(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
2022年11月24日(24.11.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/244278 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 167/08 (2006.01)　*C08G 63/47* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2021/032259

(22) 国際出願日：　2021年9月2日(02.09.2021)

(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 2021-083129　2021年5月17日(17.05.2021)　JP

(71) 出願人：ハリマ化成株式会社 **(HARIMA CHEMICALS, INCORPORATED)** [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足６７１番地の４ Hyogo (JP).

(72) 発明者：ジリ ダリオ **(ZILLI, Dario)**; ハーヴェン１５２０・ケテニスラーン１シー・ビー・９１３０カロ ローターインク内 Haven (BE). 松島 広典 **(MATSUSHIMA, Hironori)**; ハーヴェン１５２０・ケテニスラーン１シー・ビー・９１３０カロ ローターインク内 Haven (BE). アウドゥンナート ステファン **(AUDENAERT, Stefan)**; ハーヴェン１５２０・ケテニスラーン１シー・ビー・９１３０カロ ローターインク内 Haven (BE). ブルフンノ ヨウ **(VERHOENE, Jo)**; ハーヴェン１５２０・ケテニスラーン１シー・ビー・９１３０カロ ローターインク内 Haven (BE). 増田 和香子 **(MASUDA, Wakako)**; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足６７１番地の４ ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 林 俊介 **(HAYASHI, Shunsuke)**; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足６７１番地の４ ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人：岡本 寛之，外 **(OKAMOTO, Hiroyuki** et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原４丁目５番３６号 ＯＮＥＳＴ新大阪スクエア３階 いくみ特許事務所内 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, 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, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2022/244278 A1

(54) **Title:** AQUEOUS COATING AGENT, ARTICLE, AND PRODUCTION METHOD OF ROSIN-MODIFIED POLYESTER RESIN

(54) 発明の名称： 水性コート剤、物品、および、ロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法

(57) **Abstract:** This aqueous coating agent contains an aqueous medium and a polyester resin component. The polyester resin component contains a rosin-modified polyester resin, which is the reaction product of raw material components including (A) a rosin, (B) an α,β-unsaturated dicarboxylic acid, and (C) polyols. The acid value of the polyester resin component is 60-180 mgKOH/g. The hydroxyl value of the polyester resin component is 20-180 mgKOH/g.

(57) 要約：水性コート剤は、水性媒体およびポリエステル樹脂成分を含む。ポリエステル樹脂成分は、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールとを含む原料成分の反応生成物であるロジン変性ポリエステル樹脂を含む。ポリエステル樹脂成分の酸価が、６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。ポリエステル樹脂成分の水酸基価が、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。

明　細　書

発明の名称 ：

水性コート剤、物品、および、ロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、水性コート剤、物品、および、ロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、水性コート剤が知られている。水性コート剤は、例えば、基材に塗工され、塗膜を形成する。

[0003]　水性コート剤は、例えば、以下の方法で得られる樹脂を含んでいる。すなわち、まず、脂肪酸ダイマー１８５．２ｇと、パインオイルロジン１４５３．３ｇと、フェノールスルホン酸６ｇ、ポリグリセロール１８５．２ｇとを混合する。次いで、混合物を２５０～２７０℃まで加熱し、酸価が６ｍｇＫＯＨ／ｇになるまで反応させる。これにより、耐水性に優れる樹脂塗膜が得られる（例えば、特許文献１（実施例１）参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許出願公開２０１３／０１９７１５２号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　一方、水性コート剤の利用分野によっては、耐水性ではなく、耐油性に優れる塗膜が要求される場合がある。

[0006]　本発明は、耐油性に優れる塗膜を形成できる水性コート剤、その水性コート剤により得られる塗膜を含む物品、および、水性コート剤に含まれるロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法である。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明［１］は、水性媒体およびポリエステル樹脂成分を含み、前記ポリエステル樹脂成分は、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールとを含む原料成分の反応生成物であるロジン変性ポリエステル樹脂を含み、前記ポリエステル樹脂成分の酸価が、６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、前記ポリエステル樹脂成分の水酸基価が、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、水性コート剤を、含んでいる。

[0008] 本発明［２］は、前記原料成分において、前記（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸の含有割合が、前記（Ａ）ロジン類１００モルに対して、７０モル以上１５０モル以下である、上記［１］に記載の水性コート剤を、含んでいる。

[0009] 本発明［３］は、前記（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸が、フマル酸および／または無水マレイン酸を含む、上記［１］または［２］に記載の水性コート剤を、含んでいる。

[0010] 本発明［４］は、前記原料成分が、さらに、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸を含む、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の水性コート剤を、含んでいる。

[0011] 本発明［５］は、前記（Ｄ）油脂および／または脂肪酸の含有割合が、前記原料成分の総量に対して、１０質量％以上３０質量％以下である、上記［４］に記載の水性コート剤を、含んでいる。

[0012] 本発明［６］は、さらに、スチレン－（メタ）アクリル共重合体を含有する、上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の水性コート剤を、含んでいる。

[0013] 本発明［７］は、さらに、ワックスを含有する、上記［１］～［６］のいずれか一項に記載の水性コート剤を、含んでいる。

[0014] 本発明［８］は、上記［１］～［７］のいずれか一項に記載の水性コート剤の塗膜を含む、物品を、含んでいる。

[0015] 本発明［９］は、（Ａ）ロジン類と（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と

を反応させ、第１生成物を得る第１工程と、前記第１工程の後、前記第１生成物と（Ｃ）ポリオールとを反応させ、第２生成物を得る第２工程とを備え、前記第２工程における反応温度が、２３０℃以下である、ロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法を、含んでいる。

[0016] 本発明［１０］は、前記第２工程の前に、前記（Ｃ）ポリオールを（Ｄ）油脂および／または脂肪酸により変性させる変性工程を備え、前記変性工程における反応温度が、２３０℃以上３００℃以下である、上記［９］に記載のロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法を、含んでいる。

発明の効果

[0017] 本発明の水性コート剤は、ロジン変性ポリエステル樹脂を含むポリエステル樹脂成分の酸価が所定範囲であり、かつ、ロジン変性ポリエステル樹脂を含むポリエステル樹脂成分の水酸基価が所定範囲である。そのため、本発明の水性コート剤は、耐油性に優れる塗膜を形成できる。

[0018] 本発明の物品は、上記の水性コート剤の塗膜を含むため、耐油性に優れる。

[0019] 本発明のロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法によれば、耐油性に優れるロジン変性ポリエステル樹脂を、得ることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の水性コート剤は、水性媒体およびポリエステル樹脂成分を含む。より具体的には、水性コート剤は、水性媒体と、水性媒体に溶解および／または分散されるポリエステル樹脂成分とを含んでいる。

[0021] 水性媒体としては、例えば、水および親水性溶剤が挙げられる。親水性溶剤としては、例えば、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、エーテルアルコール、エーテルアルコールアセテートおよびニトリルが挙げられる。アルコールとしては、例えば、メタノールおよびエタノールが挙げられる。ケトンとしては、例えば、アセトンが挙げられる。エステルとしては、例えば、酢酸エチルおよび酢酸ブチルが挙げられる。エーテルとしては、例えば、ジオキサンおよびテトラヒドロフランが挙げられる。エーテルアルコール

としては、例えば、セロソルブおよびカルビトールが挙げられる。エーテルアルコールアセテートとしては、例えば、セロソルブアセテートおよびカルビトールアセテートが挙げられる。ニトリルとしては、例えば、アセトニトリルが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。水性媒体として、好ましくは、水が挙げられる。

[0022] ポリエステル樹脂成分は、主成分として、ロジン変性ポリエステル樹脂を含んでいる。なお、主成分とは、総量に対して７５質量％以上、好ましくは、８０質量％以上の割合で含まれる成分である。また、ポリエステル樹脂成分は、詳しくは後述するが、未反応の原料成分を、副成分として含有できる。

[0023] ロジン変性ポリエステル樹脂は、ロジン類により変性されたポリエステル樹脂である。ロジン変性ポリエステル樹脂は、原料成分の反応生成物である。原料成分は、必須成分として、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールとを含む。

[0024] より具体的には、原料成分は、例えば、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールとからなる。この場合、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールとの総量は、原料成分に対して１００質量％である。

[0025] （Ａ）ロジン類は、植物由来の成分である。そのため、ロジン変性ポリエステル樹脂は、カーボンニュートラルに寄与できる。より具体的には、（Ａ）ロジン類は、松由来の化合物である。松としては、特に制限されず、例えば、メルクシ松、スラッシュ松および馬尾松が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0026] （Ａ）ロジン類としては、特に制限されず、公知の無変性ロジンおよび／またはその誘導体が挙げられる。無変性ロジンとしては、例えば、粗ロジンおよび精製ロジンが挙げられる。粗ロジンとしては、例えば、ガムロジン、トールロジンおよびウッドロジンが挙げられる。精製ロジンとしては、粗ロジンの精製物が挙げられる。ロジン誘導体としては、例えば、水添ロジン、

不均化ロジンおよび重合ロジンが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。なお、ロジンの産地は、特に制限されず、例えば、中国、ベトナム、インドネシアおよびブラジルが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0027] （Ａ）ロジン類として、造膜性および耐水性の観点から、好ましくは、無変性ロジンが挙げられ、より好ましくは、ガムロジンが挙げられる。

[0028] 原料成分の総量に対する（Ａ）ロジン類の含有割合は、造膜性、耐水性および耐タック性の観点から、例えば、２０質量％以上、好ましくは、２５質量％以上、より好ましくは、３０質量％以上、さらに好ましくは、３５質量％以上である。また、原料成分の総量に対する（Ａ）ロジン類の含有割合は、造膜性、耐水性および耐タック性の観点から、例えば、８０質量％以下、好ましくは、７０質量％以下、より好ましくは、６５質量％以下、さらに好ましくは、６０質量％以下、さらに好ましくは、５０質量％以下、とりわけ好ましくは、４０質量％以下である。

[0029] （Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸は、塗膜の耐油性を向上させる成分である。（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸およびこれらの無水物が挙げられる。無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸および無水シトラコン酸が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0030] （Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸として、好ましくは、フマル酸および無水マレイン酸が挙げられ、より好ましくは、フマル酸が挙げられる。すなわち、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸は、好ましくは、フマル酸および／または無水マレイン酸を含有し、より好ましくは、フマル酸を含有する。

