹脂と反応性基を有するラジカル重合性単量体を無溶媒で熔融加熱攪拌して反応する方法、オレフィン樹脂と反応性基を有するラジカル重合性単量体を押し出し機で加熱混練して反応する方法、反応性基を有するラジカル重合性単量体をオレフィン樹脂にグラフト重合して製造する方法が挙げられる。

溶液中で製造する場合の溶媒としては、樹脂Bの溶液重合や懸濁重合による製造方法で例示した重合溶媒を用いることができる。

[0049] 樹脂Bが反応性基を有する場合、その反応性基の含有量は、樹脂Bの1g当たり、0.01～1mmol/gが好ましく、0.05～0.5mmol/gがより好ましく、0.1～0.3mmol/gがさらに好ましい。

[0050] 樹脂Cは、単量体aを含む単量体混合物と樹脂Bとの混合物をラジカル重合開始剤存在下、ラジカル重合を行うことで製造することができる。この製造方法では、単量体aを含む単量体混合物のみがラジカル重合することで、樹脂Aも同時に生成してもよい。換言すると、樹脂Aと、未反応の樹脂Bと、樹脂Cとの3種類の樹脂組成物である、複合樹脂組成物Dが得られてもよい。複合樹脂組成物Dとしては、樹脂Aと樹脂Bと樹脂Cとの樹脂組成物であることが好ましい。

複合樹脂組成物Dが、樹脂Aと樹脂Bと樹脂Cとの樹脂組成物である場合、複合樹脂組成物Dの所望される物性に応じて樹脂Aの原料となる単量体a及び樹脂Bの使用量を調整することで、複合樹脂組成物D中の樹脂A、樹脂B及び樹脂Cの質量割合を調整できる。

[0051] 複合樹脂組成物Dが樹脂Aを含む場合、複合樹脂組成物D中の樹脂Aの質量割合は45質量%以上95質量%以下が好ましく、55質量%以上90質量%以下がより好ましい。上記下限値以上であれば、溶剤に分散させた際の貯蔵安定性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、ポリオレフィン基材への接着性が向上する傾向にある。

[0052] 複合樹脂組成物Dが樹脂Bを含む場合、複合樹脂組成物D中の樹脂Bの質量割合は5質量%以上55質量%以下が好ましく、10質量%以上45質量%以下がより好ましい。上記下限値以上であれば、ポリオレフィン基材への接着性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、溶剤に分散させた際の貯蔵安定性が向上する傾向にある。

[0053] 複合樹脂組成物Dが樹脂A及び樹脂Bを含む場合、複合樹脂組成物D中の樹脂Cの質量割合は0.001質量%以上10質量%以下が好ましく、0.01質量%以上4質量%以下がより好ましく、0.05質量%以上2質量%以下がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、複合樹脂組成物Dを溶剤

に分散させた際の貯蔵安定性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、複合樹脂組成物Dを溶剤に分散させた際の粘度が低下する傾向にある。

[0054] 複合樹脂組成物Dが含有する樹脂A、樹脂B及び樹脂Cの質量割合は、 ^1H -NMRや ^{13}C -NMR等を使った公知の方法で測定することができる。

[0055] 樹脂Cを得るための重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等のラジカル重合、アニオン重合、グループトランスファー重合（GTP）、配位アニオン重合等の公知の重合方法を採用できる。

樹脂の回収のしやすさの点で塊状重合及び懸濁重合が好ましく、粒子径制御の点で懸濁重合がより好ましい。

[0056] 懸濁重合による樹脂Cの製造方法としては、例えば、水中に単量体aを含む単量体混合物と樹脂Bとの混合物、分散剤、ラジカル重合開始剤、必要に応じて連鎖移動剤等を加え水性懸濁液とし、これを攪拌しながら単量体を0.05～2.5mm程度の液滴に分散させ、加熱下に重合を進行させる方法が挙げられる。

重合温度は0℃以上200℃以下が好ましく、20℃以上150℃以下がより好ましく、50℃以上100℃以下がさらに好ましい。前記上限値以下であれば、重合体の分散安定性が向上する傾向がある。上記下限値以上であれば、樹脂Cの溶剤への溶解性が向上する傾向がある。

[0057] 樹脂Cの水性懸濁液の製造方法としては、例えば、以下のような手法が挙げられる。

方法1：単量体aを含む単量体混合物に樹脂Bを投入して加熱攪拌して、単量体aを含む単量体混合物と樹脂Bとの混合物とした後、ラジカル重合開始剤と水と分散剤を加えて攪拌して重合する方法。

方法2：水に、単量体aと単量体a以外の単量体の混合物及び樹脂Bを投入して加熱攪拌して、単量体aを含む単量体混合物と樹脂Bとの混合物とした後、ラジカル重合開始剤と分散剤を加えて攪拌して重合する方法。

[0058] 連鎖移動剤の投入方法としては、例えば、方法1及び方法2のいずれの場合でも、単量体aを含む単量体混合物へあらかじめ連鎖移動剤を混ぜておい

ても、単量体 a を含む単量体混合物と樹脂 B との混合物に連鎖移動剤を加えてもよい。

[0059] 樹脂 C の水性懸濁液の製造に用いるラジカル重合開始剤としては、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物が挙げられ、有機過酸化物が好ましい。

ラジカル重合開始剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0060] ラジカル重合開始剤として用いる有機過酸化物としては、例えば、 α -メチルベンゾイルパーオキシド、ビス-3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼ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、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシイソノナノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*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*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、1, 6-ジ- (*t*-ブチルパーオキシカルボニルオキシ) ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソノナノエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネートが挙げられる。

[0061] ラジカル重合開始剤として用いるアゾ化合物としては、例えば、2, 2'-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-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)が挙げられる。

[0062] 水素引き抜き能が高い点から、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシネオヘプタノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシイソノナノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、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-ブチルパーオキシマレイン酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、1, 6-ジ-(t-ブチルパーオキシカルボニルオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソナノエート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルカーボネートが好ましい。

[0063] 懸濁重合における反応性の点から、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、1, 6-ジ-(t-ブチルパーオキシカルボニルオキシ)ヘキサンがより好ましい。

