

(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5月11日(11.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/084062 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 63/16 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *C09D 167/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038677

(22) 国際出願日: 2017年10月26日(26.10.2017)

(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 2016-216189 2016年11月4日(04.11.2016) JP

(71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番58号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: アレハンドロ グラン マルティネス
(ALEJANDRO Gran Martinez); 〒2908585 千葉県
市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社 千葉
工場内 Chiba (JP). 松下 美桜(MATSUSHITA
Mio); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12
番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目7番20号 D
I C 株式会社内 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYESTER POLYOL RESIN AND COATING

(54) 発明の名称: ポリエステルポリオール樹脂及び塗料

(57) Abstract: Provided are a polyester polyol resin having high solubility in weak solvents and having an exceptional balance of hardness and flexibility in a cured coating film, a curable resin composition in which the polyester polyol resin is used, a coating, and a coated steel plate. A polyester polyol resin having a weight-average molecular weight (Mw) within the range of 3,000-120,000, wherein the polyester polyol resin is characterized by having the following (A)-(C) and (D1) or (D2) as essential reaction raw materials. (A) A C4-12 linear aliphatic diol compound; (B) an aliphatic diol compound having a branched structure in the molecular structure; (C) an aliphatic dicarboxylic acid compound or a derivative thereof; (D1) a trifunctional or higher polyol compound; (D2) a trifunctional or higher polycarboxylic acid compound or a derivative thereof.

(57) 要約: 弱溶剤への溶解性が高く、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れるポリエステルポリオール樹脂、これを用いた硬化性樹脂組成物、塗料及び塗装鋼板を提供すること。重量平均分子量(Mw)が3,000~120,000の範囲であるポリエステルポリオール樹脂であって、下記(A)~(C)と、(D1)又は(D2)とを必須の反応原料とすることを特徴とするポリエステルポリオール樹脂。炭素原子数4~12の直鎖の脂肪族ジオール化合物(A)分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物(B)脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体(C)3官能以上のポリオール化合物(D1)3官能以上のポリカルボン酸化合物又はその誘導体(D2)

WO 2018/084062 A1

明 細 書

発明の名称： ポリエステルポリオール樹脂及び塗料

技術分野

[0001] 本発明は、弱溶剤への溶解性が高く、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れるポリエステルポリオール樹脂、これを用いた硬化性樹脂組成物、塗料及び塗装鋼板に関する。

背景技術

[0002] 家電や自動車部品、建材、製缶用途等の各種金属部品或いは金属成型品の塗装方法として、鋼板に予め塗装を施すプレコート法と、鋼板を成形した後に塗装するポストコート法が知られている。プレコート法に用いる鋼板は一般にプレコートメタル（以下「PCM」と略記することがある）と呼ばれており、予め塗装した鋼板を用途に応じて切断し、様々な形状に成形加工して用いるため、PCM塗料には塗膜表面の硬度や光沢に加え、非常に高い柔軟性と鋼板密着性が求められる。また、塗装作業環境改善の観点から、一般に弱溶剤と呼ばれる環境負荷の低い溶剤への溶解性が高いことや、弱溶剤溶液の保存安定性等も重要な性能である。PCM塗料には二液硬化型、紫外線硬化型、揮発乾燥型等様々な形態の塗料が用いられており、また、樹脂系もポリエステル樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂等多種多様であるが、これらの中でも特にポリエステル樹脂を主剤とする二液硬化型の塗料が広く利用されている。

[0003] ポリエステル樹脂を主剤とする二液硬化型のPCM塗料としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオールを反応原料とする数平均分子量(Mn)11,000のポリエステル樹脂を主剤とする塗料が知られているが（特許文献1参照）、特許文献1記載のポリエステル樹脂は弱溶剤への溶解性が低い上、硬化塗膜における表面硬度と柔軟性との性能バランスも十分なものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平9－12969号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って、本発明が解決しようとする課題は、弱溶剤への溶解性が高く、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れるポリエステルポリオール樹脂、これを用いた硬化性樹脂組成物、塗料及び塗装鋼板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、炭素原子数4～12の直鎖の脂肪族ジオール化合物、分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物、脂肪族ジカルボン酸化合物、及び3官能以上のポリオール化合物又は3官能以上のポリカルボン酸化合物を必須の反応原料とするポリエステルポリオール樹脂は、弱溶剤への溶解性が高く、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスにも優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 即ち、本発明は、重量平均分子量（Mw）が3,000～120,000の範囲であるポリエステルポリオール樹脂であって、下記（A）～（C）と、（D1）又は（D2）とを必須の反応原料とすることを特徴とするポリエステルポリオール樹脂に関する。

