

(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
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/159817 A1

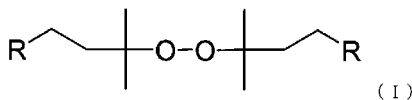
- (51) 国際特許分類:
C09D 133/14 (2006.01) *C09D 133/06* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/010772
- (22) 国際出願日: 2017年3月16日(16.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-055415 2016年3月18日(18.03.2016) JP
- (71) 出願人: 日油株式会社 (NOF CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1506019 東京都渋谷区恵比寿四丁目2
0番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 邦宏 (ITO Kunihiro); 〒4702345 愛知
県知多郡武豊町字西門82番地 日油株式会
社内 Aichi (JP). 西川 徹 (NISHIKAWA Toru); 〒
4702345 愛知県知多郡武豊町字西門82番地
日油株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 信栄特許事務所 (SHIN-EI
PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新
橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルデ
ィング8階 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING VARNISH FOR (METH)ACRYLIC ACID ESTER PAINT

(54) 発明の名称: (メタ) アクリル酸エステル系塗料用ワニスの製造方法



(57) Abstract: Provided are a method for producing a varnish for (meth)acrylic acid ester paint which has a low molecular weight and a low degree of dispersion and in which an increase in acid value is inhibited, and a method for producing a varnish for (meth)acrylic acid ester paint in which an increase in acid value of a polymer can be inhibited. The present invention involves polymerizing, in an organic solvent, a polymerization monomer mixture for paint, the mixture containing: (A) 70-80 parts by mass of a vinyl monomer mixture including a (meth)acrylic acid ester; (B) 20-28 parts by mass of a hydroxy group-containing (meth)acrylic acid ester; (C) 0.1-10 parts by mass of a carboxylic acid group-containing monomer; and (D) 5-15 parts by mass of an organic peroxide represented by general formula (I) with respect to a total of 100 parts by mass of (A)-(C), where (A):(B) = 1:0.25 to 1:0.40. [In the formula, R represents a hydrogen atom or a methyl group.]

(57) 要約: 分子量および分散度が低く酸価の上昇が抑制された(メタ)アクリル酸エステル系塗料用ワニスの、製造方法、ならびにポリマーの酸価の上昇を抑制することが可能な(メタ)アクリル酸エステル系塗料用ワニスの製造方法を提供する。(A)(メタ)アクリル酸エステルを含むビニルモノマー混合物; 70~80質量部、(B)水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル; 20~28質量部、(C)カルボン酸基含有モノマー; 0.1~10質量部、および(D)下記一般式(I)で表される有機過酸化化物; (A)~(C)の合計量100質量部に対して5~15質量部を含み、(A):(B)=1:0.25~1:0.40である塗料用重合モノマー混合物を、有機溶媒中にて重合する。[式中Rは水素原子またはメチル基]

WO 2017/159817 A1

明 細 書

発明の名称：

(メタ) アクリル酸エステル系塗料用ワニスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、塗料用ワニスの製造方法に関する。詳しくは、(メタ) アクリル酸エステルを含むビニルモノマーと水酸基含有(メタ) アクリル酸エステルを特定の比率で含み、かつ特定の構造を有する有機過酸化物を含むモノマー混合物を重合する(メタ) アクリル酸エステル系塗料用ワニスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 塗料用ワニスは、主に(メタ) アクリル酸エステルを含むビニルモノマー、溶媒、重合開始剤等を用いて製造される。この際、重合開始剤には有機過酸化物やアゾ化合物等が主に使用される。

[0003] 重合開始剤は、コスト、重合設備の温度調整能力、目的とする樹脂の品質等を鑑み適宜選択されるが、高温下での重合が必要な場合は、重合温度に適した高い半減期温度を有する重合開始剤が選択される。有機過酸化物はアゾ化合物と比べ高い半減期温度を有する化合物が多く存在し、例えば日本国特公昭48-26386号公報(特許文献1)、日本国特開昭53-49092号公報(特許文献2)、日本国特開昭56-65011号公報(特許文献3)などに記載されるように、高温下での重合では、ジ-*t*-ブチルペルオキシドが一般的に広く使用される。

[0004] 近年、VOC(揮発性有機化合物)低減の観点から、溶媒成分の少ないハイソリッド塗料が求められている。溶媒成分を減らすには、ワニスの粘度を下げるのが一つの方法であり、ワニスの分子量を低くすること、かつ単分散にすることで達成されることが知られている。この際、一般的に重合開始剤の添加量を増やす、重合温度を上げる等の方法がとられる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特公昭48-26386号公報