[0064] ラジカル重合開始剤の使用量は、単量体aを含む単量体混合物と樹脂Bとの合計100質量部に対して、0.0001~10質量部が好ましく、0.01~5質量部がより好ましく、0.1~2質量部がさらに好ましい。前記下限値以上であれば、接着性が向上する傾向がある。前記上限値以下であれば、溶剤溶解性が向上する傾向がある。

[0065] 水素引き抜き能とは、有機過酸化物から生成するラジカル種が関与する反応の一つである水素引き抜き反応の生じ易さを示す指標を意味する。

有機過酸化物の水素引き抜き能は、各種文献（例えば、*Polymer Journal*, 29, 366 (1997)、*Polymer Journal*, 29, 940 (1997)、*Polymer Journal*, 29, 733 (1997)）に記載の方法により測定することができる。

[0066] 一般的に、水素引き抜き能の高い有機過酸化物を用いたビニル単量体の重合においては、生成するラジカル種がビニル単量体への付加反応を経るビニル単量体の重合反応が起こりやすい。従って水素引き抜き能が高いラジカル重合開始剤を、単量体 a を含む単量体の混合物と樹脂 B との混合物をラジカル重合開始剤存在下、ラジカル重合を行うことで、単量体 a 由来の構成単位及び樹脂 B 由来の構造を有する樹脂 C を効率的に得ることができる。また水素引き抜き能の高い有機過酸化物を用いたビニル単量体の重合においては、生成するラジカル種がビニル単量体への付加反応を経るビニル単量体の重合反応を引き起こす他、溶剤、添加剤等の水素を与え易い物質からの水素引き抜き反応によるビニル単量体の重合反応も引き起こす。重合反応の反応性の点から、溶剤を含まない塊状重合及び懸濁重合が好ましく、粒子径制御の点から懸濁重合がより好ましい。

[0067] 樹脂 C の水性懸濁液の製造に用いる連鎖移動剤としては、例えば、水素、メルカプタン類、 α メチルスチレンダイマー、テルペノイド類、コバルト連鎖移動剤類が挙げられる。

連鎖移動剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0068] 連鎖移動剤としては、例えば、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、*n*-ヘキシルメルカプタン、チオグリコール酸 2-エチルヘキシルが挙げられる。

[0069] 連鎖移動剤の使用量は、単量体 a を含む単量体の混合物と樹脂 B の合計 100 質量部に対して、0.01 質量部以上 10 質量部以下が好ましく、0.05 質量部以上 5 質量部以下がより好ましく、0.1 質量部以上 2 質量部以下がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、溶剤への溶解性が向上する

傾向にある。上記上限値以下であれば、ポリオレフィン基材への接着性が向上する傾向にある。

[0070] 樹脂Cの水性懸濁液の製造に用いる分散剤としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸金属塩、（メタ）アクリル酸とメチル（メタ）アクリレートとの共重合体アルカリ金属塩；ケン化度が70～100%のポリビニルアルコール；メチルセルロース；が挙げられる。分散性の点から、（メタ）アクリル酸とメチル（メタ）アクリレートとの共重合体アルカリ金属塩、ポリビニルアルコールが好ましく、（メタ）アクリル酸とメチル（メタ）アクリレートとの共重合体アルカリ金属塩がより好ましい。

分散剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0071] 分散剤の使用量は、単量体aを含む単量体の混合物と樹脂Bの合計100質量部に対して、0.001～10質量%が好ましく、0.005～5質量%がより好ましく、0.01～2質量%がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、懸濁重合時の分散性が良好となる傾向にある。上記上限値以下であれば、溶剤への溶解性が向上する傾向にある。

[0072] 懸濁重合の際に樹脂Cの水性懸濁液の分散安定性を向上させる目的で、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の電解質を使用してもよい。電解質を使用する場合の電解質の投入方法としては、例えば、上述した方法1、方法2、水へ電解質をあらかじめ溶解して重合に使用する方法、固形状の状態で、水と一緒に単量体溶液に投入して重合に使用する方法を挙げることができる。

[0073] 複合樹脂組成物Dを得るための方法としては、樹脂Cを得るための方法と同じ方法が挙げられる。

単量体a由来の構成単位及び樹脂B由来の構造を有するアクリルオレフィン樹脂Cを含む複合樹脂組成物Dの製造方法であって、樹脂B存在下、単量体aを懸濁重合する複合樹脂組成物Dの製造方法としては、樹脂Cを得るための製造方法と同じ製造方法が挙げられる。

複合樹脂組成物Dの製造で 사용할 ことができる単量体a及び樹脂Bとし

ては、複合樹脂Cを得るための製造方法で用いた単量体a及び樹脂Bを使用することができる。

[0074] 本発明の複合樹脂組成物Dの質量平均粒子径は $10\mu\text{m}$ 以上 $2500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上 $2000\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以上 $1500\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、樹脂同士の接着面積が少なくなる結果、樹脂同士が融着しにくくなり、複合樹脂組成物Dの貯蔵安定性が向上する。上記上限値以下であれば、複合樹脂組成物Dの溶剤溶解性が向上する。

質量平均粒子径は、標準ふるいを使用して、粒状樹脂 20g を5分間振とうさせて分級することで算出することができる。

[0075] 複合樹脂組成物Dにおいて、単量体a由来の構成単位の合計質量に対する、樹脂Bを構成する全ての単量体由来の構成単位の合計質量の質量割合は、 $1\sim 100\%$ が好ましく、 $6\sim 90\%$ がより好ましく、 $20\sim 80\%$ がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、ポリオレフィン基材への接着性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、複合樹脂組成物Dの貯蔵安定性が向上する傾向にある。

[0076] 複合樹脂組成物Dの含水率は 0.01% 以上 10% 以下であり、 0.05% 以上 5% 以下が好ましく、 0.1% 以上 3% 以下がより好ましい。上記上限値以下であれば、ポリオレフィン基材への接着性が向上する。上記下限値以上であれば、複合粒状樹脂が帯電しにくくなり、粉塵爆発の危険性が低下する。

複合樹脂組成物Dの含水率の調整方法としては、例えば、複合樹脂組成物Dを乾燥する際の減圧度、乾燥温度、乾燥時間等の乾燥条件を調整する方法、脱水剤等の水分調整剤を複合樹脂組成物Dに添加する方法が挙げられる。

