(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
2018年7月12日(12.07.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/128111 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 81/02 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C08F 255/00 (2006.01) *C09D 151/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/046355

(22) 国際出願日： 2017年12月25日(25.12.2017)

(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 2017-000449 2017年1月5日(05.01.2017) 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: 神埜 勝 **(KONO, Masaru)**; 〒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). ▲高▼田 由生 **(TAKATA, Yuu)**; 〒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). 早川 潤一 **(HAYAKAWA, Junichi)**; 〒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). 矢田 実 **(YADA, Minoru)**; 〒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). 高本 直輔 **(KOMOTO, Naosuke)**; 〒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: 特許業務法人 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, 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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)）

WO 2018/128111 A1

(54) Title: MODIFIED POLYOLEFIN RESIN

(54) 発明の名称： 変性ポリオレフィン系樹脂

(57) Abstract: Provided is a modified polyolefin resin having excellent chipping resistance. The modified polyolefin resin is a copolymer in which component (B) is grafted to component (A), wherein the component (A) is a polyolefin resin or a modified product thereof, and the component (B) is a polymer which includes a structural unit (i) derived from (meth)acrylic acid ester and represented by general formula (I) below, and has a glass transition temperature (Tg) of 0 ° C or lower. (I) $CH_2=C(R^1)COOR^2$ (in formula (I), R^1 represents a hydrogen atom or methyl, R^2 represents a group represented by $-C_nH_{2n+1}$, and n represents an integer of 1-18.)

(57) 要約：耐チッピング性に優れた変性ポリオレフィン系樹脂を提供する。変性ポリオレフィン系樹脂は、成分（Ａ）：ポリオレフィン樹脂又はその変性物に、成分（Ｂ）：下記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含みガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下である重合体がグラフトされている共重合体である。$CH_2=C(R^1)COOR^2$・・・（Ｉ）（式（Ｉ）中、R^1は水素原子又はメチルを表し、R^2は$-C_nH_{2n+1}$で表される基を表し、ｎは１～１８の整数を表す。）

明　細　書

発明の名称 ： 変性ポリオレフィン系樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、変性ポリオレフィン系樹脂に関する。

背景技術

[0002] ポリプロピレン等のポリオレフィン基材は、優れた性能を持ち安価であるため、プラスチック成型部品や、食品包装材の各種フィルム等に広く用いられている。その際、表面保護や美観の改善を目的として、ポリオレフィン基材の表面に印刷や塗装が施される。

しかしながら、ポリオレフィン基材は非極性基材であり、表面自由エネルギーが低く、更には結晶性を有するため、インキや塗料が付着しにくいという問題がある。そのため、印刷や塗装等の際に、塩素化ポリオレフィン樹脂をインキや塗料に添加することで、ポリオレフィン基材への付着性を向上させる手法が広く用いられている。

[0003] 自動車外板部に付属する部材、家電製品等の部材としても、その様なポリオレフィン基材等のプラスチック成型品が多く使用されている。通常、上塗り塗膜と成型品との付着性を向上させるために、塩素化ポリオレフィン樹脂等を含有するプライマーが、上塗り塗装がされる前にあらかじめプラスチック成形品に塗装される。

その様な中で近年、自動車外板部の塗装においては、プラスチック成型品を自動車外板部と一体化させたのちに、塗装を行う方法が提案されている（特許文献１）。この様な塗装方法では、塗装ラインを一元化できるため、使用塗料量の低減、ひいてはコストの低減が期待される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１２－２１３６９２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら特許文献１の塗装方法では、プライマーをプラスチック成型品のみならず金属である自動車外板部にも塗装する。そのため、自動車外板部に一定の厚さの塗膜を形成させようとした場合には、プライマー層の分だけ上塗り層が減少することとなり、且つプライマー層は跳ね石による塗膜剥がれへの耐性（耐チッピング性）が劣るために、塗装部分全体の耐チッピング性が低下するという問題がある。

そこで本発明においては、耐チッピング性に優れた変性ポリオレフィン系樹脂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

[0006] 本発明者らは、鋭意研究した結果、ポリオレフィン樹脂又はその変性物に、所定の（メタ）アクリル酸エステル単位を含みガラス転移温度が０℃以下である重合体がグラフトされている共重合体である変性ポリオレフィン系樹脂により、上記課題が解決されることを見出した。すなわち、本発明は以下を提供する。

[0007] ［１］ 成分（Ａ）：ポリオレフィン樹脂又はその変性物に、成分（Ｂ）：下記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含みガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下である重合体がグラフトされている共重合体である、変性ポリオレフィン系樹脂。

$CH_2=C(R^1)COOR^2$ ・・・（Ｉ）

（式（Ｉ）中、R^1は水素原子又はメチルを表し、R^2は$-C_nH_{2n+1}$で表される基を表し、ｎは１～１８の整数を表す。）

［２］ 構成単位（ｉ）の炭素原子数が、４～１２である、［１］に記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

［３］ 成分（Ｂ）における構成単位（ｉ）の含有率が、４０重量％以上１００重量％以下である、［２］に記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

［４］ 成分（Ａ）が、塩素化ポリオレフィン樹脂である、［１］～［３］のいずれか１つに記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

［５］　成分（Ｂ）の重量平均分子量が、１，０００以上１００，０００以下である、［１］～［４］のいずれか１つに記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

［６］　成分（Ｂ）の水酸基価が、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上５６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、［１］～［５］のいずれか１つに記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

［７］　成分（Ａ）の成分（Ｂ）に対する重量比率（成分（Ａ）／成分（Ｂ））が２０／８０以上８０／２０以下である、［１］～［６］のいずれか１つに記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

［８］　重量平均分子量が１０，０００以上２００，０００以下である、［１］～［７］のいずれか１つに記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

［９］　［１］～［８］のいずれか１つに記載の変性ポリオレフィン系樹脂と分散媒とを含む、分散組成物。

［１０］　［１］～［８］のいずれか１つに記載の変性ポリオレフィン系樹脂又は［９］に記載の分散組成物を含む、プライマー。

［１１］　成分（Ａ）：ポリオレフィン樹脂又はその変性物に、成分（Ｂ）：下記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含みガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下である重合体をグラフト重合する工程を含む、変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法。

$CH_2=C(R^1)COOR^2$・・・（Ｉ）

（式（Ｉ）中、R^1は水素原子又はメチルを表し、R^2は$-C_nH_{2n+1}$で表される基を表し、ｎは１～１８の整数を表す。）

発明の効果

[0008]　本発明によれば、耐チッピング性に優れた変性ポリオレフィン系樹脂を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009]　本明細書において、「（メタ）アクリル酸」には、メタクリル酸及びアクリル酸が包含され、「（メタ）アクリレート」には、メタクリレート及びア

クリレートが包含される。

[0010] ［１．変性ポリオレフィン系樹脂］

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、成分（Ａ）：ポリオレフィン樹脂又はその変性物に、成分（Ｂ）：上記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含みガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下である重合体がグラフトされている共重合体である。