炭素原子数4～12の直鎖の脂肪族ジオール化合物（A）

分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物（B）

脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C）

3官能以上のポリオール化合物（D1）

3官能以上のポリカルボン酸化合物又はその誘導体（D2）

[0008] 本発明は更に、前記ポリエステルポリオール樹脂を含有する主剤と、硬化

剤とからなる硬化性樹脂組成物に関する。

[0009] 本発明は更に、前記硬化性樹脂組成物からなる塗料に関する。

[0010] 本発明は更に、前記塗料からなる塗膜を有する塗装鋼板に関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、弱溶剤への溶解性が高く、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れるポリエステルポリオール樹脂、これを用いた硬化性樹脂組成物、塗料及び塗装鋼板を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のポリエステルポリオール樹脂は、重量平均分子量（M_w）が3,000～120,000の範囲であり、下記（A）～（C）と、（D1）又は（D2）とを必須の反応原料とすることを特徴とする。

炭素原子数4～12の直鎖の脂肪族ジオール化合物（A）

分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物（B）

脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C）

3官能以上のポリオール化合物（D1）

3官能以上のポリカルボン酸化合物又はその誘導体（D2）

[0013] 前記炭素原子数4～12の直鎖の脂肪族ジオール化合物（A）は、具体的には、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオールの何れかである。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れる点で、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオールの何れかが好ましく、1,4-ブタンジオール又は1,6-ヘキサジオールがより好ましい。

[0014] 前記分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物（B）は、分岐鎖を有する脂肪族炭化水素のジオール化合物であれば、分岐鎖の数や分子量

は特に限定されず、何れの化合物であっても良い。具体的には、2-メチルー1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチルー1, 3-プロパンジオール、2-メチルー1, 4-ブタンジオール、2-エチルー2-メチルー1, 3-プロパンジオール、2-エチルブタン-1, 4-ブタンジオール、2, 3-ジメチルー1, 4-ブタンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジメチルー1, 5-ペンタンジオール、3, 3-ジメチルペンタン-1, 5-ジオール、2, 2-ジエチルー1, 3-プロパンジオール、3-プロピルペンタン-1, 5-ジオール、2, 2-ジエチルー1, 4-ブタンジオール、2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジプロピルー1, 3-プロパンジオール、2-エチルー2-ブチルー1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジエチルー1, 6-ヘキサジオール等が挙げられる。前記分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物（B）はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れる点で、炭素原子数が4～6の範囲である化合物が好ましく、2-メチルー1, 3-プロパンジオールがより好ましい。

[0015] 本発明のポリエステルポリオール樹脂は、前記炭素原子数4～12の直鎖の脂肪族ジオール化合物（A）及び前記分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物（B）の他、その他のジオール化合物を反応原料の一部として用いても良い。その他のジオール化合物は、例えば、炭素原子数が1～3或いは13以上の直鎖の脂肪族ジオール化合物；シクロヘキサジオールやシクロヘキサジアルコール等の脂環構造含有ジオール化合物；ビスフェノールやビスフェノール等の芳香環含有ジオール化合物；ポリエーテルジオール；ポリカーボネートジオール等が挙げられる。

[0016] 本発明のポリエステルポリオール樹脂は、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れ、弱溶剤への溶解性が高いという効果が十分に発揮されることから、ジオール原料の総質量に対し、前記炭素原子数4～12の直鎖の脂肪族ジオール化合物（A）と前記分子構造中に分岐構造を有する脂肪族

ジオール化合物（B）との合計質量が60質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。また、ジオール原料の総質量に対する前記炭素原子数4～12の直鎖の脂肪族ジオール化合物（A）の割合は3～30質量%の範囲であることが好ましく、5～20質量%の範囲であることが好ましい。ジオール原料の総質量に対する前記分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物（B）の割合は50～97質量%の範囲であることが好ましく、70～95質量%の範囲であることが好ましい。更に、前記炭素原子数4～12の直鎖の脂肪族ジオール化合物（A）と前記分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物（B）との質量比〔（A）／（B）〕が3／97～30／70の範囲であることが好ましい。

[0017] 前記脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C）は、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、及びこれらの酸無水物や酸ハロゲン化物等が挙げられる。前記脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C）はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れる点で、炭素原子数4～8の直鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体が好ましい。