[0077] 複合樹脂組成物Dの含水率の調整方法に用いられる脱水剤としては、例えば、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム、五酸化リン等の無機化合物；無水マレイン酸変性樹脂等の無水カルボン酸基を有する有機化合物が挙げられる。

脱水剤等の水分調整剤を複合樹脂組成物Dに添加する方法は、複合樹脂組成物Dの有効成分濃度を下げ、本願発明で得られる効果を低減させること、脱水剤等の水分調整剤の分離精製という煩雑な操作を要すること、複合樹脂組成物Dを保存しておくとき経時的に含水率を下限値未満に下げ過ぎて粉塵爆発の危険性を増大させること、などの可能性があることから、複合樹脂組成物Dの含水率の調整方法としては、複合樹脂組成物Dを乾燥する際の減圧度、乾燥温度、乾燥時間等の乾燥条件を調整する方法が簡便で好ましい。

[0078] 本発明の非水系樹脂組成物E（以下、「組成物E」とも記載する。）は、本発明の複合樹脂組成物Dを含む。

組成物Eが本発明の複合樹脂組成物Dを含むことで組成物Eの分散性が向上し、組成物Eの貯蔵安定性が良好となる。

組成物Eは、有機溶剤をさらに含むことが好ましい。組成物Eが有機溶剤を含む場合、組成物Eは、複合樹脂組成物Dが有機溶剤に完全に溶解した状態、一部が溶解して有機溶剤中に分散した状態であってもよい。

[0079] 有機溶剤としては複合樹脂組成物Dの一部もしくは全てを溶解することができる有機溶剤であればよい。

[0080] 有機溶剤としては、例えば、キシレン（溶解度パラメーター（SP値）：8.8）、トルエン（SP値：8.9）等の芳香族炭化水素；メチルシクロシクロヘキサン（SP値：7.8）、シクロヘキサン（SP値：8.2）等の脂環式炭化水素；アセトン（SP値：9.9）、メチルエチルケトン（SP値：9.3）、メチルプロピルケトン（SP値：8.7）、メチルイソブチルケトン（SP値：8.4）等のケトン；酢酸エチル（SP値：9.1）、酢酸n-プロピル（SP値：8.8）、酢酸n-ブチル（SP値：8.5）、酢酸i-プロピル（SP値：8.4）、酢酸i-ブチル（SP値：8.3）等のエステル；メタノール（SP値：14.5）、エタノール（SP値：12.7）、n-ブタノール（SP値：11.4）、シクロヘキサノール（SP値：11.4）

）、*n*-プロピルアルコール（SP値：12.0）、イソプロピルアルコール（SP値：11.5）、*n*-ブタノール（SP値：11.4）、*i*-ブタノール（SP値：11.1）、*t*-ブタノール（SP値：10.6）、*n*-ヘキサノール（SP値：10.7）等のアルコール；

エチレングリコール（SP値：14.6）、プロピレングリコール（SP値：12.6）等のグリコール；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（SP値：9.2）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（SP値：8.2）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（SP値：8.5）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（SP値：8.5）等のグリコールエステル；

ジエチレングリコールモノメチルエーテル（SP値：10.2）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（SP値：10.2）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（SP値：9.5）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（SP値：10.1）等のグリコールエーテル；

n-オクタン（SP値：7.6）、*i*-オクタン（SP値：7.5）、*n*-ヘプタン（SP値：7.4）、*n*-ヘキサン（SP値：7.3）、*n*-ペンタン（SP値：7.0）、アイソパーE（エクソン化学（株）製）等の炭化水素；

テトラヒドロフラン（SP値：9.1）、ジエチルエーテル（SP値：7.4）等のエーテル；が挙げられる。

複合樹脂組成物Dの溶解性の点から、有機溶剤は、SP値が8.0以下の有機溶剤及びSP値が9.2以上の有機溶剤をともに含むことが好ましい。

SP値が8.0以下の有機溶剤としては、シクロアルカン構造を有する化合物が好ましく、SP値が9.2以上の有機溶剤としてはケトン系溶剤が好ましい。

[0081] 本明細書において「溶解性パラメーター（SP値）」は、単位： $(\text{cal} / \text{cm}^3)^{1/2}$ で表される溶解度パラメーター（Solubility Parameter）

rameter) であり、polymer Engineering and Science, Vol. 14, 147 (1974) に記載されている Fedors の方法にて求めることができる。

[0082] 全有機溶剤の合計質量に対する、SP 値が 8.0 以下の有機溶剤の含有割合は 5 質量%以上 80 質量%以下が好ましく、20 質量%以上 72 質量%以下がより好ましく、25 質量%以上 65 質量%以下がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、ポリオレフィン基材への接着性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、組成物 E の貯蔵安定性が向上する傾向にある。

全有機溶剤の合計質量に対する、SP 値が 9.2 以上の有機溶剤の含有割合は 10 質量%以上 70 質量%以下が好ましく、15 質量%以上 60 質量%以下がより好ましく、25 質量%以上 40 質量%以下がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、組成物 E の貯蔵安定性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、ポリオレフィン基材への接着性が向上する傾向にある。

[0083] 組成物 E の製造方法としては、例えば以下の方法が挙げられる。

方法 3：複合樹脂組成物 D と有機溶剤との混合物を攪拌する方法。

方法 4：複合樹脂組成物 D の一部もしくは全部と、SP 値が 9.2 未満の有機溶剤を 50 質量%以上含む有機溶剤に混合させた後に、複合樹脂組成物 D の混合液を SP 値が 9.2 以上の有機溶剤と共存させる方法。

溶解もしくは分散後の組成物 E が分離しにくくなり、組成物 E の貯蔵安定性が良好となる点から、方法 4 が好ましい。

組成物 E の製造は、室温下で行っても、加温下で行ってもよい。

[0084] 方法 4 において、SP 値が 9.2 未満の有機溶剤を 50 質量%以上含む有機溶剤の存在下、複合樹脂組成物 D の一部もしくは全てを混合する際に使用する有機溶剤の組み合わせとしては、SP 値が 8.0 以下の有機溶剤を少なくとも 1 種含むことが好ましい。このときの SP 値が 8.0 以下の有機溶剤が複合樹脂組成物 D の一部もしくは全てを混合する際に使用する有機溶剤に占める割合は、25 質量%以上 100 質量%以下が好ましく、35 質量%以