[0031] 原料成分の総量に対する（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸の含有割合は、耐油性の観点から、例えば、３質量％以上、好ましくは、５質量％以上、より好ましくは、１０質量％以上、さらに好ましくは、１２質量％以上である。また、原料成分の総量に対する（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸の含有割合は、耐油性の観点から、例えば、４０質量％以下、好ましくは、３０

質量％以下、より好ましくは、２５質量％以下、さらに好ましくは、２０質量％以下である。

[0032] また、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸の含有割合は、（Ａ）ロジン類１００モルに対して、耐油性の観点から、例えば、５０モル以上、好ましくは、７０モル以上、より好ましくは、８０モル以上、さらに好ましくは、９０モル以上である。また、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸の含有割合は、（Ａ）ロジン類１００モルに対して、耐油性の観点から、例えば、２００モル以下、好ましくは、１５０モル以下、より好ましくは、１２０モル以下である。

[0033] （Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸が上記範囲を下回る場合、未反応の（Ａ）ロジン類が比較的多くなり、耐油性が低下する場合がある。また、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸が上記範囲を上回る場合、未反応の（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸が比較的多くなり、造膜性が低下する場合があり、その結果、耐油性が低下する場合がある。

[0034] （Ｃ）ポリオールとしては、例えば、２価アルコール、３価アルコールおよび４価以上のアルコールが挙げられる。２価アルコールとしては、直鎖アルキルジオール、分岐鎖アルキルジオールおよびエーテルジオールが挙げられる。直鎖アルキルジオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオールおよび１，６－ヘキサンジオールが挙げられる。分岐鎖アルキルジオールとしては、例えば、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，２－ブタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールおよび２，６－ジメチル－１－オクテン－３，８－ジオールが挙げられる。エーテルジオールとしては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよびジプロピレングリコールが挙げられる。

[0035] また、２価アルコールとしては、例えば、１，４－ジヒドロキシ－２－ブテン、イソソルビド、シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、トリシクロデカンジメチロール、ビスフェノールＡ、水添ビスフェノー

ルＡ、水添ビスフェノールＦ、水添ビスフェノールＳ、水添カテコール、水添レゾルシン、水添ハイドロキノンおよびジシクロペンタジエンジアリルアルコールコポリマーが挙げられる。３価アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールヘキサンおよびトリメチロールオクタンが挙げられる。４価以上のアルコールとしては、例えば、４～８価アルコールが挙げられる。４～８価アルコールとしては、例えば、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ソルビタン、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、イノシトールおよびトリペンタエリスリトールが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0036] （Ｃ）ポリオールとして、耐油性の観点から、好ましくは、３価アルコールおよび４価以上のアルコールが挙げられ、より好ましくは、３価アルコールが挙げられ、さらに好ましくは、トリメチロールプロパン、グリセリンおよびペンタエリスリトールが挙げられ、とりわけ好ましくは、グリセリンが挙げられる。

[0037] また、（Ｃ）ポリオールの炭素数は、例えば、２以上、好ましくは、３以上である。また、（Ｃ）ポリオールの炭素数は、例えば、３０以下、好ましくは、２０以下、より好ましくは、１０以下、さらに好ましくは、８以下である。

[0038] 原料成分の総量に対する（Ｃ）ポリオールの含有割合は、耐油性の観点から、例えば、５質量％以上、好ましくは、８質量％以上、より好ましくは、１２質量％以上、さらに好ましくは、１３質量％以上、とりわけ好ましくは、１５質量％以上である。また、原料成分の総量に対する（Ｃ）ポリオールの含有割合は、耐油性の観点から、例えば、４０質量％以下、好ましくは、３０質量％以下、より好ましくは、２５質量％以下、さらに好ましくは、２０質量％以下である。

[0039] 原料成分は、任意成分として、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸を含有できる。原料成分が、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸を含んでいれば、塗膜

の耐油性を向上できる。

[0040] より具体的には、原料成分は、例えば、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールと、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸とからなる。この場合、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールと、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸との総量は、原料成分に対して１００質量％である。

[0041] 油脂としては、例えば、例えば、亜麻仁油、柚子油、ピスタチオ油、米油、サフラワー油、杏子油、綿実油、ごま油、コーン油、スイカ油、大豆油、ケシ油、リンゴ油、ひまわり油、さぼてん油、トール油、くるみ油、桐油、および、ひまし油が挙げられる。また、脂肪酸としては、例えば、上記油脂に由来する脂肪酸が挙げられる。脂肪酸として、より具体的には、亜麻仁油脂肪酸、柚子油脂肪酸、ピスタチオ油脂肪酸、米油脂肪酸、サフラワー油脂肪酸、杏子油脂肪酸、綿実油脂肪酸、ごま油脂肪酸、コーン油脂肪酸、スイカ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、ケシ油脂肪酸、リンゴ油脂肪酸、ひまわり油脂肪酸、さぼてん油脂肪酸、トール油脂肪酸、くるみ油脂肪酸、桐油脂肪酸、および、ひまし油脂肪酸が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0042] 原料成分の総量に対する（Ｄ）油脂および／または脂肪酸（併用される場合、それらの総量）の含有割合は、柔軟性、耐水性および耐油性の観点から、例えば、０質量％以上、好ましくは、１０質量％以上、より好ましくは、１２質量％以上、さらに好ましくは、１５質量％以上、とりわけ好ましくは、１７質量％以上である。また、原料成分の総量に対する（Ｄ）油脂および／または脂肪酸（併用される場合、それらの総量）の含有割合は、柔軟性、耐水性および耐油性の観点から、例えば、４０質量％以下、好ましくは、３５質量％以下、より好ましくは、３０質量％以下、さらに好ましくは、２５質量％以下である。

[0043] （Ｄ）油脂および／または脂肪酸として、耐油性の観点から、好ましくは、所定のヨウ素価を有する油脂および／または脂肪酸が挙げられる。より具

体的には、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸のヨウ素価は、耐油性の観点から、例えば、５０ｍｇ／１００ｍｇ以上、好ましくは、７０ｍｇ／１００ｍｇ以上、より好ましくは、１００ｍｇ／１００ｍｇ以上である。

[0044] さらに好ましくは、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸は、耐油性の観点から、ヨウ素価１００ｍｇ／１００ｇ以上の油脂および／または脂肪酸を主成分として含む。なお、主成分とは、８０質量％以上、好ましくは、９０質量％以上、より好ましくは、９５質量％以上を示す。すなわち、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸の総量に対して、ヨウ素価１００以上の油脂および／または脂肪酸の含有割合が、例えば、８０質量％以上、好ましくは、９０質量％以上、より好ましくは、９５質量％以上である。とりわけ好ましくは、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸は、ヨウ素価１００ｍｇ／１００ｇ以上の油脂および／または脂肪酸からなる。

[0045] ヨウ素価１００ｍｇ／１００ｇ以上の油脂および／または脂肪酸としては、例えば、亜麻仁油、柚子油、ピスタチオオイル、米油、サフラワーオイル、杏子油、綿実油、ごま油、コーン油、スイカ油、大豆油、ケシ油、リンゴ油、ひまわり油、さぼてん油、トール油、くるみ油、桐油、ひまし油、および、これら油脂に由来する脂肪酸が挙げられる。

[0046] なお、ヨウ素価は、基準油脂分析試験法（社団法人日本油化学会）の「２．３．４．１－１９９６（ウィイス－シクロヘキサン法）」により測定される値である。具体的には、ヨウ素価の測定では、まず、測定対象の植物油０．１５ｇを、シクロヘキサン１０ｍｌに溶解させる。次いで、これらの溶解液にウィイス液２５ｍＬを加え、暗所で約１時間放置する。その後、上記溶解液を０．１ｍｏｌ／Ｌのチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。

[0047] そして、終点に到達するまでに滴下したチオ硫酸ナトリウム標準液の量に基づいて、ヨウ素価を算出する。

[0048] また、原料成分は、任意成分として、（Ｅ）その他のカルボン酸を含有できる。（Ｅ）その他のカルボン酸は、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸とを除くカルボン酸

である。

[0049] より具体的には、原料成分は、例えば、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールと、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸と、（Ｅ）その他のカルボン酸とからなる。この場合、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールと、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸と、（Ｅ）その他のカルボン酸との総量は、原料成分に対して１００質量％である。

[0050] また、原料成分は、例えば、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールと、（Ｅ）その他のカルボン酸とからなる。この場合、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールと、（Ｅ）その他のカルボン酸との総量は、原料成分に対して１００質量％である。

[0051] （Ｅ）その他のカルボン酸としては、例えば、α，β－不飽和モノカルボン酸、および、α位炭素とβ位炭素との間に不飽和結合を有しないカルボン酸が挙げられる。

[0052] α，β－不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸およびメタクリル酸が挙げられる。これらは単独使用または２種類以上併用できる。

[0053] 原料成分の総量に対するα，β－不飽和モノカルボン酸の含有割合は、耐油性の観点から、例えば、０質量％以上、好ましくは、５質量％以上、より好ましくは、８質量％以上、さらに好ましくは、１０質量％以上である。また、原料成分の総量に対するα，β－不飽和モノカルボン酸の含有割合は、耐油性の観点から、例えば、４０質量％以下、好ましくは、３０質量％以下、より好ましくは、２０質量％以下、さらに好ましくは、１５質量％以下である。

[0054] α位炭素とβ位炭素との間に不飽和結合を有しないカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタ

ル酸、オキサロ酢酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、２，２－ジメチルコハク酸、メチルグルタル酸、ジメチルグルタル酸、ジグリコール酸、１，３－アセトンジカルボン酸、ケトグルタル酸、シクロプロパン－１，１－ジカルボン酸、シクロブタン－１，１－ジカルボン酸、シクロヘキサン－１，１－ジカルボン酸、２－オキソアジピン酸、４－オキソヘプタン二酸、５－オキソアゼライン酸、フェニレンジオキシ二酢酸、インダン－２，２－ジカルボン酸、ナフタレン－２，６－ジカルボン酸、ナフタレン－２，７－ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸およびピロメリット酸が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0055] α位炭素とβ位炭素との間に不飽和結合を有しないカルボン酸として、好ましくは、コハク酸およびアジピン酸が挙げられる。α位炭素とβ位炭素との間に不飽和結合を有しないカルボン酸により、耐油性の向上を図ることができる。

