

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年3月25日(25.03.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/054068 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 5/00 (2006.01) *C09D 7/20* (2018.01)
C09D 123/30 (2006.01) *C09D 7/63* (2018.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/032245

(22) 国際出願日: 2020年8月26日(26.08.2020)

(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 2019-170662 2019年9月19日(19.09.2019) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 山崎 北斗(**YAMASAKI, Hokuto**);
〒6760082 兵庫県高砂市曾根町2900
番地 東洋紡株式会社内 Hyogo (JP). 柏
原 健二(**KASHIHARA, Kenji**); 〒6760082 兵
庫県高砂市曾根町2900番地 東洋
紡株式会社内 Hyogo (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,

(54) **Title:** POLYOLEFIN-BASED COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリオレフィン系塗料組成物

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a coating composition which is capable of forming coating films excellent in terms of water resistance, chemical resistance, e.g., gasohol resistance and fuel resistance, and adhesion and which is satisfactory in terms of storage stability and weatherability. [Solution] A coating composition comprising an acid-modified polyolefin (A) and a tackifier (B) and satisfying the following (a) and (b). (a) The acid-modified polyolefin (A) has crystallinity; and (b) the tackifier (B) has a double-bond equivalent, which is defined by the equation (double-bond equivalent)=(molecular weight)/(number of double bonds in the molecule), of 40 or greater or has no double bond.

(57) 要約: 【課題】 耐水性やガソール性、耐燃料性等の耐薬品性および密着性に優れる塗膜を形成することが可能であり、貯蔵安定性および耐候性が良好な塗料組成物を提供すること。【解決手段】 酸変性ポリオレフィン(A)およびタックファイヤー(B)を含有し、下記(a)および(b)を満足する塗料組成物。(a) 酸変性ポリオレフィン(A)が結晶性を有する(b)タックファイヤー(B)は、式: 二重結合当量=分子量/分子中の二重結合の数、によって定義される二重結合当量が40以上であるか、または二重結合を含有しない。

WO 2021/054068 A1

明 細 書

発明の名称：ポリオレフィン系塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は、塗料貯蔵安定性やポリオレフィン基材に対する密着性、耐薬品性、耐候性が良好な塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年は、自動車バンパー等に塗膜を形成するために使用されるプライマー塗料の耐薬品性への要求が高まっている。その要求を満たすために、従来から種々の提案が行われてきた。また、屋外をはじめとする過酷な環境で長時間使用する際は、耐候性において高い信頼性が求められる。

[0003] 例えば、特許文献1には、酸変性塩素化ポリオレフィンと分散樹脂を用いたプライマー塗料組成物が開示されている。

[0004] 特許文献2には、酸変性ポリオレフィンとクマロン樹脂、またはインデン樹脂を用いた水性の塗料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-10248号公報

特許文献2：特開2006-225551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、特許文献1に記載のプライマー塗料組成物では、プライマー用樹脂成分として酸変性塩素化ポリオレフィンを用いるため環境上問題がある上、十分な耐薬品性を有しているとは言えなかった。また、特許文献2に記載されているのは水性分散体であり、十分な耐水性および耐薬品性を有しているとはいえなかった。また、クマロン樹脂、あるいはインデン樹脂などの二重結合を多く有するタッキファイヤーは十分な耐候性を有しているとは言えなかった。

[0007] 本発明の目的は、自動車バンパー等に使用されるポリプロピレン基材のプライマーとして用いられ、従来のバンパープライマーに比べて優れた密着性および、耐水性や耐ガソール性、耐燃料性等の耐薬品性を有し、かつ塗料の貯蔵安定性、耐候性が良好な塗料組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らが、上記した課題について鋭意検討した結果、結晶性を有する酸変性ポリオレフィンと共に、特定のタッキファイヤーを配合することで、密着性および耐薬品性に優れ、塗料の貯蔵安定性および耐候性が良好な塗膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0009] 即ち本発明は、以下の構成からなる。

[0010] 酸変性ポリオレフィン（A）およびタッキファイヤー（B）を含有し、下記（a）および（b）を満たす塗料組成物。

（a）酸変性ポリオレフィン（A）が結晶性を有する

（b）タッキファイヤー（B）は、式： $\text{二重結合当量} = \text{重量平均分子量} / \text{分子中の二重結合の数}$ 、によって定義される二重結合当量が40以上であるか、または二重結合を含有しない。

[0011] 酸変性ポリオレフィン（A）100質量部に対して、タッキファイヤー（B）が25～400質量部であることが好ましい。

[0012] 炭化水素系溶剤（C）を含有し、酸変性ポリオレフィン（A）100質量部に対して、炭化水素溶剤（C）を200～3000質量部含有することが好ましく、エステル系溶剤（D1）またはケトン系溶剤（D2）の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0013] 酸変性ポリオレフィン（A）の酸価は5～40 mg KOH/g-resinであることが好ましく、重量平均分子量は20,000～180,000であることが好ましい。

[0014] さらにアルコール系溶剤（E）を含むことが好ましい。

[0015] 前記のいずれかに記載の塗料組成物を含有するポリオレフィン基材用プライマー塗料。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、耐水性や耐ガソール性、耐燃料性等の耐薬品性および密着性に優れる塗膜を形成することが可能であり、貯蔵安定性や耐候性良好な塗料組成物を得られる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[0018] <酸変性ポリオレフィン (A)>

本発明において酸変性ポリオレフィン (A) としては、ポリエチレン、ポリプロピレン及びプロピレン- α -オレフィン共重合体の少なくとも1種に、 α 、 β -不飽和カルボン酸及びその酸無水物の少なくとも1種をグラフトすることにより得られるものが好ましい。