上 9 5 質量%以下がより好ましく、4 5 質量%以上 9 0 質量%以下がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、ポリオレフィン基材への接着性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、組成物 E の貯蔵安定性が向上する傾向にある。

[0085] 方法 4 において、全有機溶剤の合計質量に対して、S P 値が 9. 2 以上の有機溶剤の含有割合は、1 0 質量%以上 7 0 質量%以下が好ましく、1 5 質量%以上 6 0 質量%以下がより好ましく、2 5 質量%以上 4 0 質量%以下がさらに好ましい。上記下限値以上であれば、組成物 E の貯蔵安定性が向上する傾向にある。上記上限値以下であれば、ポリオレフィン基材への接着性が向上する傾向にある。

[0086] 方法 3 及び方法 4 において、S P 値が 9. 2 未満の有機溶剤としては、組成物 E が分離しにくくなる点から、上述した炭化水素及び脂環式炭化水素のうちの少なくとも一方と、エステル及びケトンのうちの少なくとも一方を含むことが好ましく、脂環式炭化水素と、エステル又はケトンのどちらか一方とを含むことがより好ましく、脂環式炭化水素とエステルを含むことがさらに好ましく、シクロアルカン構造を有する化合物とエステルを含むことが特に好ましい。

[0087] 方法 3 及び方法 4 における、S P 値が 8. 0 以下の有機溶剤としては、上述した炭化水素又は脂環式炭化水素が好ましく、シクロアルカン構造を有する化合物がより好ましく、メチルシクロヘキサンがさらに好ましい。

[0088] 方法 3 及び方法 4 における、S P 値が 9. 2 以上の有機溶剤としては、上述したケトン、アルコール、グリコールが好ましく、ケトンがより好ましく、アセトン、メチルエチルケトンがさらに好ましい。

[0089] 本発明の組成物 E は基材に対する密着性を損なわない範囲で、樹脂 A、樹脂 B 及び樹脂 C 以外に、その他の樹脂を含んでもよい。

その他の樹脂としては、例えば、ポリスチレン等のポリ芳香族ビニル化合物；ポリエステル樹脂；ポリウレタン樹脂；アルキッド樹脂；エポキシ樹脂；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテ

ートプロピオネート、酢酸セルロース等のセルロース系樹脂；塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体樹脂、酢酸ビニル樹脂等の塩化ビニル酢酸ビニル共重合系樹脂；が挙げられる。

[0090] 本発明の組成物Eには、必要に応じて、例えば、カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤；無機充填剤；滑剤；可塑剤；有機過酸化物；アルミペースト、マイカ等の光輝剤；酸化防止剤；紫外線吸収剤；耐候性付与剤；耐放射線性付与剤；熱安定性付与剤；表面調整剤；架橋剤；硬化触媒；顔料沈降防止剤；シランカップリング剤；等の各種添加剤を一般的な配合方法で添加することができる。

[0091] 本発明の複合樹脂組成物D及び組成物Eは、従来の技術では接着が困難であったポリオレフィン系樹脂からなる基材表面に対して優れた接着性を有する。

ポリオレフィン系樹脂からなる基材としては、例えば、ポリエチレンフィルム（PE）、無延伸ポリプロピレンフィルム（CPP）、延伸ポリプロピレンフィルム（OPP）、エチレン-酢酸ビニル共重合体フィルム（EVA）、エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム（EVOH）、ポリ塩化ビニルフィルム（PVC）等のフィルム；高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等のポリオレフィン、あるいはエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体等のポリオレフィン系樹脂からなる自動車部品用成形品、家電製品用成形品；が挙げられる。

本発明の複合樹脂組成物D及び組成物Eは、上述したポリオレフィン系樹脂からなる基材以外の基材として、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）、アモルファス・ポリエチレンテレフタレートフィルム（A-PET）、ポリカーボネートフィルム、ポリブチレンテレフタレート（PBT）系樹脂フィルム、無延伸ナイロンフィルム、二軸延伸ナイロンフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリスチレンフィルム等のプラスチックフィルム；ポリメチルメタクリレート、

メチルメタクリレート由来の構成単位を有する共重合体等のアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリプロピレンと合成ゴムからなる樹脂アロイ、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂等の高分子基材；表面処理されていない鋼板、亜鉛やアルミの酸化皮膜でめっき処理された鋼板等の金属基材；銅板、アルミ板、アルミ箔、アルミ合金板、チタニウム板等の非鉄金属基材に対しても優れた密着性を有する。

[0092] 本発明の複合樹脂組成物D及び組成物Eを用いて印刷する基材は、射出成形、圧縮成形、中空成形、押出成形、回転成形等、公知のいずれの成形法によって成形された基材であってもよく、コロナ処理、プラズマ処理、アンダーコート処理、プライマーコート処理等の接着性を向上させるための表面処理を行った基材でもよい。また、基材には顔料を配合したり、基材表面に金属等を蒸着させたりすることもできる。基材表面に金属等を蒸着させた基材としては、例えば、フィルム上にアルミ、金、銀、銅、ニッケル、亜鉛、チタン、コバルト、インジウム、クロム等の金属を蒸着したフィルム；酸化アルミ、酸化珪素を蒸着したフィルムを挙げることができる。

[0093] 本発明の接着剤組成物は、本発明の複合樹脂組成物D及び組成物Eのうちの少なくとも一方を含む。

[0094] 接着剤組成物の用途としては、例えば、ホットメルト接着剤、ヒートシール接着剤が挙げられる。

[0095] ヒートシール接着剤は、食品、医薬品、工業用品、日用品、化粧品等の包装容器を蓋体で密封シールするための接着剤であり、包装容器や蓋体として各種プラスチックフィルム、蒸着フィルム、アルミ箔、紙、不織布、ガラス等に使われる。

前記アルミ箔は、アルミニウム箔単層であってもよいし、プライマー層（例えば、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体を含む樹脂層）を有するアルミニウム箔であってもよいし、アルミニウム箔とシーラントフィルムを含む積層体（例えば、アルミニウム箔、接着剤層、及びシーラントフィルムをこの順に