[0018] 本発明のポリエステルポリオール樹脂は、前記脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C）の他、その他のジカルボン酸化合物又はその誘導体を反応原料の一部として用いても良い。その他のジカルボン酸化合物又はその誘導体は、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及びこれらの酸無水物や酸ハロゲン化物等の芳香族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C'）；ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、及びこれらの酸無水物や酸ハロゲン化物等の脂環式ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C''）等が挙げられる。中でも、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れる点で、芳香族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C'）を用いることが好ましい。

[0019] 本発明のポリエステルポリオール樹脂は、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れ、弱溶剤への溶解性が高いという効果が十分に発揮されることから、ジカルボン酸原料の総質量に対し、前記脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C）を1質量%以上用いることが好ましく、3～30質量%の割合で用いることがより好ましい。また、ジカルボン酸原料の総質量に対し、前記脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C）と芳香族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C'）との合計質量が60質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましい。更に、前記前記脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C）と芳香族ジカルボン酸化合物又はその誘導体（C'）との質量比〔（C）/（C'）〕が3/97～30/70の範囲であることが好ましい。

[0020] 前記3官能以上のポリオール化合物（D1）は、一分子中に水酸基を3つ以上有する化合物であれば、その他の具体構造は特に限定されず、多種多様な化合物を用いることができる。前記3官能以上のポリオール化合物（D1）の具体例としては、例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール化合物；トリヒドロキシベンゼン等の芳香族ポリオール化合物；前記脂肪族ポリオール化合物又は芳香族ポリオール化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル等の環状エーテル化合物との開環重合によって得られるポリエーテル変性ポリオール化合物等が挙げられる。前記3官能以上のポリオール化合物（D1）はそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。中でも、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れる点で、脂肪族ポリオール化合物を用いることが好ましく、3官能の脂肪族ポリオール化合物を用いることがより好ましい。

[0021] 前記3官能以上のポリカルボン酸化合物又はその誘導体（D2）は、一分子中にカルボキシ基を3つ以上有する化合物であれば、その他の具体構造は

特に限定されず、多種多様な化合物を用いることができる。前記3官能以上のポリカルボン酸化合物或いはその誘導体（D2）の具体例としては、例えば、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸化合物及びこれらの酸無水物や酸ハロゲン化物；トリメリット酸、無水トリメリット酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸化合物及びこれらの酸無水物や酸ハロゲン化物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0022] 本発明のポリエステルポリオール樹脂において、前記3官能以上のポリオール化合物（D1）と、前記3官能以上のポリカルボン酸化合物又はその誘導体（D2）とは樹脂構造中に分岐構造を導入するために用いる成分であり、両者等しく用いることができる。中でも、入手容易性や反応性の点から、前記3官能以上のポリオール化合物（D1）がより好ましい。本発明のポリエステルポリオール樹脂は、弱溶剤への溶解性が高く、硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れるという効果が十分に発揮されることから、反応原料の総質量に対し、前記3官能以上のポリオール化合物（D1）又は前記3官能以上のポリカルボン酸化合物又はその誘導体（D2）を0.05～15質量%の範囲で用いることが好ましく、0.1～10質量%の範囲で用いることがより好ましい。

[0023] 本発明のポリエステルポリオール樹脂の製造方法は特に限定されず、どのような方法にて製造したものであっても良い。具体的には、反応原料の全てを一括で反応させても良いし、反応原料の一部を分割添加する方法や、前記（A）～（C）成分を反応させた後、（D1）又は（D2）成分を添加して段階的に反応させる方法等で製造しても良い。反応温度は一般的なポリエステル樹脂の反応温度同様180～300℃程度であることが好ましく、必要に応じて公知慣用のエステル化触媒を用いても良い。

[0024] 本発明のポリエステルポリオール樹脂は、必要に応じて有機溶剤中で反応させても良いし、反応終了後に有機溶剤を添加して粘度等を調整しても良い。

。前記有機溶剤は前記ポリエステルポリオール樹脂を溶解し得るものであれば特に限定なく、公知慣用のものを用いることができる。特に、本発明のポリエステルポリオール樹脂は一般に弱溶剤と呼ばれる種類の有機溶剤に対しても高い溶解性を有する。一般に弱溶剤と呼ばれる有機溶剤としては、例えば、山一化学工業株式会社製「ナフサN o. 6」、J X日鉱日石エネルギー株式会社製「ミネラルスピリット」、J X日鉱日石エネルギー株式会社製「Aソルベント」、エクソンモービル有限会社製「ソルベッソ100」、「ソルベッソ150」等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0025] その他、本発明のポリエステルポリオール樹脂の溶解性が高い有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジアルキレングリコールジアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0026] これら有機溶剤による希釈率は用途等に応じて適宜調整されるが、例えば、前記ポリエステルポリオール樹脂を塗料用途に用いる場合には、不揮発分が40～80質量%となる程度に希釈することが好ましい。また、用いる有機溶剤のうち、弱溶剤を70質量%以上用いることが好ましく、90質量%以上用いることがより好ましい。

