(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6月11日(11.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/116161 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 293/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/045411

(22) 国際出願日： 2019年11月20日(20.11.2019)

(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 2018-227202 2018年12月4日(04.12.2018) JP

(71) 出願人：横浜ゴム株式会社(**THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.**) [JP/JP]；〒1058685 東京都港区新橋五丁目３６番１１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：新家 雄(**SHINKE Yu**)；〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 米山 依慶(**YONEYAMA Yoriyoshi**)；〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 上西 和也(**UENISHI Kazuya**)；〒2548601 神奈川県平塚市追分２番１号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人：伊東 秀明，外 (**ITOH Hideaki** et al.)；〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 ザイマックス岩本町ビル６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, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(54) **Title:** BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称： ブロック共重合体

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a block copolymer having excellent fast curability. This block copolymer includes polymer block A having a (meth)acrylamide-based repeating unit and the like, and polymer block B having a (meth)acrylate-based repeating unit, wherein the polymer block A and/or the polymer block B has a repeating unit C1 having an alkoxysilyl group.

(57) 要約：本発明は、速硬化性に優れるブロック共重合体を提供することを目的とする。本発明のブロック共重合体は、（メタ）アクリルアミド系の繰り返し単位等を有する重合体ブロックＡと、（メタ）アクリレート系の繰り返し単位を有する重合体ブロックＢとを含み、上記重合体ブロックＡ及び上記重合体ブロックＢのうち少なくとも一方が、アルコキシシリル基を有する繰り返し単位Ｃ１を有する、ブロック共重合体である。

WO 2020/116161 A1

明　細　書

発明の名称 ： ブロック共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、ブロック共重合体に関する。

背景技術

[0002] 自動車のヘッドランプ等の車両灯具において、灯室内に高湿度の空気が入り込み、外気や降雨等によってレンズが冷やされ、レンズ内面に水分が結露することにより、曇りが生じることがある。その結果、車両灯の輝度が低下し、またレンズ面の美観が損なわれることにより、ユーザーの不快感を引き起こす場合がある。このようなレンズ内面の曇りを防ぐために、レンズ内面に防曇剤組成物を塗布し、防曇塗膜を形成させる方法が知られている。

[0003] このような防曇組成物に使用されるポリマーとして、特許文献１には、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド及びＮ－メチロールアクリルアミドを含む単量体混合物を重合した親水性重合体部分とメチルメタクリレート（メタクリル酸メチル）を含む単量体混合物を重合した疎水性重合体部分とからなるブロック共重合体が開示されている（実施例等）。

特許文献１には、加熱により上記Ｎ－メチロールアクリルアミドが脱水縮合して架橋構造を形成する旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１７－８２１７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] このようななか、本発明者らが特許文献１の実施例に記載のブロック共重合体を合成し、評価したところ、硬化速度が昨今要求されているレベルを必ずしも満たしていない（速硬化性が不十分である）ことが明らかになった。

[0006] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、速硬化性に優れるブロック共重合

体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

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、アルコキシシリル基を有する繰り返し単位を導入することで上記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0008] （１） 後述する式（Ａ１）で表される繰り返し単位Ａ１、又は、後述する式（Ａ２）で表される繰り返し単位Ａ２を有する重合体ブロックＡと、

後述する式（Ｂ１）で表される繰り返し単位を有する重合体ブロックＢとを含み、

上記重合体ブロックＡ及び上記重合体ブロックＢのうち少なくとも一方が、後述する式（Ｃ１）で表される繰り返し単位Ｃ１を有する、ブロック共重合体。

（２） 上記重合体ブロックＡ及び上記重合体ブロックＢのうち少なくとも一方が、後述する式（Ｃ２）で表される繰り返し単位Ｃ２を有する、上記（１）に記載のブロック共重合体。

（３） 上記重合体ブロックＢが、上記式（Ｃ１）で表される繰り返し単位を有する、上記（１）又は（２）に記載のブロック共重合体。

（４） 上記重合体ブロックＡの含有量が、３０～９０質量％である、上記（１）又は（２）に記載のブロック共重合体。

発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、速硬化性に優れるブロック共重合体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明のブロック共重合体について説明する。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、各成分は、１種を単独でも用いても、２種以上を併用してもよい。ここで、各成分について２種以上を併用する場合、その成分について含有量とは、特段の断りが無い限り、合計の含有量を指す。

[0011] ［ブロック共重合体］

本発明のブロック共重合体は、

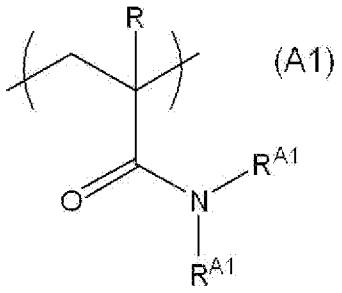
下記式（Ａ１）で表される繰り返し単位Ａ１、又は、下記式（Ａ２）で表される繰り返し単位Ａ２を有する重合体ブロックＡと、

