(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
2024年12月19日(19.12.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/257568 A1

(51) 国際特許分類:
G01N 21/3577 (2014.01) *G01N 33/32* (2006.01)
G01N 21/552 (2014.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/018806

(22) 国際出願日： 2024年5月22日(22.05.2024)

(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 2023-096935 2023年6月13日(13.06.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社島津製作所 (**SHIMADZU CORPORATION**) [JP/JP]; 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 飯田 栄治(**IIDA, Eiji**); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 仲 康佑(**NAKA, Kosuke**); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP). 丸山 かれん(**MARUYAMA, Karen**); 〒6048511 京都府京都市中京区西ノ京桑原町１番地 株式会社島津製作所内 Kyoto (JP).

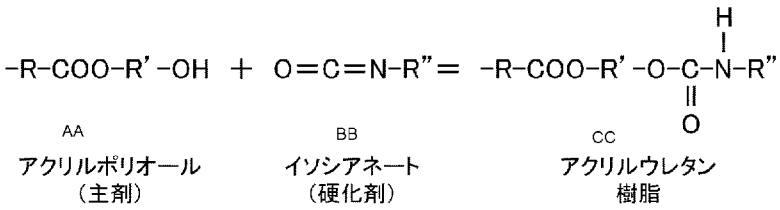
(74) 代理人: 弁理士法人深見特許事務所(**FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,

(54) **Title:** METHOD FOR OBSERVING CURED STATE OF COATING MATERIAL

(54) 発明の名称： 塗料の硬化状態を観察する方法

FIG.1



AA Acrylic polyol (main agent)
BB Isocyanate (curing agent)
CC Acrylic urethane resin

(57) **Abstract:** Provided is a method which makes it possible to evaluate, with respect to a curing process for a coating material, the cured state of the coating material in terms of temperature and time, and therefor alleviates the burden on a user by using a method for observing the cured state of the coating material in-situ, the method including: a step for bringing a sample obtained by mixing a curing agent and a coating material into contact with the surface of a diamond prism; a step for measuring the infrared absorption spectrum of the sample while controlling the temperature of the sample, and acquiring, from the obtained infrared absorption spectrum, time-series data of the amount of functional groups of the curing agent in the sample; and a step for visualizing the relationship between the time or temperature and the amount of the functional groups of the curing agent in the sample.

WO 2024/257568 A1

［続葉有］

KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約:硬化剤と塗料とを混合した試料を、ダイヤモンドプリズムの表面に接触させる工程と、試料の温度を制御しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定し、得られた赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する工程と、時間または温度と、試料中の硬化剤が有する官能基の量との関係を可視化する工程とを含む、ｉｎ－ｓｉｔｕでの塗料の硬化状態の観察方法によって、塗料の硬化過程を、温度および時間の観点から塗料の硬化状態を評価でき、ユーザの負荷を軽減する手法が提供される。

明　細　書

発明の名称 ： 塗料の硬化状態を観察する方法

技術分野

[0001] 本発明は、塗料の硬化状態を観察する方法に関する。

背景技術

[0002] 脂肪族ジイソシアネートまたは脂環族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートは、無黄変型であり、耐候性や耐薬品性、可撓性に優れた硬化剤であることが知られている。ポリイソシアネートのイソシアネート基を、熱解離性のブロック剤により封鎖させたブロックポリイソシアネートは、主剤である活性水素化合物と混合しても常温では反応せず、加熱することによりブロック剤が解離し、イソシアネート基が再生されて硬化が進行する。

[0003] この熱硬化型の塗料が所期の性能を発揮するためには適切な硬化条件を見出す必要があり、この硬化条件を決定する方法として、たとえば森　寛爾、「塗膜の硬化過程における架橋密度の追跡手法　－貯蔵弾性率と架橋密度の比例性－」、J. Jpn. Soc. Colour Mater., 86(4), 123-127(2013)（非特許文献１）には、硬化に密接に関係する架橋密度変化を反映する粘弾性を測定する振り子式粘弾性測定装置、或いは、イソシアネートの存在量・反応率の変化を赤外分光分析で分析する方法が開示されている。

[0004] また、様々な国と地域において、２０５０年までにカーボンニュートラルの実現を目指し、再生可能エネルギーの導入やCO_2排出量削減に向けた様々な取り組みが行われている（中国政府は２０６０年までにゼロを実現予定）。特にCO_2排出量の多い自動車業界に注目すると、製造工程におけるCO_2排出量の約２５％が塗料の塗膜化工程から発生するとされており、自動車メーカーおよび塗料メーカーは同工程でのCO_2削減に向けた新規塗料開発を進めている。塗膜化工程では塗料を塗布後、高温で焼き付け乾燥を行い、塗料を熱硬化させるが、硬化時間の短縮と低温での硬化が、CO_2排出を削減する

