

(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
2015年4月2日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/045562 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 283/02 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C09D 151/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068421
- (22) 国際出願日: 2014年7月10日(10.07.2014)
- (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 2013-203981 2013年9月30日(30.09.2013) 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5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 倉成 亜沙 (KURANARI Asuna); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP). 高橋 誠治 (TAKAHASHI Masaharu); 〒5920001 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社 堺工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋 (KONO Michihiro); 〒1010063 東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地 ワテラスタワー 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYCARBONATE-MODIFIED ACRYLIC RESIN, COATING, AND PLASTIC MOLDING COATED WITH SAID COATING

(54) 発明の名称: ポリカーボネート変性アクリル樹脂、塗料及び該塗料で塗装されたプラスチック成形品

(57) Abstract: Provided is a polycarbonate-modified acrylic resin obtained by reacting an unsaturated monomer mixture (B), which contains methyl methacrylate, unsaturated monomers with a hydroxyl group (b1), unsaturated monomers with a carboxyl group (b2), and unsaturated monomers (b3) with a C2-C8 alkyl group (b3) as essential components, in the presence of a polycarbonate diol (A) that has 1,5-pentanediol and 1,6-hexanediol as starting materials, wherein the mass ratio of the unsaturated monomers (b2) in the unsaturated monomer mixture (B) is in the range of 0.1-1.6 mass%. Said polycarbonate-modified acrylic resin can be used favorably as a coating because the resin is highly adhesive to plastic substrates and coating films of excellent abrasion resistance, chemical resistance, feel and appearance can be obtained.

(57) 要約: 1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールを原料としたポリカーボネートジオール (A) の存在下で、メチルメタクリレート、水酸基を有する不飽和単量体 (b1)、カルボキシル基を有する不飽和単量体 (b2) 及び炭素原子数が2~8のアルキル基を有する不飽和単量体 (b3) を必須成分として含有する不飽和単量体混合物 (B) を反応させて得られるポリカーボネート変性アクリル樹脂であって、前記不飽和単量体混合物 (B) 中の前記不飽和単量体 (b2) の質量比率が0.1~1.6質量%の範囲であることを特徴とするポリカーボネート変性アクリル樹脂を提供する。このポリカーボネート変性アクリル樹脂は、プラスチック基材との高い付着性を有し、耐擦傷性、耐薬品性、触感及び外観に優れる塗膜を得ることができることから、塗料に好適に用いることができる。

WO 2015/045562 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリカーボネート変性アクリル樹脂、塗料及び該塗料で塗装されたプラスチック成形品

技術分野

[0001] 本発明は、プラスチック基材との高い付着性を有し、耐擦傷性、耐薬品性及び触感に優れた塗膜が得られるポリカーボネート変性アクリル樹脂、塗料及び該塗料で塗装されたプラスチック成形品に関する。

背景技術

[0002] 従来において、ポリオール存在下、アクリル酸エステルを反応させることで得られるアクリル変性ポリオールが提案されており、その硬化塗膜は機械物性、柔軟性、耐久性に優れることが知られている（例えば、特許文献1参照。）。

[0003] しかしながら、このアクリル変性ポリオールから得られる塗膜は、機械物性等に優れるものの、近年、プラスチック用塗料等で要求される耐薬品性が不十分であるという欠点があった。そこで、プラスチック成形品の表面に優れた機械物性、耐薬品性及び触感を付与することができる材料が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-254948号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、プラスチック基材との高い付着性を有し、耐擦傷性、耐薬品性、触感及び外観に優れた塗膜を得ることができるアクリル樹脂、塗料及び該塗料で塗装されたプラスチック成形品を提供するこ

とである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、特定のポリカーボネートジオールの存在下で、特定の不飽和単量体を必須成分として含有する不飽和単量体混合物を重合反応させて得られる特定のポリカーボネート変性アクリル樹脂を用いることで、プラスチック基材との高い付着性を有し、耐擦傷性、耐薬品性及び触感に優れる塗膜を得ることができることを見出し、発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサジオールを原料としたポリカーボネートジオール(A)の存在下、メチルメタクリレート、水酸基を有する不飽和単量体(b1)、カルボキシル基を有する不飽和単量体(b2)及び炭素原子数が2~8のアルキル基を有する不飽和単量体(b3)を必須成分として含有する不飽和単量体混合物(B)を反応させて得られるポリカーボネート変性アクリル樹脂であって、前記不飽和単量体混合物(B)中の前記不飽和単量体(b2)の質量比率が0.1~1.6質量%の範囲であることを特徴とするポリカーボネート変性アクリル樹脂、塗料及び該塗料で塗装されたプラスチック成形品に関する。

発明の効果

[0008] 本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂は、プラスチック基材との高い付着性を有し、耐擦傷性、耐薬品性及び触感に優れる塗膜を得られることから、塗料に有用であり、該塗料を各種プラスチック成形品に塗装することができる。したがって、本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂は、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ、ゲーム機等の電子機器の筐体；テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコン等の家電製品の筐体；自動車、鉄道車両等の各種車両の内装材；浴槽、釣り具などの各種物品を塗装する塗料に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂は、1, 5-ペンタンジオール