[0056] 原料成分の総量に対する、α位炭素とβ位炭素との間に不飽和結合を有しないカルボン酸の含有割合は、耐油性の観点から、例えば、０質量％以上、好ましくは、５質量％以上、より好ましくは、８質量％以上、さらに好ましくは、１０質量％以上である。また、原料成分の総量に対する、α位炭素とβ位炭素との間に不飽和結合を有しないカルボン酸の含有割合は、耐油性の観点から、例えば、３０質量％以下、好ましくは、２５質量％以下、より好ましくは、２０質量％以下、さらに好ましくは、１５質量％以下である。

[0057] また、（Ｅ）その他のカルボン酸として、上記α，β－不飽和モノカルボン酸と、α位炭素とβ位炭素との間に不飽和結合を有しないカルボン酸とが併用されていてもよい。このような場合、α，β－不飽和モノカルボン酸と、α位炭素とβ位炭素との間に不飽和結合を有しないカルボン酸との総量は、原料成分の総量に対して、例えば、０質量％以上、好ましくは、５質量％以上である。また、α，β－不飽和モノカルボン酸と、α位炭素とβ位炭素との間に不飽和結合を有しないカルボン酸との総量は、原料成分の総量に対

して、例えば、６０質量％以下、好ましくは、４０質量％以下である。

[0058] そして、ロジン変性ポリエステル樹脂は、上記の原料成分を反応させた反応生成物として、得ることができる。この反応では、例えば、上記の原料成分を一括反応させてもよく、また、原料成分を多段反応させてもよい。好ましくは、上記の原料成分を、多段反応させる。

[0059] 多段反応において、反応順序は特に制限されない。好ましくは、まず、（Ａ）ロジン類と（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸とを反応させ、第１生成物を得る。次いで、第１生成物と（Ｃ）ポリオールとを反応させ、ロジン変性ポリエステル樹脂を含む第２生成物を得る。

[0060] より具体的には、この方法では、まず、（Ａ）ロジン類と（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸とを上記の割合で配合する。そして、（Ａ）ロジン類と（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸とを反応させる。これにより、第１生成物を得る（第１工程）。

[0061] より具体的には、第１工程では、（Ａ）ロジン類中の共役二重結合に対して、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸中の二重結合を、ディールス・アルダー反応させる。

[0062] 第１工程における反応温度は、ロジン変性ポリエステル樹脂の酸価および水酸基価を調整する観点から、例えば、１５０℃以上、好ましくは、１７０℃以上、より好ましくは、１８０℃以上である。また、第１工程における反応温度は、ロジン変性ポリエステル樹脂の酸価および水酸基価を調整する観点から、例えば、２３０℃以下、好ましくは、２２０℃以下、より好ましくは２００℃以下である。

[0063] 第１工程における反応時間は、ロジン変性ポリエステル樹脂の酸価および水酸基価を調整する観点から、例えば、０．１時間以上、好ましくは、０．５時間以上である。また、第１工程における反応時間は、ロジン変性ポリエステル樹脂の酸価および水酸基価を調整する観点から、例えば、５時間以下、好ましくは、３時間以下である。

[0064] なお、第１工程では、必要に応じて、公知の反応触媒を、適宜の割合で添

加できる。また、第１工程において、原料成分は、無溶剤下で反応してもよく、また、公知の溶剤の存在下で反応してもよい。

[0065] これにより、第１生成物が得られる。第１生成物は、（Ａ）ロジン類に由来する３級カルボキシ基（アビエチン酸モノマーの３級カルボキシ基）と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸に由来する２級カルボキシ基とを含有する。

[0066] 次いで、この方法では、第１生成物に対して（Ｃ）ポリオールを、上記の割合で配合する。そして、第１生成物と（Ｃ）ポリオールとを反応させる。これにより、第２生成物を得る（第２工程）。

[0067] より具体的には、第２工程では、第１生成物に含まれるカルボキシ基と、（Ｃ）ポリオールに含まれる水酸基とを、エステル化反応させる。

[0068] 第２工程における反応温度は、ロジン変性ポリエステル樹脂の酸価および水酸基価を調整する観点から、例えば、１５０℃以上、好ましくは、１６０℃以上、より好ましくは、１７０℃以上、さらに好ましくは、１８０℃以上である。また、第２工程における反応温度は、ロジン変性ポリエステル樹脂の酸価および水酸基価を調整する観点から、例えば、２３０℃以下、好ましくは、２２０℃以下、より好ましくは、２１０℃以下、さらに好ましくは、２００℃以下である。

[0069] 反応温度が上記範囲であれば、（Ａ）ロジン類に由来する３級カルボキシ基の反応を抑制して、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸に由来する２級カルボキシ基を反応させることができる。そのため、造膜性および耐油性が向上する。

[0070] より具体的には、反応温度が上記上限を上回る場合、（Ａ）ロジン類に由来する３級カルボキシ基と、（Ｃ）ポリオールに含まれる水酸基とが反応し、ポリエステル樹脂成分が網目構造を形成し易くなる。そのため、ロジン変性ポリエステル樹脂を、水性コート剤に使用すると、耐油性が低下する場合がある。また、反応温度が上記下限を下回る場合、反応が十分に進行せず、耐油性が低下する場合がある。

[0071] 第２工程における反応時間は、ロジン変性ポリエステル樹脂の酸価および水酸基価を調整する観点から、例えば、１時間以上、好ましくは、３時間以上である。また、第２工程における反応時間は、ロジン変性ポリエステル樹脂の酸価および水酸基価を調整する観点から、例えば、４８時間以下、好ましくは、２４時間以下である。また、この反応では、必要に応じて、エステル化反応により生じる縮合水を、公知の方法で留去することができる。

[0072] また、第２工程では、必要に応じて、第１生成物および（Ｃ）ポリオールとともに、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸を、上記の割合で添加し、反応させることができる。より具体的には、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸に含まれるカルボキシ基と、（Ｃ）ポリオールに含まれる水酸基とを、エステル化反応させることができる。

[0073] また、第２工程では、必要に応じて、第１生成物および（Ｃ）ポリオールとともに、（Ｅ）その他のカルボン酸を、上記の割合で添加し、反応させることができる。より具体的には、（Ｅ）その他のカルボン酸に含まれるカルボキシ基と、（Ｃ）ポリオールに含まれる水酸基とを、エステル化反応させることができる。

[0074] なお、第２工程では、必要に応じて、公知の反応触媒を、適宜の割合で添加できる。また、第２工程において、原料成分は、無溶剤下で反応してもよく、また、公知の溶剤の存在下で反応してもよい。

[0075] これにより、第２生成物が得られる。第２生成物は、ロジン変性ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物である。第２生成物（樹脂組成物）は、水性コート剤のポリエステル樹脂成分として使用可能である。

[0076] また、原料成分が（Ｄ）油脂および／または脂肪酸を含有する場合には、上記第２工程の前に、（Ｃ）ポリオールを、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸により変性することもできる（変性工程）。

[0077] 変性工程における配合割合は、適宜設定されるが、例えば、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸１モルに対して、（Ｃ）ポリオールの水酸基が、例えば、３モル以上、好ましくは、１０モル以上であり、例えば、５０モル以下、

好ましくは、４０モル以下である。

[0078] 変性工程における反応温度は、耐油性および造膜性の観点から、例えば、２３０℃以上、好ましくは、２４０℃以上、より好ましくは、２５０℃以上である。また、変性工程における反応温度は、耐油性および造膜性の観点から、例えば、３００℃以下、好ましくは、２８０℃以下、より好ましくは、２７０℃以下である。反応温度が過度に低い場合、変性工程における反応が進行せず、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸が、樹脂中に組み込まれない場合がある。そのため、耐油性および造膜性が低下する場合がある。また、反応温度が過度に高い場合、分解反応を生じ、低分子量成分の増加を惹起する場合がある。そのため、耐油性および造膜性が低下する場合がある。

[0079] 変性工程における反応時間は、耐油性および造膜性の観点から、例えば、０．５時間以上、好ましくは、１時間以上である。また、変性工程における反応時間は、耐油性および造膜性の観点から、例えば、２０時間以下、好ましくは、１０時間以下である。

[0080] なお、変性工程では、必要に応じて、公知の反応触媒を、適宜の割合で添加することができる。また、変性工程において、原料成分は、無溶剤下で反応してもよく、また、公知の溶剤の存在下で反応してもよい。

[0081] そして、上記の方法によれば、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸で変性された（Ｃ）ポリオールが得られる。そして、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸で変性された（Ｃ）ポリオールが、上記第２工程で使用される。すなわち、第１生成物と、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸で変性された（Ｃ）ポリオールとが、エステル化反応する。

[0082] これにより、第２生成物が得られる。第２生成物は、ロジン変性ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物である。第２生成物（樹脂組成物）は、水性コート剤のポリエステル樹脂成分として使用可能である。

[0083] ロジン変性ポリエステル樹脂の重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）は、例えば、１，０００以上、好ましくは、３，０００以上、より好ましくは、５，０００以上である。また、ロジン変性ポリエステル樹脂の重量平均

分子量（標準ポリスチレン換算）は、例えば、１００，０００以下、好ましくは、７０，０００以下、より好ましくは、５０，０００以下である。

[0084] また、ロジン変性ポリエステル樹脂の軟化点（測定方法：メトラー法）は、造膜性および耐タック性観点から、例えば、７０℃以上、好ましくは、７５℃以上、より好ましくは、８０℃以上である。また、ロジン変性ポリエステル樹脂の軟化点（測定方法：メトラー法）は、造膜性および耐タック性観点から、例えば、１５０℃以下、好ましくは、１３０℃以下、より好ましくは、１２０℃以下である。

[0085] また、ロジン変性ポリエステル樹脂の含有割合は、ポリエステル樹脂成分の総量に対して、例えば、７５質量％以上、好ましくは、８０質量％以上である。また、ロジン変性ポリエステル樹脂の含有割合は、ポリエステル樹脂成分の総量に対して、例えば、１００質量％以下、好ましくは、９０質量％以下である。

[0086] なお、ポリエステル樹脂成分は、ロジン変性ポリエステル樹脂の他、未反応の原料成分を含んでいてもよい。未反応の原料成分としては、例えば、（Ａ）未反応のロジン類、（Ｂ）未反応のα，β－不飽和ジカルボン酸、（Ｃ）未反応のポリオール、（Ｄ）未反応の油脂および／または脂肪酸、および、（Ｅ）未反応のその他のカルボン酸が挙げられる。未反応の原料成分は、必要により、樹脂組成物から除去される。

