

(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
2020年10月1日(01.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/196751 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/08 (2006.01) *C08G 77/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/013658
- (22) 国際出願日: 2020年3月26日(26.03.2020)
- (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 2019-064114 2019年3月28日(28.03.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (**KANEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 深海洋樹 (**FUKAUMI, Hiroki**). 松尾陽一 (**MATSUO, Youichi**). 鍵谷信二 (**KAGITANI, Shinji**).
- (74) 代理人: 特許業務法人有古特許事務所 (**PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE**); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町123番地の1 貿易ビル3階 Hyogo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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).

(54) **Title:** AGENT AND METHOD FOR SUPPRESSING DEHYDRATION CONDENSATION OF SILANOL GROUP, AND METHOD FOR MANUFACTURING SILANOL-GROUP-CONTAINING POLYORGANOSILOXANE, AND COMPOSITION FOR SAME

(54) 発明の名称: シラノール基の脱水縮合反応抑制剤及び抑制方法、並びに、シラノール基含有ポリオルガノシロキサンの製造方法及びその組成物

(57) **Abstract:** The present invention provides an agent for suppressing dehydration condensation of a silanol group, comprising a β -dicarbonyl compound and/or a sulfonyl isocyanate compound. The present invention provides a method for suppressing the progress of the aforementioned silanol group dehydration condensation reaction, by adding a β -dicarbonyl compound and/or a sulfonyl isocyanate compound to a system including a compound having a silanol group. In the present invention, an alkoxy silane component containing a monoorgano-trialkoxysilane and/or a diorgano-dialkoxysilane is caused to undergo hydrolysis or dehydration condensation in the presence of water to form a polyorganosiloxane having a silanol group, a β -dicarbonyl compound and/or a sulfonyl isocyanate compound as an agent for suppressing dehydration condensation of a silanol group is added to the polyorganosiloxane, and a polyorganosiloxane having a silanol group is produced.

(57) 要約: β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物からなる、シラノール基の脱水縮合反応抑制剤。シラノール基を有する化合物を含む系に、 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を添加することによって、前記シラノール基の脱水縮合反応の進行を抑制する方法。モノオルガノトリアルコキシシラン及び／又はジオルガノジアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を水の存在下、加水分解及び脱水縮合反応させて、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを形成し、シラノール基の脱水縮合反応抑制剤として β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を前記ポリオルガノシロキサンに添加して、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを製造する。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

シラノール基の脱水縮合反応抑制剤及び抑制方法、並びに、シラノール基含有ポリオルガノシロキサンの製造方法及びその組成物

技術分野

[0001] 本発明は、シラノール基の脱水縮合反応抑制剤及び抑制方法、並びに、シラノール基含有ポリオルガノシロキサンの製造方法及びその組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、有機樹脂の高性能化に対する要求が高まってきており、有機樹脂の耐候性や耐傷性などを改善する添加剤として、ポリオルガノシロキサンを実用化しようとする検討が活発になっている。

[0003] ポリオルガノシロキサンを合成する手法としては、コスト、取り扱い性などの観点から、オルガノアルコキシシランを出発原料とし、これを水の存在下で加水分解・脱水縮合させる方法が最も一般的である。一般には、有機樹脂との相溶性や反応性を考慮して、オルガノトリアルコキシシランを主原料として合成されるポリオルガノシロキサンが好適に使用されている。

[0004] しかし、上記手法により得られたポリオルガノシロキサンは、縮合性を示す官能基であるシラノール基を保持し、残存水分も含有するため、該シラノール基の縮合反応が経時的に進行しやすく、これによって物性が変動するため貯蔵安定性が問題となる。

[0005] このようなポリオルガノシロキサンの貯蔵安定性の問題に対処するため、合成されたポリオルガノシロキサンに対し、オルガノアルコキシシランを反応させることで、シラノール基をアルコキシ基に変換し、貯蔵安定性を改良する技術が知られている（例えば特許文献1を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平3－7766号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献1に記載されているようなシラノール基をアルコキシ基に変換する方法によると、ポリオルガノシロキサンの貯蔵安定性は改良されるものの、有機樹脂との相溶性や反応性といった、ポリオルガノシロキサンが本来有する物性が損なわれる場合があった。

[0008] 本発明は、上記現状に鑑み、シラノール基を他の官能基に変換することなく、シラノール基の脱水縮合反応の進行を抑制するために用いられるシラノール基の脱水縮合反応抑制剤、及び、該抑制剤を用いたシラノール基の脱水縮合反応の抑制方法、並びに、貯蔵安定性が改良されたシラノール基含有ポリオルガノシロキサンの製造方法及びその組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らが上記課題を解決すべく鋭意検討したところ、特定の化合物がシラノール基の脱水縮合反応の進行を抑制する作用を有することを見出し、本発明に至った。

[0010] すなわち本発明は、 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物からなる、シラノール基の脱水縮合反応抑制剤に関する。

また本発明は、シラノール基を有する化合物を含む系に、 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を添加することによって、前記シラノール基の脱水縮合反応の進行を抑制する方法にも関する。

さらに本発明は、モノオルガノトリアルコキシシラン及び／又はジオルガノジアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を水の存在下、加水分解及び脱水縮合反応させて、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを形成する工程、シラノール基の脱水縮合反応抑制剤として β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を前記ポリオルガノシロキサンに添加する工程、を含む、シラノール基を有するポリオルガノ

シロキサン製造方法にも関する。好ましくは、前記水の添加量が、前記アルコキシシラン成分に含まれる、ケイ素原子に直結したアルコキシ基の合計モル数100%に対して、30モル%以上60モル%以下である。好ましくは、前記加水分解及び脱水縮合反応を、縮合触媒として塩基性化合物及び／又は中性塩の存在下で実施し、前記反応抑制剤が β -ジカルボニル化合物である。好ましくは、前記加水分解及び脱水縮合反応を、縮合触媒の不在下、又は、縮合触媒として酸性化合物の存在下で実施し、前記反応抑制剤がスルフォニルイソシアネート化合物である。好ましくは、前記加水分解反応により発生したアルコールのうち80モル%以上を除去した後に、前記スルフォニルイソシアネート化合物を添加する。

さらにまた、本発明は、モノオルガノトリアルコキシシラン70モル%以上100モル%以下及びジオルガノジアルコキシシラン0モル%以上30モル%以下を含有するアルコキシシラン成分の加水分解縮合物であり、前記モノオルガノトリアルコキシシランに由来する構成単位を、シロキサン結合を1個形成している構成単位T1、シロキサン結合を2個形成している構成単位T2、及び、シロキサン結合を3個形成している構成単位T3に分類した時、 ^{29}Si -NMRにより測定されたT1、T2、及びT3の合計モル数に対するT3のモル数の割合が10%以上70%以下で、かつシラノール基を有するポリオルガノシロキサン、並びに、前記ポリオルガノシロキサン100重量部に対して、0.1重量部以上10重量部以下の β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物、を含有する、組成物にも関する。好ましくは、前記組成物を50℃で2週間保持する前後で、 ^{29}Si -NMRにより測定されたT1、T2、及びT3の合計モル数に対するT3のモル数の割合の増加率が15%以下である。本発明は、前記組成物を含むA液と、縮合触媒を含むB液から構成される、2液型の組成物であってもよい。

さらにまた、本発明は、シラノール基を有する化合物、並びに、 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を含む組成物