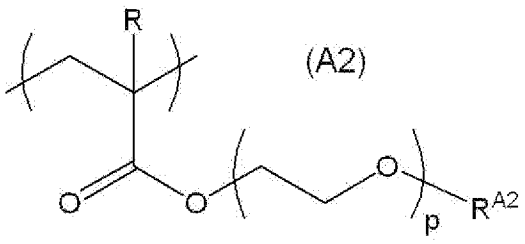
下記式（Ｂ１）で表される繰り返し単位を有する重合体ブロックＢとを含み、

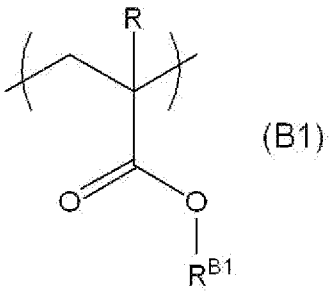
上記重合体ブロックＡ及び上記重合体ブロックＢのうち少なくとも一方が、下記式（Ｃ１）で表される繰り返し単位Ｃ１を有する、ブロック共重合体（以下、「本発明の重合体」とも言う）である。

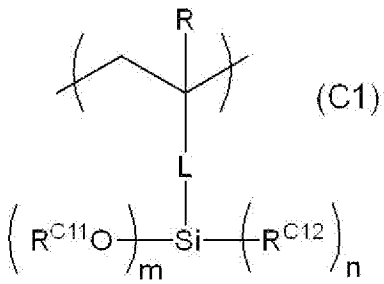
[0012]

[化1]









[0013] 式（Ａ１）、（Ａ２）、（Ｂ１）及び（Ｃ１）中、Ｒは、水素原子又はメチル基を表す。

式（Ａ１）中、R^{A1}は、水素原子又は炭化水素基を表す。２つのR^{A1}は同一であっても異なってもよい。

式（Ａ２）中、R^{A2}は、水素原子又は炭化水素基を表す。ｐは、１以上の整数を表す。

式（Ｂ１）中、R^{B1}は、炭化水素基を表す。

式（Ｃ１）中、Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。R^{C11}及びR^{C12}は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。ｍは１～３の整数を表す。ｎは、０～２の整数を表す。ただし、ｍ＋ｎ＝３である。ｍが２以上の整数である場

合に複数存在するＲ^{C11}は同一であっても異なってもよい。ｎが２である場合の２つのＲ^{C12}は同一であっても異なってもよい。

[0014] 本発明の重合体はこのような構成をとるため、上述した効果が得られるものと考えらえる。その理由は明らかではないが、繰り返し単位Ｃ１が有するアルコキシシリル基の反応性が高いためと推測される。

[0015] 本発明の重合体は、１つの重合体ブロックＡと１つの重合体ブロックＢとのジブロック共重合体でもいいし、各重合体ブロックの少なくとも一方が複数存在するマルチブロック共重合体であってもよい。また、本発明の重合体は、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢのいずれにも該当しない重合体ブロックを有していてもよい。

本発明の重合体は、速硬化性により優れ、また、硬化皮膜にしたときに、防曇性、密着性、耐久性、耐水性、耐温水性及び外観により優れる理由から、１つの重合体ブロックＡと１つの重合体ブロックＢとのジブロック共重合体であることが好ましい。以下、本発明の重合体について「速硬化性により優れ、また、硬化皮膜にしたときに、防曇性、密着性、耐久性、耐水性、耐温水性及び外観により優れる」ことを「本発明の効果等がより優れる」とも言う。

本発明の重合体の形状としては、直鎖状、グラフト状及び星型等が挙げられ、なかでも、本発明の効果等がより優れる理由から、直鎖状であることが好ましい。

[0016] なお、通常、重合体ブロックＡは相対的に重合体ブロックＢよりも親水性であり、重合体ブロックＢは相対的に重合体ブロックＡよりも疎水性である。

[0017] 以下各重合体ブロックについて詳述する。

[0018] 〔重合体ブロックＡ〕

上述のとおり、重合体ブロックＡは、上記式（Ａ１）で表される繰り返し単位Ａ１、又は、上記式（Ａ２）で表される繰り返し単位Ａ２を有する。

重合体ブロックＡは、繰り返し単位Ａ１及び繰り返し単位Ａ２以外の繰り

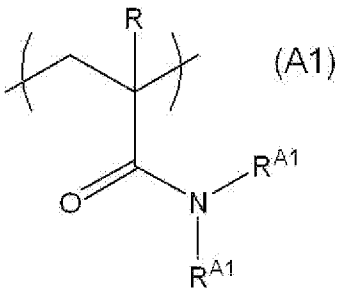
返し単位を有していてもよい。そのような繰り返し単位としては特に制限されない。

上述のとおり、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢのうち少なくとも一方は、上記式（Ｃ１）で表される繰り返し単位Ｃ１を有する。

[0019] ＜繰り返し単位Ａ１及びＡ２＞

[0020] 重合体ブロックＡは、下記式（Ａ１）で表される繰り返し単位Ａ１、又は、下記式（Ａ２）で表される繰り返し単位Ａ２を有する。

[0021] [化2]



[0022] 式（Ａ１）中、Ｒは、水素原子又はメチル基を表す。R^{A1}は、水素原子又は炭化水素基を表す。２つのR^{A1}は同一であっても異なってもよい。

[0023] 上述のとおり、式（Ａ１）中、R^{A1}は、水素原子又は炭化水素基を表す。

上記炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

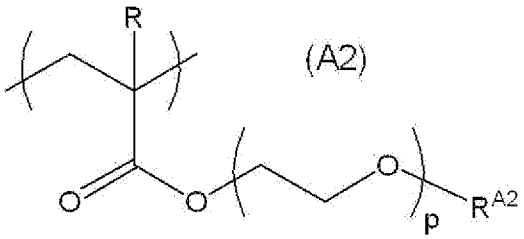
上記脂肪族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。上記脂肪族炭化水素基の具体例としては、直鎖状または分岐状のアルキル基（特に、炭素数１～３０）、直鎖状または分岐状のアルケニル基（特に、炭素数２～３０）、直鎖状または分岐状のアルキニル基（特に、炭素数２～３０）などが挙げられる。