ル及び1, 6-ヘキサンジオールを原料としたポリカーボネートジオール (A) の存在下で、メチルメタクリレート、水酸基を有する不飽和単量体 (b 1)、カルボキシル基を有する不飽和単量体 (b 2) 及び炭素原子数が2~8のアルキル基を有する不飽和単量体 (b 3) を必須成分として含有する不飽和単量体混合物 (B) を反応させて得られるポリカーボネート変性アクリル樹脂であって、前記不飽和単量体混合物 (B) 中の前記不飽和単量体 (b 2) の質量比率が0.1~1.6質量%の範囲であるものである。

[0010] まず、ポリカーボネートジオール (A) について説明する。このポリカーボネートジオール (A) は、1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールを原料としたポリカーボネートジオールであり、例えば、1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールと、炭酸エステルまたはホスゲンとの反応により得られるものである。

[0011] 次に、前記不飽和単量体混合物 (B) について説明する。この不飽和単量体混合物 (B) は、メチルメタクリレート、水酸基を有する不飽和単量体 (b 1)、カルボキシル基を有する不飽和単量体 (b 2) 及び炭素原子数が2~8のアルキル基を有する不飽和単量体 (b 3) を必須成分として含有するものであり、前記不飽和単量体 (b 2) の質量比率が0.1~1.6質量%の範囲のものである。

[0012] 前記水酸基を有する不飽和単量体 (b 1) としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシ-n-ブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-n-ブチル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシ-n-ブチル (メタ) アクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールモノ (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、ポリオキシエチレンモノ (メタ) アクリレート、ポリオキシプロピレンモノ (メタ) アクリレート、ポリオキシブチレンモノ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル

フタレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、得られる塗膜の外観、耐薬品性、耐擦傷性が優れることから、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが好ましい。なお、これらの不飽和単量体（b1）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0013] なお、本発明において、「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方又は両方をいい、「（メタ）アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレート的一方又は両方をいい、「（メタ）アクリロイル基」とは、メタクリロイル基とアクリロイル基の一方又は両方をいう。

[0014] 前記カルボキシル基を有する不飽和単量体（b2）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はこれら不飽和ジカルボン酸のハーフエステルなどが挙げられる。これらの中でも、得られる塗膜の耐擦傷性が優れることから、（メタ）アクリル酸が好ましい。また、これらの不飽和単量体（b2）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0015] 前記炭素原子数が2～8のアルキル基を有する不飽和単量体（b3）としては、例えば、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-ヘプチル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、得られる塗膜の耐薬品性及び耐擦傷性が向上することから、シクロヘキシル（メタ）アクリレートが好まし

い。また、これらの不飽和単量体（b 3）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0016] さらに、前記不飽和単量体混合物（B）の成分として、上記の必須原料であるメチルメタクリレート、不飽和単量体（b 1）、不飽和単量体（b 2）、及び不飽和単量体（b 3）以外のその他の単量体（b 4）を用いても構わない。その他の単量体（b 4）としては、例えば、メチルアクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロニトリル、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、グリシジル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、エチレングリコールジアクリレート等のジアクリレート化合物などが挙げられる。また、これらの不飽和単量体は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0017] 前記不飽和単量体混合物（B）は、前記不飽和単量体（b 2）の質量比率が0.1～1.6質量%の範囲のものであるが、得られる塗膜の外観、耐薬品性、耐擦傷性が優れることから、0.2～1.2質量%の範囲が好ましく、0.3～0.8質量%の範囲がより好ましい。

[0018] 前記不飽和単量体混合物（B）は、上記不飽和単量体（b 2）以外に、メチル（メタ）アクリレート、前記不飽和単量体（b 1）及び前記不飽和単量体（b 3）を必須成分として含有するものであるが、得られる塗膜の耐薬品性が優れることから、メチル（メタ）アクリレートの質量比率が45～95質量%の範囲であり、前記不飽和単量体（b 1）の質量比率が1～40質量

％の範囲であり、前記不飽和単量体（b 3）の質量比率が1～30質量％の範囲であることが好ましく、メチル（メタ）アクリレートの質量比率が60～90質量％の範囲であり、前記不飽和単量体（b 1）の質量比率が3～30質量％の範囲であり、前記不飽和単量体（b 3）の質量比率が5～15質量％の範囲であることがより好ましい。

[0019] また、前記不飽和単量体混合物（A）のFOXの式で計算されるガラス転移温度（以下、「設計T_g」と略称する。）は、得られる塗膜の耐薬品性、耐擦傷性が向上することから、60～110℃の範囲が好ましい。

[0020] なお、本発明において、FOXの式で計算されるガラス転移温度とは、

$$\text{FOXの式： } 1 / T_g = W_1 / T_{g1} + W_2 / T_{g2} + \dots$$

（T_g：求めるべきガラス転移温度、W₁：成分1の重量分率、T_{g1}：成分1のホモポリマーのガラス転移温度）

に従い計算により求めたものである。各成分のホモポリマーのガラス転移温度の値は

、Polymer Handbook (4th Edition) J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke 著 (Wiley Interscience) 記載の値を用いた。