[0087] 未反応の原料成分の分子量は、通常、５００以下である。以下において、未反応の原料成分を、分子量５００以下の成分と称する。分子量５００以下の成分の含有割合は、樹脂組成物（ポリエステル樹脂成分）の総量に対して、例えば、２５質量％以下、好ましくは、２０質量％以下である。また、分子量５００以下の成分の含有割合は、樹脂組成物（ポリエステル樹脂成分）の総量に対して、例えば、０質量％以上、好ましくは、１０質量％以上である。

[0088] 分子量５００以下の成分が、ポリエステル樹脂成分に対して過度に含まれている場合、成膜性および耐油性が低下する場合がある。なお、分子量５０

０以下の成分の含有割合は、後述する実施例に準拠して、ゲルパーミエーションクロマトグラフにより、測定される。

[0089] ポリエステル樹脂成分の酸価は、耐油性の観点から、６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、好ましくは、８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、より好ましくは、１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、さらに好ましくは、１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である。また、ポリエステル樹脂成分の酸価は、耐油性の観点から、１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、好ましくは、１７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは、１６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、さらに好ましくは、１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、とりわけ好ましくは、１３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。なお、ポリエステル樹脂成分の酸価は、ＪＩＳ　Ｋ　５６０１－２－１（１９９９年）に準拠して測定される。

[0090] ポリエステル樹脂成分の水酸基価は、耐油性の観点から、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、好ましくは、４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、より好ましくは、６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、さらに好ましくは、８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、さらに好ましくは、１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、とりわけ好ましくは、１３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上である。また、ポリエステル樹脂成分の水酸基価は、耐油性の観点から、１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、好ましくは、１７０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは、１６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、さらに好ましくは、１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、とりわけ好ましくは、１４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。なお、水酸基価は、ＪＩＳ　Ｋ　００７０（１９９２年）に準拠して測定される。

[0091] なお、ポリエステル樹脂成分の酸価および水酸基価を上記の範囲に調整するためには、例えば、原料成分の配合量を上記の割合に調整し、かつ、反応温度および反応時間を上記の条件に調整する。

[0092] そして、上記のポリエステル樹脂成分を、水性媒体に溶解および／または分散させることによって、水性コート剤が得られる。

[0093] 水性媒体とポリエステル樹脂成分との割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、水性媒体とポリエステル樹脂成分との総量に対し

て、水性媒体が、例えば、５質量％以上、好ましくは、１０質量％以上である。また、水性媒体とポリエステル樹脂成分との総量に対して、水性媒体が、例えば、８０質量％以下、好ましくは、７０質量％以下である。また、水性媒体とポリエステル樹脂成分との総量に対して、ポリエステル樹脂成分が、例えば、２０質量％以上、好ましくは、３０質量％以上である。また、水性媒体とポリエステル樹脂成分との総量に対して、ポリエステル樹脂成分が、例えば、９５質量％以下、好ましくは、９０質量％以下である。水性媒体とポリエステル樹脂成分との割合が上記範囲であれば、急激な粘度上昇を抑制でき、かつ、水性コート剤の生産性、塗工性および乾燥性を向上できる。

[0094] また、水性コート剤は、水性媒体およびポリエステル樹脂成分に加えて、その他の樹脂を含有できる。その他の樹脂は、上記のポリエステル樹脂成分を除く樹脂である。

[0095] その他の樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン変性アクリル樹脂、シリコーンアクリル樹脂、変性シリコーンアクリル樹脂、ロジンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペンフェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、石油樹脂、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、エチレン－酢酸ビニル樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂およびセルロース樹脂が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0096] その他の樹脂として、好ましくは、スチレン変性アクリル樹脂が挙げられる。水性コート剤が、スチレン変性アクリル樹脂を含有する場合、より優れた耐油性が得られる。

[0097] スチレン変性アクリル樹脂として、より具体的には、スチレン－（メタ）アクリル共重合体が挙げられる。水性コート剤は、耐油性の観点から、好ましくは、スチレン－（メタ）アクリル共重合体を含有する。なお、（メタ）アクリルは、アクリルおよび／またはメタクリルを示す。

[0098] スチレン－（メタ）アクリル共重合体は、例えば、スチレン類と、スチレン類に対して共重合可能な（メタ）アクリル系モノマーとを含むモノマー成

分の共重合により得られる。

[0099] スチレン類としては、例えば、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、エチルビニルトルエン、および、クロルメチルスチレンが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。スチレン類として、好ましくは、スチレンが挙げられる。

[0100] スチレン類の含有割合は、モノマー成分の総量に対して、例えば、１０質量％以上、好ましくは、２０質量％以上である。また、スチレン類の含有割合は、モノマー成分の総量に対して、例えば、８０質量％以下、好ましくは、７０質量％以下である。スチレン類の含有割合が上記範囲であれば、とりわけ優れた耐油性が得られる。

[0101] （メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル、および、親水性基含有（メタ）アクリル系モノマーが挙げられる。

[0102] （メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、炭素数１～２４のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。なお、アルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよく、炭素環（脂環および／または芳香環）を有していてもよい。（メタ）アクリル酸エステルとして、より具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｉ－プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｉ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ｉ－デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸セチル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、および、（メタ）アクリル酸ベンジルが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0103] （メタ）アクリル酸エステルとして、好ましくは、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチルおよび（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシルが挙げられ、より好ましくは、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、および、アクリル酸２－エチルヘキシルが挙げられる。また、（メタ

）アクリル酸エステルとして、さらに好ましくは、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルおよびアクリル酸２－エチルヘキシルの併用が挙げられる。また、（メタ）アクリル酸エステルとして、さらに好ましくは、メタクリル酸メチルおよびアクリル酸ブチルの併用が挙げられる。

[0104] 親水性基含有（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、水酸基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー、および、複素環含有モノマーが挙げられる。

[0105] 水酸基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、ポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、および、グリセロールモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。水酸基含有モノマーとして、好ましくは、メタクリル酸２－ヒドロキシエチルが挙げられる。

[0106] カルボキシル含有モノマーとしては、例えば、モノカルボン酸含有モノマー、ジカルボン酸含有モノマー、および、酸無水物が挙げられる。モノカルボン酸含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、および、クロトン酸が挙げられる。ジカルボン酸含有モノマーとしては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、および、シトラコン酸などが挙げられる。酸無水物としては、モノカルボン酸含有モノマーおよびジカルボン酸含有モノマーの酸無水物が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。カルボキシル含有モノマーとして、好ましくは、モノカルボン酸含有モノマーが挙げられ、より好ましくは、メタクリル酸が挙げられる。

[0107] アミノ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－（ジメチルアミノ）エチルおよびジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0108] アミド基含有モノマーとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－イソプロピルアクリルアミド、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニ

ルアセトアミド、および、Ｎ，Ｎ’－ジメチルアクリルアミドが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0109] 複素環含有モノマーとしては、例えば、Ｎ－ビニルピロリドンが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0110] 親水性基含有（メタ）アクリル系モノマーは、単独使用または２種類以上併用できる。親水性基含有（メタ）アクリル系モノマーとして、好ましくは、水酸基含有モノマーおよびカルボキシル基含有モノマーが挙げられる。

[0111] （メタ）アクリル系モノマーは、単独使用または２種類以上併用できる。（メタ）アクリル系モノマーとして、好ましくは、（メタ）アクリル酸エステル、および、親水性基含有（メタ）アクリル系モノマーが挙げられ、より好ましくは、（メタ）アクリル酸エステルと親水性基含有（メタ）アクリル系モノマーとの併用が挙げられる。

[0112] すなわち、モノマー成分は、好ましくは、スチレン類と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、親水性基含有（メタ）アクリル系モノマーとを含有する。

[0113] また、モノマー成分は、より好ましくは、スチレン類と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、水酸基含有モノマーおよび／またはカルボキシル基含有モノマーとを含有する。

[0114] また、モノマー成分は、さらに好ましくは、スチレン類と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、水酸基含有モノマーおよび／またはカルボキシル基含有モノマーとからなる。

[0115] （メタ）アクリル系モノマーの含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0116] 例えば、（メタ）アクリル系モノマーが、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有する場合、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有割合（総量）は、例えば、モノマー成分の総量に対して、例えば、１０質量％以上、好ましくは、２０質量％以上である。また、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの含有割合（総量）は、モノマー成分の総量に対して、例えば、９

０質量％以下、好ましくは、８０質量％以下である。

[0117] また、（メタ）アクリル系モノマーが、水酸基含有モノマーを含有する場合、水酸基含有モノマーの含有割合（総量）は、例えば、モノマー成分の総量に対して、例えば、５質量％以上、好ましくは、１０質量％以上である。また、水酸基含有モノマーの含有割合（総量）は、モノマー成分の総量に対して、例えば、６０質量％以下、好ましくは、５０質量％以下である。

[0118] また、（メタ）アクリル系モノマーが、カルボキシル基含有モノマーを含有する場合、水酸基含有モノマーの含有割合（総量）は、例えば、モノマー成分の総量に対して、例えば、１質量％以上、好ましくは、３質量％以上である。また、カルボキシル基含有モノマーの含有割合（総量）は、モノマー成分の総量に対して、例えば、２０質量％以下、好ましくは、１０質量％以下である。

[0119] また、（メタ）アクリル系モノマーの含有割合（総量）は、例えば、モノマー成分の総量に対して、例えば、２０質量％以上、好ましくは、３０質量％以上である。また、（メタ）アクリル系モノマーの含有割合（総量）は、モノマー成分の総量に対して、例えば、９０質量％以下、好ましくは、９０質量％以下であり、より好ましくは、８０質量％以下である。

[0120] スチレン－（メタ）アクリル共重合体は、例えば、上記のモノマー成分を、公知の方法で重合させることにより得られる。より具体的には、例えば、まず、上記のモノマー成分を混合し、モノマー組成物を調製する。そして、モノマー組成物を、公知の水性溶剤の存在下で、乳化重合させる。水性溶剤としては、例えば、上記した水性媒体が挙げられる。重合において、モノマー組成物の添加方法は、特に制限されず、例えば、一括仕込み、分割仕込み、全量滴下および部分滴下が挙げられる。