上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などの炭素数６～１８の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

上記R^{A1}は、本発明の効果等がより優れる理由から、炭化水素基であることが好ましく、脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、直鎖状のアル

キル基であることがさらに好ましく、炭素数１～５の直鎖状のアルキル基であることが特に好ましい。

[0024] [化3]



[0025] 式（Ａ２）中、Ｒは、水素原子又はメチル基を表す。R^{A2}は、水素原子又は炭化水素基を表す。ｐは、１以上の整数を表す。

[0026] 上述のとおり、式（Ａ２）中、R^{A2}は、水素原子又は炭化水素基を表す。

上記R^{A2}の具体例及び好適な態様は、式（Ａ１）中のR^{A1}と同じである。

[0027] 上述のとおり、式（Ａ２）中、ｐは、１以上の整数を表す。

上記ｐの上限は特に制限されないが、本発明の効果等がより優れる理由から、１０以下であることが好ましい。

[0028] 重合体ブロックＡ中の繰り返し単位Ａ１及び繰り返し単位Ａ２の合計の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、５０モル％以上であることが好ましく、７０モル％以上であることがより好ましく、９０モル％以上であることがさらに好ましい。重合体ブロックＡ中の繰り返し単位Ａ１及び繰り返し単位Ａ２の合計の含有量の上限は特に制限されず、１００モル％である。

なお、「重合体ブロックＡ中の繰り返し単位Ａ１及び繰り返し単位Ａ２の合計の含有量」（モル％）とは、重合体ブロックＡの全繰り返し単位（モル数）に対する繰り返し単位Ａ１及び繰り返し単位Ａ２の合計（モル数）の割合（モル％）を意味する。

[0029] ＜含有量＞

本発明の重合体において、重合体ブロックＡの含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、２０～９５モル％であることが好ましく、３０～９０モル％であることがより好ましく、４０～８０モル％であることがさらに

好ましい。

なお、「重合体ブロックＡの含有量」（モル％）とは、ブロック共重合体の全繰り返し単位（モル数）に対する重合体ブロックＡの全繰り返し単位（モル数）の割合（モル％）を意味する。

[0030] 本発明の重合体において、重合体ブロックＡの含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、２０～９５質量％であることが好ましく、３０～９０質量％であることがより好ましく、４０～８０質量％であることがさらに好ましい。

[0031] 〔重合体ブロックＢ〕

上述のとおり、重合体ブロックＢは、上記式（Ｂ１）で表される繰り返し単位Ｂ１を有する。

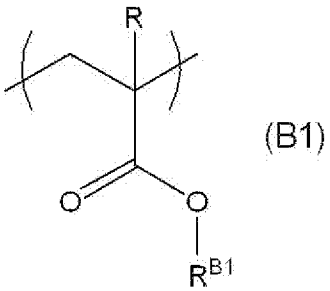
重合体ブロックＢは、繰り返し単位Ｂ１以外の繰り返し単位を有していてもよい。そのような繰り返し単位としては特に制限されない。

上述のとおり、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢのうち少なくとも一方は、上記式（Ｃ１）で表される繰り返し単位Ｃ１を有する。

[0032] ＜繰り返し単位Ｂ１＞

重合体ブロックＢは、下記式（Ｂ１）で表される繰り返し単位Ｂ１を有する。

[0033] [化4]



(B1)

[0034] 式（Ｂ１）中、Ｒは、水素原子又はメチル基を表す。

式（Ｂ１）中、R^{B1}は、炭化水素基を表す。

[0035] 上述のとおり、式（Ｂ１）中、R^{B1}は、炭化水素基を表す。

上記炭化水素基の具体例及び好適な態様は、式（Ａ１）中のR^{A1}と同じで

ある。

[0036] 重合体ブロックＢ中の繰り返し単位Ｂ１の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、５０モル％以上であることが好ましく、７０モル％以上であることがより好ましく、９０モル％以上であることがさらに好ましい。重合体ブロックＢ中の繰り返し単位Ｂ１の含有量の上限は特に制限されず、１００モル％である。

なお、「重合体ブロックＢ中の繰り返し単位Ｂ１の含有量」（モル％）とは、重合体ブロックＢの全繰り返し単位（モル数）に対する繰り返し単位Ｂ１（モル数）の割合（モル％）を意味する。

[0037] ＜含有量＞

本発明の重合体において、重合体ブロックＢの含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、５～８０モル％であることが好ましく、１０～７０モル％であることがより好ましく、２０～６０モル％であることがさらに好ましい。

なお、「重合体ブロックＢの含有量」（モル％）とは、ブロック共重合体の全繰り返し単位（モル数）に対する重合体ブロックＢの全繰り返し単位（モル数）の割合（モル％）を意味する。

[0038] 本発明の重合体において、重合体ブロックＢの含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、５～８０質量％であることが好ましく、１０～７０質量％であることがより好ましく、２０～６０質量％であることがさらに好ましい。