[0021] 前記ポリカーボネートジオール（A）の存在下、前記不飽和単量体混合物（B）を反応させて本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂を得る方法としては、公知の重合方法で行うことができるが、溶液ラジカル重合法が最も簡便であることから好ましい。

[0022] 上記の溶液ラジカル重合法は、原料である各単量体を溶剤に溶解し、重合開始剤存在下で重合反応を行う方法である。この際に用いることができる溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素化合物；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素化合物；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、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エステ

ル化合物；*n*-ブタノール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール化合物；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などのグリコール化合物；ヘプタン、ヘキサン、オクタン、ミネラルターペン等の脂肪族炭化水素化合物などが挙げられる。

[0023] 前記重合開始剤としては、例えば、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド化合物；1, 1-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)-3, 3, 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、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ)バレレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ*tert*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ*tert*-アミルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ*tert*-ヘキシルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ*tert*-オクチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(4, 4-ジ*tert*-オクチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン等のパーオキシケタール化合物；クメンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド化合物；1, 3-ビス(*tert*-ブチルパーオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジイソプロピルベンゼンパーオキシド、*tert*-ブチルクミルパーオキシド、ジ*tert*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド化合物；デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド化合物；ビス(*tert*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート化合物；*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2,

５－ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン等のパーオキシエステル化合物などの有機過酸化物と、２，２′－アゾビスイソブチロニトリル、２，２′－アゾビス（２－メチル）ブチロニトリル、１，１′－アゾビス（シクロヘキササン－１－カルボニトリル）等のアゾ化合物とが挙げられる。

[0024] また、前記ポリカーボネートジオール（Ａ）と前記不飽和単量体混合物（Ｂ）との質量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕は、得られる塗膜の耐薬品性、耐擦傷性、触感が優れることから、５／９５～８０／２０の範囲が好ましく、１０／９０～７０／３０の範囲が好ましく、２０／８０～６０／４０の範囲がさらに好ましい。

[0025] 本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂の水酸基価は、得られる塗膜の付着性、耐薬品性、耐擦傷性が向上することから、２０～１５０の範囲が好ましい。

[0026] また、前記ポリカーボネートジオール（Ａ）の水酸基価（ＯＨＡ）と、前記不飽和単量体混合物（Ｂ）の水酸基価（ＯＨＢ）との水酸基価の比〔（ＯＨＡ）／（ＯＨＢ）〕は、得られる塗膜の外観及び耐薬品性が向上することから、０．３～２０の範囲が好ましく、０．５～１０の範囲がより好ましい。ここで、「不飽和単量体混合物（Ｂ）の水酸基価（ＯＨＢ）」とは、不飽和単量体原料組成から計算により求められる値である。

[0027] 本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂の重量平均分子量（ M_w ）は、得られる塗膜の耐擦傷性、耐薬品性が向上することから、２，０００～５０，０００の範囲が好ましく、４，０００～３０，０００の範囲がより好ましい。ここで、重量平均分子量（ M_w ）はゲル浸透クロマトグラフィー（以下、「GPC」と略記する。）測定に基づきポリスチレン換算した値である。

[0028] 本発明の塗料は、本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂を含有するものであるが、得られる塗膜の物性が向上することから、硬化剤（Ｃ）を含有するものであることが好ましい。

[0029] 前記硬化剤（Ｃ）としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、アミノ

樹脂等が挙げられるが、得られる塗膜の耐擦傷性、耐薬品性が優れることから、ポリイソシアネート化合物が好ましい。また、これらの硬化剤（C）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0030] 前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ト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、*m*-キシリレンジイソシアネート、*m*-フェニレンビス（ジメチルメチレン）ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、2-メチル-1, 3-ジイソシアナトシクロヘキサン、2-メチル-1, 5-ジイソシアナトシクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート化合物などが挙げられる。

[0031] また、前記ポリイソシアネート化合物として、上記のジイソシアネート化合物を多価アルコールと付加反応させて得られるイソシアネート基を有するプレポリマー；上記のジイソシアネート化合物を環化三量化させて得られるイソシアヌレート環を有する化合物；上記のジイソシアネート化合物を水と反応させて得られる尿素結合やビュレット結合を有するポリイソシアネート化合物；2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、3-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネート等のイソシアネート基を有するアクリル単量体の単独重合体；前記イソシアネート基を有するアクリル単量体と、その他のアクリル単量体、ビニルエステル化合物、ビニルエーテル化合物、芳香族ビニル単量体、フルオロオレフィン等の単量体と共重合することによって得られるイソシアネート基を有する共重合体なども用いることができる。

[0032] 上記のポリイソシアネート化合物は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0033] 前記硬化剤（C）がポリイソシアネート化合物である場合の配合量としては、高強度の塗膜が得られることから、ポリイソシアネート化合物中のイソ

シアネート基と、本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂中の水酸基との当量比（イソシアネート基／水酸基）で、0.5～2.0となる範囲が好ましく、0.7～1.3となる範囲がより好ましい。