ことに効果的であると言われている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：森　寛爾、「塗膜の硬化過程における架橋密度の追跡手法　－貯蔵弾性率と架橋密度の比例性－」、J. Jpn. Soc. Colour Mater., 86 (4), 123-127(2013)

非特許文献2：柘植盛男、「フーリエ変換赤外分光法の熱硬化性樹脂分析への応用」、熱硬化性樹脂、Vol.12 No.4(1991), p209-234

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 非特許文献１に記載された赤外分光分析で分析する方法では、水酸基含有アクリル樹脂とイソシアネート硬化剤の混合物をモデル塗料として、所定温度（１４０℃）での硬化過程を評価している。しかしながら、この方法では、時間経過による硬化変化を評価することはできるが、温度変化による硬化過程を評価することはできていない。塗料開発において、最適な硬化温度を見出すには、非特許文献１に記載された方法では、ユーザが、都度温度を設定して分析データを取得する必要があるとともに、温度ごとに取得したデータをマニュアルでまとめる必要があるため、最適な硬化条件を見出すまでに過度な労力を必要としていた。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、塗料の硬化過程を、温度および時間の観点から塗料の硬化状態を評価でき、ユーザの負荷を軽減する手法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第１の態様は、

硬化剤と塗料とを混合した試料を、ダイヤモンドプリズムの表面に接触させる工程と、

試料の温度を制御しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定し、得られた

赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する工程と、

時間または温度と、試料中の硬化剤が有する官能基の量との関係を可視化する工程とを含む、ｉｎ－ｓｉｔｕでの塗料の硬化状態の観察方法に関する。

発明の効果

[0009] 本発明に係る方法によれば、塗料の硬化過程を、温度および時間の観点から塗料の硬化状態に関するデータを取得できるため、評価対象の塗料の硬化条件を見出すのに要するユーザの負荷を軽減することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実験例１で用いられたアクリルウレタン樹脂の反応式を示す図である。

[図2]実験例１での塗料硬化前後のスペクトルである。

[図3]図２の３１００～２１５０ｃｍ$^{-1}$の部分を拡大したスペクトルである。

[図4]各一定温度における反応率と熱硬化時間との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の第１の態様は、

硬化剤と塗料とを混合した試料を、ダイヤモンドプリズムの表面に接触させる工程と、

試料の温度を制御しながら試料の赤外吸収スペクトル（ＩＲスペクトル：ＩｎｆｒａＲｅｄ ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ ｓｐｅｃｔｒｏｍｅｔｒｙ）を測定し、得られた赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する工程と、

時間または温度と、試料中の硬化剤が有する官能基の量との関係を可視化する工程とを含む、ｉｎ－ｓｉｔｕでの塗料の硬化状態の観察方法である。

[0012] 本発明の第１の態様では、ダイヤモンドプリズムを備え、試料の温度を変化させながら赤外吸収スペクトルを測定することが可能である装置を用いることを前提とする。このような装置の具体例としては、フーリエ変換赤外分光光度計（ＦＴＩＲ：Ｆｏｕｒｉｅｒ Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ Ｉｎｆｒａｒ

ｅｄ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）ＩＲＴｒａｃｅｒ－１００（商標）（株式会社島津製作所製）と組み合わせた加熱型の１回反射型全反射測定装置ＭｉｃｒｏｍＡＴＲ（Ｃｚｉｔｅｃｈ社製）、４０００シリーズ（商標）温度コントローラ（Ｓｐｅｃａｃ製）と組み合わせたゴールデンゲート（商標）（ダイヤモンドＡＴＲ（Ａｔｔｅｎｕａｔｅｄ　Ｔｏｔａｌ　Ｒｅｆｌｅｃｔｉｏｎ：減衰全反射）装置）（Ｓｐｅｃａｃ製）が挙げられるが、上述の前提条件を満たす装置であればこれに制限されるものではない。

[0013] 本発明の第１の態様では、まず、硬化剤と塗料とを混合した試料を、ダイヤモンドプリズムの表面に接触させる。このようにダイヤモンドプリズムの表面に試料を直接適用することで、夾雑物のデータが赤外吸収スペクトルに入り込むことがない。

[0014] 本発明の第１の態様では、試料の温度を制御しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定し、得られた赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する。このように本発明の第１の態様では、塗料の硬化過程をｉｎ－ｓｉｔｕで観察し、温度および時間の観点から塗料の硬化状態に関するデータを取得する。