特許文献2：日本国特開昭53-49092号公報

特許文献3：日本国特開昭56-65011号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ジー t ーブチルペルオキシドの添加量を増やすことで、ポリマー分子量および分散度の低減が可能であるものの、得られるワニスの酸価が予測される値より高くなることが判明した。通常、ポリマー酸価は、アクリル酸やメタクリル酸等のカルボン酸基含有モノマーの量で調整される。しかしながら、本発明者らはカルボン酸基含有モノマーの量が同じでも、特定のモノマー組成とジー t ーブチルペルオキシドの組合せでは、ポリマーの酸価が高くなることを見出した。

[0007] 得られるポリマーの酸価が、初期設計にて想定した目標酸価より高くなると、ワニスの極性が変化するため、ワニスとワニスが塗布される基材との間の密着性に問題が生じる。また、イソシアネート樹脂、エポキシ樹脂等の他の樹脂成分と混合し、一液とした際に、その保存性（樹脂のポットライフ）に問題が生じる。

[0008] 本発明は、分子量および分散度が低く酸価の上昇が抑制された（メタ）アクリル酸エステル系塗料用ワニスの、製造方法を提供するものである。また本発明は、ポリマーの酸価の上昇を抑制することが可能な（メタ）アクリル酸エステル系塗料用ワニスの製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0009] すなわち本発明は、

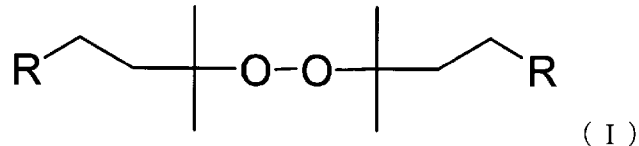
（A）（メタ）アクリル酸エステルを含むビニルモノマー混合物；70～80質量部、

（B）水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル；20～28質量部、

(C) カルボン酸基含有モノマー；0.1～10質量部、および

(D) 一般式 (I)

[0010] [化1]



[0011] [式中Rは水素原子またはメチル基]

[0012] で表される有機過酸化物；(A)～(C)の合計量100質量部に対して5～15質量部を含み、(A)：(B)＝1：0.25～1：0.40である塗料用重合モノマー混合物を、有機溶媒中にて重合する(メタ)アクリル酸エステル系塗料用ワニスの製造方法である。

発明の効果

[0013] 本発明の製造方法により、低分子量、低分散度で、かつ初期設計通りの酸価を実現可能な(メタ)アクリル酸エステル系塗料用ワニスを得ることができる。ここで「初期設計どおり」とは、原体酸価(実測値)と理論酸価との差(酸価差分)が、ワニスの所望の特性を維持できるほど微小であることをいう。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の(メタ)アクリル酸エステル系塗料用ワニスの製造方法は、(A)(メタ)アクリル酸エステルを含むビニルモノマー混合物、(B)水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル、(C)カルボン酸基含有モノマー、および(D)有機過酸化物を含む塗料用重合モノマー混合物を、有機溶媒中にて重合する。

[0015] 本発明において、(メタ)アクリル酸エステルは、アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの総称である。

[0016] 本発明の(A)(メタ)アクリル酸エステルを含むビニルモノマー混合物

の（メタ）アクリル酸エステルは、水酸基を含有しないものであるが、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*－ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*sec*－ブチル、アクリル酸*tert*－ブチル、アクリル酸イソペンチル、アクリル酸*n*－ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸*n*－オクチル、アクリル酸2－エチルヘキシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ジシクロペンタニル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸テトラデシル、アクリル酸ヘキサデシル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ドコシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸*n*－ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*sec*－ブチル、メタクリル酸*tert*－ブチル、メタクリル酸*n*－ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸*n*－オクチル、メタクリル酸2－エチルヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸2－メチル－2－アダマンチル、メタクリル酸2－エチル－2－アダマンチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸2－イソプロピル－2－アダマンチル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2－（ジメチルアミノ）エチル、メタクリル酸2－（ジエチルアミノ）エチル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、メタクリル酸トリメチルシリル、メタクリル酸3－（トリメトキシシリル）プロピル、またはメタクリル酸3－（トリエトキシシリル）プロピル等を用いることができる。