[0034] なお、上記のウレタン化反応は、反応の進行を促進させるため、ウレタン化触媒の存在下で行うこともできる。前記ウレタン化触媒としては、例えば、トリエチルアミン等のアミン化合物、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、オクチル錫トリラウレート、ジオクチル錫ジネオデカネート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル酸錫等の有機錫化合物、オクチル酸亜鉛（2-エチルヘキサン酸亜鉛）等の有機金属化合物などが挙げられる。

[0035] 本発明の塗料は、本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂及び硬化剤（C）を含有するものであるが、その他の配合物として、溶剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、顔料分散剤等の添加剤を使用することができる。また、酸化チタン、炭酸カルシウム、アルミニウム粉末、銅粉末、雲母粉末、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニブルー、トルイジンレッド、ペリレン、キナクリドン、ベンジジンイエロー等の顔料を使用することもできる。

[0036] 本発明の塗料は、プラスチック基材との高い付着性を有することから、各種プラスチック成形品を塗装する塗料として好適に用いることができるが、本発明の塗料を塗装することのできるプラスチック成形品としては、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ、ゲーム機等の電子機器の筐体；テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコン等の家電製品の筐体；自動車、鉄道車両等の各種車両の内装材；浴槽、釣り具などが挙げられる。

[0037] 本発明の塗料の塗装方法としては、例えば、スプレー、アプリケーション、バーコーター、グラビアコーター、ロールコーター、コンマコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、キスコーター、シャワーコーター、ホイラーコーター、スピンコーター、ディッピング、スク

リーン印刷等の方法が挙げられる。また、塗装後、塗膜とする方法としては、常温～約120℃の範囲で乾燥させる方法が挙げられる。

実施例

[0038] 以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。なお、本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂の水酸基価は、JIS試験方法K0070-1992に準拠して測定したものである。また、重量平均分子量(Mw)は、下記のGPC測定条件で測定したものである。

[0039] [GPC測定条件]

測定装置：高速GPC装置（東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」）

カラム：東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本

「TSK gel G4000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本

「TSK gel G3000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本

「TSK gel G2000」（7.8mm I. D. ×30cm）×1本

検出器：RI（示差屈折計）

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン（THF）

流速：1.0mL/分

注入量：100μL（試料濃度4mg/mLのテトラヒドロフラン溶液）

標準試料：下記単分散ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

[0040]（単分散ポリスチレン）

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-5000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-1」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-2」

東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-4」
東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-10」
東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-20」
東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-40」
東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-80」
東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-128」
東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-288」
東ソー株式会社製「TSKgeI 標準ポリスチレン F-550」

[0041] (実施例1：ポリカーボネート変性アクリル樹脂(1)の合成)

冷却菅、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサンジオールとを原料としたポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノールT5652」、水酸基価56.7、数平均分子量2000;以下、「ポリカーボネートジオール(A-1)」と略記する。)300質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート510質量部を加え、内温を135℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート595質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート30.8質量部、メタクリル酸4.2質量部、シクロヘキシルメタクリレート70質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート140質量部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート10.5質量部からなる混合物(設計Tg93℃)を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、水酸基価が32($[(OHA)/(OHB)] = 1.1$)、重量平均分子量が12,600であるポリカーボネート変性アクリル樹脂(1)の溶液を得た。

[0042] (実施例2：ポリカーボネート変性アクリル樹脂(2)の合成)

冷却菅、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサンジオールとを原料としたポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノールT5650J」)

、水酸基価139.5、数平均分子量800；以下、「ポリカーボネートジオール（A-2）」と略記する。）500質量部、及び酢酸イソブチル550質量部を加え、内温を110℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート425質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート22質量部、メタクリル酸3質量部、シクロヘキシルメタクリレート50質量部、酢酸イソブチル100質量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート7.5質量部からなる混合物（設計Tg93℃）を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるように酢酸イソブチルで希釈し、水酸基価が81（ $[(\text{OHA}) / (\text{OHB})] = 6.4$ ）、重量平均分子量が14,600であるポリカーボネート変性アクリル樹脂（2）の溶液を得た。

[0043]（実施例3：ポリカーボネート変性アクリル樹脂（3）の合成）

冷却菅、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、1,5-ペンタンジオールと1,6-ヘキサンジオールとを原料としたポリカーボネートジオール（旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノールT5650E」、水酸基価222.4、数平均分子量500；以下、「ポリカーボネートジオール（A-3）」と略記する。）500質量部、及び酢酸イソブチル550質量部を加え、内温を110℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート425質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート22質量部、メタクリル酸3質量部、シクロヘキシルメタクリレート50質量部、酢酸イソブチル100質量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート7.5質量部からなる混合物（設計Tg93℃）を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるように酢酸イソブチルで希釈し、水酸基価が122（ $[(\text{OHA}) / (\text{OHB})] = 10.1$ ）、重量平均分子量が15,700であるポリカーボネート変性アクリル樹脂（3）の溶液を得た。