[0015] 本発明の第１の態様において、試料の温度を制御しながらの試料の赤外吸収スペクトルの測定は、試料の温度を一定に維持しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定する場合、ならびに、試料の温度を所定の変化率で変化させて試料の赤外吸収スペクトルを測定する場合の両方を行うことが好ましい。試料の温度を一定に維持しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定することで、時間と試料中の硬化剤が有する官能基の量との関係を示す時系列データが得られる一方で、試料の温度を所定の変化率で変化させて試料の赤外吸収スペクトルを測定することで、温度と試料中の硬化剤が有する官能基の量との関係を示す時系列データが得られる。なお、一定に維持する場合の温度は特に制限されず、試料に含まれる硬化剤が硬化する温度に応じて適宜選択することができる。また、温度を変化させる場合の所定の変化率についても特に制限されるものではなく、温度の変化は連続的であっても断続的であって

も勿論よい。

[0016] 本発明の第１の態様では、次に、時間または温度と、試料中の硬化剤が有する官能基の量との関係を可視化する。具体的には、得られた時系列データから、横軸を時間または温度、縦軸を硬化剤が有する官能基の量をグラフ化することで、時間または温度と硬化剤が有する官能基の量との関係を可視化する。このように本発明の第１の態様では、時間経過による硬化変化を評価するともに、温度変化による硬化過程をも評価する。これにより、評価対象の塗料の硬化条件を見出すのに要するユーザの負荷を軽減することができる。

[0017] ここで、硬化剤が有する官能基としては、イソシアネート硬化剤の場合にはイソシアネート基など、赤外線スペクトルと硬化温度との関係性が知られているものであれば特に制限されるものではない。このような硬化剤が有する官能基としては、たとえば柘植盛男、「フーリエ変換赤外分光法の熱硬化性樹脂分析への応用」、熱硬化性樹脂、Vol.12 No.4(1991), p209-234（非特許文献２）に記載のような、エポキシ基、１級アミノ基、２級アミノ基、１級アミド基、３級アミド基、エーテル基、水酸基、カルボニル基など挙げられる。

[0018] 本発明の第１の態様において、硬化剤は、熱硬化性樹脂を硬化させるために一般的に使用されている公知の硬化剤を使用することができるが、硬化剤がイソシアネート硬化剤であり、試料中の硬化剤が有する官能基がイソシアネート基であることが好ましい。イソシアネート硬化剤を用いる場合、脂肪族、脂環式、芳香族基含有脂肪族または芳香族の、ジイソシアネート、ジイソシアネートの二量体、ジイソシアネートの三量体（好ましくはイソシアヌレート型イソシアネート（いわゆるイソシアヌレート））など多官能イソシアネート硬化剤を用いることができる。

[0019] 代表的なイソシアネート硬化剤として、たとえば、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、メタキシリレンジイソシアネー

ト（ＭＸＤＩ）等の芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、テトラメチレンジイソシアネート、２－メチル－ペンタン－１，５－ジイソシアネート、３－メチル－ペンタン－１，５－ジイソシアネート、リジンジイソシアネート、トリオキシエチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、シクロヘキシルジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；およびこれらのビュレット体、ヌレート体、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）アダクト体、ウレトジオン体等；を挙げることができる。これらは１種を単独で用いてもよく、２種またはそれ以上を併用してもよい。

[0020] イソシアネート硬化剤として、ブロックイソシアネートを用いることもできる。ブロックイソシアネートは、上記多官能イソシアネート硬化剤のイソシアネート基を、ブロック剤でブロックすることによって、調製することができる。ブロック剤は、ポリイソシアネート基に付加し、常温では安定であるが解離温度以上に加熱すると遊離のイソシアネート基を再生し得るものである。ブロック剤としては、ε－カプロラクタム、ブチルセロソルブなどの一般的に使用されるものを用いることができる。

[0021] イソシアネート硬化剤の好適な具体例としては、たとえば非特許文献１に開示された、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体（イソシアヌレート）を主成分とするデュラネート（商標）ＴＰＡ－１００（旭化成株式会社製）を挙げることができる。

[0022] 本発明の第１の態様に用いられる試料に含まれる塗料（主剤）としては、イソシアネート硬化剤と組み合わせて用いられる従来公知の適宜の塗料を特に制限されることなく用いることができるが、好適な例として、水酸基含有アクリル樹脂が挙げられる。

[0023] 水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを含む

モノマー混合物を共重合することによって好適に調製することができる。水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとして、たとえば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２，３－ジヒドロキシブチル（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、これら水酸基含有（メタ）アクリレートとε－カプロラクトンとの反応物、および、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどの多価アルコールとアクリル酸またはメタクリル酸とのエステル化物などが挙げられる。さらに、上記多価アルコールと、アクリル酸またはメタクリル酸とのモノエステル化物にε－カプロラクトンを開環重合した反応物を用いることもできる。