[0039] 〔重合体ブロックＡ／重合体ブロックＢ〕

本発明の重合体において、重合体ブロックＢの含有量に対する重合体ブロックＡの含有量の割合（重合体ブロックＡ／重合体ブロックＢ）は、本発明の効果等がより優れる理由から、モル比で、０．２５～１９であることが好ましく、０．４２～９．０であることがより好ましく、０．６７～４．０であることがさらに好ましい。

[0040] 〔重合体ブロックＡ＋重合体ブロックＢ〕

本発明の重合体において、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの合計の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、５０モル％以上であることが好ましく、７０モル％以上であることがより好ましく、９０モル％以上であることがさらに好ましい。本発明の重合体において、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの合計の含有量の上限は特に制限されず、１００モル％である。

なお、「重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの合計の含有量」（モル％）とは、ブロック共重合体の全繰り返し単位（モル数）に対する重合体ブロックＡの全繰り返し単位及び重合体ブロックＢの全繰り返し単位の合計（モル数）の割合（モル％）を意味する。

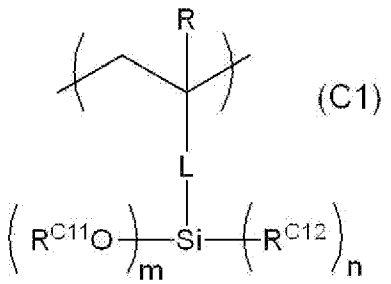
[0041] また、本発明の重合体において、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの合計の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、５０質量％以上であることが好ましく、７０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましい。本発明の重合体において、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの合計の含有量の上限は特に制限されず、１００質量％である。

[0042] 〔繰り返し単位Ｃ１〕

上述のとおり、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢのうち少なくとも一方は、下記式（Ｃ１）で表される繰り返し単位Ｃ１を有する。

なお、本発明の効果等がより優れる理由から、少なくとも重合体ブロックＢが繰り返し単位Ｃ１を有するのが好ましく、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの両方が繰り返し単位Ｃ１を有するのがより好ましい。

[0043] [化5]



[0044] 式（Ｃ１）中、Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。R^{C11}及びR^{C12}は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。ｍは１～３の整数を表す。ｎは、０～２の整数を表す。ただし、ｍ＋ｎ＝３である。ｍが２以上の整数である場合に複数存在するR^{C11}は同一であっても異なってもよい。ｎが２である場合の２つのR^{C12}は同一であっても異なってもよい。

[0045] 上述のとおり、式（Ｃ１）中、Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。

上記２価の連結基としては、例えば、直鎖状、分岐状若しくは環状の２価の脂肪族炭化水素基（例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基）、２価の芳香族炭化水素基（例えば、フェニレン基）、－Ｏ－、－Ｓ－、$-SO_2-$、$-NR_L-$、－ＣＯ－、－ＮＨ－、－ＣＯＯ－、$-CONR_L-$、－Ｏ－ＣＯ－Ｏ－、$-SO_3-$、－ＮＨＣＯＯ－、$-SO_2NR_L-$、－ＮＨ－ＣＯ－ＮＨ－またはこれらを２種以上組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。ここで、R_Lは、水素原子またはアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）を表す。

上記Ｌは、本発明の効果等がより優れる理由から、アルキレンオキシカルボニル基であることが好ましい。

[0046] 上述のとおり、式（Ｃ１）中、R^{C11}及びR^{C12}は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。

上記炭化水素基の具体例及び好適な態様は、式（Ａ１）中のR^{A1}と同じである。

[0047] 上述のとおり、式（Ｃ１）中、ｍは１～３の整数を表す。ｎは、０～２の整数を表す。ただし、ｍ＋ｎ＝３である。

上記ｍ及びｎは、本発明の効果等がより優れる理由から、ｍ＝３であり、ｎ＝０であることが好ましい。

[0048] ＜含有量＞

重合体ブロックＡ中の繰り返し単位Ｃ１の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、０．１～２０モル％であることが好ましく、０．２～１

０モル％であることがより好ましく、０．５～５モル％であることがさらに好ましい。

重合体ブロックＢ中の繰り返し単位Ｃ１の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、０．１～２０モル％であることが好ましく、０．２～１０モル％であることがより好ましく、０．５～５モル％であることがさらに好ましい。

なお、「重合体ブロックＡ中の繰り返し単位Ｃ１の含有量」（モル％）とは、重合体ブロックＡの全繰り返し単位（モル数）に対する繰り返し単位Ｃ１（モル数）の割合（モル％）を意味し、「重合体ブロックＢ中の繰り返し単位Ｃ１の含有量」とは、重合体ブロックＢの全繰り返し単位（モル数）に対する繰り返し単位Ｃ１（モル数）の割合（モル％）を意味する。

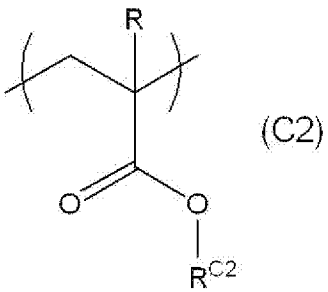
[0049] 本発明の重合体において、繰り返し単位Ｃ１の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、ブロック共重合体の全繰り返し単位に対して、０．１～２０モル％であることが好ましく、０．２～１０モル％であることがより好ましく、０．３～５モル％であることがさらに好ましい。