[0044]（実施例4：ポリカーボネート変性アクリル樹脂（4）の合成）

冷却菅、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、1,5-

ペンタンジオールと1,6-ヘキサジオールとを原料としたポリカーボネートジオール（旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノールT5651」、水酸基価111.3、数平均分子量1000；以下、「ポリカーボネートジオール（A-4）」と略記する。）500質量部、及び酢酸イソブチル550質量部を加え、内温を110℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート425質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート22質量部、メタクリル酸3質量部、シクロヘキシルメタクリレート50質量部、酢酸イソブチル100質量部、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート7.5質量部からなる混合物（設計Tg93℃）を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるように酢酸イソブチルで希釈し、水酸基価が67（ $[(OHA)/(OHB)] = 5.1$ ）、重量平均分子量が17,700であるポリカーボネート変性アクリル樹脂（4）の溶液を得た。

[0045]（実施例5：ポリカーボネート変性アクリル樹脂（5）の合成）

冷却菅、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、前記ポリカーボネートジオール（A-2）500質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート550質量部を加え、内温を135℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート343質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート105質量部、メタクリル酸3質量部、シクロヘキシルメタクリレート50質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100質量部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート10質量部からなる混合物（設計Tg68℃）を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、水酸基価が121（ $[(OHA)/(OHB)] = 1.4$ ）、重量平均分子量が7,700であるポリカーボネート変性アクリル樹脂（5）の溶液を得た。

[0046]（実施例6：ポリカーボネート変性アクリル樹脂（6）の合成）

冷却菅、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、前記ポリ

カーボネートジオール（A-2）500質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート550質量部を加え、内温を135℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート402質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート45質量部、メタクリル酸3質量部、シクロヘキシルメタクリレート50質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100質量部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート10質量部からなる混合物（設計Tg98℃）を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、水酸基価が92（ $[(\text{OHA}) / (\text{OHB})] = 3.2$ ）、重量平均分子量が8,400であるポリカーボネート変性アクリル樹脂（6）の溶液を得た。

[0047]（実施例7：ポリカーボネート変性アクリル樹脂（7）の合成）

冷却管、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、前記ポリカーボネートジオール（A-2）500質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート550質量部を加え、内温を135℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート425質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート22質量部、メタクリル酸3質量部、n-ブチルメタクリレート50質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100質量部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート10質量部からなる混合物（設計Tg87℃）を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、水酸基価が81（ $[(\text{OHA}) / (\text{OHB})] = 6.4$ ）、重量平均分子量が9,500であるポリカーボネート変性アクリル樹脂（7）の溶液を得た。

[0048]（比較例1：比較用樹脂（R1）の合成）

冷却管、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、前記ポリカーボネートジオール（A-2）500質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート550質量部を加え、内温を135℃まで上げ

た。次いで、メチルメタクリレート428質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート22質量部、シクロヘキシルメタクリレート50質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100質量部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート10質量部からなる混合物（設計Tg93℃）を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、水酸基価が81（ $[(\text{OHA}) / (\text{OHB})] = 6.4$ ）、重量平均分子量が8,400である比較用樹脂（R1）の溶液を得た。

[0049]（比較例2：比較用樹脂（R2）の合成）

冷却管、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、前記ポリカーボネートジオール（A-2）500質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート550質量部を加え、内温を135℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート419質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート22質量部、メタクリル酸9質量部、シクロヘキシルメタクリレート50質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100質量部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート10質量部からなる混合物（設計Tg93℃）を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、水酸基価が81（ $[(\text{OHA}) / (\text{OHB})] = 6.4$ ）、重量平均分子量が8,500である比較用樹脂（R2）の溶液を得た。

[0050]（比較例3：比較用樹脂（R3）の合成）

冷却管、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、1,6-ヘキサンジオールを原料としたポリカーボネートジオール（旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノールS6002」、水酸基価53.3、数平均分子量2000；以下、「ポリカーボネートジオール（RA-1）」と略記する。）300質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ-

ト510質量部を加え、内温を135℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート595質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート30.8質量部、メタクリル酸4.2質量部、シクロヘキシルメタクリレート70質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート140質量部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート14質量部からなる混合物(21.2、設計Tg93℃)を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、水酸基価が31($[(OHA)/(OHB)] = 1.1$)、重量平均分子量が11,100である比較用樹脂(R3)の溶液を得た。

[0051] (比較例4：比較用樹脂(R4)の合成)

冷却管、温度計、滴下漏斗、および攪拌機を備えたフラスコに、1,4-ブタンジオールと1,6-ヘキサジオールとを原料したポリカーボネートジオール(旭化成ケミカルズ株式会社製「デュラノールT4672」、水酸基価53.3、数平均分子量2000;以下、「ポリカーボネートジオール(RA-2)」と略記する。)300質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート510質量部を加え、内温を135℃まで上げた。次いで、メチルメタクリレート595質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート30.8質量部、メタクリル酸4.2質量部、シクロヘキシルメタクリレート70質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート140質量部、tert-ブチルパーオキシベンゾエート14質量部からなる混合物(21.2、設計Tg93℃)を5時間にわたって滴下した。滴下終了後も同温度で17時間反応を継続した後、不揮発分60質量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈し、水酸基価が31($[(OHA)/(OHB)] = 1.1$)、重量平均分子量が10,600である比較用樹脂(R4)の溶液を得た。