[0024] モノマー混合物は、水酸基含有エチレン性不飽和モノマー以外のエチレン性不飽和モノマーを含んでもよい。このようなエチレン性不飽和モノマーとして、たとえば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ｎ、ｉまたはｔ－ブチル（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）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの、カルボキシル基含有モノマー、および、マレイン酸エチル、マレイン酸ブチル、イタコン酸エチル、イタコン酸ブチルなどのジカルボン酸モノエステルモノマーなどの、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマー；アリルアミン、ｐ－ビニルアニリンなどの、アミノ基含有エチレン性不飽和モノマー；（メタ）アクリル酸シクロペンチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、イソボルニル（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、アダマンチル（メタ）アクリレートなどの脂環基含有エチレン性不飽和モノマー；（メタ）アクリル酸アミノエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ブチルアミノエチルなどの（メタ）アクリル酸アミノアルキルエステルモノマー；アミノエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド、メチルアミノ

プロピル（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリル酸アミノアルキルアミドモノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、メトキシブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどのその他のアミド基含有エチレン性不飽和モノマー；（メタ）アクリロニトリル、α－クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの飽和脂肪族カルボン酸ビニルエステルモノマー；スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン系モノマー；などを挙げることができる。

[0025] これらのモノマーは、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なお本明細書において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレートまたはメタアクリレート」を意味する。

[0026] モノマー混合物の重合方法として、当業者に通常用いられる方法を用いることができる。重合方法として、例えば、ラジカル重合開始剤を用いた、塊状重合法、溶液重合法、塊状重合後に懸濁重合を行う塊状－懸濁二段重合法などを用いることができる。

[0027] 塗料の好適な具体例としては、たとえば非特許文献１に開示された、メチルメタクリレート（重量比：３３）、ｎ－ブチルアクリレート（重量比：１５．９）、２－ヒドロキシエチルアクリレート（重量比：３１．１）、スチレン（重量比：２０）のモノマー組成（水酸基価１５０）に開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを４ＰＨＲ添加し、メチルエチルケトンを溶媒として８０℃で重合した水酸基含アクリル樹脂（重量平均分子量：１２５００、数平均分子量：６４３０）を挙げることができる。

[0028] 本発明の第１の態様に用いられる試料において、イソシアネート硬化剤と塗料は、非特許文献１に記載されたように、水酸基含有アクリル樹脂のモノマー配合比と、イソシアネート硬化剤のメーカー分析値をもとに、水酸基とイソシアネート基が等モルとなるように混合されていることが好ましい。

[0029] 本発明の第１の態様は、赤外吸収スペクトル測定後のダイヤモンドプリズムから試料の硬化物を除去する工程をさらに含むことが好ましい。本発明の

第１の態様では、夾雑物のデータが赤外吸収スペクトルに入り込むことを回避するために、ダイヤモンドプリズムに試料を接触させて硬化過程を観察する。このため、赤外吸収スペクトル測定後には、試料の硬化物がダイヤモンドプリズムの表面に固着することになる。

[0030] 試料の硬化物の除去は、たとえば少量の溶剤を含ませた綿棒でダイヤモンドプリズムを拭いた後、乾拭きをすることによって行う。溶剤は、ダイヤモンドプリズムの洗浄に従来より用いられている溶剤であれば特に制限されるものではなく、たとえばメタノール、エタノール、２－プロパノール、Ｎ－ヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、酢酸エチルなどが挙げられる。

[0031] 以下に実験例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0032] ＜実験例１＞

フーリエ変換赤外分光光度計（ＦＴＩＲ）ＩＲＴｒａｃｅｒ－１００（商標）（株式会社島津製作所製）とダイヤモンドプリズムを備える加熱型の１回反射型全反射測定装置ＭｉｃｒｏｍＡＴＲ（Ｃｚｉｔｅｃｈ社製）を用いて、塗料の熱硬化反応をリアルタイムで測定した。塗料の熱硬化反応では、塗料の構造が一部変化するが、この変化する構造に由来した官能基のピークに注目することで、最適な硬化条件を決定することができる。本実験例では、自動車に使われるアクリルウレタン塗料を測定した。この塗料はアクリルポリオールを主剤とし、硬化剤として脂肪族系のポリイソシアネートが使用される。これら２液を混合すると重合反応が開始し、ウレタン結合が形成される（反応式を図１に示す）。アクリルウレタン塗料は耐候性や耐ガソリン性を持つ強靭な塗料であり、他のラッカー塗料と比べると乾燥までに時間がかかるが、熱を加えることで乾燥時間を短縮することができる。