に、前記シラノール基を有する化合物 100 重量部に対して 0.5 重量部以上の縮合触媒を添加することによって、前記シラノール基の脱水縮合反応を促進する方法にも関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、シラノール基を他の官能基に変換することなく、シラノール基の脱水縮合反応の進行を抑制するために用いられるシラノール基の脱水縮合反応抑制剤、及び、該抑制剤を用いたシラノール基の脱水縮合反応の抑制方法、並びに、貯蔵安定性が改良されたシラノール基含有ポリオルガノシロキサンの製造方法及びその組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されない。

[0013] (脱水縮合反応抑制剤及び抑制方法)

第一の本発明は、シラノール基の脱水縮合反応抑制剤に関し、該反応抑制剤は、 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物から構成されるものである。該反応抑制剤は、2つのシラノール基から水分子が脱離してシロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) が形成される脱水縮合反応の進行を抑制するものである。本発明に係る反応抑制剤は、シラノール基中の水酸基をアルコキシ基など他の官能基に変換するものではなく、シラノール基の形態を維持したまま脱水縮合反応を抑制することができる。そのため、シラノール基を有する化合物本来の物性を変えことなく、良好な貯蔵安定性を達成できるという利点がある。

[0014] β -ジカルボニル化合物とは、2個のカルボニル基が1個の炭素原子を挟んで結合している構造を有する化合物のことをいう。 β -ジカルボニル化合物の具体例としては特に限定されないが、例えば、アセチルアセトン、ジメドン、シクロヘキサン-1,3-ジオン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、メルドラム酸等が挙げられる。 β -カルボニル化合物は、特に、シラノール基含有化合物を含む系中に塩

基性化合物及び／又は中性塩が存在している場合に、シラノール基の脱水縮合反応を抑制する効果が高い。なかでも、アセチルアセトン、沸点が140℃付近であるため、塗装後に揮発しやすく、該化合物の揮発によって脱水縮合反応が進行し塗膜が硬化しやすくなるため好ましい。

[0015] スルフォニルイソシアネート化合物とは、スルフォニル基に $-N=C=O$ 基が結合した化合物である。スルフォニルイソシアネート化合物は、脱水作用によって、シラノール基の脱水縮合反応の進行を抑制する効果があることに加えて、水との反応によってスルフォニルアミド基が生成するため、通常のイソシアネート化合物の場合にアミノ基が生成して塩基性が高まる場合と比べて、前記脱水縮合反応の進行を抑制する効果が高まるものと推測される。スルフォニルイソシアネート化合物としては特に限定されないが、例えば、トシルイソシアネート、ベンゼンスルフォニルイソシアネート、クロロスルフォニルイソシアネート等が挙げられる。なかでも、溶解性が高いため、単官能スルフォニルイソシアネート化合物が好ましく、芳香族モノスルフォニルイソシアネートがより好ましい。スルフォニルイソシアネート化合物は、シラノール基含有化合物を含む系中に酸性化合物が存在している場合に、又は、塩基性化合物、中性塩、酸性化合物のいずれもが存在していない場合に、シラノール基の脱水縮合反応を抑制する効果が高い。

[0016] 本発明の脱水縮合反応抑制は、シラノール基を有する化合物を含む系に添加することによって、シラノール基の脱水縮合反応の進行を抑制する効果を達成することができる。

[0017] 前記シラノール基を有する化合物とは、特に限定されないが、例えば、シラノール基を有するポリオルガノシロキサン、シラノール基を有するアクリル樹脂、シラノール基を有するポリオキシアルキレン等が挙げられる。

[0018] 脱水縮合反応抑制の添加量は特に限定されず、系中のシラノール基の含有量や系の温度などを考慮して適宜決定することができるが、一例として、シラノール基を有する化合物100重量部に対して、0.1重量部以上10重量部以下であることが好ましく、0.2重量部以上4重量部以下がより好ま

しく、0.3重量部以上3重量部以下がさらに好ましい。

[0019] 前記シラノール基を有する化合物を含む系とは、前記シラノール基を有する化合物のみから構成されるものであってもよいし、前記シラノール基を有する化合物に加えて、水以外の溶媒や、他の成分を含むものであってもよい。前記溶媒としては特に限定されず、後述する有機溶剤などを使用することができる。

[0020] 以上のように、シラノール基を有する化合物を含む系に、 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を添加すると、シラノール基の脱水縮合反応の進行を抑制することができるが、その後、シラノール基の脱水縮合反応の触媒を添加することで、前記脱水縮合反応の抑制を解除し、該脱水縮合反応を促進することができる。このような触媒としては、後述する酸性化合物、塩基性化合物、中性塩といった縮合触媒を適宜使用することができる。

[0021] 脱水縮合反応の抑制を解除するための縮合触媒の添加量としては、シラノール基を有する化合物100重量部に対し、0.5重量部以上であることが好ましい。より好ましくは1重量部以上、さらに好ましくは2重量部以上である。上限値は縮合触媒による効果を考慮して当業者が適宜設定できるが、例えば10重量部以下が好ましく、5重量部以下がより好ましい。

[0022] (ポリオルガノシロキサンの製造方法)

本発明の好適な実施形態によると、本発明の脱水縮合反応抑制剤は、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを製造する方法において使用することができる。該製造方法によると、まず、モノオルガノトリアルコキシシラン及び／又はジオルガノジアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を水の存在下、加水分解及び脱水縮合反応させて、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを形成した後、シラノール基の脱水縮合反応抑制剤を前記ポリオルガノシロキサンに添加する。これによって、ポリオルガノシロキサンが有するシラノール基間で脱水縮合反応が進行するのを抑制し、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンの貯蔵安定性を向上させるこ

とができる。

[0023] 本発明の製造方法においては、まず、アルコキシシラン成分を、水と、必要に応じて縮合触媒の存在下で、加水分解及び脱水縮合反応させることによって、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを製造する。当該反応時に、アルコキシシラン成分に含まれていた一部のアルコキシ基が未反応で残留し、または、該アルコキシ基が加水分解反応を受けた後、脱水縮合反応は進行せずにシラノール基として残留することで、製造されたポリオルガノシロキサンは、アルコキシシリル基及び／又はシラノール基を有することができる。

[0024] ポリオルガノシロキサンの原料であるアルコキシシラン成分は、モノオルガノトリアルコキシシラン70モル%以上100モル%以下及びジオルガノジアルコキシシラン0モル%以上30モル%以下を含有する。ここで、モノオルガノトリアルコキシシランとは、ケイ素原子上の置換基として、1個の有機基と、3個のアルコキシ基を有するシラン化合物を指し、ジオルガノジアルコキシシランとは、ケイ素原子上の置換基として、2個の有機基と、2個のアルコキシ基を有するシラン化合物を指す。モノオルガノトリアルコキシシランは必須成分であるが、ジオルガノジアルコキシシランは使用してもよいし、使用しなくてもよい。

[0025] アルコキシシラン成分のうちジオルガノジアルコキシシランが占める割合は30モル%以下であるが、20モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましく、5モル%以下がさらに好ましく、1モル%以下がより更に好ましい。

[0026] モノオルガノトリアルコキシシラン及びジオルガノジアルコキシシラン（以下、まとめてアルコキシシランともいう）がケイ素原子上の置換基として有する有機基とは、アルコキシ基以外の有機基を指す。その具体例は特に限定されないが、例えば、炭素数1～6のアルキル基や、フェニル基等の炭素数6～12のアリール基等が挙げられる。前記アルキル基やアリール基は、無置換の基であってもよいし、グリシジルオキシ基、エポキシシクロヘキシ

ル基等の、エポキシ基を置換基として有するものであっても良い。前記炭素数 1～6 のアルキル基とは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又は、ヘキシル基である。前記アルキル基の炭素数は、好ましくは 1～5 であり、より好ましくは 1～4 であり、さらに好ましくは 1～3 であり、より更に好ましくは 1～2 である。前記有機基としては 1 種類のみであってもよいし、2 種以上が混在していてもよい。