[0121] また、上記の重合では、必要により、連鎖移動剤を配合できる。連鎖移動剤により、スチレン－（メタ）アクリル共重合体の重量平均分子量を調整できる。連鎖移動剤としては、例えば、油溶性連鎖移動剤および水溶性連鎖移動剤が挙げられる。油溶性連鎖移動剤としては、例えば、ｔ－ドデシルメル

カプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸ドデシルエステル、クメン、四塩化炭素、α－メチルスチレンダイマー、および、ターピノーレンが挙げられる。水溶性連鎖移動剤としては、例えば、メルカプトエタノール、チオグリコール酸、（メタ）アリルスルホン酸、および、これらの塩が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。なお、連鎖移動剤の種類および配合量は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0122] また、上記の重合では、必要により、重合開始剤を配合できる。重合開始剤としては、例えば、アゾ系開始剤および過酸化物系重合開始剤が挙げられる。アゾ系開始剤としては、例えば、アゾビスメチルブチロニトリル、ジメチルアゾビスイソブチレート、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル、および、アゾビス－２－アミジノプロパン塩酸塩が挙げられる。過酸化物系重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩、過酸化水素、過酸化ベンゾイル、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、および、クメンヒドロペルオキシドが挙げられる。また、重合開始剤として、レドックス開始剤を使用することもできる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。なお、重合開始剤の種類および配合量は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0123] また、上記の重合では、必要により、乳化剤を配合できる。乳化剤としては、例えば、低分子乳化剤および高分子乳化剤が挙げられる。

[0124] 低分子乳化剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ポリオキシアルキレン多環フェニルエーテル硫酸エステル塩（例えば、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシ

エチレン多環フェニルエーテル硫酸エステルアンモニウム、ポリオキシプロピレン多環フェニルエーテル硫酸エステルナトリウム、ポリオキシプロピレン多環フェニルエーテル硫酸エステルアンモニウムなど）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、および、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルが挙げられる。。高分子乳化剤としては、例えば、ポリビニルアルコールおよびポリエチレンオキシドが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0125] また、乳化剤として、反応性乳化剤も挙げられる。反応性乳化剤としては、例えば、エチレン性不飽和結合を含む官能基を１つ以上有するポリオキシアルキレンフェニルエーテルの硫酸エステル塩、エチレン性不飽和結合を含む官能基を１つ以上有するポリオキシエチレンアルキルエーテルのスルホコハク酸エステル塩、エチレン性不飽和結合を含む官能基を１つ以上有するポリオキシエチレンアルキルエーテルの硫酸エステル塩、エチレン性不飽和結合を含む官能基を１つ以上有するポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのスルホコハク酸エステル塩、エチレン性不飽和結合を含む官能基を１つ以上有するポリオキシアルキレンエーテルの硫酸エステル塩、エチレン性不飽和結合を含む官能基を１つ以上有するポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル塩、および、エチレン性不飽和結合を含む官能基を１つ以上有する酸性リン酸（メタ）アクリル酸エステル塩が挙げられる。エステル塩としては、例えば、エステルナトリウム塩およびエステルアンモニウム塩が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0126] なお、乳化剤の種類および配合量およびタイミングは、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0127] 重合条件は、特に制限されず、モノマー成分の種類、重合開始剤の種類、および、それらの量に応じて、適宜設定される。例えば、重合温度が、例えば、８０℃以上、好ましくは、８５℃以上である。また、重合温度が、例えば、１２０℃以下、好ましくは、１１５℃以下である。また、重合時間が、

例えば、２時間以上、好ましくは、３時間以上である。また、重合時間が、例えば、６時間以下、好ましくは、５時間以下である。

[0128] 上記重合により、スチレン－（メタ）アクリル共重合体の溶液および／または分散液が、得られる。

[0129] スチレン－（メタ）アクリル共重合体の溶液および／または分散液において、スチレン－（メタ）アクリル共重合体の固形分濃度は、例えば、５質量％以上、好ましくは、１０質量％以上である。また、スチレン－（メタ）アクリル共重合体の固形分濃度は、例えば、５０質量％以下好ましくは、４０質量％以下である。

[0130] また、スチレン－（メタ）アクリル共重合体の溶液および／または分散液の粘度（２５℃）は、例えば、１ｍＰａ・ｓ以上、好ましくは、５ｍＰａ・ｓ以上である。また、スチレン－（メタ）アクリル共重合体の溶液および／または分散液の粘度（２５℃）は、例えば、５００ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは、２００ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは、１００ｍＰａ・ｓ以下である。なお、粘度は、ＪＩＳ　Ｋ　７１１７－１（１９９９年）に準拠したＢ型粘度計により測定される。

[0131] また、スチレン－（メタ）アクリル共重合体の溶液および／または分散液には、必要により、中和剤が添加される。これにより、スチレン－（メタ）アクリル共重合体のアルカリ塩溶液が得られる。中和剤としては、例えば、アンモニアが挙げられる。

[0132] スチレン－（メタ）アクリル共重合体の溶液および／または分散液のｐＨは、例えば、３以上、好ましくは、４以上である。また、スチレン－（メタ）アクリル共重合体の溶液および／または分散液のｐＨは、例えば、１０以下、好ましくは、９以下である。

[0133] スチレン－（メタ）アクリル共重合体のガラス転移温度は、例えば、－３０℃以上、好ましくは、－１０℃以上である。また、スチレン－（メタ）アクリル共重合体のガラス転移温度は、例えば、１２０℃以下、好ましくは、１００℃以下である。なお、ガラス転移温度は、ＦＯＸの式により算出され

る。

[0134] スチレン－（メタ）アクリル共重合体の重量平均分子量は、例えば５０００以上、好ましくは、１００００以上である。また、スチレン－（メタ）アクリル共重合体の重量平均分子量は、例えば、３００００以下、好ましくは、２００００以下である。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより、標準ポリスチレン換算分子量として測定される。

[0135] 水性コート剤において、その他の樹脂の含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、ポリエステル樹脂成分１００質量部に対して、その他の樹脂（好ましくは、スチレン－（メタ）アクリル共重合体）が、例えば、０質量部以上、好ましくは、３０質量部以上、より好ましくは、５０質量部以上である。また、ポリエステル樹脂成分１００質量部に対して、その他の樹脂（好ましくは、スチレン－（メタ）アクリル共重合体）が、例えば、１０００質量部以下、好ましくは、５００質量部以下である。

[0136] また、水性コート剤は、ワックスを含有できる。水性コート剤は、好ましくは、ワックスを含有する。

[0137] ワックスとしては、例えば、脂肪酸アミドワックス、カルナバワックス、ライスワックス、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、みつろう、マイクロクリスタリンワックス、酸化ポリエチレン－ワックス、および、アマイドワックスが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0138] ワックスとして、好ましくは、脂肪酸アミドワックス、カルナバワックス、ポリオレフィンワックス、パラフィンワックスおよびマイクロクリスタリンワックスが挙げられ、より好ましくは、カルナバワックス、ポリオレフィンワックス、および、パラフィンワックスが挙げられる。

[0139] 脂肪酸アミドワックスとして、より具体的には、例えば、ペラルゴン酸アミド、カプリン酸アミド、ウンデシル酸アミド、ラウリン酸アミド、トリデシル酸アミド、ミリスチン酸アミド、ペンタデシル酸アミド、パルミチン酸

アミド、ヘプタデシル酸アミド、ステアリン酸アミド、ノナデカン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミド、リグノセリン酸アミド、オレイン酸アミド、セトレイン酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミド、および、これらの混合物が挙げられる。また、脂肪酸アミドワックスとして、動植物油脂脂肪酸アミドも挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0140] カルナバワックスとして、より具体的には、例えば、ＭＩＣＲＯＫＬＥＡＲ ４１８（Ｍｉｃｒｏ Ｐｏｗｄｅｒｓ，Ｉｎｃ．社製）、および、精製カルナバワックス1号粉末（日本ワックス社）が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0141] オレフィンワックスとして、より具体的には、例えば、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ＭＰＰ－６３５ＶＦ（Ｍｉｃｒｏ Ｐｏｗｄｅｒｓ，Ｉｎｃ．）、および、ＭＰ－６２０ＶＦ ＸＦ（Ｍｉｃｒｏ Ｐｏｗｄｅｒｓ，Ｉｎｃ）が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0142] パラフィンワックスとして、より具体的には、例えば、ＭＰ－２８Ｃ、ＭＰ－２２ＸＦ、ＭＰ－２８Ｃ（以上、Ｍｉｃｒｏ Ｐｏｗｄｅｒｓ，Ｉｎｃ．）が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0143] ワックスの融点は、耐油性および耐熱性の観点から、例えば、６０℃以上であり、例えば、１３０℃以下である。

[0144] 水性コート剤において、ワックスの含有割合は、目的および用途に応じて、適宜設定される。例えば、ポリエステル樹脂成分１００質量部に対して、ワックスが、例えば、０質量部以上、好ましくは、１質量部以上、より好ましくは、３質量部以上である。また、ポリエステル樹脂成分１００質量部に対して、ワックスが、例えば、５０質量部以下、好ましくは、３０質量部以下である。

[0145] 水性コート剤は、耐油性の観点から、好ましくは、ポリエステル樹脂成分と、その他の樹脂（好ましくは、スチレン－（メタ）アクリル共重合体）、

および／または、ワックスとを含有する。

[0146] 水性コート剤は、耐油性の観点から、より好ましくは、ポリエステル樹脂成分と、その他の樹脂（好ましくは、スチレン－（メタ）アクリル共重合体）と、ワックスとを含有する。

[0147] 例えば、水性コート剤が、ポリエステル樹脂成分およびスチレン－（メタ）アクリル共重合体を含有し、ワックスを含有しない場合、ポリエステル樹脂成分とスチレン－（メタ）アクリル共重合体との総量に対して、ポリエステル樹脂成分が、例えば、１０質量％以上、好ましくは、２０質量％以上である。また、ポリエステル樹脂成分とスチレン－（メタ）アクリル共重合体との総量に対して、ポリエステル樹脂成分が、例えば、８０質量％以下、好ましくは、５０質量％以下である。また、ポリエステル樹脂成分とスチレン－（メタ）アクリル共重合体との総量に対して、スチレン－（メタ）アクリル共重合体が、例えば、２０質量％以上、好ましくは、５０質量％以上である。また、ポリエステル樹脂成分とスチレン－（メタ）アクリル共重合体との総量に対して、スチレン－（メタ）アクリル共重合体が、例えば、９０質量％以下、好ましくは、８０質量％以下である。