[0033] 以下の条件で測定を行った。

・分解:４ｃｍ$^{-1}$

・積算回数：２０

・波数範囲：４０００～４００ｃｍ$^{-1}$

・アポダイズ関数：Ｈａｐｐ－Ｇｅｎｚｅｌ

・検出器：ＤＬＡＴＧＳ（Ｄｅｕｔｅｒａｔｅｄ　Ｌ－Ａｌａｎｉｎｅ　Ｔｒｉｇｌｙｃｉｎｅ　Ｓｕｌｐｈａｔｅ）

ＭｉｃｒｏｍＡＴＲでは加熱ディスクを用い、加熱しながら測定した（ＭｉｃｒｏｍＡＴＲの加熱ディスクでは、室温から１３０℃までの温度帯で測定することができる）。

[0034] 測定には市販のアクリルウレタン塗料（８８パナロック（ロックペイント社製））を用い、主剤と硬化剤を１０：１の割合で混合し、よく攪拌した後、ＡＴＲのダイヤモンドプリズム上に塗料を１滴垂らして測定した。主剤と硬化剤を混合した直後に測定した硬化前のスペクトルと、混合後に３日間常温で放置し、完全に硬化させた後に測定したスペクトルの重ね書きを図２に示す。硬化前のスペクトルには硬化剤に含まれるイソシアネート基が２２７０ｃｍ$^{-1}$付近に確認できるが、硬化後にはイソシアネート基が見られないことから、イソシアネート基に注目することで、硬化に関する情報を得ることができることが分かる。

[0035] 塗料の主剤と硬化剤を混合後、各一定温度で２時間のタイムコース測定を行い、得られたスペクトルから反応率D_Rを計算した。ここで、図３は、図２の３１００～２１５０ｃｍ$^{-1}$の部分を拡大したスペクトルであり、図３に示すように、反応率D_Rは熱硬化前後で変化しない２９４０ｃｍ$^{-1}$付近のメチル基由来のピーク強度（A_{CH3}）を基準に、２２７０ｃｍ$^{-1}$付近のイソシアネート基由来のピーク強度を算出し、以下の数式から計算した。

[0036] [数1]

$$R(t) = A_{NCO}(t) / A_{CH3}(t)$$
$$D_R = 1 - R(t) / R(0)$$

[0037] ｔ：熱硬化時間

A_{NCO}（ｔ）：熱硬化時間ｔにおける２２７０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度

A_{CH3}（ｔ）：熱硬化時間ｔにおける２９４０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度

Ｒ（ｔ）：熱硬化時間tにおけるイソシアネート基とメチル基のピーク強度

比

D_R：重合反応の反応率

計算された反応率D_Rと熱硬化時間ｔをプロットした図４に示す。なお、反応率D_Rは熱硬化が進むと１に近づくため、図４より、塗料の熱硬化反応において、効果的な条件を推測することが可能である。

[0038] 図４を見ると、設定温度が８０℃と１００℃では、硬化開始後３０分で反応率０．８程度と急速に熱硬化が進行していることが分かる。なお、CO_2削減の観点から、熱硬化温度は１００℃よりも８０℃が適していると言える。参考までに、設定温度が６０℃と４０℃では、２時間経過しても反応率は０．７以下であり、完全に硬化するにはさらに時間が必要であることも分かった。

[0039] 以上のようにＦＴＩＲと加熱ＡＴＲ付属装置を用いて、塗料の熱硬化反応をリアルタイムで測定したところ、アクリルウレタン塗料では温度上昇とともに熱硬化が進み、８０℃以上では熱硬化反応速度に変化が見られなかったことから、熱硬化温度は80℃が適していると推測された。熱硬化反応をリアルタイムに追跡することで、最適な熱硬化温度と時間の推測が可能となった。

[0040] ［態様］

上述した例示的な実施形態は、以下の態様の具体例であることが当業者により理解される。

[0041] （第１項）

一態様に係るｉｎ－ｓｉｔｕでの塗料の硬化状態の観察方法は、硬化剤と塗料とを混合した試料を、ダイヤモンドプリズムの表面に接触させる工程と、試料の温度を制御しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定し、得られた赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する工程と、時間または温度と、試料中の硬化剤が有する官能基の量との関係を可視化する工程とを含む。

[0042] 第１項に記載の方法によれば、塗料の硬化過程を、温度および時間の観点

から塗料の硬化状態に関するデータを取得できるため、評価対象の塗料の硬化条件を見出すのに要するユーザの負荷を軽減することができる。

[0043] （第２項）

第１項に記載の方法において、試料の温度を制御しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定し、得られた赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する工程が、試料の温度を一定に維持しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定する場合、ならびに、試料の温度を所定の変化率で変化させて試料の赤外吸収スペクトルを測定する場合の両方を行い、得られた赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する。

[0044] 第２項に記載の方法によれば、試料の温度を一定に維持しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定する場合、ならびに、試料の温度を所定の変化率で変化させて試料の赤外吸収スペクトルを測定する場合とを含むことで、時間または温度と、試料中の硬化剤が有する官能基の量との関係を可視化がより容易になる。

[0045] （第３項）

第１項に記載の方法において、赤外吸収スペクトル測定後のダイヤモンドプリズムから試料の硬化物を除去する工程をさらに含む。

[0046] 第３項に記載の方法によれば、試料をダイヤモンドプリズムに直接接触させて赤外吸収スペクトルを測定することで、たとえばダイヤモンドプリズムと試料との間に透明なシートを介した場合のように夾雑物のデータが赤外吸収スペクトルに入り込むことがない。