[0027] アルコキシシランが有する有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、及びフェニル基からなる群より選択される 1 種が好ましい。この場合、アルコキシシランが有する有機基の全体に対するエチル基、プロピル基、及びフェニル基の合計が占める割合は 50 重量%以上であることが好ましく、70 重量%以上がより好ましく、80 重量%以上がさらに好ましい。製造されるポリオルガノシロキサンを塗液の成分として用いる時に塗液の貯蔵安定性が高くなることから、アルコキシシランが有する有機基は、エチル基及び／又はプロピル基を含むことがより好ましい。

[0028] アルコキシシランがケイ素原子上の置換基として有するアルコキシ基としては、例えば、炭素数 1～3 のアルコキシ基等が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基であり、メトキシ基、エトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。前記アルコキシ基としては 1 種類のみであってもよいし、2 種以上が混在していてもよい。

[0029] モノオルガノトリアルコキシシランの具体例としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリイソプロポキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリイソプロポキシシラン等が挙げられる。なかでも、メチルトリアルコキシシランが好ましい。

- [0030] ジオルガノジアルコキシシランの具体例としては特に限定されないが、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。
- [0031] ケイ素原子上の有機基が、上述したグリシジルオキシ基、エポキシシクロヘキシル基等の、エポキシ基を有する場合のアルコキシシランは、モノオルガノトリアルコキシシラン、ジオルガノジアルコキシシランのいずれであってもよい。そのようなアルコキシシランの具体例としては、例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、8-グリシジルオキシオクチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。このようなエポキシ基を有するアルコキシシランを使用することで、製造されるポリオルガノシロキサン貯蔵安定性が改善される。
- [0032] ポリオルガノシロキサンの貯蔵安定性の観点からは、アルコキシシラン成分中のエポキシ基を有するアルコキシシランの割合は高いほど好ましい。前記アルコキシシラン成分は、エポキシ基を有するアルコキシシランのみから構成されても良い。しかし、ポリオルガノシロキサンを各種塗料用樹脂として使用する際の相溶性や、ポリオルガノシロキサンが有する反応性ケイ素基の反応性、屈折率等を考慮したポリオルガノシロキサンの設計の自由度を確保する観点からは、前記アルコキシシラン成分は、エポキシ基を有するアルコキシシランと、エポキシ基を有しないアルコキシシランの双方を含有することが好ましい。
- [0033] 具体的には、前記アルコキシシラン成分は、エポキシ基を有するアルコキシシラン50モル%以上100モル%以下と、エポキシ基を有しないアルコキシシラン0モル%以上50モル%以下から構成されることが好ましい。こ

のような比率で、エポキシ基を有するアルコキシシランとエポキシ基を有しないアルコキシシランを併用することで、シラノール基を有しながら貯蔵安定性が改善されたポリオルガノシロキサンを製造することが容易になる。より好ましくは、エポキシ基を有するアルコキシシラン60モル%以上100モル%以下と、エポキシ基を有しないアルコキシシラン0モル%以上40モル%以下であり、さらに好ましくは、エポキシ基を有するアルコキシシラン70モル%以上100モル%以下と、エポキシ基を有しないアルコキシシラン0モル%以上30モル%以下である。

[0034] アルコキシシラン成分は、モノオルガノトリアルコキシシランのみから構成されるものであってよいし、モノオルガノトリアルコキシシランとジオルガノジアルコキシシランのみから構成されるものであってもよい。また、これらに加えて、モノオルガノトリアルコキシシランとジオルガノジアルコキシシランのいずれにも属しない他のアルコキシシランをさらに含有してもよい。他のアルコキシシランとしては、例えば、(メタ)アクリロイル基を有するアルコキシシランや、ビニル基を有するアルコキシシラン、トリオルガノモノアルコキシシラン、テトラアルコキシシラン等が挙げられる。他のアルコキシシランは使用しなくともよいが、他のアルコキシシランを使用する場合、その使用量は本発明の効果を阻害しない範囲で決定すればよく、例えば、アルコキシシラン成分の全体に対する割合として10モル%以下が好ましく、5モル%以下がより好ましく、1モル%以下がさらに好ましい。

[0035] 前記アルコキシシラン成分の加水分解及び脱水縮合反応では水を添加して該反応を進行させる。この時、水の使用量を制御することによって、得られるポリオルガノシロキサンの貯蔵安定性を改善することができる。この観点から、水の使用量は、アルコキシシラン成分に含まれるケイ素原子に直結したアルコキシ基の合計モル数を100%とし、これに対して30モル%以上60モル%以下であることが好ましい。水の使用量がこれよりも少なくなると、前記反応が十分に進行せず、生成物に未反応成分または低分子量成分が多く含まれる傾向がある。前記水の使用量は、30モル%以上50モル%以

下がより好ましく、40モル%以上50モル%以下がさらに好ましい。

[0036] 前記加水分解および脱水縮合工程では、水に加えて、水以外の有機溶剤を使用してもよい。このような有機溶剤としては、水と併用するため水溶性の有機溶剤が好ましい。また、アルコキシシラン成分の溶解性を確保するため、炭素数が4以上の有機溶剤が好ましい。以上の観点から、好ましい有機溶剤としては、例えば、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリ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イソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0037] ポリオルガノシロキサン製造後や、塗膜の形成時に有機溶剤を揮発させることになるため、大気圧下における沸点が150℃以下の有機溶剤が好ましく、具体的には、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イソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノ

ノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルが特に好ましい。

[0038] 前記加水分解及び脱水縮合反応は、反応促進のため、縮合触媒の存在下で行うことができる。縮合触媒としては公知のものを使用することができる。縮合触媒には、大別して塩基性触媒と酸性触媒とがあるが、酸性触媒は縮合よりも加水分解を速める作用を有し、結果、得られるポリオルガノシロキサンがシラノール基を比較的多く有することとなり、シラノール基は溶剤中で安定化するため、得られるポリオルガノシロキサンの貯蔵安定性が向上しやすい。そのため、縮合触媒として酸性触媒の存在下で前記加水分解および脱水縮合工程を実施することが好ましい。

[0039] 酸性触媒としては、アルコキシシラン成分や有機溶剤との相溶性から、有機酸が好ましく、リン酸エステルやカルボン酸がより好ましい。有機酸の具体例としては、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルピロホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、イソトリデシルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ギ酸、酢酸、酪酸、イソ酪酸等が挙げられる。

[0040] 塩基性触媒としては、例えば、N-エチルモルホリン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、n-ブチルアミン、ヘキシルアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロウンデセン、アンモニア等のアミン系化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物等が挙げられる。

[0041] また、縮合触媒として、中性塩を使用することもできる。中性塩を使用しても、酸性触媒を使用した場合と同等の効果を得ることができる。ここで、中性塩とは、強酸と強塩基からなる正塩のことであり、例えば、カチオンとして第一族元素イオン、第二族元素イオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、グアニジウムイオンよりなる群から選ばれるいずれかと、アニオンと

してフッ化物イオンを除く第十七族元素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオンよりなる群から選ばれるいずれかとの組合せからなる塩のことである。特に、アニオンとしては、求核性が高いため、第十七族元素イオンが好ましく、カチオンとしては、求核作用を阻害しないように、嵩高くないイオンとして、第一族元素イオン、第二族元素イオンが好ましい。

[0042] 中性塩の具体的な化合物は特に限定されないが、例えば、好ましい中性塩として、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ラビジウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ラビジウム、臭化セシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化ストロンチウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ラビジウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化ストロンチウムが挙げられる。