[0027] 本発明のポリエステルポリオール樹脂の重量平均分子量（Mw）は、硬化

塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れる点で、3,000～120,000の範囲であることが好ましく、5,000～50,000の範囲であることがより好ましい。また、数平均分子量 (M_n) は2,000～10,000の範囲であることが好ましく、2,500～6,000の範囲であることがより好ましい。分子量分布 (M_w) / (M_n) は1.2～2.0の範囲であることが好ましく、1.5～6の範囲であることがより好ましい。尚、本発明においてポリエステルポリオール樹脂の分子量は下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定される値である。

[0028] 測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8320GPC

カラム ; 東ソー株式会社製 TSKgel 4000HXL、TSKgel 3000HXL、TSKgel 2000HXL、TSKgel 1000HXL

検出器 ; RI (示差屈折計)

データ処理 ; 東ソー株式会社製 マルチステーションGPC-8020mode111 測定条件 ; カラム温度 40℃

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 0.35 ml / 分

標準 ; 単分散ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で0.2%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (100 μ l)

[0029] 本発明のポリエステルポリオール樹脂の水酸基価は、硬化性に優れる樹脂となることから、2～100 mg KOH/g の範囲であることが好ましく、20～70 mg KOH/g であることがより好ましい。また、本発明のポリエステルポリオール樹脂の酸価は、10 mg KOH/g 以下であることが好ましい。

[0030] 本発明の硬化性樹脂組成物は、前記ポリエステルポリオール樹脂を含有する主剤と、硬化剤とからなる。

[0031] 前記主剤は本発明のポリエステルポリオール樹脂以外のその他樹脂を含有

しても良い。その他の樹脂としては、本発明のポリエステルポリオール樹脂以外のその他のポリオール樹脂等が挙げられる。これらその他の樹脂を用いる場合には、本発明が奏する硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れ、弱溶剤への溶解性が高いという効果が十分に発揮されることから、主剤が含有する樹脂成分の総質量に対し前記本発明のポリエステルポリオール樹脂を50質量%以上用いることが好ましく、80質量%以上用いることが好ましい。

[0032] 前記硬化剤は、前記本発明のポリエステルポリオール樹脂と硬化反応を生じ得る成分を含有していればよく、このような成分としては、例えば、アミノ樹脂、ポリイソシアネート樹脂、レゾール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。硬化剤の成分は硬化性樹脂組成物の用途や使用環境、所望の硬化物物性等に応じて適宜選択されるが、主剤として本発明のポリエステルポリオール樹脂を用いる限り、いずれの硬化剤を用いた場合であっても、本発明が奏する硬化塗膜における硬度と柔軟性とのバランスに優れる効果は十分に発揮される。

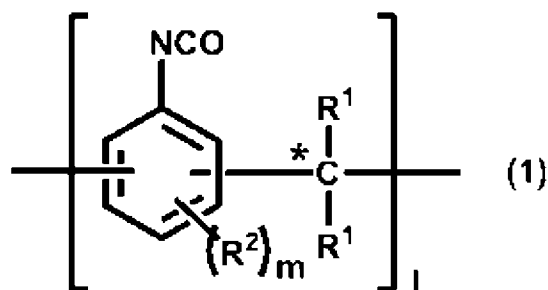
[0033] 前記アミノ樹脂の具体例としては、例えば、メラミン、尿素及びベンゾグアナミンのうち少なくとも1種とホルムアルデヒド類とから合成されるメチロール化アミノ樹脂；前記メチロール化アミノ樹脂のメチロール基の一部又は全部をメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等の低級一価アルコールによって、アルキルエーテル化したもの等を挙げることができる。