[0148] また、水性コート剤が、ポリエステル樹脂成分およびワックスを含有し、スチレン－（メタ）アクリル共重合体を含有しない場合、ポリエステル樹脂成分とワックスとの総量に対して、ポリエステル樹脂成分が、例えば、１０質量％以上、好ましくは、２０質量％以上である。また、ポリエステル樹脂成分とワックスとの総量に対して、ポリエステル樹脂成分が、例えば、８０質量％以下、好ましくは、５０質量％以下である。また、ポリエステル樹脂成分とワックスとの総量に対して、ワックスが、例えば、２０質量％以上、好ましくは、５０質量％以上である。また、ポリエステル樹脂成分とワックスとの総量に対して、ワックスが、例えば、９０質量％以下、好ましくは、８０質量％以下である。

[0149] また、水性コート剤が、ポリエステル樹脂成分と、スチレン－（メタ）アクリル共重合体およびワックスとを含有する場合、ポリエステル樹脂成分と

スチレン－（メタ）アクリル共重合体とワックスとの総量に対して、ポリエステル樹脂成分が、例えば、１０質量％以上、好ましくは、２０質量％以上である。また、ポリエステル樹脂成分とスチレン－（メタ）アクリル共重合体とワックスとの総量に対して、ポリエステル樹脂成分が、例えば、９０質量％以下、好ましくは、８０質量％以下である。また、ポリエステル樹脂成分とスチレン－（メタ）アクリル共重合体とワックスとの総量に対して、スチレン－（メタ）アクリル共重合体が、例えば、１０質量％以上、好ましくは、２０質量％以上である。また、ポリエステル樹脂成分と、スチレン－（メタ）アクリル共重合体と、ワックスとの総量に対して、スチレン－（メタ）アクリル共重合体が、例えば、９０質量％以下、好ましくは、８０質量％以下である。また、ポリエステル樹脂成分と、スチレン－（メタ）アクリル共重合体と、ワックスとの総量に対して、ワックスが、例えば、１質量％以上、好ましくは、５質量％以上である。また、ポリエステル樹脂成分と、スチレン－（メタ）アクリル共重合体と、ワックスとの総量に対して、ワックスが、例えば、２０質量％以下、好ましくは、１０質量％以下である。

[0150] また、水性コート剤は、分散剤を含有できる。分散剤は、水性媒体中にロジン変性ポリエステル樹脂を安定して分散させるための添加剤である。分散剤としては、例えば、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、ポリカルボン酸系分散剤、ナフタレン縮合系分散剤、脂肪族アルコールサルフェート系分散剤、ポリエステル系分散剤、ポリエーテル系分散剤、ビニルポリマー系分散剤、アセチレンジオール系分散剤およびポリアミノアマイド系分散剤が挙げられる。これらは単独使用または２種類以上併用できる。分散剤の配合量は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0151] また、水性コート剤は、中和剤を含むことができる。すなわち、上記のポリエステル樹脂成分のカルボキシル基を、中和剤により中和することができる。中和により、水性媒体中におけるロジン変性ポリエステル樹脂の安定性を向上できる。

[0152] 中和剤としては、例えば、塩基性化合物が挙げられる。塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、イソプロピルアミン、アミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミノエタノール、エチルアミン、ジエチルアミン、イソブチルアミン、ジプロピルアミン、３－エトキシプロピルアミン、３－ジエチルアミノプロピルアミン、ｓｅｃ－ブチルアミン、プロピルアミン、ｎ－ブチルアミン、２－メトキシエチルアミン、３－メトキシプロピルアミン、２，２－ジメトキシエチルアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、Ｎ－メチルモルホリン、Ｎ－エチルモルホリン、ピロールおよびピリジンが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0153] 中和剤の配合量は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。より具体的には、中和剤の配合量は、水性コート剤の安定性の観点から、ロジン変性ポリエステル樹脂中のカルボキシル基に対して、例えば、０．５倍当量以上、好ましくは、０．８倍当量以上である。また、中和剤の配合量は、水性コート剤の安定性の観点から、ロジン変性ポリエステル樹脂中のカルボキシル基に対して、例えば、３０倍当量以下、好ましくは、１０倍当量以下である。

[0154] また、水性コート剤は、さらに、添加剤を適宜の割合で含有できる。添加剤としては、例えば、充填剤、増粘剤、発泡剤、酸化防止剤、耐光安定剤、耐熱安定剤および難燃剤が挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用できる。

[0155] そして、上記の水性コート剤は、ロジン変性ポリエステル樹脂を含むポリエステル樹脂成分の酸価が所定範囲であり、かつ、ロジン変性ポリエステル樹脂を含むポリエステル樹脂成分の水酸基価が所定範囲である。そのため、上記の水性コート剤は、耐油性に優れる塗膜を形成できる。

[0156] より具体的には、耐油性を向上させるために、上記のポリエステル樹脂成分は、比較的高い酸価を有している。しかし、酸価を高くするために、単に、α，β－不飽和ジカルボン酸を比較的多く使用し、一般的なエステル化反

応によりポリエステル樹脂成分を得る場合、エステル化反応においてゲル化を生じ易くなる。

[0157] これに対して、上記の方法では、エステル化反応における温度条件が比較的低く調整される。そのため、エステル化反応におけるゲル化が抑制される。とりわけ、エステル化反応における反応温度を、上記上限以下に調整することにより、（Ａ）ロジン類に由来する３級カルボキシ基の反応を抑制し、かつ、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸に由来するカルボキシ基を反応させることができる。そのため、上記の方法によれば、ゲル化を抑制しながら、酸価が比較的高いポリエステル樹脂成分を得ることができる。そのため、上記のポリエステル樹脂成分を含む水性コート剤は、耐油性に優れる塗膜を形成できる。

[0158] 本発明は、水性コート剤の塗膜を含む物品を、含んでいる。より具体的には、物品は、基材と、基材上に形成された水性コート剤の乾燥塗膜とを含んでいる。

[0159] 基材としては、例えば、プラスチックフィルム、蒸着フィルム、金属箔、紙、織布および不織布が挙げられる。基材として、好ましくは、プラスチックフィルムおよび紙が挙げられる。

[0160] 上記の水性コート剤は、基材に対して、公知の方法で塗工される。塗工方法としては、例えば、スプレー法、カーテンコーター法、フローコーター法、ロールコーター法、刷毛塗り法、浸漬法およびフレキソ印刷法が挙げられる。

[0161] その後、水性コート剤は、公知の方法で乾燥される。乾燥条件は、常温下における自然乾燥であってもよく、加熱乾燥であってもよい。好ましくは、加熱乾燥である。加熱乾燥における乾燥温度は、例えば、４０℃以上、好ましくは、５０℃以上である。また、乾燥温度は、例えば、２５０℃以下、好ましくは、２３０℃以下である。また、乾燥時間は、例えば、１秒以上、好ましくは、５秒以上である。また、乾燥時間は、例えば、６００秒以下、好ましくは、５００秒以下である。

[0162] これにより、水性コート剤の乾燥塗膜が得られ、その結果、基材および乾燥塗膜を含む物品が得られる。このような物品は、上記の水性コート剤の塗膜を含むため、耐油性に優れる。

実施例

[0163] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0164] ＜測定方法＞

（１）酸価

ポリエステル樹脂成分の酸価を、ＪＩＳ　Ｋ　５６０１－２－１（１９９９年）に準拠して測定した。

[0165] （２）水酸基価

ポリエステル樹脂成分の水酸基価を、ＪＩＳ　Ｋ　００７０（１９９２年）に準拠して測定した。

[0166] （３）分子量５００以下の成分の含有割合

分子量５００以下の成分の含有割合を、以下の方法で測定した。すなわち、ポリエステル樹脂成分をテトラヒドロフランに溶解させ、１．０ｇ／Ｌの試料を得た。次いで、示差屈折率検出器（ＲＩＤ）を装備したゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）によって、試料の分子量分布を得た。

[0167] その後、得られたクロマトグラム（チャート）から、標準ポリスチレンを検量線として、分子量５００以下の成分の含有割合を算出した。測定装置および測定条件を以下に示す。

[0168] データ処理装置：品番Ａｇｉｌｅｎｔ　１２６０　Ｉｎｆｉｎｉｔｙ　Ｉ

Ｉ（Ａｇｉｌｅｎｔ社製）

示差屈折率検出器：品番Ａｇｉｌｅｎｔ　１２６０　Ｉｎｆｉｎｉｔｙ ＩＩに内蔵されたＲＩ検出器（Ｇ７１６２Ａ）

カラム：品番ＰＬ　ｇｅｌｍｉｘｅｄ－Ｂ７．５×３００ｍｍ（Ａｇｉｌｅｎｔ社製），

３本

移動相：テトラヒドロフラン

カラム流量：１．０ｍｌ／ｍｉｎ

試料濃度：２．０ｇ／Ｌ

注入量：１０μＬ

測定温度：３０℃

分子量マーカー：標準ポリスチレン（Ａｇｉｌｅｎｔ社製　ＥａｓｉＣａｌ　Ｐｏｌｙｓｔｙｒｅｎｅ　Ｓｔａｎｄａｒｄｓ　ＰＳ－１使用）

[0169] 合成例１（樹脂１）

撹拌機と、水分離器付還流冷却器と、温度計とを備える４つ口フラスコに、窒素ガスを吹き込みながら、ガムロジン３９．６部を入れ、２１０℃まで昇温した。次いで、フラスコにフマル酸１２．９部を加え、２１０℃で約３０分間撹拌した。これにより、ガムロジンとフマル酸とをディールス・アルダー反応させ、第１生成物を得た（第１工程）。

[0170] 次いで、フラスコにアジピン酸２４．３部とグリセリンを２３．２部とを加え、１９０℃で約８時間、内容物をエステル化反応させた。これにより、第２生成物を得た（第２工程）。