[0043] 縮合触媒の添加量は適宜調節できるが、例えば、アルコキシシラン成分に対して50ppm～3重量%程度であってよい。しかし、ポリオルガノシロキサンの貯蔵安定性を改善するため、縮合触媒による反応時間短縮の効果が達成される範囲内で、縮合触媒の使用量は少ないほど好適である。

[0044] 前記加水分解および脱水縮合工程を実施する際の反応温度は当業者が適宜設定できるが、例えば反応液を50～110℃の範囲に加熱することが好ましい。加水分解及び脱水縮合反応を110℃以下の温度で行うと、本発明のポリオルガノシロキサンを製造することが容易になる。また、前記加水分解および脱水縮合工程を実施する際の反応時間は、当業者が適宜設定できるが、例えば10分間～12時間程度であってよい。

[0045] 前記加水分解反応で発生したアルコールを反応液から除去する工程を実施することが好ましい。アルコールを除去することによって、アルコールを副生するアルコキシシリル基の加水分解反応をより進めることができる。当該アルコールの除去工程は、加水分解および脱水縮合工程後の反応液を減圧蒸留に付してアルコールを留去することで実施できる。減圧蒸留の条件は当業

者が適宜設定することが可能であるが、この時の温度は、上述と同じ理由により、50～110℃であることが好ましい。

[0046] 以上のように加水分解および脱水縮合反応を進行させて、ポリオルガノシロキサンが、後述するように ^{29}Si -NMRにより測定されたT1、T2、及びT3の合計モル数に対するT3のモル数の割合が10%以上70%以下を満足する時点で、加水分解及び脱水縮合反応の進行を停止して、具体的には、アルコールの除去工程を停止することで、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを合成することができる。

[0047] このようにして合成されたポリオルガノシロキサンに対して、前述した脱水縮合反応抑制剤である β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を添加することによって、シラノール基を有しながら貯蔵安定性の改善されたポリオルガノシロキサンを製造することができる。脱水縮合反応抑制剤の添加量は、上述した数値に準じることができる。

[0048] 本発明の好適な実施形態によると、加水分解及び脱水縮合反応を、縮合触媒として塩基性化合物及び／又は中性塩の存在下で実施した場合には、脱水縮合反応抑制剤として β -ジカルボニル化合物を用いることが好ましい。 β -ジカルボニル化合物は、塩基性化合物又は中性塩の存在下においてシラノール基の脱水縮合反応を抑制する効果が高いためである。

[0049] 本発明の別の好適な実施形態によると、加水分解及び脱水縮合反応を、縮合触媒を添加せずに実施した場合、又は、縮合触媒として酸性化合物の存在下で実施した場合には、脱水縮合反応抑制剤としてスルフォニルイソシアネート化合物を用いることが好ましい。スルフォニルイソシアネート化合物は、縮合触媒の不在下又は酸性化合物の存在下においてシラノール基の脱水縮合反応を抑制する効果が高いためである。

[0050] また、スルフォニルイソシアネート化合物はアルコールとの反応性が高いため、アルコールの大部分を系から除去した後に添加することが、スルフォニルイソシアネート化合物による効果を発揮するうえで望ましい。そのため、脱水縮合反応抑制剤としてスルフォニルイソシアネート化合物を使用する

場合には、上述したようなアルコールを反応液から除去する工程を実施し、加水分解反応で発生した全アルコールのうち80モル%以上を除去した後に、該スルフォニルイソシアネート化合物を反応系に添加することが好ましい。より好ましくは、加水分解反応で発生した全アルコールのうち85モル%以上を除去し、さらに好ましくは90モル%以上を除去した後に、スルフォニルイソシアネート化合物を添加することである。

[0051] 本発明において製造されるポリオルガノシロキサンは、シラノール基を有するものであるが、シラノール基に加えて、アルコキシシリル基を有していてもよい（両基をまとめて反応性ケイ素基ともいう）。本発明のポリオルガノシロキサンが有するシラノール基は、アルコキシシラン成分に含まれていたアルコキシ基が加水分解反応を受けた後、脱水縮合反応は進行せずに残留したものである。また、本発明のポリオルガノシロキサンが有していてもよいアルコキシシリル基は、アルコキシシラン成分に含まれていたアルコキシ基の一部が加水分解反応を受けずに、未反応で残留したものである。このようなシラノール基及び／又はアルコキシシリル基が存在することで、ポリオルガノシロキサンは加水分解・脱水縮合反応による硬化性を示すことができる。

[0052] ポリオルガノシロキサンがシラノール基を持つ場合、モノオルガノトリアルコキシシランのうちシロキサン結合を3個形成している構成単位T3のモル数の割合（以下、T3のモル割合ともいう）が100%未満であることが必要である。当該T3のモル割合は、ポリオルガノシロキサンの原料に含まれるモノオルガノトリアルコキシシランのうちシロキサン結合を1個、2個、又は3個形成している構成単位T1、T2及びT3の合計モル数に対する、シロキサン結合を3個形成している構成単位T3のモル数の割合 $\left[(T3) / (T1 + T2 + T3) \right] \times 100$ を示すものである。モノオルガノトリアルコキシシランが有する全てのアルコキシ基がシロキサン結合を形成している場合は、前記T3のモル割合は100%になる。

[0053] 前記T3のモル割合は、モノオルガノトリアルコキシシランに由来する構

成単位を、シロキサン結合を1個形成している構成単位T1、シロキサン結合を2個形成している構成単位T2、及び、シロキサン結合を3個形成している構成単位T3に分類し、 ^{29}Si -NMRによって測定された、T1、T2、及びT3それぞれに由来するピークのピーク面積に基づき、これらの合計ピーク面積に対するT3に由来するピーク面積の割合(%)として算出される。

[0054] 前記T3のモル割合が100%に近い値であると、ほぼ全てのアルコキシ基がシロキサン結合に変換されていることになるため、ポリオルガノシロキサンが持つシラノール基の数が少なくなる。逆に前記T3のモル割合が0%であると、シロキサン結合を3個形成している構成単位T3が存在しておらず、ポリオルガノシロキサンによる物性を発現しにくくなる。以上の観点から、本発明により製造されるポリオルガノシロキサンは、前記T3のモル割合が10%以上70%以下であることが好ましい。より好ましくは、10%以上66%以下であり、さらに好ましくは10%以上60%以下である。

[0055] なお、前記T3のモル割合は、ポリオルガノシロキサンを形成するための加水分解・脱水縮合反応時に使用する水の使用量や触媒の種類・量、反応温度などを調節したり、エポキシ含有アルコキシシランを使用したりすることで調節できる。

[0056] 本発明により製造されるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量(MW)は、特に限定されないが、貯蔵安定性や、有機樹脂との相溶性、有機樹脂の物性の改善効果等の観点から、500以上20000以下であることが好ましく、より好ましくは1000以上10000以下であり、さらに好ましくは3000以上10000以下である。なお、ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、実施例の項に記載した方法によって決定できる。

[0057] なお、本発明のポリオルガノシロキサンは、例えば国際公開第2017/169459号に開示されているようなオルガノポリシロキサンとアクリルシリコンを複合化した複合樹脂を指すものではなく、有機樹脂と結合していないポリオルガノシロキサンを指すものである。

[0058] 本発明により製造されるポリオルガノシロキサンは、有機溶剤を含む溶液の形態であってもよい。有機溶剤としては前述したものを使用することができる。

[0059] 本発明に係る、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンと脱水縮合反応抑制剤を含有する組成物は、優れた貯蔵安定性を示すものである。本発明では、優れた貯蔵安定性を示す指標として、前記ポリオルガノシロキサンを含む組成物を50℃で2週間保存する前後における、前述したT3のモル割合の増加率を使用し、該増加率が15%以下であることが好ましい。この増加率の値が小さいほど、保存中にシロキサン結合を3個形成している構成単位T3が増加しにくく、貯蔵安定性が良好であることを意味する。前記増加率は、より好ましくは12%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。