[0019] α -オレフィンはその炭素数2以上であるものが挙げられ、具体的には例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-プロペン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、2-エチル-1-ブテン、2, 3-ジメチル-1-ブテン、2-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3, 3-ジメチル-1-ブテン、1-ヘプテン、メチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ペンテン、エチル-1-ペンテン、トリメチル-1-ブテン、メチルエチル-1-ブテン、1-オクテン、メチル-1-ペンテン、エチル-1-ヘキセン、ジメチル-1-ヘキセン、プロピル-1-ヘプテン、メチルエチル-1-ヘプテン、トリメチル-1-ペンテン、プロピル-1-ペンテン、ジエチル-1-ブテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンが挙げられ、前記 α -オレフィンを1種または2種以上を重合させることで α -オレフィンの重合体または共重合体とすることができる。

[0020] プロピレン- α -オレフィン共重合体は、プロピレンを主体としてこれに α -オレフィンを共重合したものである。 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテン、酢酸ビニル等を1種又は数種用いることができ、中でも、エチレ

ン、１－ブテンが好ましい。プロピレン－ α －オレフィン共重合体のプロピレン成分と α －オレフィン成分との比率は限定されないが、プロピレン成分が５０モル％以上であることが好ましく、７０モル％以上であることがより好ましい。プロピレン－ α －オレフィン共重合体のエチレン成分含有量が５０モル％以下であっても、本発明の塗料組成物は密着性、耐薬品性および塗料の貯蔵安定性が良好である。さらに、エチレン成分含有量が３０モル％以下であっても本発明の塗料組成物は密着性、耐薬品性および塗料の貯蔵安定性を十分に示し、エチレン成分含有量が９モル％以下であってもさしつかえない。

[0021] 酸変性ポリオレフィン（Ａ）の酸変性としては、酸官能基を重合されていることが好ましい。酸官能基としては、 α 、 β －不飽和カルボン酸及びその誘導体の少なくとも１種以上を用いることができ、 α 、 β －不飽和カルボン酸の誘導体としては酸無水物が好ましい。 α 、 β －不飽和カルボン酸及びその酸無水物の少なくとも１種としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中でも酸無水物が好ましく、無水マレイン酸がより好ましい。具体的には、酸変性ポリプロピレン、酸変性プロピレン－エチレン共重合体、酸変性プロピレン－ブテン共重合体、酸変性プロピレン－エチレン－ブテン共重合体等が挙げられ、これら酸変性ポリオレフィンを１種類又は２種類以上を組み合わせる使用することができる。

[0022] 酸変性ポリオレフィン（Ａ）の重量平均分子量（ M_w ）は、１０，０００～２００，０００の範囲であることが好ましい。２０，０００～１８０，０００の範囲であることがより好ましい。さらに好ましくは４０，０００～１６０，０００の範囲である。１０，０００以上であれば、耐薬品性が良好となる。一方、２００，０００以下であれば、塗料貯蔵安定性が良好となる。

[0023] 酸変性ポリオレフィン（Ａ）の酸価は、ポリオレフィン樹脂基材との接着性の観点から、５～４０ｍｇＫＯＨ／ｇ－ｒｅｓｉｎの範囲であることが好ましい。より好ましくは１０～３０ｍｇＫＯＨ／ｇ－ｒｅｓｉｎの範囲であ

る。5 mg KOH / g - resin 以上であれば塗料の貯蔵安定性が良好となる。一方、40 mg KOH / g - resin 以下であると、耐薬品性に優れる。

[0024] 本発明の酸変性ポリオレフィン（A）は結晶性である。結晶性であることで非晶性に比べ、密着性や耐薬品性に優れる。結晶性であるとは、示差走査型熱量計（DSC）を用いて、 $-100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ まで $20^{\circ}\text{C} / \text{分}$ で昇温し、該昇温過程に明確な融解ピークを示すものを指す。

[0025] 酸変性ポリオレフィン（A）の融点（ T_m ）は、 40°C 以上であることが好ましく、より好ましくは 50°C 以上、さらに好ましくは 60°C 以上である。 40°C 以上であることで、密着性や耐薬品性が良好となる。また、 120°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 100°C 以下、さらに好ましくは 90°C 以下である。 120°C 以下であれば、塗料貯蔵安定性が良好となる。

[0026] 酸変性ポリオレフィン（A）の融解熱（ ΔH ）は、 $5 \text{ J} / \text{g}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $10 \text{ J} / \text{g}$ 以上である。 $5 \text{ J} / \text{g}$ 以上であれば、密着性や耐薬品性が良好となる。また、 $60 \text{ J} / \text{g}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $50 \text{ J} / \text{g}$ 以下である。 $60 \text{ J} / \text{g}$ 以下であれば、塗料貯蔵安定性が良好となる。

[0027] 酸変性ポリオレフィン（A）は、実質的に塩素化されていないものであることが好ましい。実質的に塩素化されたものである場合、環境上問題であるだけでなく、耐薬品性が低下することがある。実質的に塩素化されていないとは、塩素含有量として、 $5 \text{ wt} \%$ 以下であるか、より好ましくは $3 \text{ wt} \%$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \text{ wt} \%$ 以下であり、特に好ましくは $0 \text{ wt} \%$ である。

[0028] 酸変性ポリオレフィン（A）の製造方法としては、特に限定されず、例えばラジカルグラフト反応（すなわち主鎖となるポリマーに対してラジカル種を生成し、そのラジカル種を重合開始点として不飽和カルボン酸および酸無水物をグラフト重合させる反応）、等が挙げられる。

[0029] ラジカル発生剤としては、特に限定されないがジ-*t e r t*-ブチルパーオキシフタレート、*t e r t*-ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*t e r t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t e r t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t e r t*-ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジ-*t e r t*-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソプロピオニトリル等のアゾニトリル類等が挙げられる。なかでも有機過酸化物を使用することが好ましい。