[0050] 〔繰り返し単位Ｃ２〕

本発明の重合体は、本発明の効果等がより優れる理由から、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢのうち少なくとも一方が、下記式（Ｃ２）で表される繰り返し単位Ｃ２を有するのが好ましい。

なお、本発明の効果等がより優れる理由から、少なくとも重合体ブロックＢが繰り返し単位Ｃ２を有するのが好ましく、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの両方が繰り返し単位Ｃ２を有するのがより好ましい。

[0051] [化6]



(C2)

[0052] 式（Ｃ２）中、Ｒは、水素原子又はメチル基を表す。R^{C2}は、水素原子、又は、ヒドロキシ基を有する炭化水素基を表す。

[0053] 上述のとおり、式（Ｃ２）中、R^{C2}は、水素原子、又は、ヒドロキシ基を有する炭化水素基を表す。

上記ヒドロキシ基を有する炭化水素基中の炭化水素基の具体例及び好適な態様は、式（Ａ１）中のR^{A1}と同じである。

上記ヒドロキシ基を有する炭化水素基としては、例えば、２－ヒドロキシエチル基が挙げられる。

[0054] ＜含有量＞

重合体ブロックＡ中の繰り返し単位Ｃ２の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、０．１～２０モル％であることが好ましく、０．２～１０モル％であることがより好ましく、０．５～５モル％であることがさらに好ましい。

重合体ブロックＢ中の繰り返し単位Ｃ２の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、０．１～２０モル％であることが好ましく、０．２～１０モル％であることがより好ましく、０．５～５モル％であることがさらに好ましい。

なお、「重合体ブロックＡ中の繰り返し単位Ｃ２の含有量」（モル％）とは、重合体ブロックＡの全繰り返し単位（モル数）に対する繰り返し単位Ｃ２（モル数）の割合（モル％）を意味し、「重合体ブロックＢ中の繰り返し単位Ｃ２の含有量」とは、重合体ブロックＢの全繰り返し単位（モル数）に対する繰り返し単位Ｃ２（モル数）の割合（モル％）を意味する。

[0055] 本発明の重合体において、繰り返し単位Ｃ２の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、ブロック共重合体の全繰り返し単位に対して、０．１～２０モル％であることが好ましく、０．２～１０モル％であることがより好ましく、０．３～５モル％であることがさらに好ましい。

[0056] 〔繰り返し単位Ｃ１＋繰り返し単位Ｃ２〕

本発明の重合体において、繰り返し単位Ｃ１及び繰り返し単位Ｃ２の合計

の含有量は、本発明の効果等がより優れる理由から、ブロック共重合体の全繰り返し単位に対して、０．１～２０モル％であることが好ましく、０．２～１０モル％であることがより好ましく、０．３～５モル％であることがさらに好ましい。

[0057] 〔繰り返し単位Ｃ１／繰り返し単位Ｃ２〕

本発明の重合体において、繰り返し単位Ｃ２の含有量に対する繰り返し単位Ｃ１の含有量の割合（繰り返し単位Ｃ１／繰り返し単位Ｃ２）は、本発明の効果等がより優れる理由から、モル比で、０．１～１０であることが好ましく、０．２～５であることがより好ましく、０．３～３であることがさらに好ましい。

[0058] 〔分子量〕

[0059] ＜数平均分子量＞

本発明の重合体の数平均分子量（Ｍｎ）は特に制限されないが、本発明の効果等がより優れる理由から、１，０００～１，０００，０００であることが好ましく、１０，０００～１００，０００であることがより好ましく、２０，０００～８０，０００であることがさらに好ましい。

[0060] ＜重量平均分子量＞

本発明の重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は特に制限されないが、本発明の効果等がより優れる理由から、１，０００～１，０００，０００であることが好ましく、１０，０００～１００，０００であることがより好ましく、２０，０００～８０，０００であることがさらに好ましい。

[0061] ＜分子量分布＞

本発明の重合体の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は特に制限されないが、本発明の効果等がより優れる理由から、１０以下であることが好ましく、５以下であることがより好ましい。分子量分布の下限は特に制限されないが、通常、１．０以上である。

[0062] なお、上記Ｍｎ及びＭｗは、以下の条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定により得られる標準ポリスチレン換算値とする。

・溶媒：テトラヒドロフラン

・検出器：ＲＩ検出器

[0063]〔製造方法〕

本発明の重合体を製造する方法は特に制限されず、従来公知の方法を用いることができる。なかでも、リビングラジカル重合法を用いた方法が好ましく、ＲＡＦＴ法（可逆的付加開裂連鎖移動重合法）を用いた方法（特に、トリチオカーボナート化合物を連鎖移動剤として用いた方法）がより好ましい。

[0064] より具体的には、例えば、リビングラジカル重合法により、繰り返し単位Ｂ１となるモノマー（例えば、メタクリル酸メチル）と繰り返し単位Ｃ１となるモノマー（例えば、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）と繰り返し単位Ｃ２となるモノマー（例えば、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル）とを重合して重合体ブロックＢを製造してから、繰り返し単位Ａ１となるモノマー（例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド）と繰り返し単位Ｃ１となるモノマー（例えば、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）と繰り返し単位Ｃ２となるモノマー（例えば、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル）とを重合して重合体ブロックＡを製造して、重合体ブロックＡと重合体ブロックＢとを含むブロック共重合体を製造する方法（この場合、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢの両方が繰り返し単位Ｃ１を有する）等が挙げられる。