[0017] 上記（メタ）アクリル酸エステルのうち、メタクリル酸メチル、アクリル酸*n*－ブチル、メタクリル酸*n*－ブチル、アクリル酸2－エチルヘキシル、メタクリル酸2－エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸ラウリル、またはメタクリル酸グリシジルを用いることが好ましい。（メタ）アクリル酸エステルは、1種、または2種以上を併せて用いることができる。

[0018] 塗料用ワニスに対する要求物性に応じて、（A）には、（メタ）アクリル

酸エステルと共に、（メタ）アクリル酸エステルと共重合可能なビニルモノマーを併用することもできる。そのようなビニルモノマーとして、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、ブタジエン、アクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、および無水マレイン酸等が挙げられる。

本発明の、上記（A）～（D）を含む塗料用重合モノマー混合物における、（A）（メタ）アクリル酸エステルを含むビニルモノマー混合物の使用量は、70～80質量部である。また、（A）（メタ）アクリル酸エステルを含むビニルモノマー混合物は、（メタ）アクリル酸エステルからなる混合物が好ましい。

[0019] 本発明の（B）水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとして、例えばアクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、アクリル酸3-ヒドロキシブチル、ポリエチレングリコールモノアクリレート、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸3-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、またはメタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル等を用いることができる。

[0020] 上記水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルのうち、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、およびメタクリル酸2-ヒドロキシエチルを用いることが好ましい。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、併用しても良い。

本発明の、上記（A）～（D）を含む塗料用重合モノマー混合物における、（B）水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルの使用量は、20～28質量部である。

[0021] 本発明の（C）カルボン酸基含有モノマーとして、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、またはフマル酸等を用いることができる。

[0022] 上記カルボン酸基含有モノマーのうち、アクリル酸、またはメタクリル酸

を用いることが好ましい。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、併用しても良い。

本発明の、上記（Ａ）～（Ｄ）を含む塗料用重合モノマー混合物における、（Ｃ）カルボン酸基含有モノマーの使用量は、０．１～１０質量部である。

[0023] 本発明の製造方法においては、従来公知の有機溶媒を用いることができる。有機溶媒の具体例として、例えばトルエン、エチルベンゼン、キシレン、芳香族石油ナフサ、テトラリン、ソルベッソ１００（エクソンモービル社登録商標）、ソルベッソ１５０（エクソンモービル社登録商標）、およびソルベッソ２００（エクソンモービル社登録商標）等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルｎ－ブチルケトン、エチルアミルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、ジイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、およびジイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸メトキシブチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、およびプロピオン酸エトキシエチル等のエステル類；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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、およびジエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；およびイソプロピルアルコール、ｎ－ブタノール、イソブタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、２－エチルヘキサノール、および３，３，５－トリメチル－１－ヘキサノール等のアルコール類；が挙げられる。有機溶媒は２種以上を混合して使用することもできる。有機溶媒の使用量は、用いられる

全ビニルモノマー 100 質量部に対して通常 20～200 質量部とすることができる。

[0024] 上記有機溶媒のうち、キシレン、ソルベッソ 100（エクソンモービル社登録商標）、およびソルベッソ 150（エクソンモービル社登録商標）等の芳香族化合物；メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、およびシクロヘキサノン等のケトン類；酢酸 *n*-ブチル、酢酸アミル、および 3-エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；または 1-ペンタノール、1-ヘキサノール、イソアミルアルコール、シクロヘキサノール、および 2-エチルヘキサノール等のアルコール類；を用いることが好ましい。

[0025] 本発明の (D) 一般式 (I) で表される有機過酸化物として、ジ-*t*-ヘキシルペルオキシド（式 1 の R = メチル基）、およびジ-*t*-アミルペルオキシド（式 1 の R = 水素原子）が挙げられる。

[0026] ジ-*t*-ヘキシルペルオキシド、およびジ-*t*-アミルペルオキシドは、それぞれ単独で使用しても良いし、併用しても良い。また、重合反応の後期に残存モノマー低減のために、さらに追加することも可能である。

[0027] 本発明の、上記 (A) ～ (D) を含む塗料用重合モノマー混合物における、有機過酸化物の使用量は、上記 (A) ～ (C) の合計量 100 質量部に対して、5～15 質量部、好ましくは 7～13 質量部である。5 質量部未満では未反応ビニルモノマーが多く残存することや、重合物の分子量が高くなるため好ましくない。また、15 質量部を越えると、ポリマー酸価の上昇、未反応有機過酸化物の残存、有機過酸化物由来の分解生成物が多く生じるため好ましくない。