[0034] このようなアミノ樹脂の製品例としては、例えば、Allnex社製「Cymel 303」（メチル化メラミン樹脂）、「Cymel 350」（メチル化メラミン樹脂）、三井化学株式会社製「ユーバン520」（*n*-ブチル化変性メラミン樹脂）、「ユーバン20-SE-60」（*n*-ブチル化変性メラミン樹脂）、「ユーバン2021」（*n*-ブチル化変性メラミン樹脂）、「ユーバン220」（*n*-ブチル化変性メラミン樹脂）、「ユーバ

ン 2 2 R」(n-ブチル化変性メラミン樹脂)、「ユーバン 2 0 2 8」(n-ブチル化変性メラミン樹脂)、「ユーバン 1 6 5」(イソブチル化変性メラミン樹脂)、「ユーバン 1 1 4」(イソブチル化変性メラミン樹脂)、「ユーバン 6 2」(イソブチル化変性メラミン樹脂)、「ユーバン 6 0 R」(イソブチル化変性メラミン樹脂)等が挙げられる。これらアミノ樹脂を用いる場合には、リン酸エステル等の酸化合物を硬化促進剤として添加しても良い。

[0035] 前記ポリイソシアネート樹脂の具体例としては、例えば、ブタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；ノルボルナンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；下記構造式(1)で表される繰り返し構造を有するポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート；これらのイソシアヌレート変性体、ビウレット変性体、アロファネート変性体、ブロック化ポリイソシアネート樹脂等が挙げられる。

[0036] [化1]



[式中、R¹はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6の炭化水素基の何れかである。R²はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基、又は構造式(1)で表される構造部位と*印が付されたメチレン基を介して連結する

結合点の何れかである。mは0又は1～3の整数であり、lは1以上の整数である。]

[0037] 前記エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、ポリオール化合物のポリグリシジルエーテル、ポリカルボン酸化合物のポリグリシジルエステル、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0038] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化触媒、硬化促進剤、顔料、顔料分散剤、マッティング剤、レベリング剤、乾燥抑制剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、有機溶剤等を添加しても良い。これら各成分の配合割合や、配合物の種類は硬化性樹脂組成物の用途や所望の性能によって適宜調整される。本発明の硬化性樹脂組成物は、一液型であっても良いし、二液型であっても良い。本発明の硬化性樹脂組成物が二液型である場合、前記各種の添加剤は、主剤又は硬化剤のどちらか一方又は両方に添加することができる。

[0039] 本発明の硬化性樹脂組成物の用途は特に限定されないが、硬化塗膜における硬度と柔軟性のバランスに優れることから、塗料や接着剤用途に好ましく用いることができ、特に塗装鋼板用塗料として好適に用いることができる。本発明の塗装鋼板は、例えば、家電や自動車部品、建材等の各種金属部品或いは金属成型品用のプレコートメタルや、製缶用途等に用いることができる。

[0040] 本発明の塗料を塗装鋼板に用いる場合、塗装は一層でも良いし、多層であっても良い。多層の場合、本発明の塗料の一種乃至複数種を重ねて塗装しても良いし、本発明の塗料とその他の塗料とを組み合わせで塗装しても良い。その他の塗料は、例えば、ポリエステル樹脂やウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を主剤とする塗料が挙げられる。一般に、鋼板の塗装には、プライマー層と呼ばれる層を鋼板上に塗装した後、その上にトップコート層と呼ばれる層を塗装する方法が広く用いられている。本発明の塗料は、プライマー層としても、トップコート層としても利用することができる。プライマー層の膜厚は凡そ0.5～30 μm 程度であることが好ましい。また、トップコート層

の膜厚は凡そ1～60 μm 程度であることが好ましい。塗料の塗布方法は、公知慣用の方法を何れも利用でき、例えば、スプレーコート、ディップコート、スピコート、フローコート、ローラーコート等が挙げられる。塗料の硬化条件は、硬化剤の選択や膜厚等によって適宜調整されるが、120～350℃程度の温度範囲で数秒から数分間程度加熱硬化させる方法が好ましい。

実施例

[0041] 以下に本発明を具体的な合成例、実施例を挙げてより詳細に説明する。以下、「部」「%」は、特に記載のない限り、質量基準である。

[0042] 本願実施例において数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n) は下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

[0043] 測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8320GPC

カラム ; 東ソー株式会社製 TSKgel 4000HXL、TSKgel 3000HXL、TSKgel 2000HXL、TSKgel 1000HXL

検出器 ; RI (示差屈折計)