[0047] （第４項）

第１項～第３項のいずれかに記載の方法において、硬化剤がイソシアネート硬化剤であり、試料中の硬化剤が有する官能基がイソシアネート基である。

[0048] 第４項に記載の方法によれば、イソシアネート基は赤外吸収スペクトルとその硬化温度との関係性が知られており、分析が容易である。

請求の範囲

[請求項1] 硬化剤と塗料とを混合した試料を、ダイヤモンドプリズムの表面に接触させる工程と、

試料の温度を制御しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定し、得られた赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する工程と、

時間または温度と、試料中の硬化剤が有する官能基の量との関係を可視化する工程とを含む、ｉｎ－ｓｉｔｕでの塗料の硬化状態の観察方法。

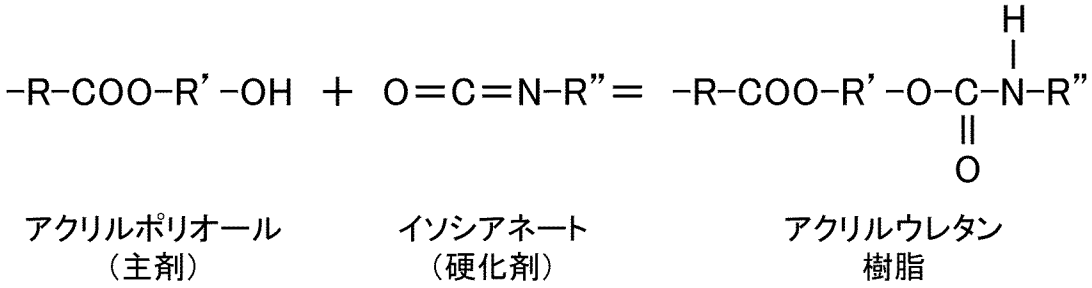
[請求項2] 試料の温度を制御しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定し、得られた赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する工程が、試料の温度を一定に維持しながら試料の赤外吸収スペクトルを測定する場合、ならびに、試料の温度を所定の変化率で変化させて試料の赤外吸収スペクトルを測定する場合の両方を行い、得られた赤外吸収スペクトルから試料中の硬化剤が有する官能基の量の時系列データを取得する、請求項１に記載の方法。

[請求項3] 赤外吸収スペクトル測定後のダイヤモンドプリズムから試料の硬化物を除去する工程をさらに含む、請求項１に記載の方法。

[請求項4] 硬化剤がイソシアネート硬化剤であり、試料中の硬化剤が有する官能基がイソシアネート基である、請求項１～３のいずれかに記載の方法。

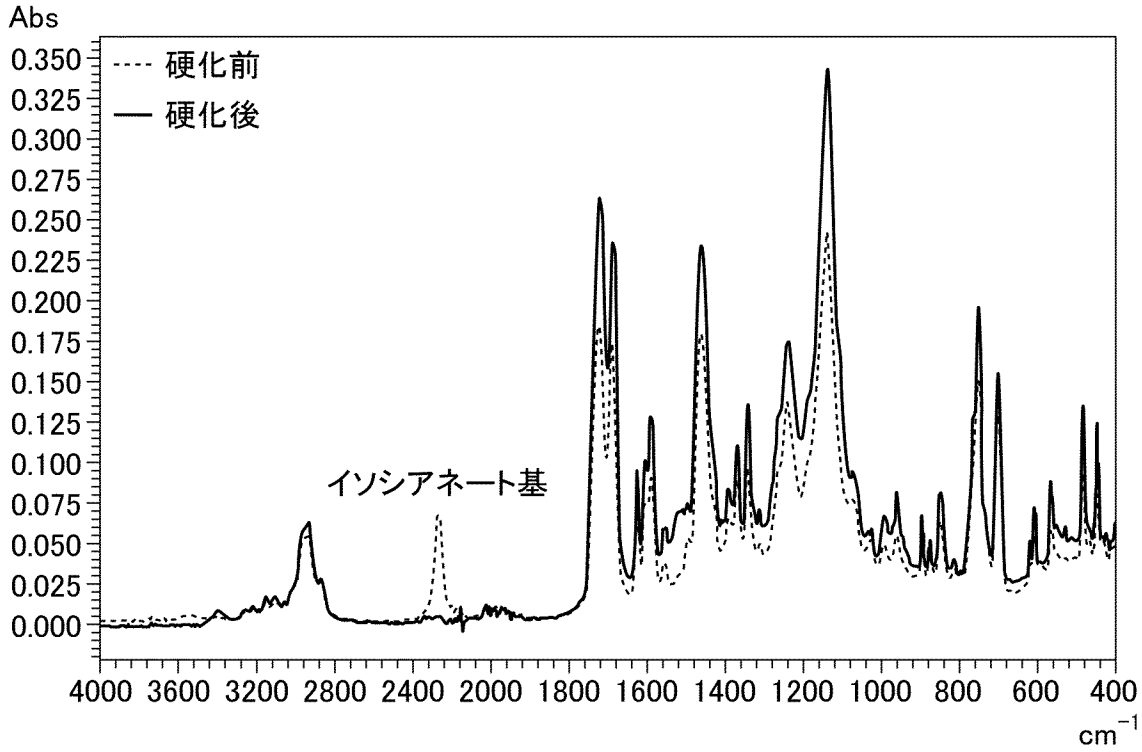
[図1]