有する積層体)であってもよい。アルミニウム箔とシーラントフィルムを含む積層体を蓋材として使用する場合、本発明の接着剤組成物は、シーラントフィルムと容器との間に介在する接着剤層として使用されることが好ましい。

[0096] 接着剤組成物の塗工方法としては、例えば、バーコーター、グラビアコート法、ロールコート法、ナイフコート法、キスコート法が挙げられる。

接着剤組成物を基材に塗工後、加熱乾燥してもよく、例えば、アルミ箔へ塗工した場合の乾燥条件としては、例えば、100～200℃で5～1000秒の範囲が好ましい。

接着剤組成物の加熱乾燥後の厚さは、接着する蓋材及び容器により適宜設定され、0.1～40μmが好ましく、1～20μmがより好ましく、3～15μmがさらに好ましい。

[0097] 本発明のコーティング組成物は、本発明の複合樹脂組成物D及び組成物Eのうちの少なくとも一方を含む。

[0098] コーティング組成物を塗工する塗装方法としては、例えば、スプレー塗装法、刷毛塗り塗装法、浸漬塗装法、ロール塗装法、及び流し塗装法が挙げられる。

塗工されたコーティング組成物を乾燥させる温度、及び時間は、コーティング組成物中の溶剤の種類、及び含有量等によって、具体的には溶剤の蒸発速度や乾燥条件によって適宜選択することができる。基材の耐熱性の点から、乾燥温度は、室温～200℃が好ましい。また、基材の耐熱性の点から、乾燥温度は、基材の耐熱温度以下が好ましい。コーティング組成物の乾燥性の点から、乾燥時間は1分以上が好ましく、30分以上がより好ましく、また24時間以下が好ましい。

[0099] 本発明のインキ組成物は、複合樹脂組成物D及び組成物Eのうちの少なくとも一方を含む。

[0100] インキ組成物に使用することができる着色剤の色相としては、例えば、プロセス基本色として白の他に、黄、紅、藍、墨の合計5色；プロセスガマッ

ト外色として赤（橙）、草（緑）、紫の3色；透明黄、牡丹、朱、茶、金、銀、パール；色濃度調整用のほぼ透明なメジウム（必要に応じて体質顔料を含む）がベース色として挙げられる。インキ組成物は、白色の着色剤を混合して白インキとして、その他のインキを混合することができる。また、必要に応じて有機顔料、無機顔料、染料を混合することができる。

[0101] 無機顔料のうち、白色系無機顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、シリカが挙げられる。白インキの顔料には酸化チタンを用いることが着色力、隠ぺい力、耐薬品性、耐候性の点から好ましい。白色系以外の無機顔料としては、例えば、カーボンプラック、アルミニウム、マイカ（雲母）等の顔料が挙げられる。

[0102] 着色剤のうち、有色系着色剤としては、例えば、一般のインキ、塗料、及び記録剤等に使用されている有機顔料、無機顔料、染料を挙げることができる。インキ組成物と併用できる有機顔料としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、アゾメチンアゾ系、ジクトピロロピロール系、イソインドリン系等の顔料が挙げられる。コストと耐光性の点から、有機顔料としては、藍インキには銅フタロシアニン、透明黄インキには C. I. Pigment No. Yellow 83 を用いることが好ましい。

[0103] 着色力を確保する点から、インキ組成物における着色剤の含有量は、インキ組成物の総質量に対して 1～50 質量% が好ましい。

着色剤は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0104] 着色剤をインキ組成物に安定に分散させることができる点から、分散剤を併用することが好ましい。分散剤としては、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両性等の界面活性剤を使用することができる。

[0105] インキの保存安定性及び印刷性の点から、インキ組成物における分散剤の含有量は、前記インキ組成物の総質量に対して 0.05 質量% 以上 5 質量%

以下が好ましく、0.1質量%以上2質量%以下がより好ましい。

分散剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0106] 本発明のインキ組成物を含む印刷インキ組成物は、グラビア印刷、フレキソ印刷等の一般的な印刷方法で用いることができる。また、前記印刷インキ組成物は、様々な印刷方法に適した粘度及び濃度で 사용할 ことができる。

[0107] 本発明のアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dは、フィルムもしくは成形材に使用することもできる。

前記フィルムもしくは前記成形材の用途としては、例えば、自動車用部材、家電用部材、医療用部材、建築用部材、包装用資材、が挙げられる。

[0108] 前記成形材は、必要に応じて、樹脂組成物の分野において一般に用いられている紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐候性付与剤、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、着色剤、顔料、難燃剤、分散剤等の添加剤を配合することができる。

前記成形材の成形方法としては、例えば、射出成形法、ブロー成形法、真空・圧空成形法、Tダイ押出成形法、異型押出成形法、カレンダー成形法及びインフレーション成形法が挙げられる。成形性が良好で生産性が高い点から、射出成形法が好ましい。

実施例

[0109] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0110] <重量平均分子量(M_w)の測定>

重量平均分子量の測定には東ソー製高速GPC装置HLC-8320GPC型(検出器:RI検出器)を用いた。カラムとして、東ソー社製TSK gel super HZM-M(4.6mmID×15cmL)2本と、東ソー社製TSK gel HZ2000(4.6mmID×15cmL)1本とを連結して用いた。溶離液はテトラヒドロフラン(安定剤のジブチルヒドロキシトルエンを含む)を用い、流速は0.35mL/分、注入口温度40℃、オープン温度40℃、RI検出器温度40℃とした。サンプルとして、樹脂濃度が0.2質量%になるようテトラヒドロフランで調整したものを

10 μ L 注入した。

[0111] <質量平均粒子径の測定>

質量平均粒子径は、標準ふるいを使用して粒状樹脂 20 g を 5 分間振とうさせて分級して測定した。

[0112] <含水率の測定>

粒状樹脂を 105 $^{\circ}$ C で 2 時間乾燥した直後の粒状樹脂の含水率を 0 % として、乾燥前後のアクリル系樹脂の質量の乾燥減量から算出した。