[0030] <タッキファイヤー (B)>

タッキファイヤーは、粘着付与剤とも呼ばれ、粘着力向上を目的として添加される添加剤である。一般的には、重量平均分子量が数百～数千の無定型オリゴマーで、常温で液状又は固形の熱可塑性樹脂である。例えば、石油樹脂系タッキファイヤー、炭化水素樹脂系タッキファイヤー、ロジン系タッキファイヤー、テルペン系タッキファイヤー等を含むものが挙げられる。耐候性の点から、上記したタッキファイヤーに水素添加したものが好ましいものとして挙げられる。

[0031] タッキファイヤーの二重結合当量は、式：二重結合当量＝重量平均分子量／分子中の二重結合の数、によって定義される。二重結合とは、不飽和炭素結合を指す。芳香環中の不飽和炭素結合は二重結合として数え、例えばベンゼンの二重結合の数は3である。耐候性を考慮すると、本発明のタッキファイヤー (B) は二重結合当量が40以上であるか、または二重結合を含有しない。二重結合当量はより好ましくは、60以上であり、さらに好ましくは、80以上、特に好ましくは100以上である。100以上であることで、本発明の組成物を塗料として基材に塗布し塗膜として長時間の屋外で光や雨に曝された場合であっても、塗膜が変色しにくい傾向にあり耐候性が特に良好である。また上限は特に限定されないが、貯蔵安定性の点から2000以下であることが好ましい。なお、二重結合を含んでいないタッキファイヤーは

、耐候性の点で特に好ましく用いることができる。分子中の二重結合当量は、例えば、水素添加反応により制御することが可能である。タッキファイヤー（B）には、水酸基あるいはカルボン酸基が含まれていてもよい。このときの分子量は、重量平均分子量を用い、分子中の二重結合数は、核磁気共鳴スペクトル法によって測定される。

[0032] また、タッキファイヤー（B）の軟化点に関しては、特に限定されることはないが、所望される応用用途への適用性、良好な配合特性、塗工性、密着性の点から60℃以上であるのが好ましく、より好ましくは70～170℃である。

[0033] タッキファイヤー（B）の重量平均分子量（Mw）としては、100以上であることが好ましく、より好ましくは500以上、さらに好ましくは700以上である。また、2000以下であることが好ましく、1500以下がより好ましく、さらに好ましくは1200以下、特に好ましくは1000以下である。100以上であることで、塗料の密着性が良好となる。一方、2000以下では塗料の貯蔵安定性が良好となる傾向にある。タッキファイヤー（B）が二重結合を含有しない場合も上記の範囲が好ましい。

[0034] タッキファイヤー（B）の酸価としては、特に限定されることはないが、30mg KOH/g-resin以下であることが好ましく、20mg KOH/g-resin以下であることがより好ましい。前記値を超えると、塗料の貯蔵安定性に問題が生じる場合がある。また、特に限定されることはないが、密着性の観点から1mg KOH/g-resin以上が好ましく、3mg KOH/g-resin以上であることがより好ましい。

[0035] タッキファイヤー（B）の水酸基価は、特に限定されず、5mg KOH/g-resin以上であることが好ましく、より好ましくは10mg KOH/g-resin、さらに好ましくは15mg KOH/g-resin以上である。前記値以上であると塗料の密着性が良好となる。また、200mg KOH/g-resin以下であることが好ましく、より好ましくは150mg KOH/g-resin以下、さらに好ましくは100mg KOH/g

— r e s i n 以下である。前記値以下であると塗料の貯蔵安定性が良好となる。

[0036] 本発明の塗料組成物におけるタッキファイヤー（B）の含有量は、酸変性ポリオレフィン（A）100質量部に対し、25質量部以上であることが好ましい。30質量部以上であることが好ましく、より好ましくは60質量部以上であり、さらに好ましくは100質量部以上である。25質量部以上であれば、塗料貯蔵安定性が良好となる。また、450質量部以下であることが好ましく、350質量部以下であることがより好ましく、さらに好ましくは300質量部以下であり、特に好ましくは200質量部以下である。400質量部以下であることで、密着性や耐薬品性が良好に発揮される。

[0037] 本発明の塗料組成物には、顔料を含むことができる。顔料としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カーボンブラック等が挙げられる。これらを1種または2種以上併用することができる。顔料の合計量は、酸変性ポリオレフィン（A）100質量部に対して、50～500質量部含まれていることが好ましく、75～350質量部含まれていることがより好ましい。

[0038] 本発明において、塗料組成物は炭化水素系溶剤（C）を含み、さらにエステル系溶剤（D1）またはケトン系溶剤（D2）の少なくとも一方を含むことができる。酸変性ポリオレフィン（A）100質量部に対して、炭化水素系溶剤（C）を200質量部以上含むことが好ましく、300質量部以上含むことがより好ましく、さらに好ましくは400質量部以上である。また、3000質量部以下であることが好ましく、2500質量部以下であることがより好ましい。さらに好ましくは1800質量部以下である。上記範囲内にすることで優れた塗料貯蔵安定性を発現することができる。

[0039] 炭化水素系溶剤（C）としては、トルエン、キシレン、Solvesso（登録商標）100等の芳香族炭化水素系溶剤、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素系溶剤、シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤が挙げられ、これ

ら1種以上を好ましく用いることができる。なかでもキシレンまたは、シクロヘキサンが好ましい。特に、キシレン、Solvesso（登録商標）100およびシクロヘキサンの組み合わせが好ましい。

[0040] エステル系溶剤（D1）およびケトン系溶剤（D2）の合計量は、酸変性ポリオレフィン（A）100質量部に対して、20質量部以上であることが好ましく、50質量部以上であることがより好ましい。また500質量部以下であることが好ましく、400質量部以下であることがより好ましく、さらに好ましくは200質量部以下である。上記範囲内にすることで優れた塗料貯蔵安定性を発現することができる。