[0052] (比較例5：比較用樹脂(R5)の調製)

比較用樹脂(R5)として、「アクリディックWXU-880-BA」(

D I C株式会社製のアクリル樹脂溶液、不揮発分50質量%、固形分水酸基価21；以下、アクリル樹脂溶液（1）と略記する。）200質量部（アクリル樹脂（1）として100質量部）を用いた。

[0053]（比較例6：比較用樹脂（R6）の調製）

ポリカーボネートジオール（A-1）30質量部をダイアセトンアルコール30質量部で希釈した。次いで、アクリル樹脂溶液（1）140質量部（アクリル樹脂（1）として70質量部）を加えた後、均一になるまで攪拌し、水酸基価25である比較用樹脂（R6）を得た。

[0054]（比較例7：比較用樹脂（R7）の調製）

ポリカーボネートジオール（A-1）100質量部を比較用樹脂（R7）として用いた。

[0055] 上記で得られたポリカーボネート変性アクリル樹脂（1）～（7）の組成を表1に示す。

[0056] 上記で得られた比較用樹脂（R1）～（R7）の組成を表2に示す。

[0057] [表1]

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		
ポリカーボネート変性アクリル樹脂		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)		
組成 (質量部)	ポリカーボネートジオール	(A-1)	300							
		(A-2)		500			500	500		
		(A-3)			500					
		(A-4)				500				
	不飽和単量体混合物	MMA	595	425	425	425	343	402	425	
		不飽和単量体(b1) HEA	30.8	22	22	22	105	45	22	
		不飽和単量体(b2) MAA	4.2	3	3	3	3	3	3	
		不飽和単量体(b3)	CHMA	70	50	50	50	50	50	
			BMA							50
	不飽和単量体(b2)の質量比率(%)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
ポリカーボネートジオール／不飽和単量体混合物(質量比)		30/70	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50		
水酸基価		32	81	122	67	121	92	81		

[0058]

[表2]

表2		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	
比較用樹脂		(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)	(R7)	
組成 (質量部)	ポリカーボネートジオール	(A-1)					50	100	
		(A-2)	500	500					
		(RA-1)			300				
		(RA-2)				300			
	不飽和単量体混合物	MMA		428	419	595	595		
		不飽和単量体(b1)	HEA	22	22	30.8	30.8		
		不飽和単量体(b2)	MAA		9	4.2	4.2		
		不飽和単量体(b3)	CHMA	50	50	70	70		
		不飽和単量体(b2)の質量比率(%)		0	1.8	0.6	0.6		
	アクリル樹脂(1)						100	50	
	ポリカーボネートジオール /不飽和単量体混合物 (質量比)		50/50	50/50	30/70	30/70			
	ポリカーボネートジオール /アクリル樹脂 (質量比)						0/100	50/50	100/0
	水酸基価		81	81	31	31	21	25	56

[0059] 表1～2中の略号は、それぞれ下記のものである。

MMA：メチルメタクリレート

HEA：2-ヒドロキシエチルアクリレート

MAA：メタクリル酸

CHMA：シクロヘキシルメタクリレート

BMA：n-ブチルメタクリレート

[0060] (実施例8：塗料(1)の調製及び評価)

[0061] [塗料の調製]

上記の実施例1で得られたポリカーボネート変性アクリル樹脂(1)の溶液(不揮発分60質量%)100質量部及び硬化剤(DIC株式会社製「バーノック DN-980」、ポリイソシアネートの不揮発分75質量%溶液)8.6質量部を均一に混合した。なお、ポリカーボネート変性アクリル樹脂(1)と硬化剤の配合比率は、ポリカーボネート変性アクリル樹脂(1)中の水酸基の当量と硬化剤中のイソシアネート基の当量とが1:1となる量

とした。次いで、粘度がアネスト岩田株式会社製「粘度カップNK-2」で9～10秒（23℃）になるように混合溶剤（メチルイソブチルケトン／ダイアセトンアルコール／酢酸エチル／酢酸イソブチル＝30／20／20／30（質量比））で希釈して塗料（1）を調製した。

[0062] [評価用硬化塗膜Xの作製]

上記で得られた塗料（1）を、ABS（アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン共重合体）基材（厚さ1mm）に乾燥後の膜厚が20～30μmとなるようにスプレー塗装し、乾燥機にて80℃で30分加熱乾燥した後、25℃で3日乾燥して評価用硬化塗膜を作製した。

[0063] [評価用硬化塗膜Yの作製]

上記で得られた塗料（1）を、PC（ポリカーボネート）基材（厚さ1mm）に乾燥後の膜厚が20～30μmとなるようにスプレー塗装し、乾燥機にて80℃で30分加熱乾燥した後、25℃で3日乾燥して評価用硬化塗膜を作製した。