[0065]［組成物］

本発明の組成物は、上述した本発明の重合体を含有する組成物である。

上記組成物は、本発明の重合体以外の成分を含有してもよい。

上記成分としては、例えば、レベリング剤、リン酸エステルモノマー及び溶剤（例えば、アルコール）等が挙げられる。

本発明の組成物は、例えば、防曇コーティング剤（曇りを防止するためのコーティング剤）として有用である。

[0066]［硬化皮膜］

本発明の硬化皮膜は、上述した本発明の組成物から形成されたものであれば特に制限されない。

本発明の硬化皮膜を製造する方法は特に制限されないが、例えば、基板（好ましくは、（メタ）アクリレート樹脂基板）上に上述した本発明の組成物を塗布し、加熱（好ましくは、５０～２００℃）する方法等が挙げられる。

加熱することで、繰り返し単位Ｃ１中のアルコキシシリル基同士が反応して（架橋して）硬化皮膜が形成される。また、本発明の重合体が繰り返し単位Ｃ２を有する場合は、繰り返し単位Ｃ１中のアルコキシシリル基同士の反応に加えて、繰り返し単位Ｃ１中のアルコキシシリル基と繰り返し単位Ｃ２中の－ＯＨ基とが反応して（架橋して）硬化皮膜が形成される。

本発明の硬化皮膜は、例えば、防曇皮膜（曇りを防止するための皮膜）として有用である。

実施例

[0067] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0068] 〔ブロック共重合体の合成〕

以下のとおり、各ブロック共重合体を合成した。

[0069] ＜実施例４＞

メタクリル酸メチル（東京化成工業製：１６ｍＬ）、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル（東京化成工業製：０．４ｍＬ）、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン製：０．４ｍＬ）、アゾビスイソブチロニトリル（東京化成工業製：１０ｍｇ）、４－シアノ－４－（（（ドデシルチオ）カルボチオイル）チオ）ペンタン酸（Ｂｏｒｏｎ　Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ製：０．１２ｇ）及びＮ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（関東化学製：５０ｍＬ）を混合し、７０℃に加熱して、攪拌した。２０時間後、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド（東京化成工業製：１５．４ｍＬ）、メタクリル酸２－ヒドロキシエチル（東京化成工業製：０．４ｍＬ）及び３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン製：０．４ｍＬ）を投

入し、７０℃に加熱して、攪拌した。４０時間後室温に冷却し、重合を停止した。得られたポリマー溶液を取り出し、減圧下で濃縮した。その結果、ブロック共重合体（３１．０ｇ，Ｍｎ＝４０，０００，Ｍｗ＝４８，０００，ＰＤＩ＝１．２）を９９％の収率で得た。

得られたブロック共重合体は、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドに由来する繰り返し単位（上述した繰り返し単位Ａ１に該当）（９７モル％）と３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランに由来する繰り返し単位（上述した繰り返し単位Ｃ１に該当）（１モル％）とメタクリル酸２－ヒドロキシエチル（上述した繰り返し単位Ｃ２に該当）（２モル％）とからなる重合体ブロックＡ（上述した重合体ブロックＡに該当）と、メタクリル酸メチル（上述した繰り返し単位Ｂ１に該当）（９７モル％）と３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランに由来する繰り返し単位（上述した繰り返し単位Ｃ１に該当）（１モル％）とメタクリル酸２－ヒドロキシエチル（上述した繰り返し単位Ｃ２に該当）（２モル％）とからなる重合体ブロックＢ（上述した重合体ブロックＢに該当）とを含むブロック共重合体（直鎖状）である。ブロック共重合体中の重合体ブロックＡの含有量は５０モル％、ブロック共重合体中の重合体ブロックＢの含有量は５０モル％である。

[0070] ＜その他の実施例及び比較例＞

重合体ブロックＡ中の各モノマーに由来する各繰り返し単位の含有量（モル％）、及び、重合体ブロックＢ中の各モノマーに由来する各繰り返し単位の含有量（モル％）、並びに、ブロック共重合体中の重合体ブロックＡの含有量（モル％）、及び、ブロック共重合体中の重合体ブロックＢの含有量（モル％）が、表１に記載のとおりになるように各モノマーの混合量を変更した以外は実施例４と同様の手順に従って、各ブロック共重合体を合成した。各ブロック共重合体のＭｎ及びＭｗを表１に示す。

[0071] 〔評価〕

得られた各ブロック共重合体について以下の評価を行った。

[0072] ＜速硬化性＞

得られた各ブロック共重合体を溶剤に溶かして、これをメチルメタクリレート樹脂基板に、硬化後の塗膜（硬化皮膜）の膜厚が３～５μｍとなるようにスプレーコート法にて塗装を行い、３０℃で１分間乾燥を行った後、１００℃で加熱硬化を行った。そして、速硬化性を次の５段階で評価した。なお、評価が〇以上であれば実用上問題なく、◎であればより好ましく、◎$^{+}$であればさらに好ましい。

◎$^{+}$：４分以内に硬化する。

◎：４分超５分以内に硬化する。

〇：５分超１０分未満で硬化する。

△：１０分超２０分未満で硬化する。

×：硬化するのに２０分以上かかる。

[0073] ＜耐温水性＞

得られた各ブロック共重合体を溶剤に溶かして、これをメチルメタクリレート樹脂基板に、硬化後の塗膜（硬化皮膜）の膜厚が３～５μｍとなるようにスプレーコート法にて塗装を行い、３０℃で１分間乾燥を行った後、十分に硬化するまで１００℃で加熱硬化を行った。