FIG.1



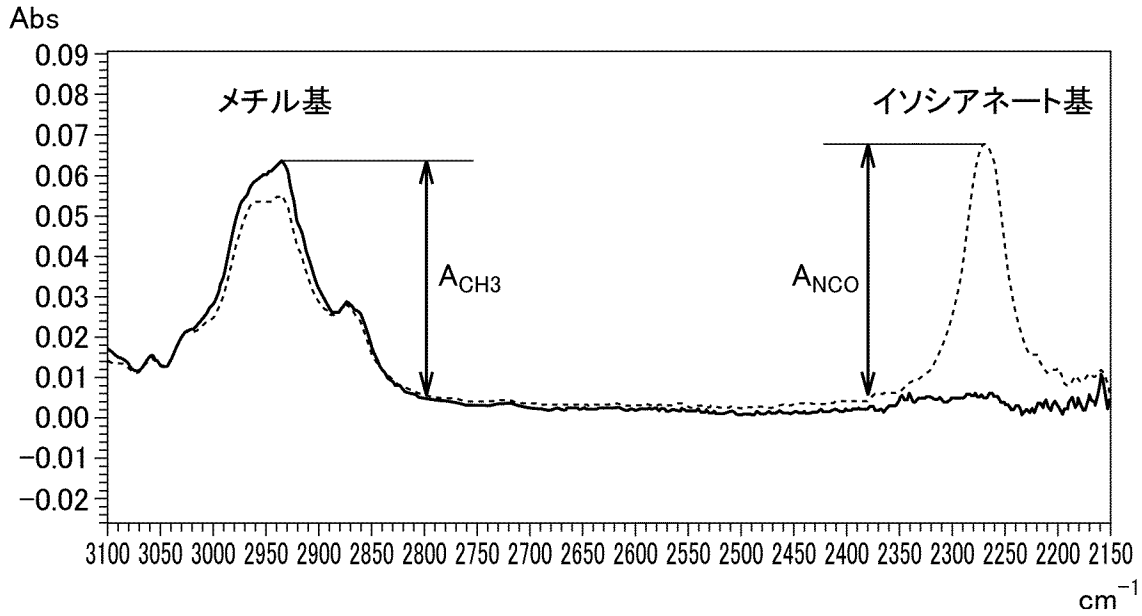
[図2]

FIG.2



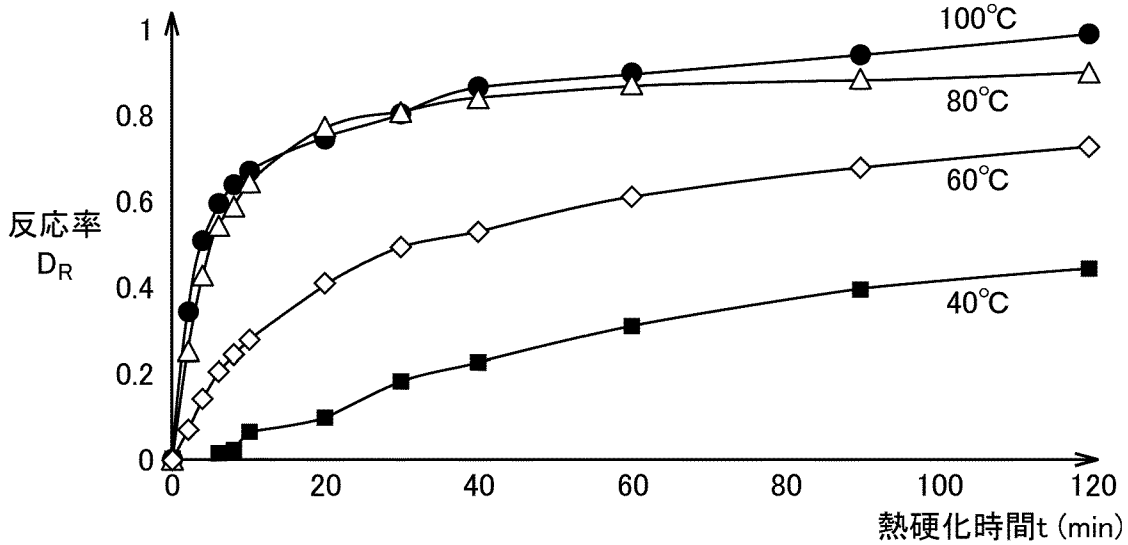
[図3]