[0011] ［１－１．成分（Ａ）］

成分（Ａ）は、ポリオレフィン樹脂又はポリオレフィン樹脂の変性物である。

［１－１－１．ポリオレフィン樹脂］

成分（Ａ）としてのポリオレフィン樹脂は、オレフィンの重合体である。成分（Ａ）としてのポリオレフィン樹脂としては、好ましくは重合触媒としてチーグラー・ナッタ触媒又はメタロセン触媒を用いて製造したポリオレフィン樹脂であり、より好ましくは、重合触媒としてチーグラー・ナッタ触媒又はメタロセン触媒を用いて製造された、ポリプロピレン、又は、プロピレン及びα－オレフィン（例、エチレン、ブテン、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ヘプテン）を共重合して得られたポリオレフィン樹脂である。なお、プロピレン及びα－オレフィンをランダム共重合して得られたポリオレフィン樹脂を、プロピレン系ランダム共重合体ということがある。プロピレン系ランダム共重合体として、例えば、エチレン－プロピレン共重合体、プロピレン－ブテン共重合体、エチレン－プロピレン－ジエン共重合物、エチレン－プロピレン－ブテン共重合体が挙げられる。ポリオレフィン樹脂は、更に好ましくは、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて製造された、ポリプロピレン又はプロピレン系ランダム共重合体であり、特に好ましくは、重合触媒としてメタロセン触媒を用いて製造された、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－ブテン共重合体、又はエチレン－プロピレン－ブテン共重合体である。これらの樹脂は、１種単独であってもよいし、複数の樹脂の組み合わせであってもよい。

[0012] 前述のメタロセン触媒としては、公知のものが使用できる。メタロセン触媒として、具体的には例えば、以下に述べる成分（１）及び（２）、更に必要に応じて（３）を組み合わせて得られる触媒が挙げられ、以下に述べる成分（１）及び（２）、更に必要に応じて（３）を組み合わせて得られる触媒が好ましい。

・成分（１）；共役五員環配位子を少なくとも一個有する周期律表４～６族の遷移金属化合物であるメタロセン錯体。

・成分（２）；イオン交換性層状ケイ酸塩。

・成分（３）；有機アルミニウム化合物。

[0013] メタロセン触媒を用いて合成した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、共重合しうるコモノマーの範囲が広いといった特徴があるので、成分（Ａ）として好ましい。

[0014] 成分（Ａ）としてのポリオレフィン樹脂の構造は、特に限定されず、通常の高分子化合物が取り得るアイソタクチック構造、アタクチック構造、シンジオタクチック構造等のいずれであってもよい。ポリオレフィン基材への付着性、特に低温乾燥での付着性を考慮すると、成分（Ａ）として、メタロセン触媒を用いて重合されたアイソタクチック構造のポリオレフィン樹脂が好ましい。

[0015] 成分（Ａ）としての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、成分（Ａ）のプロピレン成分は、好ましくは６０モル％以上、より好ましくは、７０モル％以上、更に好ましくは８０モル％以上であることが好ましい。成分（Ａ）のプロピレン成分が６０モル％以上である場合、プロピレン基材に対する付着性（接着性）がより良好となる。

[0016] ［１－１－２．ポリオレフィン樹脂の変性物］

成分（Ａ）は、ポリオレフィン樹脂の変性物であってもよい。ポリオレフィン樹脂の変性物における、ポリオレフィン樹脂の例及び好ましい例は、上記項目［１－１－１．ポリオレフィン樹脂］において既に説明したとおりである。

変性の種類は特に限定されず、例えば、塩素化；エポキシ化；ヒドロキシル化；無水カルボン酸化；カルボン酸化；等の公知の変性が挙げられる。ポリオレフィン樹脂の変性物は、ポリオレフィン樹脂を公知の方法を用いて変性することにより得ることができる。成分（Ａ）としてのポリオレフィン樹脂の変性物は、塩素化ポリオレフィン樹脂であることが好ましい。ポリオレフィン樹脂の塩素化方法については、後述する。

[0017] 成分（Ａ）が塩素化ポリオレフィン樹脂である場合、成分（Ａ）としての塩素化ポリオレフィン樹脂の塩素含有率は好ましくは１５重量％以上であり、より好ましくは２０重量％以上である。塩素含有率が１５重量％以上であると、変性ポリオレフィン系樹脂が、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類への分散性に優れる。成分（Ａ）としての塩素化ポリオレフィン樹脂における塩素含有率の上限は、好ましくは４０重量％以下であり、より好ましくは３５重量％以下である。塩素含有率が４０重量％以下であると、変性ポリオレフィン系樹脂が、ポリオレフィン系基材への付着性に優れる。

なお、樹脂の塩素含有率は、ＪＩＳ－Ｋ７２２９に基づいて測定することができる。

また、本発明の変性ポリオレフィン系樹脂における、成分（Ａ）の塩素含有率は、成分（Ｂ）によりグラフトされる前の、原料としての成分（Ａ）の塩素含有率と通常一致する。

[0018] 成分（Ａ）としての変性物は、ポリオレフィン樹脂が酸により変性されている酸変性物であってもよい。変性するための酸としては、特に限定されないが、例えば、α，β－不飽和カルボン酸及びα，β－不飽和カルボン酸の誘導体（例、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アコニット酸、無水アコニット酸、無水ハイミック酸、（メタ）アクリル酸）が挙げられ、α，β－不飽和カルボン酸の酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。

ポリオレフィン樹脂を酸により変性する方法としては、公知の方法を使用することができ、例えば、ポリオレフィン樹脂を溶融し、変性するための酸及びラジカル反応開始剤を添加して酸変性ポリオレフィン樹脂を得る方法が挙げられる。反応装置には特に限定がなく、例えば、押出機を用いて変性反応を行ってもよい。

[0019] 成分（Ａ）としての変性物は、ポリオレフィン樹脂が複数種の変性材料により変性されている変性物であってもよい。したがって、成分（Ａ）としての変性物は、塩素化ポリオレフィン樹脂を酸（例えば、α，β－不飽和カルボン酸又はα，β－不飽和カルボン酸の誘導体）により変性して得られる酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂であってもよい。

[0020] 成分（Ａ）は、好ましくは、塩素化ポリオレフィン樹脂又は酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂である。

[0021] ［１－１－３．成分（Ａ）の重量平均分子量］

成分（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは５，０００以上である。重量平均分子量が５，０００以上であると、樹脂の凝集力が十分であり基材への付着性に優れる。成分（Ａ）の重量平均分子量の上限は好ましくは１５０，０００以下である。重量平均分子量が１５０，０００以下であると、塗料又はインキ中に含まれる他樹脂との相溶性が良好であり、基材への付着性が良好である。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により、標準ポリスチレン検量線から求め得る。

成分（Ａ）の重量平均分子量は、好ましくは５，０００～１５０，０００である。

ここで、成分（Ａ）の重量平均分子量は、成分（Ｂ）がグラフトされる前の、原料としての成分（Ａ）について測定された重量平均分子量と通常一致する。

[0022] ［１－２．成分（Ｂ）］

成分（Ｂ）は、一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含み且つガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下である

重合体である。

[0023] ［１－２－１．構成単位（ｉ）］

成分（Ｂ）は、一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含む。

$CH_2=C(R^1)COOR^2$・・・（Ｉ）

[0024] 一般式（Ｉ）中、R^1は水素原子又はメチルを表し、R^2は$-C_nH_{2n+1}$で表される基を表し、ｎは１～１８の整数を表す。

$-C_nH_{2n+1}$で表される基としては、直鎖アルキル基であっても、分岐アルキル基であってもよい。

[0025] ここで、ある単量体に由来する構成単位とは、ある単量体を重合反応に使用した場合に得られる構造単位である。

[0026] 構成単位（ｉ）は、好ましくは炭素原子数が４以上であり、好ましくは１２以下である。構成単位（ｉ）は、好ましくは炭素原子数が４～１２である。これにより、変性ポリオレフィン系樹脂の耐チッピング性がより優れたものとなり得る。ここで、構成単位（ｉ）の炭素原子数は、通常、構成単位（ｉ）の由来である、一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルの炭素原子数と同じである。

