

(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
2025年3月20日(20.03.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/057976 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 36/00 (2006.01) C09D 191/00 (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01) C09F 7/02 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)

原 久明(MIHARA, Hisaaki); 〒5258577 滋賀県
草津市野路東1丁目1番1号 立命館大学び
わこ・くさつキャンパス内 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/032535

(22) 国際出願日: 2024年9月11日(11.09.2024)

(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 2023-148449 2023年9月13日(13.09.2023) JP

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAOKI, Norihito et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番
1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース
青山特許事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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.

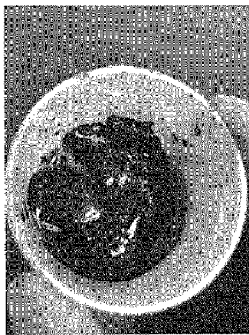
(71) 出願人: 兵庫県 (HYOGO PREFECTURE) [JP/
JP]; 〒6508567 兵庫県神戸市中央区下山
手通5丁目10番1号 Hyogo (JP). 学校
法人立命館(THE RITSUMEIKAN TRUST) [JP/
JP]; 〒6048520 京都府京都市中京区西ノ京
東栞尾町8番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 今井 岳志(IMAI, Takeshi); 〒6540037 兵
庫県神戸市須磨区行平町3丁目1番12号
兵庫県立工業技術センター内 Hyogo (JP). 三

(54) Title: AQUEOUS RESIN AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 水系樹脂、及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of provid-
ing an aqueous resin comprising vegetable oil as a raw material, wherein
the aqueous resin can be dispersed or dissolved in a hydrophilic solvent
to form a liquid resin composition, can be cured in a short time from the
state of the liquid resin composition, and can form a coating film and a
molded product having sufficient strength, and to provide a method for
producing the aqueous resin. The problem is solved by an aqueous resin
which contains a polymer of an unsaturated fatty acid having a carboxyl
group and a basic salt of a carboxyl group, and can be dispersed or dis-
solved in a hydrophilic solvent to form a liquid resin composition.

(57) 要約: 発明の課題は、植物油を原料にした水系樹脂であ
って、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成物を
形成することができ、液状樹脂組成物の状態から短時間で
硬化することができ、十分な強度の塗膜及び成形物を形
成することができる水系樹脂、及びその製造方法を提供
することである。課題の解決手段は、カルボキシル基及び
カルボキシル基の塩基塩を有する不飽和脂肪酸の重合物
を含み、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成
物を形成することができる、水系樹脂である。

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称：水系樹脂、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、水性バインダー及び水性塗料として有用な水系樹脂に関し、特に、植物油を原料とする水系樹脂に関する。

背景技術

[0002] 油脂又は脂肪酸等の脂質は天然物に由来し、環境負荷が低い材料である。不飽和脂肪酸を含む脂質、即ち、乾性油が酸化及び硬化することは公知である。しかし、これらは反応速度が遅く、無定形状態から形状が確定するまでに長時間を要するためバインダーや塗料等の樹脂材料として利便性が不十分である。

[0003] また、これらの硬化物には溶解性及び熱可塑性がほとんど無い。それゆえ、例えば、かかる脂質の硬化物は、塗膜及び成形物の原料として使用することができず、バインダーや塗料等の樹脂材料として汎用性が不十分である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、植物油を原料にした水系樹脂であって、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成物を形成することができ、液状樹脂組成物の状態から短時間で硬化することができ、十分な強度の塗膜及び成形物を形成することができる水系樹脂、及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、以下の態様における課題解決手段を提供するものである。

[態様 1]

不飽和脂肪酸又はその誘導体の重合体で成る固体樹脂の塩基反応物を、酸と反応させて、該塩基反応物のカルボン酸塩からカルボキシル基を遊離させたものを含み、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成物を形成することができる、水系樹脂。

[0006] [態様 2]

前記不飽和脂肪酸の重合物は、不飽和脂肪酸又はその誘導体を原料とするものである、態様 1 の水系樹脂。

[0007] [態様 3]

前記不飽和脂肪酸誘導体は乾性油を含む、態様 1 又は 2 の水系樹脂。

[0008] [態様 4]

前記塩基はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む物質である、態様 1 ～ 3 のいずれかの水系樹脂。

[0009] [態様 5]

前記不飽和脂肪酸は、16～22個、好ましくは16～20個、より好ましくは18個の炭素原子を有するものである、態様 1～4 のいずれかの水系樹脂。

[0010] [態様 6]

前記不飽和脂肪酸は、リノール酸又はリノレン酸を含み、前記不飽和脂肪酸誘導体はアマニ油を含む、態様 1～5 のいずれかの水系樹脂。

[0011] [態様 7]