FIG.3



[図4]

FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/018806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/3577(2014.01)i; ***G01N 21/552***(2014.01)i; ***G01N 33/32***(2006.01)i
FI: G01N21/3577; G01N21/552; G01N33/32

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)

G01N 21/00-21/01; G01N 21/17-21/61; G01N 33/00; G01N 33/32; G01N 33/44; G01J 3/42-3/433; C08G 18/00-18/87; C08L 75/00-75/16

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 2007-248431 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 27 September 2007 (2007-09-27) paragraphs [0020]-[0032], fig. 1-3	1-3 4
Y	JP 2004-021814 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 22 January 2004 (2004-01-22) paragraphs [0077]-[0078], [0082]	4
A	JP 2021-135093 A (NIDEC CORPORATION) 13 September 2021 (2021-09-13) paragraphs [0009]-[0023], fig. 1-6	1-4
A	JP 2001-296243 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 26 October 2001 (2001-10-26) paragraphs [0002]-[0006], fig. 3	1-4
A	JP 2006-003196 A (CANON KABUSHIKI KAISHA) 05 January 2006 (2006-01-05) entire text, fig. 1-3	1-4

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
31 July 2024	**13 August 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-022648 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 23 January 2002 (2002-01-23) entire text, fig. 1	1-4
A	JP 2000-055806 A (FUJIKURA LTD.) 25 February 2000 (2000-02-25) entire text, fig. 1	1-4
A	JP 08-062126 A (BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) 08 March 1996 (1996-03-08) entire text, fig. 1	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/018806

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2007-248431 A	27 September 2007	(Family: none)	
JP 2004-021814 A	22 January 2004	US 2003/0234294 A1 paragraphs [0093]-[0095] KR 10-2004-0002583 A CN 1469310 A	
JP 2021-135093 A	13 September 2021	(Family: none)	
JP 2001-296243 A	26 October 2001	(Family: none)	
JP 2006-003196 A	05 January 2006	(Family: none)	
JP 2002-022648 A	23 January 2002	(Family: none)	
JP 2000-055806 A	25 February 2000	(Family: none)	
JP 08-062126 A	08 March 1996	US 5578827 A EP 694781 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/018806

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G01N 21/3577(2014.01)i; G01N 21/552(2014.01)i; G01N 33/32(2006.01)i
FI: G01N21/3577; G01N21/552; G01N33/32

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））

G01N 21/00-21/01; G01N 21/17-21/61; G01N 33/00; G01N 33/32; G01N 33/44; G01J 3/42-3/433; C08G 18/00-18/87; C08L 75/00-75/16

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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 2007-248431 A (セイコーエプソン株式会社) 27.09.2007 (2007-09-27) 段落番号【００２０】－【００３２】，第１－３図	１－３
Y		４
Y	JP 2004-021814 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 22.01.2004 (2004-01-22) 段落番号【００７７】－【００７８】，【００８２】	４
A	JP 2021-135093 A (日本電産株式会社) 13.09.2021 (2021-09-13) 段落番号【０００９】－【００２３】，第１－６図	１－４
A	JP 2001-296243 A (住友電気工業株式会社) 26.10.2001 (2001-10-26) 段落番号【０００２】－【０００６】、第３図	１－４
A	JP 2006-003196 A (キヤノン株式会社) 05.01.2006 (2006-01-05) 全文，第１－３図	１－４
A	JP 2002-022648 A (三菱レイヨン株式会社) 23.01.2002 (2002-01-23) 全文，第１図	１－４

☑ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
31.07.2024	13.08.2024

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）
平田　佳規 2W 9807
電話番号 03-3581-1101 内線 3258

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2000-055806 A (株式会社フジクラ) 25.02.2000 (2000-02-25) 全文，第１図	１－４
A	JP 08-062126 A (バイエル・アクチエンゲゼルシヤフト) 08.03.1996 (1996-03-08) 全文，第１図	１－４

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/JP2024/018806

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2007-248431 A	27.09.2007	（ファミリーなし）	
JP 2004-021814 A	22.01.2004	US 2003/0234294 A1 段落番号【００９３】－【００９５】 KR 10-2004-0002583 A CN 1469310 A	
JP 2021-135093 A	13.09.2021	（ファミリーなし）	
JP 2001-296243 A	26.10.2001	（ファミリーなし）	
JP 2006-003196 A	05.01.2006	（ファミリーなし）	
JP 2002-022648 A	23.01.2002	（ファミリーなし）	
JP 2000-055806 A	25.02.2000	（ファミリーなし）	
JP 08-062126 A	08.03.1996	US 5578827 A EP 694781 A1	