[0027] 成分（Ｂ）が、炭素原子数が４～１２である構成単位（ｉ）（以下、構成単位（i_{4-12}）ともいう。）を含む場合、成分（Ｂ）における構成単位（i_{4-12}）の含有率は、好ましくは４０重量％以上であり、より好ましくは６０重量％以上であり、好ましくは１００重量％以下である。これにより、変性ポリオレフィン系樹脂を他の成分と組み合わせて組成物（例えば、塗料組成物）とした場合に、他の成分との相溶性が良好となる。

[0028] 成分（Ｂ）における構成単位（i_{4-12}）の含有率（％）は、成分（Ｂ）の重合体を製造する際に使用する全単量体重量に対する、一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルであって炭素原子数が４～１２である単量体の重量百分率に通常一致する。

[0029] 成分（Ｂ）に含まれる構成単位（ｉ）は、１種単独であってもよく、２種

以上であってもよい。

[0030] 成分（Ｂ）は、構成単位（ｉ）以外の構成単位が含まれていてもよい。成分（Ｂ）に含まれていてもよい構成単位（ｉ）以外の構成単位としては、例えば、α，β－不飽和カルボン酸に由来する構成単位（例、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位）、及び構成単位（ｉ）以外の、α，β－不飽和カルボン酸エステルに由来する構成単位（例、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル）が挙げられる。

[0031] ［１－２－２．成分（Ｂ）のガラス転移温度］

成分（Ｂ）は、ガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下であり、好ましくは－２０℃以下であり、より好ましくは－２５℃以下であり、更に好ましくは－３０℃以下である。Ｔｇが０℃を超える場合、変性ポリオレフィン系樹脂の柔軟性が低下するため、耐チッピング性が劣る。Ｔｇは、通常－７０℃以上であり、好ましくは－６５℃以上であり、より好ましくは－６０℃以上である。

[0032] ガラス転移温度（Ｔｇ）は、成分（Ｂ）を構成する各単量体単位をホモポリマーとした場合の各ガラス転移温度の値及び成分（Ｂ）における各単量体単位の重量割合を用いて下記ＦＯＸ式により算出し得る。各ホモポリマーのＴｇは、ポリマーハンドブック（Ｗｉｌｅｙ－Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ Ｐｕｂｌｉｃａｔｉｏｎ、４ｔｈ Ｅｄｉｔｉｏｎ， １９９９）及び製品データに掲載されているＴｇを用い得る。

成分（Ｂ）における各単量体単位の重量割合は、成分（Ｂ）の重合体を製造する際に使用する全単量体重量に対する、各単量体の重量割合（配合比率）と通常一致する。

[0033] ＜ＦＯＸ式＞ $1/Tg = W_1/Tg_1 + W_2/Tg_2 + W_3/Tg_3 + \cdots + W_n/Tg_n$

[0034] 上記式において、成分（Ｂ）がｎ種の単量体単位U_1～U_nにより構成されるとし、単量体単位U_1～U_nのホモポリマーにおけるガラス転移温度をそれぞれTg_1～Tg_nとし、単量体単位U_1～U_nの重量割合をそれぞれW_1～W_n

とする。ただし、単量体単位U_1～U_nの重量割合の合計を１とする。

[0035] 成分（Ｂ）のガラス転移温度として、成分（Ａ）にグラフトされる前の、原料としての成分（Ｂ）の重合体について測定されたガラス転移温度を用いてよい。原料としての成分（Ｂ）のガラス転移温度は、例えば、示差走査熱量計（例、「ＤＳＣ６２００Ｒ　熱分析システム」、セイコーインスツル株式会社より供給）を用いて、測定し得る。

好ましくは、本発明に係る成分（Ｂ）のガラス転移温度は、成分（Ｂ）を構成する各単量体単位をホモポリマーとした場合の各ガラス転移温度の値及び成分（Ｂ）における各単量体単位の重量割合を用いて上記ＦＯＸ式により算出した値である。

[0036] ［１－２－３．成分（Ｂ）の重量平均分子量］

成分（Ｂ）の重量平均分子量（Ｍｗ）には特に限定はないが、好ましくは１，０００以上であり、より好ましくは３，０００以上であり、好ましくは１００，０００以下であり、より好ましくは２０，０００以下である。

成分（Ｂ）の重量平均分子量は、好ましくは１，０００～１００，０００であり、より好ましくは３，０００～２０，０００である。

ここで、成分（Ｂ）の重量平均分子量は、成分（Ａ）にグラフトされる前の、原料としての成分（Ｂ）の重合体について測定された重量平均分子量と通常一致する。

[0037] ［１－２－４．成分（Ｂ）の水酸基価］

成分（Ｂ）の水酸基価には特に限定がないが、好ましくは５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であり、好ましくは５６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、より好ましくは２８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、更に好ましくは１６８ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

成分（Ｂ）の水酸基価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であると、変性ポリオレフィン系樹脂を他の成分と組み合わせて組成物（例えば、塗料組成物）とした場合に、他の成分との相溶性が良好となる。成分（Ｂ）の水酸基価が５６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であると、変性ポリオレフィン系樹脂の極性の大きさが

適度であるため、変性ポリオレフィン系樹脂を他の成分と組み合わせて組成物とした場合に、他の成分との相溶性が良好となる。

成分（Ｂ）の水酸基価は、好ましくは５～５６０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、より好ましくは５～２８０ｍｇＫＯＨ／ｇであり、更に好ましくは５～１６８ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0038] 成分（Ｂ）の水酸基価X_Bは、成分（Ｂ）がｎ種（ｎは１以上の整数）の単量体単位U_1～U_nにより構成され、単量体単位U_1～U_nのホモポリマーにおける水酸基価をそれぞれX_1～X_n（ｍｇＫＯＨ／ｇ）とし、成分（Ｂ）における単量体単位U_1～U_nの重量割合をそれぞれY_1～Y_nとする（ただし、単量体単位U_1～U_nの重量割合の合計を１とする。）と、下記の式から算出される。

$$X_B = X_1Y_1 + X_2Y_2 + \cdots X_nY_n$$

実施例における成分（Ｂ）の水酸基価も、上記方法により算出された値である。

[0039] ［１－３．変性ポリオレフィン系樹脂］

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、上記成分（Ａ）：ポリオレフィン樹脂又はその変性物に、上記成分（Ｂ）がグラフトされている共重合体である。

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、成分（Ａ）に成分（Ｂ）がグラフトされている共重合体であってよく、成分（Ａ）に成分（Ｂ）をグラフトするためのグラフト重合反応の後、更に、変性剤により（例えば塩素及び／又は酸により）変性された共重合体であってもよく、グラフト重合反応の後、更に変性剤により変性されていない共重合体であってもよい。

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、成分（Ａ）に、成分（Ｂ）の重合体がグラフトされている。本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、原料としての成分（Ａ）に、原料としての成分（Ｂ）の重合体をグラフト重合反応によりグラフトすることにより製造された樹脂であってもよく、原料としての成分（Ａ）に、成分（Ｂ）の重合体（ブロック）を構成するための単量体を

、逐次又は同時にグラフト重合反応によりグラフトすることにより製造された樹脂であってもよい。

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、塩素化されているグラフト変性ポリオレフィン系樹脂、酸変性されているグラフト変性ポリオレフィン系樹脂、又は酸変性及び塩素化されているグラフト変性ポリオレフィン系樹脂であり得る。