[0064] [付着性の評価]

上記で得られた評価用硬化塗膜X及びYの上にカッターで2mm幅の切込みを入れ碁盤目の数を100個とし、全ての碁盤目を覆うようにセロハンテープを貼り付け、すばやく引き剥がして付着して残っている碁盤目の数から、下記の基準により付着性を評価した。

○：100個

△：70～99個

×：69個以下

[0065] [耐擦傷性の評価]

上記で得られた評価用硬化塗膜Xの表面について、JIS S 6006：2007に規定された鉛筆を用いて、JIS K 5600-5-4：1999に準じた操作を行い、下記の基準により耐擦傷性を評価した。

○：6Bで傷跡が生じない

△：6Bでうっすら傷跡が生じる

×：6Bでしっかり傷跡が生じる

[0066] [耐薬品性の評価]

上記で得られた評価用硬化塗膜Xの表面に、薬品（エスエスエルヘルスケアジャパン株式会社製「コパトーン・スポーツ ウルtrasウェットプルーフ SPF30」）を、 $12\text{mg}/\text{cm}^2$ 塗布した後、 55°C の乾燥機で2時間乾燥させた。次いで、中性洗剤で塗膜表面を洗浄した後、室温で24時間放置し、下記の基準により耐薬品性（耐薬品性試験後の付着性及び耐擦傷性）を評価した。

[耐薬品性試験後の付着性の評価]

耐薬品性試験後の塗膜の上にカッターでX字に切込みを入れ、切込み部分を覆うようにセロハンテープを貼り付け、すばやく引き剥がし、下記の基準により付着性を評価した。

○：塗膜の剥離なし

△：部分的に塗膜の剥離あり

×：塗膜全面が剥離

[耐薬品性試験後の耐擦傷性の評価]

耐薬品性試験後の塗膜の表面について、JIS S 6006:2007に規定された鉛筆を用いて、JIS K 5600-5-4:1999に準じた操作を行い、下記の基準により耐擦傷性を評価した。

○：6Bで傷跡が生じない

△：6Bでうっすら傷跡が生じる

×：6Bでしっかり傷跡が生じる

[0067] [触感の評価]

上記で得られた評価用硬化塗膜Xの表面を指で触り、下記の基準により触感を評価した。

○：しっとり感がある

△：ややしっとり感がある

×：しっとり感がない

[0068] [外観の評価]

上記で得られた評価用硬化塗膜 X 及び Y の表面を目視にて観察し、下記の基準により外観を評価した。

○：透明である

×：白濁している

[0069] (実施例 9～14：塗料(2)～(7)の調製及び評価)

実施例 12 のポリカーボネート変性アクリル樹脂(1)を、ポリカーボネート変性アクリル樹脂(2)～(7)に変更した以外は実施例 8 と同様に操作することにより塗料を調製後、評価用硬化塗膜を作製して付着性、耐擦傷性、耐薬品性及び触感を評価した。

[0070] (比較例 8～14：塗料(R1)～(R7)の調製及び評価)

実施例 12 のポリカーボネート変性アクリル樹脂(1)を、比較用樹脂(R1)～(R7)に変更した以外は実施例 8 と同様に操作することにより塗料を調製後、評価用塗膜を作製して付着性、耐擦傷性、耐薬品性及び触感を評価した。

[0071] 上記で得られた塗料(1)～(7)、及び塗料(R1)～(R7)の評価結果を表 3～4 に示す。

[0072] [表3]

表3		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
塗料		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
評価結果	付着性	ABS基材	○	○	○	○	○	○
		PC基材	○	○	○	○	○	○
	耐擦傷性		○	○	○	○	○	○
	耐薬品性	付着性	○	○	○	○	○	○
		耐擦傷性	○	○	△	△	○	○
	触感		△	○	○	○	○	○
外観		○	○	○	○	○	○	○

[0073]

[表4]

表4		比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	
塗料		(R1)	(R2)	(R3)	(R4)	(R5)	(R6)	(R7)	
評価結果	付着性	ABS基材	○	○	○	○	○	○	
		PC基材	○	○	○	○	○	○	
	耐擦傷性		△	△	△	○	○	○	△
	耐薬品性	付着性	○	○	○	○	○	○	△
		耐擦傷性	×	×	×	×	○	△	×
	触感		○	○	×	×	×	△	○
	外観		○	○	○	○	○	×	○

[0074] 本発明のポリカーボネート変性アクリル樹脂である実施例1～7のものから得られる硬化塗膜は、付着性、耐擦傷性、耐薬品性及び触感に優れることが確認された（実施例8～14）。

[0075] 一方、比較例1及び2は、不飽和単量体混合物中のカルボキシル基を有する不飽和単量体の質量比率が、本発明の範囲である0.1～1.6質量部から外れる例であるが、得られる硬化塗膜の耐擦傷性及び耐薬品性が劣ることが確認された（比較例8及び9）。

[0076] 比較例3及び4は、ポリカーボネートジオールとして、1,5-ペンタンジオール及び1,6-ヘキサジオールを用いて得られたものを用いなかった例であるが、得られる硬化塗膜の耐薬品性及び触感が劣ることが確認された（比較例10及び11）。