[0041] エステル系溶剤（D1）としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル等が挙げられる。なかでも酢酸エチルが好ましい。ケトン系溶剤（D2）としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンが挙げられ、なかでもメチルエチルケトンが好ましい。エステル系溶剤（D1）およびケトン系溶剤（D2）の中から2種類以上を組み合わせることも可能である。

[0042] 塗料組成物には、さらにアルコール系溶剤（E）を添加することも可能である。アルコール系溶剤（E）を添加することで、塗料貯蔵安定性をさらに向上させることができる。アルコール系溶剤（E）を配合する場合、酸変性ポリオレフィン（A）100質量部に対して、5質量部以上であることが好ましく、より好ましくは10質量部以上である。また、70質量部以下であることが好ましく、より好ましくは50質量部以下である。上記範囲内にすることで極めて優れた塗料貯蔵安定性を発現することができる。アルコール系溶剤（E）としては、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノール、イソブタノール、2-ブタノール等が挙げられる。

[0043] <溶剤系塗料組成物>

本発明の塗料組成物は、酸変性ポリオレフィン（A）、タッキファイヤー（

B)により構成され、必要に応じて希釈することにより、本発明の塗料組成物を提供することができる。

[0044] 本発明の塗料組成物は、実質的に溶剤系の塗料組成物であることが好ましい。すなわち、塗料組成物に含まれる全溶剤を100質量%としたとき、前記炭化水素系溶剤(C)、エステル系溶剤(D1)、ケトン系溶剤(D2)およびアルコール系溶剤(E)の合計が90質量%以上であることが好ましく、より好ましくは95質量%以上であり、さらに好ましくは99質量%以上であり、100質量%であっても差し支えない。実質的に溶剤系塗料組成物であることで、優れた耐水性や耐薬品性を発現することができる。

[0045] 上記塗料組成物の塗装時の粘度としては、特に制限されるものではないが、10~300 mPa・sec、より好ましくは、15~200 mPa・secの範囲以内にあることで塗装作業性が良好であり、仕上がり外観の点から適している。

[0046] 本発明で提案する塗料組成物には、本発明の効果を損ねない範囲でアクリル樹脂やアルキド樹脂、ウレタン樹脂等を含有してもよい。

[0047] 本発明の塗料組成物はポリオレフィン基材用プライマーとして有用である。ポリオレフィン基材としてはポリプロピレン基材が好ましい。

実施例

[0048] 以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施のみに限定されるものではない。

[0049] <酸変性ポリオレフィン(A)の製造例>

製造例1

1 Lオートクレーブに、メタロセン触媒により重合されたプロピレン-ブテン共重合体(プロピレン成分76モル%および、1-ブテン成分24モル%)を100質量部、トルエン150質量部及び無水マレイン酸9質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイド4質量部を加え、140℃まで昇温した後、更に3時間攪拌した。その後、得られた反応液を冷却後、多量のメチルエチルケトンが入った容器に注ぎ、樹脂を析出させた。その後、当該樹脂

を含有する液を遠心分離することにより、無水マレイン酸がグラフト重合した酸変性プロピレンーブテン共重合体と（ポリ）無水マレイン酸および低分子量物とを分離、精製した。その後、減圧下70℃で5時間乾燥させることにより、酸変性プロピレンーブテン共重合体（酸価14mg KOH/g-resin、重量平均分子量90,000、 T_m 70℃）を得た。この製造例により作製した酸変性ポリオレフィンをA-1とした。

[0050] 製造例2

無水マレイン酸の仕込み量を30質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイドを3質量部に変更した以外は製造例1と同様にすることにより、酸変性プロピレンーブテン共重合体（酸価40mg KOH/g-resin、重量平均分子量90,000、 T_m 70℃）を得た。この製造例により作製した酸変性ポリオレフィンをA-2とした。

[0051] 製造例3

無水マレイン酸の仕込み量を3質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイドを7質量部に変更した以外は製造例1と同様にすることにより、酸変性プロピレンーブテン共重合体（酸価5mg KOH/g-resin、重量平均分子量90,000、 T_m 70℃）を得た。この製造例により作製した酸変性ポリオレフィンをA-3とした。

[0052] 製造例4

無水マレイン酸の仕込み量を12質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイドを3質量部に変更した以外は製造例1と同様にすることにより、酸変性プロピレンーブテン共重合体（酸価14mg KOH/g-resin、重量平均分子量180,000、 T_m 70℃）を得た。この製造例により作製した酸変性ポリオレフィンをA-4とした。

[0053] 製造例5

無水マレイン酸の仕込み量を5質量部、ジ-tert-ブチルパーオキサイドを10質量部に変更した以外は製造例1と同様にすることにより、酸変性プロピレンーブテン共重合体（酸価14mg KOH/g-resin、重量平均

分子量 20,000、 T_m 70℃)を得た。この製造例により作製した酸変性ポリオレフィンを A-5 とした。

[0054] <酸変性ポリオレフィン (A) 溶液の調製例>

水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、A-1 を 100 質量部に対してシクロヘキサンを 280 質量部、キシレンを 120 質量部仕込み、攪拌しながら 70℃まで昇温し、1 時間攪拌することで A-1 溶液を得た。

[0055] A-1 溶液と同様に A-2 ~ A-5 を溶解することで、A-2 ~ A-5 溶液を得た。

[0056] <塩素化ポリオレフィン>

水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、重量平均分子量 70,000、塩素含有率 30 wt % であり、非晶性の塩素化ポリオレフィン (A-6) を 100 質量部、シクロヘキサンを 280 質量部および酢酸ブチルを 120 質量部仕込み、攪拌しながら 70℃まで昇温し、攪拌を 1 時間続けることで A-6 溶液を得た。