[0040] 本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、好ましくは塩素化樹脂である。「塩素化樹脂」には、成分（Ａ）が塩素化されている樹脂、成分（Ｂ）が塩素化されている樹脂、成分（Ａ）及び（Ｂ）が塩素化されている樹脂が包含される。本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、より好ましくは成分（Ａ）が塩素化されている、塩素化樹脂である。

[0041] 変性ポリオレフィン系樹脂が、塩素化樹脂である場合、変性ポリオレフィン系樹脂の塩素含有率は好ましくは１０重量％以上であり、より好ましくは１５重量％以上である。変性ポリオレフィン系樹脂における塩素含有率の上限は、好ましくは３５重量％以下であり、より好ましくは３０重量％以下である。

変性ポリオレフィン系樹脂の塩素含有率が本範囲にあることで、変性ポリオレフィン系樹脂の極性が増し、また変性ポリオレフィン系樹脂が、塩素原子同士の立体反発のため直鎖構造を示し易くなると推測され、そのため高極性溶媒（例、アルコール類）への分散性に優れると推測される。

[0042] ［１－３－１．変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量］

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量には特に限定がないが、好ましくは１０，０００以上であり、より好ましくは３０，０００以上であり、好ましくは２００，０００以下であり、より好ましくは１５０，０００以下である。

変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量が１０，０００以上であることにより、付着性が向上する。また変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量が２００，０００以下であると、変性ポリオレフィン系樹脂を他の成分

と組み合わせて組成物とした場合に、他の成分との相溶性が良好となる。

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは１０，０００～２００，０００であり、より好ましくは、３０，０００～１５０，０００である。

[0043] ［１－３－２．成分（Ｂ）の含有率］

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂における成分（Ｂ）の含有率にはとくに限定がないが、好ましくは２０重量％以上であり、より好ましくは３０重量％以上であり、更に好ましくは５０重量％以上である。上限は、好ましくは８０重量％以下である。

変性ポリオレフィン系樹脂における成分（Ｂ）の含有率とは、成分（Ａ）にグラフトされている成分（Ｂ）部分の、変性ポリオレフィン系樹脂に対する重量比率を意味する。

成分（Ｂ）部分の変性ポリオレフィン系樹脂に対する重量比率（％）は、変性ポリオレフィン系樹脂を製造するに際して、成分（Ａ）にグラフト重合させる成分（Ｂ）の配合率（％）と通常一致する（ただし、成分（Ａ）の配合重量及び成分（Ｂ）の配合重量の合計を１００％とする。）。

[0044] ［１－３－３．成分（Ａ）／成分（Ｂ）］

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂における成分（Ａ）の成分（Ｂ）に対する重量比率には特に限定がないが、好ましくは２０／８０以上であり、より好ましくは３０／７０以上であり、更に好ましくは５０／５０以上であり、好ましくは８０／２０以下である。

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂における成分（Ａ）の成分（Ｂ）に対する重量比率は、好ましくは２０／８０以上８０／２０以下である。

[0045] ［２．変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法］

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法は、例えば、成分（Ａ）：ポリオレフィン樹脂又はその変性物に、成分（Ｂ）：上記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含みガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下である重合体をグラフト重合する工程を含む。

但し、式（Ｉ）中、Ｒ[1]は水素原子又はメチルを表し、Ｒ[2]は－Ｃ$_n$Ｈ$_{2n+1}$で表される基を表し、ｎは１～１８の整数を表す。

成分（Ａ）及び成分（Ｂ）は、項目［１．変性ポリオレフィン系樹脂］でそれぞれ説明された成分（Ａ）及び成分（Ｂ）と同様である。

成分（Ｂ）を成分（Ａ）にグラフト共重合により導入する方法としては、例えば、原料としての成分（Ａ）に、原料としての成分（Ｂ）：上記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含みガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下である重合体を、グラフト共重合させる方法、原料としての成分（Ａ）に、成分（Ｂ）の重合体を構成するための原料である、上記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルをグラフト共重合する方法が挙げられる。

原料としての成分（Ａ）に、上記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルをグラフト共重合する場合、上記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルを、原料としての成分（Ａ）に逐次添加しても、一度に添加してもよい。また、上記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステル以外の単量体を、原料としての成分（Ａ）に添加してもよい。

[0046] グラフト重合の条件は特に限定はなく、例えば、溶融法、溶液法などの公知の方法に従ってよい。溶融法による場合、操作が簡単である上、短時間で反応できるという利点がある。溶液法による場合、副反応が少なく均一なグラフト重合物を得ることができる。

[0047] 溶融法による場合には、ラジカル反応開始剤の存在下で成分（Ａ）を加熱融解（加熱溶融）して成分（Ｂ）と反応させる。成分（Ｂ）は、重合前のモノマーの形態であっても、重合後の重合体の形態であってもよい。加熱融解の温度は、成分（Ａ）の融点以上であればよく、成分（Ａ）の融点以上３００℃以下であることが好ましい。加熱融解の際には、バンバリーミキサー、ニーダー、押し出し機などの機器を使用することができる。

[0048] 溶液法による場合には、成分（Ａ）を有機溶剤に溶解させた後、ラジカル反応開始剤の存在下に成分（Ｂ）と加熱撹拌して反応させる。成分（Ｂ）は

、重合前のモノマーの形態であっても、重合後の重合体の形態であってもよい。

有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶剤を用いることが好ましい。反応の際の温度は、１００～１８０℃であることが好ましい。

[0049] 溶融法及び溶液法の際用いるラジカル反応開始剤としては、特に限定されないが、例えば、有機過酸化物系化合物又はアゾニトリル類が挙げられる。有機過酸化物系化合物としては、例えば、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ｔｅｒｔ－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、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン、クメンハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－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（ｔｅｒｔ－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、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－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などが挙げられ、ラジカル重合を行う温度に応じて適切な半減期温度を有するものを選択してよい。

[0050] 本発明の変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法において、成分（Ａ）は、成分（Ａ）の他に任意の安定剤を含む組成物の形態としてグラフト重合されてもよい。

任意の安定剤としては、例えば、エポキシ化合物；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。エポキシ化合物は、特に限定されないが、塩素化などの変性を行った樹脂と相溶することができる

エポキシ化合物が好ましい。エポキシ化合物としては、エポキシ等量が１００から５００程度で、一分子あたり１個以上のエポキシ基を有する化合物が例示され得、そのようなエポキシ化合物としては、例えば、天然の不飽和基を有する植物油を、過酢酸などの過酸でエポキシ化して得られるエポキシ化植物油（エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油など）；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などのエポキシ化脂環式化合物；ビスフェノールＡ又は多価アルコールとエピクロルヒドリンとを縮合して得られる、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等のエーテル類；及び、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；が挙げられる。安定剤は、１種単独でもよいし、２種以上の組み合わせであってもよい。成分（Ａ）が安定剤を含む組成物の形態でグラフト重合される場合、安定剤の成分（Ａ）に対する重量比率は、１～２０重量％（固形分換算）であることが好ましい。

[0051] 本発明の変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法は、上述の工程の他に、任意の工程を含んでいてもよい。

任意の工程としては、例えば、成分（Ａ）に成分（Ｂ）をグラフト重合してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂を得た後、さらにグラフト変性ポリオレフィン系樹脂を変性する工程が挙げられる。変性の種類は特に限定されず、例えば、塩素化；エポキシ化；ヒドロキシル化；無水カルボン酸化；カルボン酸化；等の公知の変性が挙げられる。