[0171] 第２生成物を、ロジン変性ポリエステル樹脂を含むポリエステル樹脂成分（以下、樹脂１）とした。樹脂１の酸価は、１２５ｍｇＫＯＨ／ｇであった。樹脂１の水酸基価は、１３４ｍｇＫＯＨ／ｇであった。また、樹脂１において、分子量５００以下の成分の含有割合は、１８質量％であった。

[0172] 合成例９～１０、１４、１７および１９（樹脂９～１０、１４、１７および１９）

表１～表４に記載の処方に変更した以外は、合成例１と同じ方法で、樹脂９～１０、１４、１７および１９を得た。なお、反応条件は、表１～４に記載の条件に設定した。

[0173] 合成例２（樹脂２）

撹拌機と、水分離器付還流冷却器と、温度計とを備える４つ口フラスコに、窒素ガスを吹き込みながら、亜麻仁油（ヨウ素価１８０ｍｇ／１００ｇ）１７．８部と、グリセリン１８．１部と、酢酸リチウム（触媒）０．１部とを入れ、２５５℃まで昇温した。そして、２５５℃で３時間撹拌した。これにより、亜麻仁油によりグリセリンを変性し、亜麻仁油変性グリセリンを得た（変性工程）。

[0174] 一方、撹拌機と、水分離器付還流冷却器と、温度計とを備える４つ口フラスコに、ガムロジン３７．５部を入れ、２１０℃まで昇温した。次いで、フラスコにフマル酸１３．５部を加え、２１０℃で約３０分間撹拌した。これにより、ガムロジンとフマル酸とをディールス・アルダー反応させ、第１生成物を得た（第１工程）。

[0175] 次いで、フラスコに、亜麻仁油変性グリセリン（合計３５．９部）と、アジピン酸１３．１部とを加え、１９０℃で約８時間、内容物をエステル化反応させた。これにより、第２生成物を得た（第２工程）。

[0176] 第２生成物を、ロジン変性ポリエステル樹脂を含むポリエステル樹脂成分（以下、樹脂２）とした。樹脂２の酸価は、１２２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。樹脂２の水酸基価は、１３０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。樹脂２において、分子量５００以下の成分の含有割合は、１５質量％であった。

[0177] 合成例３～８および１５～１６（樹脂３～８および１５～１６）

表１～表４に記載の処方に変更した以外は、合成例２と同じ方法で、樹脂３～８および１５～１６を得た。なお、反応条件は、表１～４に記載の条件に設定した。

[0178] 合成例１１（樹脂１１）

撹拌機と、水分離器付還流冷却器と、温度計とを備える４つ口フラスコに

、窒素ガスを吹き込みながら、ガムロジン３７．５部を入れ、２１０℃まで昇温した。次いで、フラスコにフマル酸１２．２部を加え、２１０℃で約３０分間撹拌した。これにより、ガムロジンとフマル酸とをディールス・アルダー反応させ、第１生成物を得た（第１工程）。

[0179] 次いで、フラスコに、アジピン酸１２．１部と、グリセリン１９．７部と、トール油脂肪酸（ヨウ素価１４０ｍｇ／１００ｇ）１８．５部とを加え、１９０℃で約８時間、内容物をエステル化反応させた。これにより、第２生成物を得た（第２工程）。

[0180] 第２生成物を、ロジン変性ポリエステル樹脂を含むポリエステル樹脂成分（以下、樹脂１１）とした。樹脂１１の酸価は、１２０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。樹脂１１の水酸基価は、１４０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。樹脂１１において、分子量５００以下の成分の含有割合は、２１質量％であった。

[0181] 合成例１２～１３および１８（樹脂１２～１３および１８）

表１～表４に記載の処方に変更した以外は、合成例１１と同じ方法で、樹脂１２～１３および１８を得た。なお、反応条件は、表１～４に記載の条件に設定した。

[0182] 実施例１～１６および比較例１～３

表１～表４に記載の処方で、水性コート剤１～１６を得た。すなわち、還流管付き三角フラスコに、樹脂３０部と、２５％アンモニア水溶液１０部と、蒸留水６０部とを入れ、７０℃で約２時間撹拌した。これにより、樹脂を中和させるとともに、樹脂を溶解させ、水溶液を得た。

[0183] また、各水性コート剤を、２５０ｇ／ｍの板紙に対して、６μｍバーコーターを使用してコーティングした。その後、水性コート剤を乾燥させ、水性コート剤の塗膜を得た。また、水性コート剤の塗膜を備える物品（塗工紙）を得た。

[0184] ＜耐油性評価＞

パルプ製紙業界技術協会（ＴＡＰＰＩ）試験方法ＴＡＰＰＩ　Ｔ５５９ｃｍ－０２試験に従い、標準「キット」型試験を使用して、物品の表面の耐油

性を評価した。評価は１～１０の１０段階である。評価３以上である場合に、耐油性に優れると判断した。

[0185] ＜スチレン－（メタ）アクリル共重合体＞

製造例１

スチレン１０４部、メタクリル酸１７部、メタクリル酸ｎ－ブチル３４部、アクリル酸２－エチルヘキシル１３８部、および、メタクリル酸メチル５２部と、連鎖移動剤としてｎ－ドデシルメルカプタン２部とを混合し、モノマー組成物を得た。また、上記とは別に、過硫酸カリウム４部を水２５６部に溶解させ、重合開始剤水溶液を用意した。

[0186] そして、攪拌機、温度計、環流冷却器、分水器及び窒素ガス導入管を具備した４つ口フラスコに水３６０部と、乳化剤としてのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ネオペレックスＧ－２５：花王株式会社製）１２部を入れ、８８℃まで加熱撹拌した。

[0187] 上記フラスコ内に、モノマー組成物と、重合開始剤水溶液とを、それぞれ６時間かけて連続的に注入しながら、温度を９０℃以下に維持して重合させ、３０分間熟成した。次いで、９５℃に加熱して重合を完結させ、次いで、４０℃まで冷却した。

[0188] その後、上記フラスコ内に、２８％アンモニア水１部を加えて中和し、固形分濃度３５．５質量％、粘度２１ｍＰａ・ｓ（２５℃）の、スチレン・（メタ）アクリル共重合体のアルカリ塩水溶液を得た。

[0189] 製造例２

スチレン１０４部、メタクリル酸１７部、メタクリル酸ｎ－ブチル３４部、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル１３８部、および、メタクリル酸メチル５２部と、連鎖移動剤としてｎ－ドデシルメルカプタン２部とを混合し、モノマー組成物を得た。

[0190] 上記以外は、製造例１と同じ方法で、固形分濃度３５．２質量％、粘度２５ｍＰａ・ｓ（２５℃）の、スチレン・（メタ）アクリル共重合体のアルカリ塩水溶液を得た。

[0191] ＜ワックス＞

準備例１

市販のワックスエマルション（商品名ダイジェットＨ、互応化学工業社製）を準備した。

[0192] 実施例１７～２２

表５に記載の処方で、水性コート剤１７～２２を得た。すなわち、表５に記載の固形分質量部になるように、ポリエステル樹脂成分と、スチレン－（メタ）アクリル共重合体および／またはワックスとを混合し、樹脂混合物を得た。

[0193] 次いで、還流管付き三角フラスコに、樹脂混合物３０部と、２５％アンモニア水溶液１０部と、蒸留水６０部とを入れ、７０℃で約２時間撹拌した。これにより、樹脂混合物を中和させるとともに、樹脂混合物を溶解させ、水溶液を得た。なお、固形分濃度、ｐＨおよび粘度を、表５に示す。これにより、水性コート剤１７～２２を得た。

[0194] また、各水性コート剤を、２５℃に温度調整し、２５０ｇ／ｍの板紙に対して、バーコーターＮｏ．２２を使用してコーティングした。その後、水性コート剤を乾燥させ、水性コート剤の塗膜を得た。また、水性コート剤の塗膜を備える物品（塗工紙）を得た。なお、固形分（樹脂成分）の付着量は、７～８ｇ／ｍ^{2}であった。

[0195] 塗工紙を恒温恒湿環境（２２℃、相対湿度５０％）にて１２時間調湿した。その後、塗工紙を耐油性の評価に供した。

[0196] ＜耐油性評価＞

パルプ製紙業界技術協会（ＴＡＰＰＩ）試験方法ＴＡＰＰＩ　Ｔ５５９ｃｍ－０２試験に従い、標準「キット」型試験を使用して、物品の表面の耐油性を評価した。評価は１～１２の１２段階である。評価３以上である場合に、耐油性に優れると判断した。

[0197]

[表1]

表1

No.			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
			合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5
			樹脂1	樹脂2	樹脂3	樹脂4	樹脂5
原料成分（質量部）	(A)ロジン類	ガムロジン	39.6	37.5	39.2	55.2	34.6
	(B)α，β-不飽和ジカルボン酸	フマル酸	12.9	13.5	-	17.5	12.1
		無水マレイン酸	-	-	11.0	-	-
		イタコン酸	-	-	-	-	-
	（D）油脂および／または脂肪酸	トール油脂肪酸	-	-	-	-	-
		亜麻仁油	-	17.8	17.8	17.4	20.2
	（C）ポリオール	グリセリン	23.2	18.1	18.9	9.9	18.5
		エチレングリコール	-	-	-	-	-
	（E）その他のカルボン酸	アジピン酸	24.3	13.1	13.1	-	14.6
		コハク酸	-	-	-	-	-
	総量		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	（A）ロジン１００モルに対する（B）α，β－不飽和ジカルボン酸のモル量		93	102	94	90	99
ポリエステル樹脂成分	酸価	mgKOH/g	125	122	125	115	86
	水酸基価	mgKOH/g	134	130	142	30	123
	第１工程の反応温度	℃	210	210	210	210	210
	第１工程の反応時間	時間	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	第２工程の反応温度	℃	190	190	190	190	190
	第２工程の反応時間	時間	8	8	8	8	8
	変性工程の反応温度	℃	-	255	255	255	255
	分子量500以下の成分の含有量	質量%	18	15	19	23	18
評価	耐油性		8	10	8	6	7

[0198]

[表2]