[0113] <分散剤 (1) の合成>

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置に、脱イオン水 900 質量部、メタクリル酸 2-スルホエチルナトリウム 60 質量部、メタクリル酸カリウム 10 質量部、メタクリル酸メチル (MMA) 12 質量部を加えて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、重合温度 50 $^{\circ}$ C に昇温した。得られた混合物に、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩 0.08 質量部を添加し、重合温度 60 $^{\circ}$ C に昇温した。重合開始剤の添加と同時に、滴下ポンプを使用して、MMA を 0.24 質量部/分の速度で 75 分間連続的に滴下することで合計 18 質量部を加えた。得られた混合物を重合温度 60 $^{\circ}$ C で 6 時間保持した後、室温に冷却して分散剤 (1) を得た。分散剤 (1) の固形分濃度は 10 質量%であった。

[0114] <アクリルオレフィン複合樹脂 C の合成>

(合成例 1~7、9~12 : 樹脂 1~7、9~12 の合成)

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置に、脱イオン水 200 質量部、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 0.10 質量部を入れて攪拌して、均一な水溶液とした。得られた水溶液に、表 1 に示す量の (メタ) アクリル系単量体 a、連鎖移動剤及びオレフィン樹脂 B を加え、70 $^{\circ}$ C に昇温して 1 時間保持してオレフィン樹脂 B を (メタ) アクリル系単量体 a に溶解させた。得られた混合物に、分散剤 (1) を 0.50 質量部投入して分散液とした後、30 $^{\circ}$ C まで冷却した。冷却後、表 1 に示す量のラジカル重合開始剤を加え、重合装置内を十分に窒素置換し、分散液を 80 $^{\circ}$ C に昇温してから 2 時間保持し

、さらに90℃に昇温して1時間保持した。反応液を40℃に冷却して、粒状樹脂を含む懸濁液を得た。得られた懸濁液を濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄、脱水し、40℃で16時間乾燥して、粒子状の（メタ）アクリル系単量体a由来の構成単位及びオレフィン樹脂B由来の構造を有するアクリルオレフィン複合樹脂Cを含むアクリルオレフィン複合樹脂組成物D（樹脂1～7、9、10、12）を得た。乾燥後に脱イオン水を添加して、（メタ）アクリル系単量体a由来の構成単位及びオレフィン樹脂B由来の構造を有するアクリルオレフィン複合樹脂Cを含む粒子状のアクリルオレフィン複合樹脂D（樹脂11）を得た。

アクリルオレフィン複合樹脂D（樹脂1～7、9～12）の重量平均分子量、平均粒子径、含水率を表1に示す。

[0115] <アクリル樹脂Aの合成>

（合成例8：樹脂8の合成）

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置に、脱イオン水145質量部、硫酸ナトリウム（ Na_2SO_4 ）0.10質量部及び分散剤（1）0.25質量部を入れて攪拌して、均一な水溶液とした。得られた水溶液に、表1に示す（メタ）アクリル系単量体aと連鎖移動剤及びラジカル重合開始剤を加え、分散液とした。重合装置内を十分に窒素置換し、攪拌を継続しながら得られた分散液を80℃に昇温してから2時間保持し、さらに90℃に昇温して1時間保持し、粒状樹脂を含む懸濁液を得た。得られた懸濁液を濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄、脱水し、40℃で16時間乾燥して、粒子状のアクリル樹脂A（樹脂8）を得た。

アクリル樹脂A（樹脂8）の重量平均分子量、質量平均粒子径、含水率を表1に示す。

[0116] 表1の各成分に関する数値は質量部を意味する。

[0117]

[表1]

アクリルオレフィン 複合樹脂組成物D		樹脂											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(メタ) アクリル系 単量体 ^a	MMA	20	20	20	20			20	20	20	20	20	20
	nBMA	80	80	80	80	100	100	80	80	80	80	80	80
	MAA												
重合開始剤	PB0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	PH0	1											
連鎖移動剤	MSD	0.4	0.4					0.4					
	nDM			0.3	0.3	0.3	0.3		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	PP1602	75					95						
オレフィン 樹脂B	PP2602		50	23	15					40	40	40	
	PP3602					8							
	S600							50					
	S400												40
重量平均分子量 _{Mw}		151000	210000	158000	248000	200000	146000	277000	120000	112000	130000	112000	108000
質量平均粒子径(μm)		710	613	253	249	268	618	601	240	699	583	699	670
複合樹脂組成物の含水率(%)		0.18	0.2	0.58	0.59	0.65	0.25	0.29	0.17	0.78	1.4	15	0.4

[0118] 表1に記載した各略号は以下のとおりである。

MMA：メチルメタクリレート（三菱ケミカル（株）製、アクリエステルM）

nBMA：n-ブチルメタクリレート（三菱ケミカル（株）製、アクリエステルB）

MAA : メタクリル酸 (三菱ケミカル (株) 製、メタクリル酸)

PBO : *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂 (株) 製、パーブチルO)

PHO : *t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂 (株) 製、パーヘキシルO)

MSD : α -メチルスチレンダイマー (日本油脂 (株) 製、ノフマーMSD)

nDM : *n*-ドデシルメルカプタン (関東化学 (株) 製、1-ドデカンチオール)

PP1602 : エチレン-プロピレン共重合樹脂 (クラリアント (株) 製、LICOCENE PP1602)

PP2602 : エチレン-プロピレン共重合樹脂 (クラリアント (株) 製、LICOCENE PP2602)

PP3602 : エチレン-プロピレン共重合樹脂 (クラリアント (株) 製、LICOCENE PP3602)

S600 : ポリプロピレン (出光興産 (株) 製、L-MODU S600)

S400 : ポリプロピレン (出光興産 (株) 製、L-MODU S400)

[0119] <実施例1～20、比較例1～3>

以下の方法に従って、樹脂組成物の貯蔵安定性及びポリオレフィン基材への接着性を評価した。

結果を表2～3に示す。

[0120] <樹脂組成物の貯蔵安定性の評価>

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた200mLフラスコ容器中に、表2～3に示す量の樹脂と初期溶剤を加え25℃で攪拌した。得られた配合液中に肥大粒子がなくなったことを確認した後、追加溶剤Aもしくは樹脂が溶解した追加溶剤Bを投入し25℃で10分攪拌した。その後、攪拌を止めて組成

物の初期状態の外観が分散状態か透明状態かを確認し、24時間静置した。そして得られたフラスコ容器内の反応溶液の24時間後の外観を以下評価基準で目視評価した。

(評価基準)