これらの変性は、公知の方法により行うことができる。

例えば、変性ポリオレフィン系樹脂が、塩素化樹脂である場合、本発明の製造方法は、その製造の何れかの段階において樹脂を塩素化する工程を含んでいてもよく、例えば、ポリオレフィン樹脂を塩素化する工程、ポリオレフィン樹脂に成分（Ｂ）をグラフト重合した後に得られるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂を塩素化する工程を含んでいてもよい。

したがって、塩素化樹脂である変性ポリオレフィン系樹脂を得るための製造方法としては、例えば、成分（Ｂ）を成分（Ａ）にグラフトした後に塩素化する方法、ポリオレフィン樹脂を塩素化して成分（Ａ）としての塩素化ポリオレフィン樹脂を得た後に、成分（Ｂ）を成分（Ａ）にグラフトする方法が挙げられる。

[0052] 塩素化の方法としては、公知の方法を用いることができ特に限定されないが、例えば樹脂をクロロホルムなどの塩素化溶媒に溶解した後に塩素ガスを吹き込み、塩素を導入する方法等を挙げることができる。更に具体的には、塩素化は、樹脂を水、四塩化炭素、又はクロロホルム等の媒体に分散又は溶解し、触媒の存在下又は紫外線の照射下において加圧又は常圧下に５０～１４０℃の温度範囲で塩素ガスを吹き込むことにより行うことができる。

[0053] 塩素化樹脂の製造の際に塩素化溶媒が使用された場合、使用された塩素化溶媒は、通常、減圧などにより留去され得、あるいは別の有機溶剤で置換され得る。

[0054] ポリオレフィン樹脂を塩素化して成分（Ａ）としての塩素化ポリオレフィン樹脂を得る場合、成分（Ａ）としての塩素化ポリオレフィン樹脂の塩素含有率は好ましくは１５重量％以上であり、より好ましくは２０重量％以上である。塩素含有率が１５重量％以上であると、得られる変性ポリオレフィン系樹脂が、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類への分散性に優れる。成分（Ａ）としての塩素化ポリオレフィン樹脂における塩素含有率の上限は、好ましくは４０重量％以下であり、より好ましくは３５重量％以下である。塩素含有率が４０重量％以下であると、得られる変性ポリオレフィン系樹脂が、ポリオレフィン系基材への付着性に優れる。

[0055] ［３．変性ポリオレフィン系樹脂組成物］

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、他の任意の成分と共に、変性ポリオレフィン系樹脂組成物を構成してよい。任意の成分としては、例えば塩素の離脱を抑制するための安定剤が挙げられる。安定化剤は特に限定されないが、例えば、エポキシ化合物；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、好ましくはエポキシ化合物である。エポキシ化合物は特に限定されないが、例えば、上記［２．変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法］において、成分（Ａ）の組成物が含み得る任意の安定剤として例示されたエポキシ化合物が挙げられ、塩素により変性されている変性ポリオレフィン樹脂と相溶するエポキシ化合物が好ましい。安定化剤として、これらのうち１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

また、例えば、変性ポリオレフィン系樹脂組成物は、変性ポリオレフィン系樹脂及び分散媒を含む、分散組成物の形態であってもよい。なお、本明細書において、「分散媒」には、変性ポリオレフィン系樹脂を溶解し得る溶媒が含まれ、「分散組成物」は、変性ポリオレフィン系樹脂組成物の溶液であってもよい。

[0056] 分散媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；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ｎ－ブチル等のエステル；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等のアルコール；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；水等が挙げられる。

分散媒は、１種単独であっても、２種以上の組み合わせであってもよい。

[0057] ［４．変性ポリオレフィン系樹脂の用途］

本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、金属及び／又は樹脂用の接着剤、プライマー、塗料用バインダー及びインキ用バインダーとして用いることができる。特に本発明の変性ポリオレフィン系樹脂は、付着性が良好であり耐チッピング性に優れているので、自動車塗料用バインダー、自動車塗装用プライマーとして有用である。

実施例

[0058] 次に本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。「部」及び「％」は、別に断らない限り、それぞれ「重量部」及び「重量％」を意味する。以下の操作は、別に断らない限り、常温常圧大気中にて行った。

[0059] ＜製造例Ａ１＞ポリオレフィン樹脂

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（プロピレン単位含有量：８０重量％、エチレン単位含有量２０重量％）をバレル温度３５０℃に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、重量平均分子量５，０００のポリプロピレン系樹脂（Ａ１）を得た。

[0060] ＜製造例Ａ２＞ポリオレフィン樹脂

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（プロピレン単位含有量：９０重量％、エチレン単位含有量１０重量％）を用いた以外は製造例Ａ１と同様にして、重量平均分子量１１１，０００のポリプロピレン系樹脂（Ａ２）を得た。

[0061] ＜製造例Ａ３＞ポリオレフィン樹脂

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（プロピレン単位含有量：９４重量％、エチレン単位含有量６重量％）を用いた以外は製造例Ａ１と同様にして、重量平均分子量１００，０００のポリプロピレン系樹脂（Ａ３）を得た。

[0062] ＜製造例Ａ４＞ポリオレフィン樹脂

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（プロピレン単位含有量：９０重量％、エチレン単位含有量５重量％、ブテ

ン単位含有量５重量％）を用いた以外は製造例Ａ１と同様にして、重量平均分子量４５，０００のポリプロピレン系樹脂（Ａ４）を得た。

[0063] ＜製造例Ａ５＞ポリオレフィン樹脂

メタロセン触媒を重合触媒として製造したプロピレン系ランダム共重合体（プロピレン単位含有量：８０重量％、エチレン単位含有量２０重量％）をバレル温度４００℃に設定した二軸押出機に供給して熱減成を行い、重量平均分子量２，０００のポリプロピレン系樹脂（Ａ５）を得た。

[0064] ＜製造例ＣＬ１＞塩素化ポリオレフィン樹脂

製造例Ａ１で得られたポリプロピレン系樹脂（Ａ１）１００重量部を、グラスライニングされた反応釜に投入した。これにクロロホルムを加え、２ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力下、紫外線を照射しながら塩素ガス及び酸素ガスを吹き込み、塩素含有率が３２ｗｔ％となるまで塩素化した。反応終了後、安定剤としてエポキシ化合物（エポサイザーＷ－１００ＥＬ、大日本インキ化学工業（株）製）を６重量部添加し、スクリューシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給して、脱溶剤し、固形化し、塩素化ポリオレフィン樹脂である、重量平均分子量５０００の塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）を得た。

[0065] ＜製造例ＣＬ２＞塩素化ポリオレフィン樹脂

製造例Ａ５で得られたポリプロピレン系樹脂（Ａ５）を用いた以外は、製造例ＣＬ１と同様にして重量平均分子量２，０００の塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ５ＣＬ２）を得た。

[0066] ＜製造例ＣＬ３＞塩素化ポリオレフィン樹脂

製造例Ａ４で得られたポリプロピレン系樹脂（Ａ４）を用いた以外は製造例ＣＬ１と同様にして、重量平均分子量５０，０００の塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ４ＣＬ３）を得た。