表 2

No.			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
			合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10
			樹脂6	樹脂7	樹脂8	樹脂9	樹脂10
原料成分（質量部）	(A)ロジン類	ガムロジン	27.5	38.7	35.2	34.1	45.2
	(B)α，β-不飽和ジカルボン酸	フマル酸	9.0	13.4	11.5	11.3	15.2
		無水マレイン酸	-	-	-	-	-
		イタコン酸	-	-	-	-	-
	（D）油脂および／または脂肪酸	トール油脂肪酸	-	-	-	-	-
		亜麻仁油	20.2	15.7	19.1	-	-
	（C）ポリオール	グリセリン	17.5	12.8	17.0	23.3	17.0
		エチレングリコール	3.0	3.0	-	-	-
	（E）その他のカルボン酸	アジピン酸	15.6	13.5	13.0	28.2	22.6
		コハク酸	7.2	2.9	4.2	3.1	-
	総量		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	（A）ロジン１００モルに対する（B）α，β－不飽和ジカルボン酸のモル量		93	98	93	94	96
ポリエステル樹脂成分	酸価	mgKOH/g	65	65	152	175	175
	水酸基価	mgKOH/g	124	30	155	177	120
	第１工程の反応温度	℃	210	210	210	210	210
	第１工程の反応時間	時間	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	第２工程の反応温度	℃	190	190	190	190	190
	第２工程の反応時間	時間	8	11	7	6	7
	変性工程の反応温度	℃	255	255	255	-	-
	分子量500以下の成分の含有量	質量%	17	14	23	25	23
評価	耐油性		4	3	7	3	4

[0199]

[表3]

表3

No.			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
			合成例11	合成例12	合成例13	合成例14
			樹脂11	樹脂12	樹脂13	樹脂14
原料成分（質量部）	(A)ロジン類	ガムロジン	37.5	28.5	36.5	39.6
	(B)α，β-不飽和ジカルボン酸	フマル酸	12.2	9.5	-	12.9
		無水マレイン酸	-	-	-	-
		イタコン酸	-	-	13.0	-
	（D）油脂および／または脂肪酸	トール油脂肪酸	18.5	34.6	18.5	-
		亜麻仁油	-	-	-	-
	（C）ポリオール	グリセリン	19.7	16.3	18.9	23.2
		エチレングリコール	-	-	-	-
	（E）その他のカルボン酸	アジピン酸	12.1	11.1	13.1	24.3
		コハク酸	-	-	-	-
	総量		100.0	100.0	100.0	100.0
（A）ロジン１００モルに対する（B）α，β－不飽和ジカルボン酸のモル量			92	95	90	93
ポリエステル樹脂成分	酸価	mgKOH/g	120	120	110	105
	水酸基価	mgKOH/g	140	140	130	110
	第１工程の反応温度	℃	210	210	210	210
	第１工程の反応時間	時間	0.5	0.5	0.5	0.5
	第２工程の反応温度	℃	190	190	190	230
	第２工程の反応時間	時間	8	9	8	5
	変性工程の反応温度	℃	-	-	-	-
	分子量500以下の成分の含有量	質量%	19	18	17	28
評価	耐油性		8	7	5	4

[0200]

[表4]

表 4

No.			実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	比較例3
			合成例15	合成例16	合成例17	合成例18	合成例19
			樹脂15	樹脂16	樹脂17	樹脂18	樹脂19
原料成分（質量部）	(A)ロジン類	ガムロジン	37.5	37.5	48.2	27.0	30.1
	(B)α，β-不飽和ジカルボン酸	フマル酸	8.0	21.0	16.6	9.0	9.8
		無水マレイン酸	-	-	-	-	-
		イタコン酸	-	-	-	-	-
	（D）油脂および／または脂肪酸	トール油脂肪酸	-	-	-	13.3	-
		亜麻仁油	17.8	17.8	-	-	-
	（C）ポリオール	グリセリン	17.9	17.7	18.8	22.0	24.2
		エチレングリコール	-	-	-	4.6	-
	（E）その他のカルボン酸	アジピン酸	18.8	6.0	16.4	18.0	28.2
		コハク酸	-	-	-	6.1	7.7
	総量		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	（A）ロジン１００モルに対する（B）α，β-不飽和ジカルボン酸のモル量		61	159	98	95	93
ポリエステル樹脂成分	酸価	mgKOH/g	122	122	70	50	188
	水酸基価	mgKOH/g	138	125	15	110	190
	第１工程の反応温度	℃	210	210	210	210	210
	第１工程の反応時間	時間	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	第２工程の反応温度	℃	190	190	190	190	190
	第２工程の反応時間	時間	8	7	10	9	5
	変性工程の反応温度	℃	255	255	-	-	-
	分子量500以下の成分の含有量	質量%	29	17	22	17	31
評価	耐油性		3	3	2	2	1

[0201]

[表5]

表5

No.			実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
ポリエステル樹脂成分	種類		合成例10	合成例10	合成例16	合成例16	合成例10	合成例10
	固形分質量部		25	25	10	70	70	25
スチレン（メタ）アクリル共重合体	種類		製造例1	製造例1	製造例2	製造例2	製造例1	－
	固形分質量部		75	70	90	30	25	－
ワックス	種類		－	準備例1	－	－	準備例1	準備例1
	固形分質量部		－	5	－	－	5	75
固形分濃度	質量%		30.0	30.5	30.1	30.4	30.5	30.1
粘度	mPa・s		145	53	65	535	245	30
pH	－		5.5	5.6	5.2	6.4	5.4	6.5
評価	耐油性		10	11	9	6	8	6

[0202] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0203] 本発明の水性コート剤、物品、および、ロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法は、各種基材に対するコーティング分野において、好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 水性媒体およびポリエステル樹脂成分を含み、

前記ポリエステル樹脂成分は、（Ａ）ロジン類と、（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸と、（Ｃ）ポリオールとを含む原料成分の反応生成物であるロジン変性ポリエステル樹脂を含み、

前記ポリエステル樹脂成分の酸価が、６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、

前記ポリエステル樹脂成分の水酸基価が、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である、水性コート剤。

[請求項2] 前記原料成分において、

前記（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸の含有割合が、前記（Ａ）ロジン類１００モルに対して、７０モル以上１５０モル以下である、請求項１に記載の水性コート剤。

[請求項3] 前記（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸が、フマル酸および／または無水マレイン酸を含む、請求項１に記載の水性コート剤。

[請求項4] 前記原料成分が、さらに、（Ｄ）油脂および／または脂肪酸を含む、請求項１に記載の水性コート剤。

[請求項5] 前記（Ｄ）油脂および／または脂肪酸の含有割合が、前記原料成分の総量に対して、１０質量％以上３０質量％以下である、請求項４に記載の水性コート剤。

[請求項6] さらに、スチレン－（メタ）アクリル共重合体を含有する、請求項１に記載の水性コート剤。

[請求項7] さらに、ワックスを含有する、請求項１に記載の水性コート剤。

[請求項8] 請求項１に記載の水性コート剤の塗膜を含む、物品。

[請求項9] （Ａ）ロジン類と（Ｂ）α，β－不飽和ジカルボン酸とを反応させ、第１生成物を得る第１工程と、

前記第１工程の後、前記第１生成物と（Ｃ）ポリオールとを反応させ、第２生成物を得る第２工程と

を備え、

前記第２工程における反応温度が、２３０℃以下である、ロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法。

[請求項10] 前記第２工程の前に、前記（Ｃ）ポリオールを（Ｄ）油脂および／または脂肪酸により変性させる変性工程を備え、

前記変性工程における反応温度が、２３０℃以上３００℃以下である、請求項９に記載のロジン変性ポリエステル樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/032259

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 167/08(2006.01)i; ***C08G 63/47***(2006.01)i
FI: C09D167/08; C08G63/47

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)

C09D167/08; C08G63/47

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021/048879 A1 (ASIAN PAINTS LTD.) 18 March 2021 (2021-03-18) claims, examples 1-9	1-10
A	JP 2020-164560 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO LTD) 08 October 2020 (2020-10-08) claims, examples 1-11	1-10
A	JP 2018-16688 A (HARIMA CHEMICALS INC) 01 February 2018 (2018-02-01) claims, examples 1-11	1-10
A	JP 2014-172962 A (ARAKAWA CHEM IND CO LTD) 22 September 2014 (2014-09-22) claims, examples 1-3	1-10
A	JP 2007-238795 A (ARAKAWA CHEM IND CO LTD) 20 September 2007 (2007-09-20) claims, examples 1-5	1-10
A	JP 2005-75862 A (ARAKAWA CHEM IND CO LTD) 24 March 2005 (2005-03-24) claims, examples 1, 2	1-10

☐ 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
19 October 2021	**09 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/032259

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2021/048879 A1	18 March 2021	(Family: none)	
JP 2020-164560 A	08 October 2020	(Family: none)	
JP 2018-16688 A	01 February 2018	(Family: none)	
JP 2014-172962 A	22 September 2014	(Family: none)	
JP 2007-238795 A	20 September 2007	(Family: none)	
JP 2005-75862 A	24 March 2005	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/032259

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09D 167/08(2006.01)i; C08G 63/47(2006.01)i
FI: C09D167/08; C08G63/47

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））

C09D167/08; C08G63/47

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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	WO 2021/048879 A1 (ASIAN PAINTS LTD.) 18.03.2021 (2021-03-18) 特許請求の範囲、実施例１～９	１－１０
A	JP 2020-164560 A (東洋インキＳＣホールディングス株式会社) 08.10.2020 (2020-10-08) 特許請求の範囲、実施例１～１１	１－１０
A	JP 2018-16688 A (ハリマ化成株式会社) 01.02.2018 (2018-02-01) 特許請求の範囲、実施例１～１１	１－１０
A	JP 2014-172962 A (荒川化学工業株式会社) 22.09.2014 (2014-09-22) 特許請求の範囲、実施例１～３	１－１０
A	JP 2007-238795 A (荒川化学工業株式会社) 20.09.2007 (2007-09-20) 特許請求の範囲、実施例１～５	１－１０
A	JP 2005-75862 A (荒川化学工業株式会社) 24.03.2005 (2005-03-24) 特許請求の範囲、実施例１，２	１－１０

☐ 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
19.10.2021	09.11.2021

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）
上條　のぶよ 4Z 9454
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/JP2021/032259

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2021/048879 A1	18.03.2021	（ファミリーなし）	
JP 2020-164560 A	08.10.2020	（ファミリーなし）	
JP 2018-16688 A	01.02.2018	（ファミリーなし）	
JP 2014-172962 A	22.09.2014	（ファミリーなし）	
JP 2007-238795 A	20.09.2007	（ファミリーなし）	
JP 2005-75862 A	24.03.2005	（ファミリーなし）	