また本発明の塗料用重合モノマー混合物における、(A) (メタ) アクリル酸エステルを含むビニルモノマー混合物と (B) 水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステルの比率は、質量比で (A) : (B) = 1 : 0.25～1 : 0.40 である。

[0028] また、本発明の有機溶媒中での重合（溶液重合）における各成分の添加方法として、例えば次の方法が挙げられる。

(1) (A) ~ (D) および有機溶媒の混合物を空の重合槽に、連続的または間欠的に添加して行う方法。

(2) 予め有機溶媒を添加した重合槽に、(A) ~ (D) の混合物を連続的または間欠的に添加して行う方法。

(3) 予め有機溶媒と、(D) 有機過酸化物を添加した重合槽に、(A) ~ (C) の混合物を連続的または間欠的に添加して行う方法。

(4) (A) ~ (D) および有機溶媒を、それぞれ独立に重合槽に添加して行う方法。

上記添加方法に加えて、これらを若干変更する場合、例えば予め使用される有機溶媒の中に (A) ~ (C) の一部が、また逆に (A) ~ (C) の中に有機溶媒の一部がそれぞれ含まれる場合も含むものとする。

[0029] 重合温度は、通常 100 ~ 200℃ が好ましく、さらに好ましくは 120 ~ 180℃ である。重合温度が 100℃ 未満では重合速度が遅くなり、未反応モノマーが多く残存することや、得られる重合物の分子量が大きくなる場合がある。また、200℃ を越えると重合速度が速すぎ、オリゴマーの副生する場合がある。

[0030] 重合時間（滴下時間および反応時間）は、通常 2 ~ 10 時間が好ましく、さらに好ましくは 3 ~ 7 時間である。重合時間が 2 時間未満では、未反応モノマーや有機過酸化物が多く残存する場合がある。また、10 時間を越えると生産性が低下する場合があるので好ましくない。

[0031] 本明細書において、以下の略称を用いることがある。

MMA : メタクリル酸メチル

BMA : メタクリル酸 n-ブチル

BA : アクリル酸 n-ブチル

St : スチレン

HEMA : メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル

HEA : アクリル酸 2-ヒドロキシエチル

MAA : メタクリル酸

A A : アクリル酸

H x D : ジー t -ヘキシルペルオキシド (日油社製 : パーヘキシル (登録商標) D)

A m D : ジー t -アミルペルオキシド

B u D : ジー t -ブチルペルオキシド (日油社製 : パーブチル (登録商標) D)

実施例

[0032] 以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中に記載される「部」は、全て質量基準である。

[0033] < (メタ) アクリルエステル系塗料用ワニスの製造 >

[0034] (実施例 1)

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下漏斗を備えた 500 ml の四つ口フラスコに、ソルベッソ 100 (エクソンモービル社登録商標) 35 部を入れ、窒素ガスを導入しながら 150℃ に昇温したのち、滴下漏斗から MMA / BMA / HEMA / MAA (40 部 / 38 部 / 20 部 / 2 部) の混合モノマー、ジー t -ヘキシルペルオキシド (日油社製 : パーヘキシル (登録商標) D) 10 部からなる混合物を 150℃ で 3 時間かけて均一速度で滴下した。滴下終了後さらに、重合反応を 150℃ で 2 時間継続した後、冷却して塗料用ワニスを得た。

[0035] (実施例 2)

モノマーを MMA / BA / HEMA / MAA (40 部 / 33 部 / 25 部 / 2 部) に変更した以外は、実施例 1 と同様にして重合を行い、塗料用ワニスを得た。

[0036] (実施例 3)

モノマーを MMA / BMA / HEMA / MAA (40 部 / 33 部 / 25 部 / 2 部) とし、有機過酸化物をジー t -アミルペルオキシド 10 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして重合を行い、塗料用ワニスを得た。

[0037] (実施例4)

モノマーをMMA/BMA/HEMA/MAA(40部/30部/28部/2部)に変更した以外は、実施例1と同様にして重合を行い、塗料用ワニスを得た。

[0038] (実施例5)

モノマーをMMA/BMA/HEA/MAA/AA(40部/33部/25部/1部/1部)に変更した以外は、実施例1と同様にして重合を行い、塗料用ワニスを得た。

[0039] (比較例1)