[0067] ＜製造例Ｍ１＞酸変性ポリオレフィン樹脂

製造例Ａ３で得られたポリプロピレン系樹脂（Ａ３）１００重量部を、攪拌機、滴下ロート、及びモノマー還流用の冷却管を取り付けた三口フラスコ

中に入れ、１８０℃の油浴中で完全に溶解した。フラスコ内の窒素置換を約１０分間行った後、撹拌を行いながら無水マレイン酸４重量部を約５分間かけて投入し、次にジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド０．４重量部をヘプタン１重量部に溶解し、滴下ロートより約３０分かけて投入した。その後、系内を１８０℃に保ち、更に１時間反応を継続した後、アスピレーターでフラスコ内を減圧しながら約１時間かけて未反応の無水マレイン酸を取り除き、重量平均分子量１０５，０００の酸変性ポリオレフィン樹脂（Ａ３Ｍ１）を得た。

[0068] ＜製造例ＭＣＬ１＞酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂

（酸変性）

製造例Ａ２で得られたポリプロピレン系樹脂（Ａ２）１００重量部と、無水マレイン酸４重量部、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド２重量部とを均一に混合し、二軸押出機（Ｌ／Ｄ＝６０、φ＝１５ｍｍ、第１バレル～第１４バレル）に供給した。滞留時間が１０分、回転数２００ｒｐｍ、バレル温度が１００℃（第１、２バレル）、２００℃（第３～８バレル、９０℃（第９、１０バレル）、１１０℃（第１１～１４バレル）の条件で反応を行い、減圧処理を行うことで未反応の無水マレイン酸を除去し、無水マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂（Ａ２Ｍ２）を得た。

[0069] （塩素化）

得られた無水マレイン酸変性ポリプロピレン系樹脂（Ａ２Ｍ２）１００重量部を、グラスライニングされた反応釜に投入した。これにクロロホルムを加え、２ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力下、紫外線を照射しながら塩素ガス及び酸素ガスを吹き込み、塩素含有率が３２ｗｔ％となるまで塩素化した。反応終了後、安定剤としてエポキシ化合物（エポサイザーＷ－１００ＥＬ、大日本インキ化学工業（株）製）を６重量部添加し、スクリューシャフト部に脱溶剤用吸引部を備えたベント付き押出機に供給して、脱溶剤し、固形化し、塩素化ポリオレフィン樹脂である、重量平均分子量１４３，０００の酸変性塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ２Ｍ２ＣＬ１）を得た。

[0070] ＜製造例ＭＣＬ２＞酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂

製造例Ａ１で得られたポリプロピレン系樹脂Ａ１を用いた以外は、製造例ＭＣＬ１と同様にして、重量平均分子量５，０００の酸変性塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１Ｍ２ＣＬ２）を得た。

[0071] ＜製造例ＭＣＬ３＞酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂

製造例Ａ３で得られたポリプロピレン系樹脂Ａ３を用いた以外は、製造例ＭＣＬ１と同様にして、重量平均分子量１１０，０００の酸変性塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ３Ｍ２ＣＬ３）を得た。

[0072] ＜製造例ＭＣＬ４＞酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂

製造例Ａ４で得られたポリプロピレン系樹脂Ａ４を用いた以外は、製造例Ｍ１と同様の方法で酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ａ４Ｍ１）を得た。次いで、得られた酸変性ポリオレフィン系樹脂（Ａ４Ｍ１）を用いた以外は、製造例ＣＬ１と同様にして塩素化を行い、重量平均分子量７５，０００の酸変性塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ４Ｍ１ＣＬ４）を得た。

[0073] ＜実施例１＞

（アクリル重合体（Ｂ１）の製造）

窒素雰囲気下で８５℃に加温したトルエン２３３部に、パーオキシエステル系過酸化物（ナイパーＢＭＴ－Ｋ４０、日本油脂（株）製）２．８重量部を加えた後、表２の実施例１に記載の配合比にて各アクリルモノマーを、各アクリルモノマーの合計で１００重量部添加し、８５℃にて６時間以上反応を行った後、冷却し、ガラス転移温度－６６℃のアクリル重合体（Ｂ１）を得た。

[0074] （変性ポリオレフィン系樹脂の製造）

製造例ＣＬ１で得られた成分（Ａ）としての塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）８０部と成分（Ｂ）としてのアクリル重合体（Ｂ１）２０部とを、窒素雰囲気下で７０℃に加温したトルエン２３３部に加えた後、７０℃にて４時間反応を行い、冷却した後に、安定剤としてエポキシ化合物（エポサイザーＷ－１００ＥＬ、大日本インキ化学工業（株）製）を１重量部添

加し、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ１）を含むトルエン分散液を得た。

[0075] ＜実施例２＞

表２の実施例２に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度－３３℃のアクリル重合体（Ｂ２）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）８０部の代わりに、製造例ＭＣＬ１で得られた酸変性塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ２Ｍ２ＣＬ１）５０部を用い、またアクリル重合体（Ｂ１）２０部の代わりにアクリル重合体（Ｂ２）５０部を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ２）を含むトルエン分散液を得た。

[0076] ＜実施例３＞

表２の実施例３に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度－１℃のアクリル重合体（Ｂ３）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）８０部の代わりに、製造例ＭＣＬ２で得られた酸変性塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１Ｍ２ＣＬ２）２０部を用い、またアクリル重合体（Ｂ１）２０部の代わりにアクリル重合体（Ｂ３）８０部を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ３）を含むトルエン分散液を得た。

[0077] ＜実施例４＞

表２の実施例４に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度－５５℃のアクリル重合体（Ｂ４）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）８０部の代わりに、製造例ＭＣＬ３で得られた酸変性塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ３Ｍ２ＣＬ３）７０部を用い、またアクリル重合体（Ｂ１）２０部の代わりにアクリル重合体（Ｂ４）３０部を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ４）を含むトルエン分散液を得た。

[0078] ＜実施例５＞

表２の実施例５に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度－４６℃のアクリル重合体（Ｂ５）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）８０部の代わりに、製造例ＭＣＬ４で得られた酸変性塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ４Ｍ１ＣＬ４）６０部を用い、またアクリル重合体（Ｂ１）２０部の代わりにアクリル重合体（Ｂ５）４０部を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ５）を含むトルエン分散液を得た。

[0079] ＜実施例６＞

表２の実施例６に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度－４３℃のアクリル重合体（Ｂ６）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）の代わりに、製造例ＣＬ３で得られた塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ４ＣＬ３）を用い、またアクリル重合体（Ｂ１）の代わりにアクリル重合体（Ｂ６）を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ６）を含むトルエン分散液を得た。

[0080] ＜実施例７＞

表２の実施例７に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度－６０℃のアクリル重合体（Ｂ７）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）６０部を用い、またアクリル重合体（Ｂ１）２０部の代わりにアクリル重合体（Ｂ７）４０部を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ７）を含むトルエン分散液を得た。

[0081] ＜実施例８＞

表２の実施例８に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は

、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度－６６℃のアクリル重合体（Ｂ８）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）８０部の代わりに、製造例ＣＬ２で得られた塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ５ＣＬ２）７０部を用い、またアクリル重合体（Ｂ１）２０部の代わりにアクリル重合体（Ｂ８）３０部を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ８）を含むトルエン分散液を得た。

[0082] ＜実施例９＞

表２の実施例９に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度－２４℃のアクリル重合体（Ｂ９）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）５０部を用い、アクリル重合体（Ｂ１）２０部の代わりにアクリル重合体（Ｂ９）５０部を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ８）を含むトルエン分散液を得た。