[0057] <ロジン系タッキファイヤー (B 1-1) 溶液の調製例>

水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、重量平均分子量 850、軟化点 100℃、水酸基価 23 mg KOH/g-resin、酸価 10 mg KOH/g-resin 以下、二重結合当量 142 のロジン系タッキファイヤー (B 1-1) を 100 質量部、Solvesso (登録商標) 100 を 50 質量部、シクロヘキサンを 50 質量部仕込み、室温で 2 時間攪拌することで B 1-1 溶液を得た。

[0058] <ロジン系タッキファイヤー (B 1-2) 溶液の調製例>

水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、重量平均分子量 980、軟化点 120℃、水酸基価 31 mg KOH/g-resin、酸価 12 mg KOH/g-resin 以下、二重結合当量 327 のロジン系タッキファイヤー (B 1-2) を 100 質量部、Solvesso 100 を 50 質量部、シクロヘキサンを 50 質量部仕込み、室温で 2 時間攪拌す

ることでB 1-2溶液を得た。

[0059] <テルペン系タッキファイヤー (B 1-3) 溶液の調製例>

水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた500mlの四つ口フラスコに、重量平均分子量910、軟化点115℃、水酸基価37mg KOH/g-resin、酸価12mg KOH/g-resin以下、二重結合当量910のテルペン系タッキファイヤー(B 1-3)を100質量部、Solvesso 100を50質量部、シクロヘキサンを50質量部仕込み、室温で2時間攪拌することでB 1-3溶液を得た。

[0060] <ロジン系タッキファイヤー (B 1-4) 溶液の調製例>

水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた500mlの四つ口フラスコに、重量平均分子量850、軟化点100℃、水酸基価40mg KOH/g-resin、酸価13mg KOH/g-resin以下、二重結合を有さないロジン系タッキファイヤー(B 1-4)を100質量部、Solvesso 100を50質量部、シクロヘキサンを50質量部仕込み、室温で2時間攪拌することでB 1-4溶液を得た。

[0061] <ロジン系タッキファイヤー (B 2-1) 溶液の調製例>

水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた500mlの四つ口フラスコに、重量平均分子量950、軟化点120℃、水酸基価30mg KOH/g-resin、酸価1.0mg KOH/g-resin以下、二重結合当量が35のロジン系タッキファイヤー(B 2-1)を100質量部、Solvesso 100を50質量部、シクロヘキサンを50質量部仕込み、室温で2時間攪拌することでB 2-1溶液を得た。

[0062] <テルペン系タッキファイヤー (B 2-2) 溶液の調製例>

水冷還流凝縮器と攪拌機を備えた500mlの四つ口フラスコに、重量平均分子量620、軟化点90℃、水酸基価26mg KOH/g-resin、酸価3mg KOH/g-resin以下、二重結合当量が30のテルペン系タッキファイヤー(B 2-2)を100質量部、Solvesso 100を50質量部、シクロヘキサンを50質量部仕込み、室温で2時間攪拌する

ことでB 2 - 2 溶液を得た。

[0063] 上記のようにして得られた各酸変性ポリオレフィンに対して下記方法に基づき分析測定および評価を行った。

[0064] 酸変性ポリオレフィン (A) の酸価の測定

本発明における酸変性ポリオレフィン (A) の酸価 (mg KOH/g-resin) は、FT-IR (島津製作所社製、FT-IR 8200 PC) を使用して、無水マレイン酸 (東京化成製) のクロロホルム溶液によって作成した検量線から得られる係数 (f)、酸変性ポリオレフィン溶液における無水コハク酸のカルボニル (C=O) 結合の伸縮ピーク (1780 cm^{-1}) の吸光度 (I) を用いて下記式により算出した値である。

酸価 (mg KOH/g-resin) = [吸光度 (I) $\times$ (f) $\times$ 2 $\times$ 水酸化カリウムの分子量 $\times$ 1000 (mg) / 無水コハク酸の分子量]

無水コハク酸の分子量 : 100.07 水酸化カリウムの分子量 : 56.11

[0065] タッキファイヤー (B) の酸価の測定

タッキファイヤー (B) の酸価は、JIS K 5601-2-1 : 1999 (ISO 3682 : 1993) に従い測定した。

[0066] 酸変性ポリオレフィン (A) 重量平均分子量 (M_w) の測定

本発明における酸変性ポリオレフィン (A) の重量平均分子量は日本ウォーターズ社製ゲル浸透クロマトグラフ Alliance e2695 (以下、GPC、標準物質 : ポリスチレン樹脂、移動相 : テトラヒドロフラン、カラム : Shodex KF-806 + KF-803、カラム温度 : 40°C 、流速 : 1.0 ml/min 、検出器 : フォトダイオードアレイ検出器 (波長 254 nm = 紫外線)) によって測定した値である。

[0067] タッキファイヤー (B) 重量平均分子量 (M_w) の測定

本発明におけるタッキファイヤー (B) の重量平均分子量は、GPC測定から求めた。測定は以下の条件で行った。そして、市販の単分散標準ポリスチレンを用いた検量線から、数平均分子量 (M_n) および重量平均分子量 (M_w)

）を求めた。装置として、GPC HLC-8320（東ソー株式会社製）、溶剤としてテトラヒドロフラン、カラムとしてTSK gel G7000×1、TSK gel G4000×2、TSK gel G2000×1（すべて東ソー社製）、流速1.0 ml/分、試料：20 mg/mL テトラヒドロフラン溶液で室温にて、検出器：フォトダイオードアレイ検出器（波長254 nm＝紫外線）を用いて測定した値である。

[0068] 融点の測定

本発明における酸変性ポリオレフィン（A）の融点は示差走査熱量計（以下、DSC、ティー・エー・インスツルメント・ジャパン製、Q-2000）を用いて、20℃/分の速度で昇温融解、冷却樹脂化して、再度昇温融解した際の融解ピークのトップ温度から測定した値である。