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下漏斗を備えた500mlの四つ口フラスコに、ソルベッソ100(エクソンモービル社登録商標)35部を入れ、窒素ガスを導入しながら150℃に昇温したのち、滴下漏斗からMMA/BMA/HEMA/MAA(40部/33部/25部/2部)の混合モノマー、ジ-tert-ブチルペルオキシド(日油社製:パーブチル(登録商標)D)10部からなる混合物を150℃で3時間かけて均一速度で滴下した。滴下終了後さらに、重合反応を150℃で2時間継続した後、冷却して塗料用ワニスを得た。

[0040] (比較例2)

モノマーをMMA/BMA/HEMA/MAA(40部/8部/50部/2部)に、有機過酸化物をジ-tert-ヘキシルペルオキシド(日油社製:パーヘキシル(登録商標)D)に、そして有機溶媒をプロピオン酸エトキシエチルに変更した以外は、比較例1と同様にして重合を行い、塗料用ワニスを得た。

[0041] (比較例3)

モノマーをMMA/BMA/St/HEMA/MAA(30部/18部/40部/10部/2部)に、有機過酸化物をジ-tert-ヘキシルペルオキシド(日油社製:パーヘキシル(登録商標)D)に変更した以外は、比較例1と同様にして重合を行い、塗料用ワニスを得た。

[0042] <評価方法>

各実施例および比較例で得られた塗料用ワニス、下記試験法によって評価した。得られた評価結果を表1に示す。

[0043] (重量平均分子量および多分散度)

スクリー管瓶中にポリマー0.05~0.08gを計り取り、テトラヒドロフラン約25mlを加えて完全に溶解させ、0.20μmのメンブランフィルターで濾過した後、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC)にて測定した。

<分析条件>

GPC装置: TOSOH HLC-8320GPC (東ソー社製)

カラム: TOSOH TSKgel Super Multipore H
z-M、15cm、4.6mlD (東ソー社製)、2本

カラム温度: 40℃

展開溶媒: テトラヒドロフラン (THF)、0.35ml/min

評価基準: ○…分子量(Mw)が3000未満の場合

×…分子量(Mw)が3000以上

[0044] (ポリマー原体酸価の測定)

試料5gを、THF/エタノール混合溶媒(50:50)100mlに溶解し、1/20Nの水酸化カリウム/エタノール溶液で滴定して得られた結果、およびポリマー固形分の測定結果から、ポリマーの原体酸価を算出した。

評価基準: ○…理論酸価と原体酸価の差分が2.0以下の場合

×…理論酸価と原体酸価の差分が2.0より大きい場合

本明細書において、理論酸価は、以下式によって算出されたものである。

理論酸価(KOHmg/g) = (モノマーおよび有機過酸化物の混合溶液1g
中に含まれるカルボン酸基含有モノマーのモル数) × 56.1 × 1000

[0045]

[表1]

[表 1]		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(A) (メ)アクリル酸エステル を含むビニル単量体	MMA	40	40	40	40	40	40	40	30
	BMA	38		33	30	33	33	8	18
	BA		33						
	St								40
(B)水酸基含有 (メ)アクリル酸エステル	HEMA	20	25	25	28		25	50	10
	HEA					25			
(C)カルボン酸基 含有モノマー	MAA	2	2	2	2	1	2	2	2
	AA					1			
(D)有機過酸化物	HxD	10	10		10	10		10	10
	AmD			10					
	BuD						10		
分子量 ($M_w \times 10^{-3}$)		2.0	2.3	2.1	2.2	2.3	3.6	2.1	3.1
分散度 (M_w/M_n)		1.7	1.9	1.8	1.8	1.9	2.2	1.9	2.2
評価結果		○	○	○	○	○	×	○	×
理論酸価 (KOHmg/g)		11.9	11.9	11.9	11.9	13.0	11.9	11.9	11.9
原体酸価 (KOHmg/g)		12.8	13.6	13.5	13.9	14.8	16.1	15.7	12.1
酸価差分 (KOHmg/g)		0.9	1.7	1.6	2.0	1.8	4.2	3.8	0.2
評価結果		○	○	○	○	○	×	×	○