A : 変化なし

B : 流動性は低いが、二層分離なく、実用上問題ないレベル

C : 二層分離ないが、流動性が悪く、使用できないレベル

D : とともに流動性がある二層に分離し、貯蔵安定性に劣る

E : 一方が流動性のない層からなる二層に分離し、貯蔵安定性に劣る

[0121] <ポリオレフィン基材への密着性の評価>

(実施例1～18)

硬質アルミ箔（竹内金属箔工業（株）製、A1N30H-H18）に、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体（WACKER（株）製、VINNOL H15/45M）のメチルエチルケトン20%樹脂液を、バーコーターで乾燥後の厚みが1 μm になるように塗工し、80℃で1分乾燥して硬質アルミ箔の表面をプライマー処理した。硬質アルミ箔のプライマー面に、溶剤への溶解性の評価で作成した直後の樹脂液を、バーコーターで乾燥後の厚みが5 μm になるように塗工し、180℃で3分乾燥した。CPPフィルム（三菱ケミカル（株）製 スーパーホイルE0025NA）を塗工面に重ね合わせ、ヒートシールテスター（テスター産業（株）製、TP-701）を用いて180℃、0.5 kgf/cm²で2秒間シールした。シールされた箇所を幅15 mmに切り出し、引張試験機（島津製作所製、小型卓上試験機EZ）を用いて、250 mm/分の速度で180° の方向へ引っ張り、剥離強度（単位：N/15 mm）を測定し、以下の評価基準で評価した。

[0122] (実施例19、20)

硬質アルミ箔（竹内金属箔工業（株）製、A1N30H-H18）に、溶剤への溶解性の評価で作成した直後の樹脂液を、バーコーターで乾燥後の厚みが5 μm になるように塗工し、180℃で3分乾燥した。CPPフィルム

(三菱ケミカル(株)製 スーパーホイルE0025NA)を塗工面に重ね合わせ、ヒートシールテスター(テスター産業(株)製、TP-701)を用いて180℃、0.5 kgf/cm²で2秒間シールした。シールされた箇所を幅15 mmに切り出し、引張試験機(島津製作所製、小型卓上試験機EZ)を用いて、250 mm/分の速度で180°の方向へ引っ張り、剥離強度(単位:N/15 mm)を測定し、以下の評価基準で評価した。

[0123] (評価基準)

A : 8 以上

B : 5 以上 8 未満

C : 1 以上 5 未満

D : 1 未満

[0124] 表2～3の各成分に関する数値は質量部を意味する。

[0125]

[表2]

実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
アクリルオレフィン 複合樹脂組成物D	樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5	樹脂6	樹脂7	樹脂3	樹脂3	樹脂3	樹脂3
	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
初期溶剤	アクリル樹脂A										
	オレフィン樹脂B										
	メチルシクロヘキサン	26.7	40	40	40	40	40	40	51	29	
	酢酸ブチル										
	酢酸エチル	26.7	10	10	10	10	10	10	12	16	
追加溶剤 A	MEK										
	アセトン										
	MEK							30			
	アセトン	26.6	30	30	30	30	30		17	35	
	初期状態の外観	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散
貯蔵 安定性	初期状態の不溶解粒状物	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	24時間後の外観	A	A	A	A	A	B	A	A	B	A
ポリオレフィン基材への接着性 (N/15mm)	10	14.7	9.4	5.1	1	16.2	14.4	9.4	9.2	6.3	
	A	A	A	B	C	A	A	A	A	A	B

[0126]

[表3]

	実施例										比較例		
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	1	2	3
アクリルオレフィン 複合樹脂組成物D	樹脂3 20	樹脂3 20	樹脂3 20	樹脂3 20	樹脂3 20	樹脂9 20	樹脂10 20	樹脂12 20	樹脂12 17.5	樹脂12 15			樹脂11 20
											樹脂8 20	樹脂8 16	
アクリル樹脂A													
オレフィン樹脂B												PP2602 4	
初期溶剤	23	20	47	40	40	40	40	40	40	40	26.7	40	40
	酢酸ブチル												
	酢酸エチル	12	10	12	10	10	10	10	10	10	26.7	10	10
	MEK			30									
追加溶剤 A													
	MEK												
追加溶剤 B	45	50	21			30	30	30			26.7	30	30
	塩化ビニル酢酸ビニル共重合体								2.5	5			
貯蔵 安定性									30	30			
	初期状態の外観	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散	分散	透明	二層分離	分散
	初期状態の不溶解粒状物	なし	なし	なし	少しあり	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
	24時間後の外観	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	E	D
ポリオレフィン基材への接着性 (N/15mm)	5.7	4.6	9.7	9	9.6	13	13.6	16.6	16.4	14.4	0	0	12.5
	B	C	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	A

[0127] 表2～3に示すように、実施例1～20は、単量体a由来の構成単位及び樹脂B由来の構造を有する樹脂Cを含み、含水率が0.01%以上10%以

下である複合樹脂組成物Dを使用したため、貯蔵安定性及びポリオレフィン基材への密着性に優れていた。

[0128] 一方、単量体a由来の構成単位及び樹脂B由来の構造を有する樹脂Cを含み、含水率が0.01%以上10%以下である、複合樹脂組成物Dを使用せず、樹脂Aを使用した比較例1は、ポリオレフィン基材への接着性に劣った。