[0069] 軟化点の測定

本発明におけるタッキファイヤー（B）の軟化点は、JIS K 2207（1996）に従い測定した。

[0070] <塗料組成物>

実施例1

実施例1に示す塗料組成物は、以下の通りに作製した。A-1溶液500質量部（A-1、100質量部）に対して、キシレン40質量部、さらに表1に示す質量比の顔料を添加し、グラインドメーターによる評価が10 μm以下になるまで、ビーズミルで分散することで顔料分散液を得た。顔料分散液（A-1、100質量部）に、B-1が100質量部になるようB-1溶液を加え、次いでシクロヘキサン110質量部、メチルエチルケトン105質量部を混合することで、実施例1に示す塗料組成物を得た。

[0071] 実施例2～8

酸変性ポリオレフィン（A）、タッキファイヤー（B）、炭化水素系溶剤（C）、エステル系溶剤（D1）、ケトン系溶剤（D2）、およびアルコール系溶剤（E）を表1に示す割合で混合し、それ以外は実施例1と同様の手順で混合することにより、実施例2～8に示す塗料組成物を作製した。エステル

系溶剤（D 1）、ケトン系溶剤（D 2）、アルコール系溶剤（E）は、顔料分散液に添加した。

[0072] 比較例 1 ～ 5

酸変性ポリオレフィン（A）、タッキファイヤー（B）、炭化水素系溶剤（C）、エステル系溶剤（D 1）、ケトン系溶剤（D 2）、およびアルコール系溶剤（E）を表 2 に示す割合で混合し、それ以外は実施例 1 と同様の手順で混合することにより、比較例 1 ～ 5 に示す塗料組成物を作製した。エステル系溶剤（D 1）、ケトン系溶剤（D 2）、アルコール系溶剤（E）は、顔料分散液に添加した。

[0073] 塗料安定性

実施例または比較例で作製した塗料組成物の塗料安定性に関し、以下の項目について評価した。結果を表 1 と表 2 に示す。

[0074] 実施例または比較例で作製した塗料組成物の粘度（流出時間）をフォードカップにて測定し、塗料組成物を - 5℃、5 0℃で 1 0 日間静置し、塗料組成物の外観や粘度を評価した。粘度は、フォードカップ（No. 4、2 5℃）により測定した。

評価基準

◎：ツブやゲル化がなく、1 0 日間静置する前と比べて流出時間の増加（増粘）が 5 秒以内であった。

○：ツブやゲル化がなく、増粘が 5 秒を超え 1 0 秒以内であった。

△：ツブやゲル化はないが、増粘が 1 0 秒超であった。

×：ツブやゲル化が生じた。

[0075] 試験塗板の作製

実施例または比較例で得られた塗料組成物 1 0 0 質量部に対して、3 0 質量部の Solvesso 1 0 0 と 3 0 質量部のトルエンを配合することで、塗装時の溶剤組成に調整した。以下、調整後の塗料組成物を希釈塗料組成物と記載する。

[0076] ポリプロピレン基材をイソプロピルアルコールで脱脂し、試験板とした。

試験板に上記で作製した希釈塗料組成物を乾燥膜厚 $10\ \mu\text{m}$ となるようにスプレー塗装した。前記試験板の希釈塗料組成物面に、着色ベース塗料として、レタン（登録商標）PGホワイト（商品名、関西ペイント社製）を乾燥膜厚 $50\ \mu\text{m}$ となるようスプレー塗装した。その後 80°C のオーブンで 30 分間加熱して積層塗膜が形成された試験塗板を得た。その試験塗板にて、以下に示す各種塗膜性能試験を行った。

[0077] 塗膜性能試験

上記通り作成した試験塗板に関し、以下の各項目について評価試験を行った。結果を表 1 と表 2 に示す。

[0078] (1) 初期密着性

各試験塗板の素地に達するようにカッターで切り込みを入れ、大きさ $1\ \text{m} \times 1\ \text{m}$ の碁盤目を 100 個作った。その表面に粘着セロハンテープを貼着し、 20°C においてそのテープを急激に剥離した後の碁盤目塗膜の残存数を調べた。

評価基準

◎： 100 個残存

○： $99 \sim 90$ 個残存

△： $89 \sim 41$ 個残存

×： 40 個以下残存

[0079] (2) 耐水性

各試験塗板を 40°C の温水に 10 日間浸漬後、塗膜表面を観察した。

評価基準

◎： 外観に全く変化がなく、非常に良好である。

○： 外観にほぼ変化がなく、良好である。

×： 塗膜が膨潤し、フクレ等の異常が確認される。

[0080] (3) 耐ガソール性

各試験塗板を、ガソリン／エタノール = $90 / 10$ 重量比の試験液中に 20°C で浸し、 120 分経過時のふくれ、剥がれの塗面状態を観察し、下記の

基準で評価した。

直径 3 mm 未満のふくれとは、塗面においてふくれの最大の直径が 3 mm 未満ということである。

評価基準

◎：全く異常がない。

○：ふくれはなく 3 mm 未満の剥がれが生じている、

直径 3 mm 未満のふくれかつ 3 mm 未満の剥がれが生じている、又は剥がれはなく直径 3 mm 未満のふくれが生じている。

×：直径 3 mm 以上のふくれ、又は直径 3 mm 以上の剥がれが生じている。

[0081] (4) 耐燃料性

ISO 1817 に指定される試験用アルコール添加燃料液にもとづき、試験液を調製した。試験液は、2, 2, 4-トリメチルペンタンを 25.35 質量%、トルエンを 42.25 質量%、ジイソブチレンを 12.68 質量%、メタノールを 15.0 質量%、エタノールを 4.22 質量%、水を 0.5 質量%、ギ酸を 20 ppm 含有する。試験塗板をこの試験液中に 25℃で 120 分浸した。その後、80℃のオーブンで 30 分間加熱して試験塗板を乾燥させ、各試験塗板に素地に達するようにカッターで切り込みを入れ、大きさ 1 mm × 1 mm の碁盤目を 100 個作った。その表面に粘着セロハンテープを貼着し、20℃においてそのテープを急激に剥離した後の碁盤目塗膜の残存数を調べた。