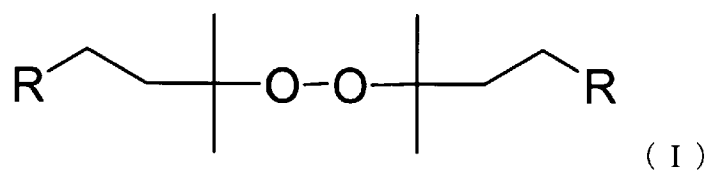
[0046] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本願は、2016年3月18日付で出願された日本国特許出願（2016-055415）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) (メタ) アクリル酸エステルを含むビニルモノマー混合物； 70～80質量部、
 (B) 水酸基含有 (メタ) アクリル酸エステル； 20～28質量部、
 (C) カルボン酸基含有モノマー； 0.1～10質量部、および
 (D) 一般式 (I)

[化1]



[式中Rは水素原子またはメチル基]

で表される有機過酸化物； (A) ～ (C) の合計量100質量部に対して5～15質量部を含み、 (A) : (B) = 1 : 0.25～1 : 0.40である塗料用重合モノマー混合物を、有機溶媒中にて重合する (メタ) アクリル酸エステル系塗料用ワニスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/010772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D133/14(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/06(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)

C09D1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
X	JP 2001-354897 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 25 December 2001 (25.12.2001), preparation example 10; example 10 (Family: none)	1
A	BG 109974 A (ORGAHIM AD), 29 May 2009 (29.05.2009), claims; examples (Family: none)	1

☒ 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
08 May 2017 (08.05.17)

Date of mailing of the international search report
23 May 2017 (23.05.17)

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/JP2017/010772

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 2013-511578 A (Evonik Roehm GmbH), 04 April 2013 (04.04.2013), example 3 & US 2012/0157613 A1 example B3 & US 2014/0194585 A1 & WO 2011/061004 A1 & EP 2501725 A1 & DE 102009046922 A & CN 102510868 A & CA 2779536 A & TW 201134839 A & ES 2531558 T & HK 1167413 A	1
A	JP 2009-275170 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), examples (Family: none)	1
A	JP 11-293179 A (NOF Corp.), 26 October 1999 (26.10.1999), claims; examples (Family: none)	1
A	WO 2015/161167 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.), 22 October 2015 (22.10.2015), Synthesis example A; example 1 & US 2015/0299502 A1 & EP 3131986 A1 & AU 2015247504 A & CA 2947854 A & KR 10-2016-0147838 A & CN 106459649 A	1
A	JP 7-149836 A (Hoechst AG.), 13 June 1995 (13.06.1995), examples & EP 635523 A2 & DE 4324801 A & DE 59406655 C & AT 169644 E & AU 6860494 A & ES 2122101 T & BR 9402923 A & ZA 9405405 A & AT 169644 T & CZ 9401761 A & DK 635523 T & CN 1103095 A & AU 669297 B & CA 2128551 A1 examples	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D133/14(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/06(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. C09D1/00-201/10

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
X	JP 2001-354897 A (関西ペイント株式会社) 2001.12.25, 製造例10、実施例10 (ファミリーなし)	1
A	BG 109974 A (ORGAHIM AD) 2009.05.29, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1

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

08.05.2017

国際調査報告の発送日

23.05.2017

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)

吉岡 沙織

4Z

3646

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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 2013-511578 A (エボニック レーム ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2013.04.04, 例3 & US 2012/0157613 A1、例B3 & US 2014/0194585 A1 & WO 2011/061004 A1 & EP 2501725 A1 & DE 102009046922 A & CN 102510868 A & CA 2779536 A & TW 201134839 A & ES 2531558 T & HK 1167413 A	1
A	JP 2009-275170 A (三菱レイヨン株式会社) 2009.11.26, 実施例 (ファミリーなし)	1
A	JP 11-293179 A (日本油脂株式会社) 1999.10.26, 特許請求の範囲、 実施例 (ファミリーなし)	1
A	WO 2015/161167 A1 (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 2015.10.22, Synthesis Example A, Example 1 & US 2015/0299502 A1 & EP 3131986 A1 & AU 2015247504 A & CA 2947854 A & KR 10-2016-0147838 A & CN 106459649 A	1
A	JP 7-149836 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1995.06.13, 実施例 & EP 635523 A2 & DE 4324801 A & DE 59406655 C & AT 169644 E & AU 6860494 A & ES 2122101 T & BR 9402923 A & ZA 9405405 A & AT 169644 T & CZ 9401761 A & DK 635523 T & CN 1103095 A & AU 669297 B & CA 2128551 A1、実施例	1