[0060] (塗料用組成物)

本発明に係る組成物は、塗料用組成物を構成することができる。本発明に係る組成物を使用することで、貯蔵安定性の改善された塗料用組成物を提供することができる。該塗料用組成物においては、前記ポリオルガノシロキサンのみが硬化性樹脂として機能する成分であっても良いし、前記ポリオルガノシロキサンに加えて、硬化性有機樹脂がさらに配合されてもよい。

[0061] 前記ポリオルガノシロキサンと前記硬化性有機樹脂を併用する場合には、前記ポリオルガノシロキサンによって、硬化塗膜の耐候性や耐傷性を高めることができる。また、本発明により製造されるポリオルガノシロキサンはシラノール基を有するものであるため、有機樹脂との相溶性が高く、好適な態様によると、これを有機樹脂に添加して常温で攪拌するだけで均一な樹脂混合物を得ることができる。前記硬化性有機樹脂としては特に限定されないが、アクリル樹脂、ポリエステル、及びポリエーテルからなる群より選択される少なくとも1種が好ましい。該有機樹脂は1種のみであってもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、アクリル樹脂が好ましい。

[0062] 前記有機樹脂は、本発明のポリオルガノシロキサンが有する反応性ケイ素

基と反応し得る官能基を有する樹脂が好ましい。このような官能基としては、例えば、水酸基、反応性ケイ素基等が挙げられる。有機樹脂が官能基を有する場合、この官能基と、本発明のポリオルガノシロキサンが有する反応性ケイ素基が硬化膜中で反応し架橋構造が形成され、有機樹脂とポリオルガノシロキサンが結合することになるため、両樹脂を含む塗膜の透明性及び耐候性をより高めることができる。

[0063] 水酸基を有するアクリル樹脂としては、例えば、アクリル系単量体と、水酸基を有する単量体等をラジカル重合することにより得られるものを使用できる。前記アクリル系単量体としては特に限定されないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（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、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の炭素数1～20のアルキル（メタ）アクリレート；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）アクリレート等の炭素数4～20のシクロアルキル（メタ）アクリレート；アリル（メタ）アクリレート；ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート等の炭素数3～20のアラルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0064] 水酸基を有する単量体としては特に限定されないが、例えば、2-ヒドロキシエチル（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、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、4-ヒドロキシスチレンビニルトルエンなど水酸基含有ビニル系単量体；PlacceIFA-1、PlacceIFA-4、PlacceIFM-1、PlacceIFM-4（以上ダイセル化学（株）製）などの重合可能な炭素-炭素二重結合を末端に有する変性ラク

トンまたはポリエステル；ブレンマーPPシリーズ、ブレンマーPEシリーズ、ブレンマーPEPシリーズ（以上日油（株）製）、MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RA-1120、RA-2614、RMA-564、RMA-568、RMA-1114、MPG130-MA（以上、日本乳化剤（株）製）などの重合可能な炭素-炭素二重結合を末端に有するポリオキシアルキレン等が挙げられる。

[0065] また、水酸基を有するアクリル樹脂と共に、架橋剤として、イソシアナート基を2個以上有する化合物を配合することが好ましい。イソシアナート基を2個以上有する化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-イソシアナート、2, 2, 4-トリメチルー1, 6-ジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート等の脂肪族ポリイソシアナート；2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、ポリメチレン-ポリフェニルーポリイソシアナート等の芳香族ポリイソシアナート等が挙げられる。これらイソシアナート基を2個以上有する化合物の構造としては、単量体、ビュレット型、アダクト型、イソシアヌレート型がある。これらの化合物は常温硬化用に用いることができる。また、これらのイソシアナート基をブロック剤でマスクしたものをを用いることもできる。

[0066] 水酸基を有するアクリル樹脂を本発明のポリオルガノシロキサンと併用すると、有機樹脂とポリオルガノシロキサンが、C-O-Siで表される構造で架橋することになるため、ポリオルガノシロキサンの有機樹脂への配合による効果を容易に得ることができ好ましい。

[0067] また、反応性ケイ素基を有するアクリル樹脂としては、例えば、アクリル系単量体と、反応性ケイ素基を有する単量体等をラジカル共重合することにより得られるものを使用できる。前記アクリル系単量体としては上述のものを使用することができる。

[0068] 反応性ケイ素基を有する単量体としては特に限定されず、例えば、ビニル

トリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（*n*-プロポキシ）シラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、アリルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、*N*-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、2-スチリルエチルトリメトキシシラン、3-（*N*-スチリルメチル-2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシエチルジメチル（3-トリメトキシシリルプロピル）アンモニウムクロライド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロルシラン等が挙げられる。

[0069] 本発明の塗料用組成物には、顔料、可塑剤、分散剤、沈降防止剤、皮張り防止剤、乾燥剤、たれ防止剤、つや消し剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤など、公知の塗料用添加物を適宜配合できる。本発明の塗料用組成物は、あらゆる塗液として使用することが可能であるが、耐候性に優れ、透明性が高いものであることから、顔料を含まないクリア塗膜用塗液、又は、顔料や染料を含んだ着色塗液としても好適に使用できる。

[0070] 本発明の塗料用組成物は、硬化剤の存在下で塗膜の硬化反応が促進され、塗膜形成時の作業時間を短縮することができるので、硬化剤を含有するか、または、硬化剤を別のパッケージで含む2液の形態の組成物または塗液であることが好ましい。

[0071] 当該硬化剤としては、反応性ケイ素基の加水分解反応および脱水縮合反応を利用した硬化性樹脂組成物に対して用いる硬化剤として公知の硬化剤を適

宜使用することができる。具体的には、硬化剤として、上述した縮合触媒を使用することができる。

[0072] シラノール基を有するポリオルガノシロキサン、並びに、 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を含む組成物に対し、縮合触媒を添加することによって、前記 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物によって抑制されていた脱水縮合反応が促進されて硬化物を形成することができる。この場合、縮合触媒の添加量としては、シラノール基を有するポリオルガノシロキサン100重量部に対し、0.5重量部以上であることが好ましい。より好ましくは1重量部以上、さらに好ましくは2重量部以上である。上限値は縮合触媒による効果を考慮して当業者が適宜設定できるが、例えば10重量部以下が好ましく、5重量部以下がより好ましい。

[0073] また、前記硬化剤として、有機錫化合物、チタンキレート化合物、アルミニウムキレート化合物、有機アミン化合物などを使用することもできる。

[0074] 上記有機錫化合物の具体例としては、ジオクチル錫ビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジオクチル錫オキサイドまたはジブチル錫オキサイドとシリケートとの縮合物、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジステアレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス(エチルマレート)、ジブチル錫ビス(ブチルマレート)、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジブチル錫ビス(オレイルマレート)、スタナスオクトエート、ステアリン酸錫、ジ-n-ブチル錫ラウレートオキサイドが挙げられる。また、分子内にS原子を有する有機錫化合物の具体例としては、ジブチル錫ビスイソノニル-3-メルカプトプロピオネート、ジオクチル錫ビスイソノニル-3-メルカプトプロピオネート、オクチルジブチル錫ビスイソノニル-3-メルカプトプロピオネート、ジブチル錫ビスイソオクチルチオグルコレート、ジオクチル錫ビスイソオクチルチオグルコレート、オクチルジブチル錫ビスイソオクチルチオグルコレート等が挙げられる。