評価基準

◎：100 個残存

○：99～90 個残存

△：89～41 個残存

×：40 個以下残存

[0082] (5) 耐候性試験

作製した試験塗板の塗膜を、サンシャインウェザーメーター(スガ試験機)を用い、促進耐候性試験を行った。照射温度は 63℃±3℃、湿度は 50±

5 %、試料面放射照度は78.5 W/m²、光波長範囲300～400 nm、照射時間200時間、降雨条件は60分周期12分降雨として試験を行った。

評価基準は以下の通りである。

- ◎：塗膜に変色が認められない。
- ：塗膜の変色が僅かに認められる。
- △：塗膜の変色が中程度認められる。
- ×：塗膜が著しく変色している。

[0083]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
		100	100	100	100	100	100			100	100
溶剤系塗料 組成物	酸変性ポリオレフィン(A)	A-1									
		A-2				100					
		A-3					100	100			
		A-4							100		
		A-5									
	タッキファイヤー(B)	B1-1	100								
		B1-2		100							
		B1-3			100						
		B1-4				100	100	100	100	25	400
	炭化水素系溶剤(C)	キシレン	160	160	160	160	160	160	160	100	400
		シクロヘキサン	440	440	440	440	440	440	440	280	1100
		Solvesso 100	50	50	50	50	50	50	50	30	130
	ケトン系溶剤(D2)	メチルエチルケトン	105	105	105					105	280
		メチルイソブチルケトン				90					
	エステル系溶剤(D1)	酢酸ブチル						105	90		
		酢酸エチル									
		酢酸アミル								65	
		イソプロピルアルコール									
評価結果	原料	酸化チタン	100	100	100	15	100	100	15	60	250
		カーボンブラック	5	5	5	5	5	5	5	5	15
		硫酸バリウム	20	20	20	20	20	20	20	15	50
		タルク	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	5	20
		初期密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	塗膜評価	耐水性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		耐ガンホール性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		耐燃料性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		-5℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	塗料安定性	50℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		耐候性試験	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0084]

[表2]

			比較例1	比較例2	比較例3
溶剤系塗料 組成物	酸変性ポリオレフィン(A)	A-1	100	100	
	塩素化ポリオレフィン	A-6			100
	タッキファイヤー(B)	B1-1			100
		B2-1	100		
		B2-2		100	
	炭化水素系溶剤(C)	キシレン	160	160	160
		シクロヘキサン	440	440	440
		Solvesso 100	50	50	50
	ケトン系溶剤(D2)	メチルエチルケトン	105	105	
	エステル系溶剤(D1)	酢酸ブチル			90
	アルコール系溶剤(E)	イソプロピルアルコール			15
	顔料	酸化チタン	100	100	100
		カーボンブラック	5	5	5
		硫酸バリウム	20	20	20
		タルク	7.5	7.5	7.5
評価結果	塗膜評価	初期密着	◎	◎	◎
		耐水性	◎	◎	◎
		耐ガソール性	◎	◎	◎
		耐燃料性	◎	◎	×
		耐燃料性	◎	◎	×
	塗料安定性	-5℃	○	○	◎
		50℃	○	○	○
	耐候性試験		×	×	○

産業上の利用可能性

[0085] 本発明にかかる塗料組成物は、酸変性ポリオレフィンと特定のタッキファイヤーを含有することで、耐水性やガソール性、耐燃料性等の耐薬品性に優れる塗膜を形成することが可能である。そのため自動車バンパー等に使用されるポリプロピレン基材のプライマーとして有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 酸変性ポリオレフィン（A）およびタッキファイヤー（B）を含有し、下記（a）および（b）を満たす塗料組成物。
- （a）酸変性ポリオレフィン（A）が結晶性を有する
- （b）タッキファイヤー（B）は、式： $\text{二重結合当量} = \text{重量平均分子量} / \text{分子中の二重結合の数}$ 、によって定義される二重結合当量が40以上であるか、または二重結合を含有しない。
- [請求項2] 酸変性ポリオレフィン（A）100質量部に対して、タッキファイヤー（B）が25～450質量部である請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項3] 炭化水素系溶剤（C）を含有し、酸変性ポリオレフィン（A）100質量部に対して、炭化水素溶剤（C）を200～3000質量部含有する請求項1または2に記載の塗料組成物。
- [請求項4] エステル系溶剤（D1）またはケトン系溶剤（D2）の少なくとも一方を含む請求項1～3のいずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項5] 酸変性ポリオレフィン（A）の酸価が5～40 mg KOH/g resinである請求項1～4のいずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項6] 酸変性ポリオレフィン（A）の重量平均分子量が10,000～200,000である請求項1～5のいずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項7] さらにアルコール系溶剤（E）を含む請求項1～6のいずれかに記載の塗料組成物。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の塗料組成物を含有するポリオレフィン基材用プライマー塗料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/032245

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 5/00(2006.01)i; C09D 123/30(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i

FI: C09D123/30; C09D7/63; C09D5/00 D; C09D7/20

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)