得られた硬化皮膜を４０℃の温水に２４０時間浸漬後、ブローワーで水分を除去し、室温にて１時間乾燥した後の硬化皮膜の外観を目視によって評価した。なお、評価が〇以上であれば実用上問題なく、◎であればより好ましい。

◎：白化が全く見られない。

〇：かすかな白化が見られる。

△：著しい白化が見られる。

×：硬化皮膜の溶出が見られる。

[0074]

[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
重合体ブロックA	N,N-ジメチルアクリルアミド[モル%]	99	100	99	97	97	99	100	99
	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン[モル%]	1	0	1	1	1	0	0	0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル[モル%]	0	0	0	2	2	0	0	0
	N-メチロールアクリルアミド[モル%]	0	0	0	0	0	1	0	1
重合体ブロックB	メタクリル酸メチル[モル%]	100	99	99	97	97	100	99	99
	3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン[モル%]	0	1	1	1	1	0	0	0
	メタクリル酸2-ヒドロキシエチル[モル%]	0	0	0	2	2	0	0	0
	N-メチロールアクリルアミド[モル%]	0	0	0	0	0	0	1	1
ブロック共重合体中の重合体ブロックAの含有量[モル%]		50	50	50	50	75	50	50	50
ブロック共重合体中の重合体ブロックBの含有量[モル%]		50	50	50	50	25	50	50	50
分子量	Mn	40,000	39,000	42,000	23,000	33,000	21,000	19,000	29,000
	Mw	48,000	44,000	47,000	27,000	36,000	25,000	23,000	33,000
評価	速硬化性	◎	○	◎	◎+	◎+	×	△	△
	耐温水性	○	◎	◎	◎	◎	△	×	△

[0075] 表１から分かるように、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢのいずれも繰り返し単位Ｃ１を有さない（Ｎ－メチロールアクリルアミドに由来する繰り返し単位を有する）比較例１～３と比較して、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢのうち少なくとも一方が繰り返し単位Ｃ１を有する実施例１～５は、優れた速硬化性及び耐温水性を示した。

実施例１～５の対比から、重合体ブロックＡが繰り返し単位Ｃ１を有する実施例１及び３～５は、より優れた速硬化性を示した。

また、実施例１～５の対比から、重合体ブロックＢが繰り返し単位Ｃ１を有する実施例２～５は、より優れた耐温水性を示した。

また、実施例１～５の対比から、重合体ブロックＡ及び重合体ブロックＢのうち少なくとも一方が繰り返し単位Ｃ２を有する実施例４～５は、より優れた速硬化性を示した。

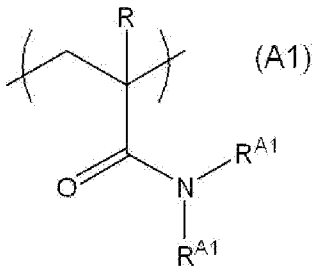
請求の範囲

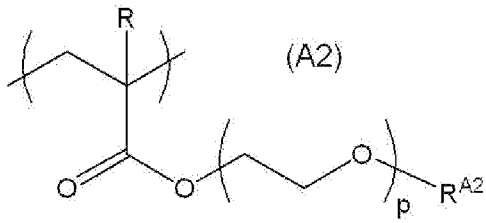
[請求項1] 下記式（Ａ１）で表される繰り返し単位Ａ１、又は、下記式（Ａ２）で表される繰り返し単位Ａ２を有する重合体ブロックＡと、

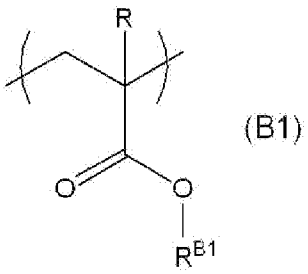
下記式（Ｂ１）で表される繰り返し単位を有する重合体ブロックＢとを含み、

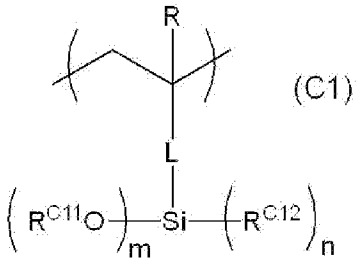
前記重合体ブロックＡ及び前記重合体ブロックＢのうち少なくとも一方が、下記式（Ｃ１）で表される繰り返し単位Ｃ１を有する、ブロック共重合体。

[化1]









式（Ａ１）、（Ａ２）、（Ｂ１）及び（Ｃ１）中、Ｒは、水素原子又はメチル基を表す。

式（Ａ１）中、R^{A1}は、水素原子又は炭化水素基を表す。２つの

R^{A1}は同一であっても異なってもよい。

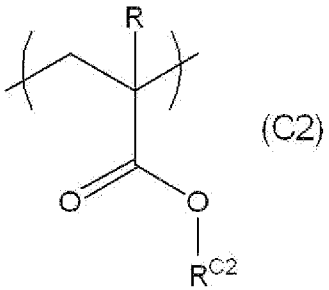
式（Ａ２）中、R^{A2}は、水素原子又は炭化水素基を表す。ｐは、１以上の整数を表す。