- [0075] チタンキレート化合物の具体例としては、チタンアセチルアセトネート、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンエチルアセトアセテート、リン酸チタン化合物、チタンオクチレングリコレート、チタンエチルアセトアセテート等が挙げられる。
- [0076] アルミニウムキレート化合物の具体例としては、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（アセチルアセテート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、アルキルアセチルアセテートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。
- [0077] 有機アミン化合物の具体例としては、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、トリメチルアミン、テトラメチレンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N, N'-ジエチル-2-メチルピペラジン、ラウリルアミン、ジメチルラウリルアミン等が挙げられる。
- [0078] 硬化剤の使用量は、硬化温度と硬化時間とに応じて適宜調整できるが、例えば、前記ポリオルガノシロキサン 100 重量部に対して 0.01 重量部以上 20 重量部以下程度が好ましく、0.1 重量部以上 10 重量部以下程度がより好ましい。
- [0079] 本発明の組成物を 1 液型の硬化性組成物として構成する場合には、本発明の組成物は、光カチオン発生剤を含むことが好ましい。光カチオン開始剤は、光を照射することでカチオンを発生させるものであるため、光の照射によって硬化の開始を制御することができる。
- [0080] 光カチオン開始剤としては特に限定されず、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩等が挙げられる。より具体的には、例えば、ジフェニルヨードニウム-ヘキサフルオロフォスフェート、ビス（p-アルキルフェニル）ヨードニウム-ヘキサフルオロフォスフェート、ビス（p-アルキルフェニル）ヨードニウム-ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム-ヘキサフルオロフォスフェート、トリス（p-アルキルフェニル）スルホニウム-ヘキサフルオロフォスフェ

ート、トリス（*p*-アルキルフェニル）スルホニウム-ヘキサフルオロアンチモネート等が挙げられる。

[0081] 光カチオン発生剤の添加量は、硬化性と硬化物の物性のバランスの観点から、前記ポリオルガノシロキサン 100 重量部に対して 0.25 重量部以上 4 重量部以下であることが好ましく、0.5 重量部以上 3 重量部以下であることが好ましい。

[0082] 本発明の塗料用組成物は、基材に塗布し、硬化させることで塗膜を形成することができる。塗布や硬化の条件は特に限定されないが、硬化させる際には、熱源を用いて溶剤の蒸発を促進することが好ましい。

[0083] 形成される塗膜の厚みは特に限定されないが、本発明では乾燥後の厚みとして 5 μm 以上 100 μm 以下が好ましい。厚みが 5 μm より薄くなると、塗膜の耐水性や耐湿性が不十分になる場合がある。厚みが 100 μm を超えると、塗膜の形成時における硬化収縮によってクラックを生じる場合がある。より好ましくは 5 μm 以上 50 μm 以下、さらに好ましくは 10 μm 以上 40 μm 以下である。

[0084] 本発明の塗料用組成物を塗布できる基材としては特に限定されず、例えば、ポリカーボネート（PC）、アクリル、ABS、ABS/PC、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の有機基材や、ガラス、アルミニウム、SUS、銅、鉄、石材などの無機基材を使用できる。

実施例

[0085] 以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0086] 実施例および比較例で用いた物質は、以下のとおりである。

オルガノアルコキシシラン

Me（OFS-6070：ダウ・東レ株式会社製、メチルトリメトキシシラン、分子量 136.2）

Ge（OFS-6040：ダウ・東レ株式会社製、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、分子量 236.3）

E C (K B M-303 : 信越化学株式会社製、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、分子量246.3)

P h (Z-6124 : ダウ・東レ株式会社製、フェニルトリメキシシラン、分子量198.3)

[0087] 縮合触媒

D B P (城北化学工業株式会社製、ジブチルホスフェート、分子量210.2)。

L i C l (東京化成株式会社製、塩化リチウム、分子量42.4)。

M g C l₂ (東京化成株式会社製、塩化マグネシウム・6水和物、分子量203.3)。

T E A (東京化成株式会社製、トリエチルアミン、分子量101.2)

[0088] 反応抑制剤

A c A c (東京化成株式会社製、アセチルアセトン、分子量100.1)

T l (東京化成株式会社製、トシルイソシアネート、分子量197.2)

[0089] 溶剤

P M A (東京化成株式会社製、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、分子量132.2)

[0090] (ポリオルガノシロキサン反応時間)

室温下においてオルガノアルコキシシラン、縮合触媒、及び、水を混合した後、該混合物を、90℃に昇温したオイルバスで加熱し、内温が70℃に達した時を開始点とし、その後90℃オイルバスにて加熱した時間を反応時間とし、4時間反応させた。

[0091] (ポリオルガノシロキサン合成における脱アルコール)

上記の通り4時間反応させて得られた樹脂溶液は、ポリオルガノシロキサン、反応の過程で発生したアルコール、及び、僅かに残った水から構成されている。ポリオルガノシロキサン以外の揮発成分をエバポレーターとアスピレーターを用いた減圧脱揮により除去するため、105℃に加熱したオイルバスで前記樹脂溶液を加熱しながら、約450 Torrにて約2時間脱揮を

行って、各表に記載の量のメタノール及び水を除去し、各表に記載の払出量のポリオルガノシロキサンを得た。

[0092] (反応抑制剤の投入)

蒸留後のポリオルガノシロキサンを約 50℃まで冷却した後、該ポリオルガノシロキサンに、各表に記載した反応抑制剤を添加した。なお、反応抑制剤の添加量は、使用した全てのオルガノアルコキシランの加水分解・脱水縮合反応が理論上完全に進行したとして得られる計算樹脂量 100 重量部に対して、実施例 1～11 では 3 重量部になるような量に設定した。実施例 12 では 2 重量部、実施例 13 では 1 重量部になるような量に設定した。なお、各比較例では反応抑制剤は添加しなかった。

[0093] 前記計算樹脂量は下記の式に従い算出した。なお、2 種以上のオルガノアルコキシランを併用する時は、各オルガノアルコキシランについて下記式に従い得た値を、合計したものが、計算樹脂量となる。

オルガノアルコキシランの重量×(該オルガノアルコキシランの分子量－69)÷該オルガノアルコキシランの分子量

[0094] (ポリオルガノシロキサンの NV)

得られたポリオルガノシロキサン 0.2 g と、アセトン 2 g をアルミカップに入れて、均一なポリオルガノシロキサン溶液とした後、該カップを、105℃に昇温した熱風乾燥機内に 1 時間入れ、冷却後に重量を計測した。該重量からアルミカップの重量を差し引いた値と、乾燥前のポリオルガノシロキサン重量から、ポリオルガノシロキサンの不揮発分 (NV) を測定した。

[0095] (実施例 1) ポリオルガノシロキサンの合成

300 ml 4 口フラスコにメチルトリメトキシシラン 20.3 g、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン 127.1 g、ジブチルホスフェート 0.020 g、純水 18.5 g を入れ、90℃に設定したオイルバスで加熱し、4 時間反応させた。その後、エバポレーター、及び 105℃に設定したオイルバスを用いて、発生したメタノール、及び残存水を除去し、その後、反応抑制剤としてトシルイソシアネートを 3.0 g 添加し、均一にな

るまで攪拌し、シラノール基を有するポリオルガノシロキサン溶液 109.9 g を得た。得られたポリオルガノシロキサンの NV を測定すると、88% であり、重量平均分子量は 3200、縮合率は 50% だった。

[0096] (実施例 2 ～ 13 及び比較例 1 ～ 8)