C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10; B05D1/00-7/26

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 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	WO 2016/080297 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 26 May	1-8
Y	2016 (2016-05-26) claims 1-5, 7, 10, 11, paragraphs [0001], [0018], [0030], [0045], [0055], [0099], [0129], examples 1-17, tables 1-5	1-8
X	WO 2018/221331 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 06	1-8
Y	December 2018 (2018-12-06) claims 1-5, 8, 9, 14-16, paragraphs [0001], [0023], [0057], [0079], [0109], [0163], [0171], example 9, tables 1, 2, 4	1-8
Y	WO 2015/068385 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 14 May	1-8
	2015 (2015-05-14) claims 1-6, 11, 14, 17, paragraphs [0001], [0018], [0070]-[0101], [0103], [0114], [0125], [0136], [0180], [0184]-[0186], example 12, tables 1, 2, 8	
Y	JP 2003-165944 A (TOYO KASEI KOGYO CO., LTD.) 10	1-8
	June 2003 (2003-06-10) claims 1-7, paragraphs [0009]-[0011], examples 1-7, tables 1, 2	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2020 (20.10.2020)

Date of mailing of the international search report

02 November 2020 (02.11.2020)

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/JP2020/032245

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2018/135418 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 26 July 2018 (2018-07-26) claims 1-6, paragraphs [0001], [0007], [0017]-[0023], examples 1-9, table 1	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/032245

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2016/080297 A1	26 May 2016	US 2017/0321093 A1 claims 1-5, 7, 10, 11, paragraphs [0002], [0045], [0062], [0083], [0099], [0154], [0195], examples 1- 17, tables 1-5 EP 3222686 A1 KR 10-2017-0071531 A CN 107001841 A CN 110573584 A	
WO 2018/221331 A1	06 Dec. 2018	claims 1-5, 8, 9, 14- 16, paragraphs [0001], [0034], [0076], [0099], [0131], [0192], [0202], example 9, tables 1, 2, 4	
WO 2015/068385 A1	14 May 2015	US 2016/0280828 A1 claims 1-6, 11, 14, 17, paragraphs [0001], [0037], [0117]-[0161], [0164], [0178], [0190], [0249], [0266], example 12, tables 1, 2, 8 EP 3067372 A1 KR 10-2016-0067919 A	
JP 2003-165944 A	10 Jun. 2003	US 2004/0266928 A1 claims 1-7, paragraphs [0017]- [0019], examples 1-7, tables 1, 2 EP 1449896 A1	
WO 2018/135418 A1	26 Jul. 2018	US 2019/0382611 A1 claims 1-6, paragraphs [0001], [0008], [0023]- [0029], examples 1-9, table 2 EP 3572472 A1 CN 110198994 A KR 10-2019-0103387 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 5/00(2006.01)i; C09D 123/30(2006.01)i; C09D 7/20(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i FI: C09D123/30; C09D7/63; C09D5/00 D; C09D7/20														
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）） C09D1/00-10/00; C09D101/00-201/10; B05D1/00-7/26														
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														
<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>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020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	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020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	WO 2016/080297 A1（三井化学株式会社）26.05.2016（2016-05-26） [請求項1]-[請求項5], [請求項7], [請求項10], [請求項11], [0001], [0018], [0030], [0045], [0055], [0099], [0129], 実施例1-17, 表1-5	1-8												
Y		1-8												
X	WO 2018/221331 A1（三井化学株式会社）06.12.2018（2018-12-06） [請求項1]-[請求項5], [請求項8], [請求項9], [請求項14]-[請求項16], [0001], [0023], [0057], [0079], [0109], [0163], [0171], 実施例9, 表1, 2, 4	1-8												
Y		1-8												
Y	WO 2015/068385 A1（三井化学株式会社）14.05.2015（2015-05-14） [請求項1]-[請求項6], [請求項11], [請求項14], [請求項17], [0001], [0018], [0070]-[0101], [0103], [0114], [0125], [0136], [0180], [0184]-[0186], 実施例12, 表1, 2, 8	1-8												
Y	JP 2003-165944 A（東洋化成工業株式会社）10.06.2003（2003-06-10） [請求項1]-[請求項7], [0009]-[0011], 実施例1-7, 表1, 2	1-8												
Y	WO 2018/135418 A1（東洋紡株式会社）26.07.2018（2018-07-26） [請求項1]-[請求項6], [0001], [0007], [0017]-[0023], 実施例1-9, 表1	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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</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、一般的な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>			* 参考文献のカテゴリー	"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、一般的な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	
* 参考文献のカテゴリー	"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、一般的な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 20.10.2020	国際調査報告の発送日 02.11.2020													
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） 藤田 雅也 4Z 8381 電話番号 03-3581-1101 内線 3480													

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/JP2020/032245

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/080297	A1	26.05.2016	US	2017/0321093	A1	
				Claims1-5, 7, 10, 11, [0002], [0045], [0062], [0083], [0099], [0154], [0195], Examples1-17, TABLEs1-5			
				EP	3222686	A1	
				KR	10-2017-0071531	A	
				CN	107001841	A	
WO	2018/221331	A1	06.12.2018	CN	110573584	A	
				[請求項1]-[請求項5], [請 求項8], [請求項9], [請求 項14]-[請求項16], [0001], [0034], [0076], [0099], [0131], [0192], [0202], 実施 例9, 表1, 2, 4			
WO	2015/068385	A1	14.05.2015	US	2016/0280828	A1	
				Claims1-6, 11, 14, 17, [0001], [0037], [0117]-[0161], [0164], [0178], [0190], [0249], [0266], Example12, TABLEs1, 2, 8			
				EP	3067372	A1	
				KR	10-2016-0067919	A	
JP	2003-165944	A	10.06.2003	US	2004/0266928	A1	
				Claims1-7, [0017]- [0019], EXAMPLEs1-7, TABLEs1, 2			
				EP	1449896	A1	
WO	2018/135418	A1	26.07.2018	US	2019/0382611	A1	
				Claims1-6, [0001], [0008], [0023]- [0029], Examples1-9, TABLE2			
				EP	3572472	A1	
				CN	110198994	A	
				KR	10-2019-0103387	A	