データ処理 ; 東ソー株式会社製 マルチステーションGPC-8020model II 測定条件 ; カラム温度 40℃

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 0.35 ml/分

標準 ; 単分散ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で0.2%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの (100 μl)

[0044] 実施例1 ポリエステルポリオール樹脂 (1) 溶液の製造

攪拌機、コンデンサ、温度計が備えられた反応容器に2-メチル-1,3-プロパンジオール1188.6質量部、1,6-ヘキサンジオール150質量部、トリメチロールプロパン10質量部、イソフタル酸2000質量部、

アジピン酸 220 質量部、リン酸チタン触媒（マツモトファインケミカル株式会社製「オルガチックスTC-1040」）3.53 質量部を投入した。窒素気流下で攪拌しながら 200～250℃で 18 時間反応させて、数平均分子量（Mn）3,700、重量平均分子量（Mw）8,400、酸価 5.6 mg KOH/g、水酸基価 26 mg KOH/g のポリエステルポリオール樹脂（1）を得た。得られたポリエステルポリオール樹脂（1）をエクソンモービル有限会社製「ソルベッソ 100」900 質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 300 質量部との混合溶剤に溶解させて、不揮発分 68.4 質量%のポリエステルポリオール樹脂（1）溶液を得た。ポリエステルポリオール樹脂（1）溶液のガードナー粘度は Z2-Z3 であった。

[0045] 実施例 2 ポリエステルポリオール樹脂（2）溶液の製造

攪拌機、コンデンサ、温度計が備えられた反応容器に 2-メチルー 1,3-プロパンジオール 1081.5 質量部、1,6-ヘキサンジオール 150 質量部、トリメチロールプロパン 165 質量部、イソフタル酸 1855 質量部、アジピン酸 350 質量部、リン酸チタン触媒（マツモトファインケミカル株式会社製「オルガチックスTC-1040」）3.57 質量部を投入した。窒素気流下で攪拌しながら 200～250℃で 13 時間反応させて、数平均分子量（Mn）4,300、重量平均分子量（Mw）16,400、酸価 6.8 mg KOH/g、水酸基価 46 mg KOH/g のポリエステルポリオール樹脂（2）を得た。得られたポリエステルポリオール樹脂（2）をエクソンモービル有限会社製「ソルベッソ 100」1264.3 質量部に溶解させて、不揮発分 69.5 質量%のポリエステルポリオール樹脂（2）溶液を得た。ポリエステルポリオール樹脂（2）溶液のガードナー粘度は Z3-Z4 であった。

[0046] 比較例 1 ポリエステルポリオール樹脂（1'）溶液の製造

攪拌機、コンデンサ、温度計が備えられた反応容器にネオペンチルグリコール 453.2 質量部、1,6-ヘキサンジオール 440.0 質量部、トリメ

チロールプロパン 190.0 質量部、無水フタル酸 464.4 質量部、イソフタル酸 1215.3 質量部、ネオデカン酸グリシジルエステル 464.4 質量部を投入した。窒素気流下で攪拌しながら 180~250℃で 13 時間反応させて、重量平均分子量 (Mw) 12,000、酸価 8.5 mg KOH/g、水酸基価 52 mg KOH/g のポリエステルポリオール樹脂 (1') を得た。得られたポリエステルポリオール樹脂 (1') をエクソンモービル有限会社製「ソルベッソ 100」1364.4 質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 151.8 質量部との混合溶剤に溶解させて、不揮発分 65.0 質量%のポリエステルポリオール樹脂 (1') 溶液を得た。ポリエステルポリオール樹脂 (1') 溶液のガードナー粘度は Z-Z1 であった。

[0047] 弱溶剤への溶解性試験

実施例 1、2 及び比較例 1 で得たポリエステルポリオール樹脂溶液を室温 25℃の条件下で保存し、1 か月後の状態を目視で評価した。

ポリエステルポリオール樹脂 (1) 溶液：白濁は一切見られず、流動性も良好であった。

ポリエステルポリオール樹脂 (2) 溶液：白濁は一切見られず、流動性も良好であった。

ポリエステルポリオール樹脂 (1') 白濁は一切見られず、流動性も良好であった。

[0048] 実施例 3 塗料 (1) の製造

ポリエステルポリオール樹脂 (1) 溶液 69 質量部、酸化チタン 94.5 質量部、シリカ 0.9 質量部、混合溶剤 40.9 質量部混合し、酸化チタンの粒径が 10 μm 以下となるまでペイントシェーカーで分散を行った。次いで、ポリエステルポリオール樹脂 (1) 溶液 69 質量部、アミノ樹脂 16.7 質量部、硬化促進剤 0.9 質量部、マッティング剤 0.9 質量部、レベリング剤 1.5 質量部、混合溶剤 7.2 質量部を加えて混合し、さらに 25℃でのフォードカップ #4 粘度が約 100 秒になるよう混合溶剤で調節し、塗料