[0083] ＜実施例１０＞

表２の実施例１０に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度－６６℃のアクリル重合体（Ｂ１０）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）８０部の代わりに、製造例Ｍ１で得られた酸変性ポリプロピレン系樹脂（Ａ３Ｍ１）６０部を用い、アクリル重合体（Ｂ１）２０部の代わりにアクリル重合体（Ｂ１０）４０部を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ１０）を含むトルエン分散液を得た。

[0084] ＜比較例１＞

表２の比較例１に記載の配合比にて各アクリルモノマーを添加した以外は、実施例１に記載のアクリル重合体（Ｂ１）の製造と同様にして、ガラス転移温度２７℃のアクリル重合体（Ｂ１１）を得た。

塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ１ＣＬ１）８０部の代わりに、製造例ＭＣＬ３で得られた酸変性塩素化ポリプロピレン系樹脂（Ａ３Ｍ２ＣＬ３）５０部を用い、アクリル重合体（Ｂ１）２０部の代わりにアクリル重合体（Ｂ１１）５０部を用いた以外は実施例１と同様にして、変性ポリオレフィン系樹脂（Ｃ１０）を含むトルエン分散液を得た。

[0085] ＜評価＞

実施例及び比較例で得られた変性ポリオレフィン系樹脂について、下記の方法で評価した。結果を表３に示す。

[0086] ＜重量平均分子量（Ｍｗ）＞

ＧＰＣにより、下記条件に従い測定した。

装置：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ（東ソー株式会社より供給）

カラム：ＴＳＫ－ｇｅｌ　Ｇ－６０００　Ｈ×Ｌ，Ｇ－５０００　Ｈ×Ｌ，Ｇ－４０００　Ｈ×Ｌ，Ｇ－３０００　Ｈ×Ｌ，Ｇ－２０００　Ｈ×Ｌ（東ソー株式会社より供給）

溶離液：ＴＨＦ

流速：１ｍＬ／ｍｉｎ

温度：ポンプオーブン、カラムオーブン４０℃

注入量：１００μＬ

標準物質：ポリスチレン　ＥａｓｉＣａｌ　ＰＳ－１（Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙより供給）

[0087] ＜ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

判明している成分（Ｂ）の重合体を製造するに際して使用した各単量体をホモポリマーとした場合の各ガラス転移温度、及び成分（Ｂ）を製造するに際して使用した各単量体の配合比率を用いて、上述のＦＯＸ式により算出した。

[0088] ＜成分（Ｂ）（アクリル重合体）の水酸基価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＞

判明している成分（Ｂ）の重合体を製造するに際して使用した各単量体をホモポリマーとした場合の水酸基価、及び成分（Ｂ）を製造するに際して使

用した各単量体の配合比率を用いて、上述の方法により算出した。

[0089] ＜樹脂分散液の安定性＞

実施例及び比較例で得られた変性ポリオレフィン系樹脂を含むトルエン分散液について、製造直後、及び製造直後から１週間経過した後の性状を目視にて下記基準により評価した。良であれば、使用可能である。

最良：製造直後及び１週間経過後のいずれも、分散液の分離がみられず、良好な溶液性状である。

良：１週間経過後、分散液の分離が目視で確認できる、もしくは分散液に濁りが生じているが、製造直後の分散液は分離が見られない。

不良：製造直後及び１週間経過後のいずれも、分散液の分離が見られる。

[0090] ＜塗料安定性＞

実施例及び比較例で得られた変性ポリプロピレン系樹脂のトルエン分散液をトルエンと配合して、固形分２０％のトルエン分散液を調製した。ウレタン樹脂（日立化成工業製　固形分３０ｗｔ％）９０重量部中に、調製したトルエン分散液（固形分２０ｗｔ％）１５重量部を加え、振とう機にて１０分間撹拌し、室温で１日静置した後の溶液性状を観察し、塗料安定性（配合樹脂の相溶性）を溶液の分離状態から目視で判断した。

Ａ：溶液の増粘、分離がみられず、良好な溶液性状である。

Ｂ：溶液がやや増粘するものの、分離等がみられない。

Ｃ：成分の分離はないものの、溶液中に微粒子が確認される。

Ｄ：成分の分離が目視で確認できる。

[0091] ＜試験片の作製＞

実施例及び比較例で得られた分散液を固形分濃度３０重量％に調整し、ポリプロピレン基材に塗装し、８０℃で５分間乾燥した後、二液ウレタン塗料を塗装し、８０℃で３０分乾燥し、試験片（塗装板）を作製した後に各試験を行った。

[0092] ＜付着性試験＞

塗装板の塗膜に１ｍｍ間隔で素地に達する線状の刻みを縦横に入れて、１

００個の区画（碁盤目）を作り、その上にセロハン粘着テープを密着させて１８０°方向に引き剥がした。セロハン粘着テープを密着させて引き剥がす操作を同一の１００個の区画につき１０回行い、付着性（接着性）を以下に示す基準で評価した。剥離した塗膜の区画が５０個以下であれば、実用上問題はない。

（付着性の評価基準）

Ａ：塗膜の剥離がない。

Ｂ：剥離した塗膜の区画が１個以上１０個以下である。

Ｃ：剥離した塗膜の区画が１０個より多く５０個以下である。

Ｄ：剥離した塗膜の区画が５０個より多い。

[0093] ＜耐ガソホール性試験＞

塗装板をレギュラーガソリン／エタノール＝９／１（ｖ／ｖ）に１２０分浸漬し塗膜の状態を観察し、耐ガソホール性を以下に示す基準で評価した。塗膜表面に剥離が生じていなければ、実用上問題はない。

（耐ガソホール性の評価基準）

Ａ：塗膜表面に変化がない。

Ｂ：塗膜表面にわずかに変化がみられるが剥離はみられない。

Ｃ：塗膜表面に変化がみられるが剥離は生じていない。

Ｄ：塗膜表面に剥離が生じている。

[0094] ＜耐チッピング試験＞

－２０℃に冷却した低温室内で塗装板を冷却し、飛石試験機（スガ試験機株式会社、ＪＡ－４００型）の試験板装着部に水平から角度９０°になるよう試験板を垂直に固定し、５ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の空気圧で７号砕石１００ｇを５秒間で吹き付け、試験板に傷を付けた。その後、塗装板を水洗、乾燥させ、塗面にセロハン粘着テープを密着させ、テープの一端を持って引き剥がし、チッピングにより浮き上がった塗膜を除去して、はがれ傷の程度を下記の基準で評価した。はがれ傷の評価は、被衝撃部の縦７０ｍｍ×横７０ｍｍの枠内で行った。

A：最も良好。評価面積当たりの剥離面積率０．０％以上０．７％未満。

B：良好。評価面積当たりの剥離面積率０．７％以上１．２％未満。

C：劣る。評価面積当たりの剥離面積率１．２％以上３．５％未満。

D：最も劣る。評価面積当たりの剥離面積率３．５％以上。

[0095] [表1]

表１．

サンプル	成分A				
		樹脂骨格	塩素化の有無	酸変性の有無	Mw
実施例1	A1CL1	P/E=80/20	有	無	5000
実施例2	A2M2CL1	P/E=90/10	有	有	143000
実施例3	A1M2CL2	P/E=80/20	有	有	5000
実施例4	A3M2CL3	P/E=94/6	有	有	110000
実施例5	A4M1CL4	P/E/B=90/5/5	有	有	75000
実施例6	A4CL3	P/E/B=90/5/5	有	無	50000
実施例7	A1CL1	P/E=80/20	有	無	5000
実施例8	A5CL2	P/E=80/20	有	無	2000
実施例9	A1CL1	P/E=80/20	有	無	5000
実施例10	A3M1	P/E=94/6	無	有	105000
比較例1	A3M2CL3	P/E=94/6	有	有	110000