[0129] 樹脂Aと樹脂Bを混合した比較例2は、溶剤への溶解性及びオレフィン基材への接着性に劣った。

[0130] 単量体a由来の構成単位及び樹脂B由来の構造を有する樹脂Cを含むが、含水率が0.01%以上10%以下の範囲にないアクリルオレフィン複合樹脂組成物を使用した比較例3は、24時間経過すると二層分離してしまい、貯蔵安定性に劣った。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明のアクリルオレフィン複合樹脂組成物は、ポリオレフィン系基材への接着性と貯蔵安定性に優れており、印刷インキ、UVインキ、粘着剤、接着剤、ホットメルト接着剤、セラミック焼結剤、塗料、プライマー、ヒートシール剤、成形材料、トナー等の分野において好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] アクリルオレフィン複合樹脂Cを含むアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dであって、
- 前記アクリルオレフィン複合樹脂Cが、（メタ）アクリル系単量体a由来の構成単位及びオレフィン樹脂B由来の構造を含み、
- 含水率が0.01質量%以上10質量%以下である、アクリルオレフィン複合樹脂組成物D。
- [請求項2] 前記（メタ）アクリル系単量体a由来の構成単位を含むアクリル樹脂A、及び
- 前記オレフィン樹脂Bをさらに含む、請求項1に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。
- [請求項3] 粒子状である、請求項1又は2に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。
- [請求項4] 質量平均粒子径が10 μ m以上2500 μ m以下である、請求項3に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。
- [請求項5] 前記オレフィン樹脂Bがエチレン-プロピレン共重合体及びポリプロピレンの少なくとも一方を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。
- [請求項6] 前記（メタ）アクリル系単量体a由来の構成単位の合計質量に対する、前記オレフィン樹脂Bを構成する全ての単量体由来の構成単位の合計質量の質量割合が1～100%である、請求項1～5のいずれか一項に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物D。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含む非水系樹脂組成物E。
- [請求項8] 有機溶剤をさらに含む、請求項7に記載の非水系樹脂組成物E。
- [請求項9] 前記有機溶剤が、溶解度パラメーター（SP値）が8.0以下の有機溶剤及びSP値が9.2以上の有機溶剤を含む、請求項8に記載の非水系樹脂組成物E。

- [請求項10] 前記有機溶剤の合計質量に対して、前記S P値が8.0以下の有機溶剤を5質量%以上80質量%以下含み、
前記有機溶剤の合計質量に対して、前記S P値が9.2以上の有機溶剤を10質量%以上70質量%以下含む、請求項9に記載の非水系樹脂組成物E。
- [請求項11] 前記S P値が8.0以下の有機溶剤がシクロアルカン構造を有する化合物を含む、請求項9又は10に記載の非水系樹脂組成物E。
- [請求項12] 前記S P値が9.2以上の有機溶剤がケトン系溶剤を含む、請求項9～11のいずれか一項に記載の非水系樹脂組成物E。
- [請求項13] 請求項7～12のいずれか一項に記載の非水系樹脂組成物Eの製造方法であって、
請求項1～6のいずれか一項に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dと、S P値が9.2未満の有機溶剤を50質量%以上含む有機溶剤とを混合し、前記アクリルオレフィン複合樹脂組成物Dと前記S P値が9.2以上の有機溶剤とを共存させることを含む、非水系樹脂組成物Eの製造方法。
- [請求項14] (メタ)アクリル系単量体a由来の構成単位及びオレフィン樹脂B由来の構造を有するアクリルオレフィン複合樹脂Cを含むアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dの製造方法であって、
前記オレフィン樹脂B存在下、前記(メタ)アクリル系単量体aを懸濁重合することを含む、アクリルオレフィン複合樹脂組成物Dの製造方法。
- [請求項15] 請求項1～6のいずれか一項に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含むコーティング組成物。
- [請求項16] 請求項1～6のいずれか一項に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含むインキ組成物。
- [請求項17] 請求項1～6のいずれか一項に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含む接着剤組成物。

- [請求項18] 請求項1～6のいずれか一項に記載のアクリルオレフィン複合樹脂組成物Dを含むフィルムもしくは成形材。
- [請求項19] 請求項7～12のいずれか一項に記載の非水系樹脂組成物Eを含むコーティング組成物。
- [請求項20] 請求項7～12のいずれか一項に記載の非水系樹脂組成物Eを含むインキ組成物。
- [請求項21] 請求項7～12のいずれか一項に記載の非水系樹脂組成物Eを含む接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/003079

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 255/02(2006.01)i; **C08L 23/12**(2006.01)i; **C08L 23/16**(2006.01)i; **C08L 33/00**(2006.01)i; **C08L 51/06**(2006.01)i;
C09D 151/06(2006.01)i; **C09J 151/06**(2006.01)i; **C09D 11/106**(2014.01)i
 FI: C08F255/02; C08L23/12; C08L23/16; C08L33/00; C08L51/06; C09D11/106; C09D151/06; C09J151/06

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)

C08F255/02; C08L23/12; C08L23/16; C08L33/00; C08L51/06; C09D151/06; C09J151/06; C09D11/106

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 2004-67729 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 04 March 2004 (2004-03-04) claims, paragraph [0080], examples	1-21
X	JP 2004-269866 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 30 September 2004 (2004-09-30) claims, examples	1-15, 19
X	JP 59-187012 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 24 October 1984 (1984-10-24) claims, examples	1-14, 18

☐ 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

28 February 2022

Date of mailing of the international search report

08 March 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/003079

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2004-67729	A	04 March 2004	(Family: none)	
JP	2004-269866	A	30 September 2004	(Family: none)	
JP	59-187012	A	24 October 1984	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 255/02(2006.01)i; C08L 23/12(2006.01)i; C08L 23/16(2006.01)i; C08L 33/00(2006.01)i; C08L 51/06(2006.01)i; C09D 151/06(2006.01)i; C09J 151/06(2006.01)i; C09D 11/106(2014.01)i FI: C08F255/02; C08L23/12; C08L23/16; C08L33/00; C08L51/06; C09D11/106; C09D151/06; C09J151/06														
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）） C08F255/02; C08L23/12; C08L23/16; C08L33/00; C08L51/06; C09D151/06; C09J151/06; C09D11/106														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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												
X	JP 2004-67729 A（三菱化学株式会社）04.03.2004（2004 - 03 - 04） 特許請求の範囲、[0080]、実施例	1-21												
X	JP 2004-269866 A（三菱化学株式会社）30.09.2004（2004 - 09 - 30） 特許請求の範囲、実施例	1-15, 19												
X	JP 59-187012 A（東レ株式会社）24.10.1984（1984 - 10 - 24） 特許請求の範囲、実施例	1-14, 18												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 28.02.2022		国際調査報告の発送日 08.03.2022												
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） 谷合 正光 4J 7879 電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/003079

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-67729	A	04.03.2004	(ファミリーなし)	
JP	2004-269866	A	30.09.2004	(ファミリーなし)	
JP	59-187012	A	24.10.1984	(ファミリーなし)	