(1)を得た。

[0049] 実施例4 塗料(2)の製造

実施例3において、ポリエステルポリオール樹脂(1)溶液69質量部をポリエステルポリオール樹脂(2)溶液68質量部に変更し、分散時の混合溶剂量を40.9質量部から52.6質量部に変更した以外は実施例3と同様にして塗料(2)を得た。

[0050] 比較例2 塗料(1')の製造

実施例3において、ポリエステルポリオール樹脂(1)溶液69質量部をポリエステルポリオール樹脂(1')溶液73質量部に変更し、分散時の混合溶剂量を40.9質量部から33.3質量部に変更した以外は実施例3と同様にして塗料(1')を得た。

[0051] 製造例1 プライマー塗料の製造

アルキド樹脂78.8質量部、リン酸カルシウム21.1質量部、酸化チタン62.3質量部、シリカ0.9質量部、混合溶剤25.1質量部を混合し、酸化チタンの粒径が $10\mu\text{m}$ 以下となるまでペイントシェーカーで分散を行った。次いで、アルキド樹脂78.8質量部、アミノ樹脂16.7質量部、硬化促進剤0.9質量部、マッティング剤0.9質量部、混合溶剤4.4質量部を加えて混合し、さらに25℃でのフォードカップ#4粘度が約100秒になるよう混合溶剤で調節し、プライマー塗料を得た。

[0052] 塗料及びプライマー塗料の製造で用いた各配合成分の詳細は以下の通り

酸化チタン：Dupont社製「Ti-Pure R960」

シリカ：Evonik Industries社製「Aerosil R972」

混合溶剤：エクソンモービル有限会社製「ソルベッソ100」とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを質量比7：3で混合したもの

アミノ樹脂：Ailnex社製「Cymel 303」

硬化促進剤：Ailnex社製「Cycat 4040」（スルホン酸系）

マッティング剤：Ailnex社製「Sylloid ED3」（シリカ系）

レベリング剤：A l l n e x社製「M o d a f l o w 2100」：

アルキド樹脂：D I C株式会社製「ベッコライト46-118」

リン酸カルシウム：I C L / A d v a n c e d a d d i t i v e s社製「H a l o x 430」)

[0053] 実施例5、6及び比較例3 塗装鋼板の製造と評価

下記要領で塗装鋼板を製造し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0054] 塗装鋼板の製造

厚さ0.5mmの溶融亜鉛めっきクロメート処理鋼板に、先で得たプライマー塗料をバーコーターで塗装し、250℃のオーブンで20秒間加熱乾燥し（メタルピーク温度は199～204℃）、乾燥膜厚5μmのプライマー層を形成した。次いで、プライマー層の上に先で得た塗料をバーコーターで塗装し、250℃のオーブンで40秒加熱乾燥し（メタルピーク温度は232～241℃）、乾燥膜厚15μmのトップコート層を有する塗装鋼板を得た。

[0055] 光沢の測定

先で得た塗装鋼板の塗装面の60°反射率をE N 13523-2に準じて測定し、以下のように評価した。

A：90%以上

B：90%未満

[0056] 鉛筆硬度の測定

先で得た塗装鋼板の塗装面の鉛筆硬度をE N 13523-4に準じて測定した。

[0057] 柔軟性の評価（1）クラックフリーテスト

Tーバンド折り曲げ試験にて塗膜の柔軟性を評価した。E N 13523-7に準拠して、先で得た塗装鋼板を180°折り曲げ、屈曲部に発生するクラックを10倍のルーペで観察した。屈曲部に何もはさまずに塗装鋼板を180°折り曲げた場合を0T、屈曲部に塗装鋼板と同じ厚さの板をX枚挟んで折り曲げた場合を(X/2)Tとし、屈曲部にクラックが発生しない最小