[0077] 比較例5は、ポリカーボネート変性していないアクリル樹脂の例であるが、得られる塗膜の触感が劣ることが確認された（比較例12）。

[0078] 比較例6は、ポリカーボネートジオールとアクリル樹脂の混合物の例であるが、得られる硬化塗膜の外観が劣ることが確認された（比較例13）。

[0079] 比較例7は、ポリカーボネートジオールの例であるが、得られる硬化塗膜の耐擦傷性が劣ることが確認された（比較例14）。

請求の範囲

- [請求項1] 1, 5-ペンタンジオール及び1, 6-ヘキサンジオールを原料としたポリカーボネートジオール (A) の存在下で、メチルメタクリレート、水酸基を有する不飽和単量体 (b1)、カルボキシル基を有する不飽和単量体 (b2) 及び炭素原子数が2~8のアルキル基を有する不飽和単量体 (b3) を必須成分として含有する不飽和単量体混合物 (B) を反応させて得られるポリカーボネート変性アクリル樹脂であって、前記不飽和単量体混合物 (B) 中の前記不飽和単量体 (b2) の質量比率が0.1~1.6質量%の範囲であることを特徴とするポリカーボネート変性アクリル樹脂。
- [請求項2] 前記ポリカーボネートジオール (A) と前記不飽和単量体混合物 (B) との質量比 $[(A) / (B)]$ が、5/95~70/30の範囲である請求項1記載のポリカーボネート変性アクリル樹脂。
- [請求項3] 前記不飽和単量体混合物 (B) 中の、メチルメタクリレートの質量比率が45~95質量%の範囲であり、前記不飽和単量体 (b1) の質量比率が1~40質量%の範囲であり、前記不飽和単量体 (b3) の質量比率が1~30質量%の範囲である請求項1又は2記載のポリカーボネート変性アクリル樹脂。
- [請求項4] 前記ポリカーボネートジオール (A) 由来の水酸基価 (OHA) と、前記不飽和単量体混合物 (B) 由来の水酸基価 (OHB) との水酸基価の比 $[(OHA) / (OHB)]$ が0.3~20の範囲である請求項1~3いずれか1項記載のポリカーボネート変性アクリル樹脂。
- [請求項5] 請求項1~4のいずれか1項記載のポリカーボネート変性アクリル樹脂及び硬化剤 (C) を含有することを特徴とする塗料。
- [請求項6] 請求項5記載の塗料で塗装されたことを特徴とするプラスチック成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F283/02(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D151/08(2006.01)i</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) <i>C08F283/02, C08F2/44, C09D7/12, C09D101/00-201/10, C08G18/67, C08G64/42</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2014</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2014</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2014</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014		
Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014									
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014									
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Thomson Innovation												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
A	JP 2010-254948 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 November 2010 (11.11.2010), entire text (Family: none)	1-6										
A	JP 3-181517 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 07 August 1991 (07.08.1991), entire text & US 5143997 A & EP 424219 A2 & DE 69026902 C & DE 69026902 D	1-6										
A	JP 2011-207953 A (Nagase & Co., Ltd.), 20 October 2011 (20.10.2011), entire text (Family: none)	1-6										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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											
“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)	“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											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 29 September, 2014 (29.09.14)		Date of mailing of the international search report 07 October, 2014 (07.10.14)										
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.										
Facsimile No.		Telephone No.										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068421

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-518137 A (Bayer Intellectual Property GmbH), 20 May 2013 (20.05.2013), entire text & EP 2348061 A1 & WO 2011/089154 A2 & CN 102741312 A & KR 10-2012-0123666 A	1-6
A	WO 2007/145368 A1 (Kansai Paint Co., Ltd.), 21 December 2007 (21.12.2007), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 4-41517 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 12 February 1992 (12.02.1992), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08F283/02(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D151/08(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. C08F283/02, C08F2/44, C09D7/12, C09D101/00-201/10, C08G18/67, C08G64/42		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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） Thomson Innovation		
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 2010-254948 A（三井化学株式会社）2010.11.11, 全文 （ファミリーなし）	1-6
A	JP 3-181517 A（ダイセル化学工業株式会社）1991.08.07, 全文 & US 5143997 A & EP 424219 A2 & DE 69026902 C & DE 69026902 D	1-6
A	JP 2011-207953 A（長瀬産業株式会社）2011.10.20, 全文 （ファミリーなし）	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 29.09.2014	国際調査報告の発送日 07.10.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 細井 龍史 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9446

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
A	JP 2013-518137 A (バイエル・インテレクチュアル・プロパティ・ ゲゼルシャフト・ミット・ベシユレンクテル・ハフツング) 2013.05.20, 全文 & EP 2348061 A1 & WO 2011/089154 A2 & CN 102741312 A & KR 10-2012-0123666 A	1-6
A	WO 2007/145368 A1 (関西ペイント株式会社) 2007.12.21, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 4-41517 A (旭化成工業株式会社) 1992.02.12, 全文 (ファミリーなし)	1-6