[0096] 表１の項目「樹脂骨格」中、「Ｐ」はプロピレン、「Ｅ」はエチレン、「Ｂ」ブタジエンを表す。

[0097] [表2]

表２．

サンプル	成分B													
		組成									C_{4-12}の割合(%)	Tg (℃)	Mw	水酸基価(mgKOH/g)
		2EHA	HEA	BA	INA	AA	LMA	LA	HEMA	EA				
実施例1	B1	0.9	0.1	0	0	0	0	0	0	0	90	-66	1000	32
実施例2	B2	0	0.6	0.4	0	0	0	0	0	0	40	-33	40000	278
実施例3	B3	0	0.05	0	0	0	0	0.95	0	0	0	-1	95000	12
実施例4	B4	0.9	0	0	0	0	0	0	0.05	0	90	-55	15000	16
実施例5	B5	0.2	0	0	0.6	0	0	0	0.2	0	80	-46	20000	62
実施例6	B6	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0	0.2	0	0	60	-43	80000	65
実施例7	B7	0.9	0	0	0	0.1	0	0	0	0	90	-60	100000	0
実施例8	B8	0.9	0.1	0	0	0	0	0	0	0	90	-66	1000	32
実施例9	B9	0.2	0.6	0	0	0	0	0	0.1	0.1	30	-24	150000	329
実施例10	B10	0.9	0.1	0	0	0	0	0	0	0	90	-66	2000	32
比較例1	B11	0	0	0	0	0.2	0	0.6	0.2	0	0	27		61

[0098] 表２中、「２ＥＨＡ」はアクリル酸２－エチルヘキシル、「ＨＥＡ」はアクリル酸２－ヒドロキシエチル、「ＢＡ」はアクリル酸ブチル、「ＩＮＡ」はアクリル酸イソノニル、「ＡＡ」はアクリル酸、「ＬＭＡ」はメタクリル酸ラウリル、「ＬＡ」はアクリル酸ラウリル、「ＨＥＭＡ」はメタクリル酸２－ヒドロキシエチル、「ＥＡ」はアクリル酸エチルをそれぞれ表す。

C_{4-12}の割合とは、炭素原子数が４～１２であり一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルの、配合した単量体の全重量に対する重量百分率（％）である。

[0099] [表3]

表３．

ｻﾝﾌﾟﾙ	変性ﾎﾟﾘｵﾚﾌｨﾝ系樹脂		樹脂分散液の安定性	塗料安定性	付着性	耐ｶﾞｿﾎｰﾙ性	耐ﾁｯﾋﾟﾝｸﾞ性
	（成分A/成分B）	Mw					
実施例1	80/20	10000	最良	A	B	B	A
実施例2	50/50	200000	最良	C	A	A	A
実施例3	20/80	100000	最良	C	A	A	C
実施例4	70/30	40000	最良	A	A	A	A
実施例5	60/40	80000	最良	A	A	A	A
実施例6	80/20	91000	最良	A	A	A	A
実施例7	60/40	185000	良	C	C	B	A
実施例8	70/30	5000	最良	A	C	C	A
実施例9	50/50	160000	良	B	B	B	B
実施例10	60/40	220000	良	C	B	B	C
比較例1	50/50	120000	最良	A	A	A	D

[0100] 表３によれば、実施例の変性ポリオレフィン系樹脂は、比較例１と比較して、耐チッピング性に優れていることがわかる。また、実施例の変性ポリオレフィン系樹脂は、非極性基材であるポリプロピレンへの付着性及び樹脂分散液又は塗料とした場合の安定性に問題がないことがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 成分（Ａ）：ポリオレフィン樹脂又はその変性物に、成分（Ｂ）：下記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含みガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下である重合体がグラフトされている共重合体である、変性ポリオレフィン系樹脂。

$CH_2=C(R^1)COOR^2$・・・（Ｉ）

（式（Ｉ）中、R^1は水素原子又はメチルを表し、R^2は$-C_nH_{2n+1}$で表される基を表し、ｎは１～１８の整数を表す。）

[請求項2] 構成単位（ｉ）の炭素原子数が、４～１２である、請求項１に記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

[請求項3] 成分（Ｂ）における構成単位（ｉ）の含有率が、４０重量％以上１００重量％以下である、請求項２に記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

[請求項4] 成分（Ａ）が、塩素化ポリオレフィン樹脂である、請求項１～３のいずれか１項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

[請求項5] 成分（Ｂ）の重量平均分子量が、１，０００以上１００，０００以下である、請求項１～４のいずれか１項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

[請求項6] 成分（Ｂ）の水酸基価が、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上５６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

[請求項7] 成分（Ａ）の成分（Ｂ）に対する重量比率（成分（Ａ）／成分（Ｂ））が２０／８０以上８０／２０以下である、請求項１～６のいずれか１項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

[請求項8] 重量平均分子量が１０，０００以上２００，０００以下である、請求項１～７のいずれか１項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂と

分散媒とを含む、分散組成物。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか１項に記載の変性ポリオレフィン系樹脂又は請求項９に記載の分散組成物を含む、プライマー。

[請求項11] 成分（Ａ）：ポリオレフィン樹脂又はその変性物に、成分（Ｂ）：下記一般式（Ｉ）で表される（メタ）アクリル酸エステルに由来する構成単位（ｉ）を含みガラス転移温度（Ｔｇ）が０℃以下である重合体をグラフト重合する工程を含む、変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法。

$CH_2=C(R^1)COOR^2$・・・（Ｉ）

（式（Ｉ）中、R^1は水素原子又はメチルを表し、R^2は$-C_nH_{2n+1}$で表される基を表し、ｎは１～１８の整数を表す。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/046355

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08G81/02(2006.01)i, C08F255/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D151/06(2006.01)i

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)
Int.Cl. C08G81/02, C08F255/00, C09D5/00, C09D151/06

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 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 Y	JP 2009-40920 A (SEIKO PMC CORP.) 26 February 2009, claims 1, 4, paragraphs [0028], [0046], [0060], production example 3 (Family: none)	1-3, 5-11 4
Y	JP 10-158447 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 16 June 1998, claim 1 & US 5932654 A, claim 1 & GB 2319774 A & DE 19752418 A1 & TW 385323 B	4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 January 2018	06 February 2018
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

International application No.
PCT/JP2017/046355

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-338877 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 27 November 2002, claim 1 (Family: none)	4
Y	JP 58-173113 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS) 12 October 1983, claims (Family: none)	4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４６３５５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G81/02(2006.01)i, C08F255/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D151/06(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C08G81/02, C08F255/00, C09D5/00, C09D151/06

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 Y	JP 2009-40920 A (星光ＰＭＣ株式会社) 2009.02.26, [請求項 1], [請求項 4], 段落[0028], [0046], [0060], 製造例 3 (ファミリーなし)	1-3, 5-11 4
Y	JP 10-158447 A (本田技研工業株式会社) 1998.06.16, [請求項 1] & US 5932654 A, 請求項 1 & GB 2319774 A & DE 19752418 A1 & TW 385323 B	4

☑　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矛盾するものではなく、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	国際調査報告の発送日
２３．０１．２０１８	０６．０２．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４７７０
小森　勇
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　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 2002-338877 A（日本製紙株式会社）2002.11.27, [請求項1] (ファミリーなし)	4
Y	JP 58-173113 A（大日本インキ化学工業株式会社）1983.10.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4