原料の使用量及び反応条件を各表の記載に従った以外は実施例 1 と同様にしてポリオルガノシロキサン溶液を得た。なお、各表中、各成分の配合量の単位はグラム (g) である。

[0097] (重量平均分子量)

ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量を GPC で測定した。GPC は、送液システムとして東ソー (株) 製 HLC-8320GPC を用い、カラムとして東ソー (株) 製 TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒として THF を用いて行い、重量平均分子量は、ポリスチレン換算で算出した。

[0098] (^{29}Si -NMR)

モノオルガノトリアルコキシシランに由来する構成単位は、シロキサン結合を 1 個形成している構成単位 T1、シロキサン結合を 2 個形成している構成単位 T2、及び、シロキサン結合を 3 個形成している構成単位 T3 に分類される。BRUKER 社製 AVANCE III HD 500 を用いて、重水素化クロロホルムを溶媒としてポリオルガノシロキサンの ^{29}Si -NMR を測定し、T1、T2、及び T3 それぞれに由来するピークのピーク面積の合計に対する各ピーク面積の割合を、ポリオルガノシロキサンに含まれる T1、T2、及び T3 のモル割合 (%) とした。

[0099] (縮合率)

T1、T2、及び T3 のモル割合 (%) を X、Y、Z とした時、
式: $(1 \times X + 2 \times Y + 3 \times Z) / 3$
によって算出された値を、縮合率 (シロキサン結合形成率) とした。但し、 $X + Y + Z = 100$ (%) である。

[0100] (貯蔵安定性の評価)

測定したポリオルガノシロキサンの NV を基に、溶剤 PMA で NV 70%

となるようにポリオルガノシロキサンを希釈し、ガラス瓶内に密封して、50℃に設定した乾燥機内に入れた。該乾燥機内で2週間又は4週間静置したポリオルガノシロキサンについて、上記のように、GPC及び ^{29}Si -NMRにて、重量平均分子量、T1、T2、及びT3のモル割合、及び縮合率を算出した。また、50℃で2週間貯蔵によるT3のモル割合の増加率を、式： $100 \times [(50^\circ\text{Cで2週間貯蔵後のT3のモル割合}) / (貯蔵前のT3のモル割合)] - 100$ により算出した。

[0101] [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
アルコキシラン	Me	20.3	20.3	20.3	20.3	20.3	0.0	0.0
	Ge	127.1	127.1	127.1	127.1	127.1	0.0	105.9
	EC	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	138.9	34.7
	Ph	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
縮合触媒	DBP	0.0200						
	MgCl ₂		0.0200	0.0200			0.0200	0.0200
	LiCl				0.0200			
	TEA					0.0200		
水	g	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	15.2	15.9
	モル%対SiOR	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
脱メanol及び水量	g	56.0	56.0	56.0	65.9	65.9	46.0	48.1
払出量	g	109.9	109.9	109.9	100.0	100.0	108.1	108.5
測定NV		88%	93%	93%	95%	96%	93%	93%
反応抑制剤	AcAc			3	3	3	3	3
	TI	3	3					
初期分子量	Mw	3200	4900	4900	9100	6800	2800	4700
	T1	47%	8%	8%	6%	0%	11%	10%
	T2	39%	38%	38%	29%	30%	37%	38%
	T3	14%	54%	54%	65%	70%	52%	52%
初期縮合率	%	56%	82%	82%	86%	90%	81%	81%
50°C2週後分子量	Mw	3300	5200	5000	9300	7800	3300	5200
	T1	46%	7%	9%	4%	2%	9%	9%
	T2	42%	33%	34%	30%	28%	35%	39%
	T3	13%	60%	57%	67%	70%	55%	51%
50°C2週後縮合率	%	56%	84%	83%	88%	89%	82%	80%
50°C2週後 T3モル割合増加率	%	-9%	11.3%	5.4%	2.7%	1.0%	5.7%	-3.1%
50°C4週後分子量	Mw	3400	5400	5000	9500	8300	3400	5200
	T1	43%	3%	8%	3%	1%	7%	7%
	T2	37%	28%	35%	29%	25%	34%	37%
	T3	20%	69%	56%	68%	74%	59%	56%
50°C4週後縮合率	%	59%	89%	83%	88%	91%	84%	83%

[0102]

[表2]

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
アルコキシシラン	Me	0.0	60.8	0.0	0.0	20.3	20.3
	Ge	141.2	98.9	98.9	0.0	127.1	127.1
	EC	0.0	0.0	0.0	97.2	0.0	0.0
	Ph	0.0	0.0	46.0	46.0	0.0	0.0
縮合触媒	DBP						
	MgCl ₂	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
	LiCl						
	TEA						
水	g	16.1	23.4	17.6	16.9	18.5	18.5
	モル%対SiOR	50%	50%	50%	50%	50%	50%
脱メタノール及び水量	g	48.8	70.6	53.1	51.1	56.0	56.0
払出量	g	108.6	112.5	109.4	109.0	109.9	109.9
測定NV		93%	93%	93%	93%	93%	93%
反応抑制剤	AcAc	3	3	3	3	2	1
	TI						
初期分子量	M _w	4900	5100	4100	3900	4900	4900
	T1	8%	8%	9%	10%	8%	8%
	T2	34%	32%	35%	39%	38%	35%
	T3	58%	60%	55%	51%	54%	56%
初期縮合率	%	83%	84%	82%	80%	82%	83%
50°C2週後分子量	M _w	5300	5800	4400	4200	5500	5900
	T1	7%	7%	9%	11%	9%	8%
	T2	34%	31%	33%	37%	33%	35%
	T3	59%	63%	58%	52%	59%	56%
50°C2週後縮合率	%	84%	85%	83%	80%	83%	83%
50°C2週後 T3モル割合増加率	%	2.6%	3.8%	4.2%	0.7%	7.7%	0.0%
50°C4週後分子量	M _w	5300	7100	4600	4300	7800	9200
	T1	8%	5%	9%	8%	6%	5%
	T2	35%	28%	31%	35%	29%	24%
	T3	57%	67%	60%	56%	65%	71%
50°C4週後縮合率	%	83%	87%	84%	83%	86%	89%

[0103]

[表3]

		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	比較例8
アルコキシラン	Me	20.3	20.3	20.3	20.3	0.0	0.0	0.0	0.0
	Ge	127.1	127.1	127.1	127.1	0.0	105.9	141.2	98.9
	EC	0.0	0.0	0.0	0.0	138.9	34.7	0.0	0.0
	Ph	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	46.0
縮合触媒	DBP	0.0200							
	MgCl ₂		0.0200			0.0200	0.0200	0.0200	0.0200
	LiCl			0.0200					
	TEA				0.0200				
水	g	18.5	18.5	18.5	18.5	15.2	15.9	16.1	17.6
	モル%対SiOR	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
脱メノール及び水量	g	56.0	56.0	65.9	65.9	46.0	48.1	48.8	53.1
払出量	g	109.9	109.9	100.0	100.0	108.1	108.5	108.6	109.4
測定NV		93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%	93%
反応抑制剤	AcAc								
	TI								
初期分子量	Mw	3200	4900	9100	6800	2800	4700	4900	4100
	T1	47%	8%	6%	0%	11%	10%	8%	8%
	T2	39%	38%	29%	30%	37%	38%	34%	32%
	T3	14%	54%	65%	70%	52%	52%	58%	60%
初期縮合率	%	56%	82%	86%	90%	81%	81%	83%	84%
50℃2週後分子量	Mw	6300	6200	8300	11000	4400	5800	5600	5400
	T1	4%	3%	3%	2%	6%	6%	8%	2%
	T2	23%	18%	17%	16%	22%	19%	18%	21%
	T3	73%	79%	80%	82%	72%	75%	74%	77%
50℃2週後縮合率	%	90%	92%	92%	93%	89%	90%	89%	92%
50℃2週後 T3モル割合増加率	%	419.4%	45.1%	23.5%	17.6%	37.2%	43.1%	27.2%	27.3%
50℃4週後分子量	Mw	11000	12000	ゲル化	ゲル化	8400	7900	7800	7900
	T1	3%	2%	2%	1%	3%	3%	5%	0%
	T2	18%	15%	12%	12%	15%	16%	13%	18%
	T3	79%	83%	86%	87%	82%	81%	82%	82%
50℃4週後縮合率	%	92%	94%	95%	95%	93%	93%	92%	94%