式（Ｂ１）中、R^{B1}は、炭化水素基を表す。

式（Ｃ１）中、Ｌは、単結合又は２価の連結基を表す。R^{C11}及びR^{C12}は、それぞれ独立に、炭化水素基を表す。ｍは１～３の整数を表す。ｎは、０～２の整数を表す。ただし、ｍ＋ｎ＝３である。ｍが２以上の整数である場合に複数存在するR^{C11}は同一であっても異なってもよい。ｎが２である場合の２つのR^{C12}は同一であっても異なってもよい。

[請求項2] 前記重合体ブロックＡ及び前記重合体ブロックＢのうち少なくとも一方が、下記式（Ｃ２）で表される繰り返し単位Ｃ２を有する、請求項１に記載のブロック共重合体。

[化2]



(C2)

式（Ｃ２）中、Ｒは、水素原子又はメチル基を表す。R^{C2}は、水素原子、又は、ヒドロキシ基を有する炭化水素基を表す。

[請求項3] 前記重合体ブロックＢが、前記式（Ｃ１）で表される繰り返し単位を有する、請求項１又は２に記載のブロック共重合体。

[請求項4] 前記重合体ブロックＡの含有量が、３０～９０質量％である、請求項１又は２に記載のブロック共重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/045411

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08F293/00(2006.01)i
FI: C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08F293/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
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)
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 A	JP 2002-60449 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 26.02.2002 (2002-02-26), claims, examples	1, 3, 4 2
X	JP 2002-338625 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 27.11.2002 (2002-11-27), claims, paragraphs [0056], [0059], examples	1-4
X A	WO 2018/181251 A1 (TOAGOSEI CO., LTD.) 04.10.2018 (2018-10-04), claims, paragraphs [0024], [0027], examples	1, 2, 4 3
A	JP 2017-8217 A (NOF CORPORATION) 12.01.2017 (2017-01-12), entire text	1-4
A	JP 2017-179112 A (DIC CORP.) 05.10.2017 (2017-10-05), entire text	1-4

☒ 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
28.01.2020	10.02.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/045411

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 2017-179174 A (NOF CORPORATION) 05.10.2017 (2017-10-05), entire text	1-4
A	WO 2018/67284 A1 (JOHNSON & JOHNSON VISION CARE, INC.) 12.04.2018 (2018-04-12), entire text, all drawings	1-4
A	JP 2018-188627 A (THE SWATCH GROUP RESEARCH AND DEVELOPMENT LTD.) 29.11.2018 (2018-11-29), entire text	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/045411

JP 2002-60449 A	26.02.2002	(Family: none)
JP 2002-338625 A	27.11.2002	(Family: none)
WO 2018/181251 A1	04.10.2018	(Family: none)
JP 2017-8217 A	12.01.2017	(Family: none)
JP 2017-179112 A	05.10.2017	(Family: none)
JP 2017-179174 A	05.10.2017	(Family: none)
WO 2018/67284 A1	12.04.2018	US 2018/0100039 A1 entire text, all drawings EP 3523338 A1 CN 109790243 A KR 10-2019-0066614 A TW 201833195 A
JP 2018-188627 A	29.11.2018	US 2018/0318872 A1 entire text EP 3398978 A1 CN 108795210 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/045411

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 293/00(2006.01)i
FI: C08F293/00

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））

C08F293/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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）

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 2002-60449 A (鐘淵化学工業株式会社) 26.02.2002 (2002-02-26) 特許請求の範囲，実施例	1,3,4
A		2
X	JP 2002-338625 A (鐘淵化学工業株式会社) 27.11.2002 (2002-11-27) 特許請求の範囲，［００５６］，［００５９］，実施例	1-4
X	WO 2018/181251 A1 (東亞合成株式会社) 04.10.2018 (2018-10-04) 特許請求の範囲，［００２４］，［００２７］，実施例	1,2,4
A		3
A	JP 2017-8217 A (日油株式会社) 12.01.2017 (2017-01-12) 全文	1-4
A	JP 2017-179112 A (ＤＩＣ株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05) 全文	1-4
A	JP 2017-179174 A (日油株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05) 全文	1-4

☑ 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
28.01.2020	10.02.2020

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）

藤井　勲 4J 9121

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 2018/67284 A1 (JOHNSON & JOHNSON VISION CARE, INC.) 12.04.2018 (2018-04-12) 全文全図	1-4
A	JP 2018-188627 A (ザ・スウォッチ・グループ・リサーチ・アンド・ディベロップメント・リミテッド) 29.11.2018 (2018-11-29) 全文	1-4

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/JP2019/045411

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-60449 A	26.02.2002	（ファミリーなし）	
JP 2002-338625 A	27.11.2002	（ファミリーなし）	
WO 2018/181251 A1	04.10.2018	（ファミリーなし）	
JP 2017-8217 A	12.01.2017	（ファミリーなし）	
JP 2017-179112 A	05.10.2017	（ファミリーなし）	
JP 2017-179174 A	05.10.2017	（ファミリーなし）	
WO 2018/67284 A1	12.04.2018	US 2018/0100039 A1 全文全図 EP 3523338 A1 CN 109790243 A KR 10-2019-0066614 A TW 201833195 A	
JP 2018-188627 A	29.11.2018	US 2018/0318872 A1 全文 EP 3398978 A1 CN 108795210 A	