値で評価した。

[0058] 柔軟性の評価（２） テープテスト

Ｔーバンド折り曲げ試験にて塗膜の柔軟性を評価した。ＥＮ １３５２３－７に準拠して、塗装鋼板を１８０°折り曲げ、屈曲部にニチバン社製「セロテープ」を貼り、急速に剥がした場合の塗膜の剥がれの有無で評価した。屈曲部に何もはさまずに塗装鋼板を１８０°折り曲げた場合を０Ｔ、屈曲部に塗装鋼板と同じ厚さの板をＸ枚挟んで折り曲げた場合を（Ｘ／２）Ｔとし、剥がれが発生しない最小値で評価した。

[0059] [表1]

表 1

	実施例 5	実施例 6	比較例 3
塗料	(1)	(2)	(1 ')
光沢	A	A	A
鉛筆硬度	3 H	3 H	3 H
クラックフリーテスト	1 T	1 . 5 T	3 T
テープテスト	1 T	1 . 5 T	3 T

請求の範囲

- [請求項1] 重量平均分子量 (Mw) が3, 000～120, 000の範囲である
ポリエステルポリオール樹脂であって、下記 (A) ～ (C) と、 (D
1) 又は (D 2) とを必須の反応原料とすることを特徴とするポリエ
ステルポリオール樹脂。
炭素原子数4～12の直鎖の脂肪族ジオール化合物 (A)
分子構造中に分岐構造を有する脂肪族ジオール化合物 (B)
脂肪族ジカルボン酸化合物又はその誘導体 (C)
3官能以上のポリオール化合物 (D 1)
3官能以上のポリカルボン酸化合物又はその誘導体 (D 2)
- [請求項2] 前記分子構造中に分岐構造を有するポリオール化合物 (B) が、2-
メチルー1, 3-プロパンジオールである請求項1記載のポリエステ
ルポリオール樹脂。
- [請求項3] 水酸基価が2～100mg KOH/gの範囲である請求項1記載のポ
リエステルポリオール樹脂。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか一つに記載のポリエステルポリオール樹脂を含
有する主剤と、硬化剤とからなる硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項4記載の硬化性樹脂組成物からなる塗料。
- [請求項6] 請求項5記載の塗料からなる塗膜を有する塗装鋼板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G63/16(2006.01) i, B32B15/08(2006.01) i, C08L67/02(2006.01) i, C09D167/00(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. C08G63/16, B32B15/08, C08L67/02, C09D 167/00

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 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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 10-176135 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 30 June 1998, paragraph [0015], embodiments (Family: none)	1-6
X	JP 2001-329213 A (NIPPON YUSHI BASF COATINGS KK) 27 November 2001, paragraph [0010], embodiments (Family: none)	1-6
X	JP 2002-155133 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 28 May 2002, [0012], embodiments & US 2002/0061933 A1, [0012], embodiments & EP 1186622 A2 & TW 575599 B & KR 10-2002-0020203 A	1-6



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

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/JP2017/038677

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/132551 A1 (KANSAI PAINT CO., LTD.) 27 October 2011, [0028], embodiments & US 2013/0004776 A1, [0036]embodiments & CN 102834189 A	1-6
X	JP 2016-145276 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 12 August 2016, embodiments & CN 107207898 A	1-6
P, X	JP 2017-2158 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 05 January 2017, embodiments (Family: none)	1-6
A	JP 2005-126635 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 19 May 2005, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2006-77118 A (NIPPON ESTER CO., LTD.) 23 March 2006, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2008-81617 A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 10 April 2008, entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G63/16(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, C09D167/00(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 (I P C))

Int.Cl. C08G63/16, B32B15/08, C08L67/02, C09D167/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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 10-176135 A (三菱レイヨン株式会社) 1998. 06. 30, [0015], 実施例 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2001-329213 A (日本油脂ビーエーエスエフコーティングス株式会社) 2001. 11. 27, [0010], 実施例 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2002-155133 A (関西ペイント株式会社) 2002. 05. 28, [0012], 実施例 & US 2002/0061933 A1, [0012], 実施例 & EP 1186622 A2 & TW 575599 B & KR 10-2002-0020203 A	1-6

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

1 8 . 1 2 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 2 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

藤井 勲

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 1 2 1

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
X	WO 2011/132551 A1 (関西ペイント株式会社) 2011. 10. 27, [0028], 実施例 & US 2013/0004776 A1, [0036], 実施例 & CN 102834189 A	1-6
X	JP 2016-145276 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2016. 08. 12, 実施例 & CN 107207898 A	1-6
P, X	JP 2017-2158 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2017. 01. 05, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-126635 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005. 05. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-77118 A (日本エステル株式会社) 2006. 03. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-81617 A (荒川化学工業株式会社) 2008. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-6