[0104] ポリオルガノシロキサンに対して本発明の脱水縮合反応抑制剤を添加した各実施例では、50℃で2週間貯蔵によるT3のモル割合の増加率が小さく、シラノール基の脱水縮合反応の進行が抑制されていた。一方、該反応抑制剤を添加しなかった各比較例では、50℃で2週間貯蔵によるT3のモル割合の増加率が大きく、シラノール基の脱水縮合反応の進行が十分に抑制されていなかった。また、比較例のなかで、50℃で2週間貯蔵によるT3のモル割合の増加率が比較的小さかった比較例3及び4でさえも、50℃で4週間貯蔵によりポリオルガノシロキサンがゲル化したことから、シラノール基の脱水縮合反応の進行が十分に抑制されていなかったことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物からなる、シラノール基の脱水縮合反応抑制剤。
- [請求項2] シラノール基を有する化合物を含む系に、 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を添加することによって、前記シラノール基の脱水縮合反応の進行を抑制する方法。
- [請求項3] モノオルガノトリアルコキシシラン及び／又はジオルガノジアルコキシシランを含有するアルコキシシラン成分を水の存在下、加水分解及び脱水縮合反応させて、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを形成する工程、
シラノール基の脱水縮合反応抑制剤として β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を前記ポリオルガノシロキサンに添加する工程、を含む、シラノール基を有するポリオルガノシロキサンの製造方法。
- [請求項4] 前記水の添加量が、前記アルコキシシラン成分に含まれる、ケイ素原子に直結したアルコキシ基の合計モル数100％に対して、30モル％以上60モル％以下である、請求項3に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記加水分解及び脱水縮合反応を、縮合触媒として塩基性化合物及び／又は中性塩の存在下で実施し、前記反応抑制剤が β -ジカルボニル化合物である、請求項3又は4に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記加水分解及び脱水縮合反応を、縮合触媒の不在下、又は、縮合触媒として酸性化合物の存在下で実施し、前記反応抑制剤がスルフォニルイソシアネート化合物である、請求項3又は4に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記加水分解反応により発生したアルコールのうち80モル％以上を除去した後に、前記スルフォニルイソシアネート化合物を添加する、請求項6に記載の製造方法。
- [請求項8] モノオルガノトリアルコキシシラン70モル％以上100モル％以

下及びジオルガノジアルコキシシラン 0 モル%以上 30 モル%以下を含有するアルコキシシラン成分の加水分解縮合物であり、

前記モノオルガノトリアルコキシシランに由来する構成単位を、シロキサン結合を 1 個形成している構成単位 T 1、シロキサン結合を 2 個形成している構成単位 T 2、及び、シロキサン結合を 3 個形成している構成単位 T 3 に分類した時、 ^{29}Si -NMR により測定された T 1、T 2、及び T 3 の合計モル数に対する T 3 のモル数の割合が 10 %以上 70 %以下で、かつ

シラノール基を有するポリオルガノシロキサン、並びに

前記ポリオルガノシロキサン 100 重量部に対して、0.1 重量部以上 10 重量部以下の β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物、を含有する、組成物。

[請求項9] 前記組成物を 50℃で 2 週間保持する前後で、 ^{29}Si -NMR により測定された T 1、T 2、及び T 3 の合計モル数に対する T 3 のモル数の割合の増加率が 15 %以下である、請求項 8 に記載の組成物。

[請求項10] 請求項 8 又は 9 に記載の組成物を含む A 液と、縮合触媒を含む B 液から構成される、2 液型の組成物。

[請求項11] シラノール基を有する化合物、並びに、 β -ジカルボニル化合物及び／又はスルフォニルイソシアネート化合物を含む組成物に、前記シラノール基を有する化合物 100 重量部に対して 0.5 重量部以上の縮合触媒を添加することによって、前記シラノール基の脱水縮合反応を促進する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/013658

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 77/08 (2006.01) i; C08G 77/16 (2006.01) i
FI: C08G77/08; C08G77/16

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)

C08G77/08; C08G77/16

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2017-186544 A (KOA CORPORATION) 12.10.2017 (2017-10-12) claims 1, 2, paragraphs [0001], [0044], [0045]	1, 2, 11 3-5, 8-10
X Y	JP 9-279046 A (ARA-WERK KRAEMER GMBH) 28.10.1997 (1997-10-28) paragraphs [0001], [0025], [0027], examples 1, 3	1, 2, 11 3, 4, 6-10
Y	JP 58-108227 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 28.06.1983 (1983-06-28) claims, page 8, lower left column, lines 4-10, 16-19, page 10, lower right column, line 14 to page 11, upper left column, line 5, examples 1, 2	3-10



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

"I" 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

01 June 2020 (01.06.2020)

Date of mailing of the international search report

16 June 2020 (16.06.2020)

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/013658

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2017-186544 A	12 Oct. 2017	(Family: none)	
JP 9-279046 A	28 Oct. 1997	EP 780420 A2 page 2, lines 2-7, page 4, lines 15-16, 29-30, examples 1, 3 KR 10-0480528 B1 CA 2193617 A1	
JP 58-108227 A	28 Jun. 1983	US 4395563 A claims 1-81, column 1, lines 56-63, column 2, lines 1-3, column 5, lines 10- 21, examples 1, 2 GB 2108984 A DE 3237847 A1 KR 10-1984-0002004 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 77/08(2006.01)i; C08G 77/16(2006.01)i FI: C08G77/08; C08G77/16														
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）） C08G77/08; C08G77/16														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
X	JP 2017-186544 A (KOA株式会社) 12.10.2017 (2017 - 10 - 12)	1, 2, 11												
Y	[請求項1], [請求項2], 段落[0001], [0044], [0045]	3-5, 8-10												
X	JP 9-279046 A (アーエールアーヴェルク・クレマー・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング) 28.10.1997 (1997 - 10 - 28)	1, 2, 11												
Y	段落[0001], [0025], [0027], 実施例1, 3	3, 4, 6-10												
Y	JP 58-108227 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 28.06.1983 (1983 - 06 - 28)	3-10												
	特許請求の範囲, 第8頁左下欄第4-10行, 第16-19行, 第10頁右下欄第14行-第11頁左上欄第5行, 実施例1, 2													
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日													
01.06.2020	16.06.2020													
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） 小森 勇 4J 4770 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

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/JP2020/013658

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2017-186544	A	12.10.2017	(ファミリーなし)	
JP	9-279046	A	28.10.1997	EP 780420 A2	
				第2頁第2-7行, 第4頁第15-16行, 第29-30行, 実施例1, 3	
				KR 10-0480528 B1	
				CA 2193617 A1	
JP	58-108227	A	28.06.1983	US 4395563 A	
				請求項1-81, 第1欄第56-63行, 第2欄第1-3行, 第5欄第10-21行, 実施例1, 2	
				GB 2108984 A	
				DE 3237847 A1	
				KR 10-1984-0002004 A	