態様 1～6 のいずれかの水系樹脂及び親水性溶媒を含む液状樹脂組成物。

[0012] [態様 8]

態様 7 の液状樹脂組成物の硬化物を含んでなる塗膜又は成形物。

[0013] [態様 9]

態様 1～6 のいずれかの水系樹脂で変性されたアルキド樹脂。

[0014] [態様 10]

態様 9 のアルキド樹脂の硬化物を含んでなる塗膜又は成形物。

[0015] [態様 11]

不飽和脂肪酸又はその誘導体の重合物で成る固体樹脂を塩基と反応させる工程；及び

得られる塩基反応物を酸と反応させて、該塩基反応物のカルボン酸塩からカルボキシル基を遊離させる工程；

を包含する、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成物を形成することができる、水系樹脂の製造方法。

[0016] [態様 1 2]

前記不飽和脂肪酸誘導体は乾性油を含む、態様 1 1 の水系樹脂の製造方法。

[0017] [態様 1 3]

態様 7 の液状樹脂組成物を基材に塗布するか、又は成形する工程；及び得られる塗膜又は成形物を乾燥させる工程；
を包含する、塗膜又は成形物の製造方法。

[0018] [態様 1 4]

態様 9 のアルキド樹脂を基材に塗布するか、又は成形する工程；及び得られる塗膜又は成形物を乾燥させる工程；
を包含する、塗膜又は成形物の製造方法。

[0019] [態様 1 5]

不飽和脂肪酸又はその誘導体の重合体で成る固体樹脂の塩基反応物を、酸と反応させて、該塩基反応物のカルボン酸塩からカルボキシル基を遊離させることを含む、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成物を形成することができる、水系樹脂の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、植物油を原料にした水系樹脂であって、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成物を形成することができ、液状樹脂組成物の状態から短時間で硬化することができ、十分な強度の塗膜及び成形物を形成することができる水系樹脂及びその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例 1 で調製した、アマニ油重合体の塩基反応物に酸を反応させることで、そのカルボン酸塩からカルボキシル基を遊離させて得られたガム状の重合体の外観を示す写真である。

[図2]実施例 1 で調製したアマニ油由来脂肪酸重合体の水懸濁物の 6 0 0 倍拡

大写真である。

[図3]実施例で調製した水系樹脂が硬化する際に発生するホルムアルデヒドの量を測定した結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0022] <水系樹脂>

本発明の水系樹脂は、不飽和脂肪酸の重合体を含む。前記のとおり、不飽和脂肪酸の重合体は不飽和基が相互に結合して三次元架橋した内部構造を有し、不溶性であることが知られている。例えば、不飽和脂肪酸を大気中で熱重合させた場合、後述の実施例1等を示すとおり、粒子状の不溶性重合体（即ち、不溶性樹脂塊）が生成する。

これに塩基及び水を接触させた場合、不飽和脂肪酸重合体は、塩基の添加によって、適切な分子量、不飽和脂肪酸に由来するカルボキシル基、及びその一部が塩に変換されることで水に溶解した状態となる。

つまり、不飽和脂肪酸重合体が強塩基でケン化されて水溶化される。

[0023] 一方、この水溶液は液状の石けんであるので、乾燥物は耐水性を示さず、塗膜及び成形物を形成する樹脂として使用することができない。ところが、この溶液に酸を添加することによって、カルボキシル基由来の塩をカルボン酸に変換することで樹脂に戻してみたところ、ケン化前の不溶性樹脂塊に戻ることなく、粘性のガム状物が生成し、これを親水性溶媒に分散又は溶解することで、液状樹脂組成物が得られることが判明した。また、得られた液状樹脂組成物は、乾燥して内部の水分が蒸発した場合、硬化して、ケン化前の不溶性樹脂と同等の強度を持つ固体になることも判明した。

[0024] 不飽和脂肪酸重合体のケン化溶液に酸を添加することによって、カルボキシル基由来の塩は急速にカルボン酸に変換され、疎水性相互作用によって一定サイズに寄り集まり、分離した水分が周りを覆った状態となる。その結果として、本発明の水系樹脂の内部は、水で満たされた微細な親水性溶媒の通り道が張り巡らされた状態となる。そのため、水やアルコールなどの親水性溶媒が樹脂に接触できる表面積が増大し、これらの溶媒に膨潤、分散又は溶

解することができると考えられる。本明細書において、水系樹脂とは、親水性溶媒に分散又は溶解して液状樹脂組成物を形成することができる樹脂をいう。親水性溶媒には、水；エタノール、イソプロパノール及びアセトン等の水溶性有機溶媒；水溶性有機溶媒の水溶液；アンモニア等の水溶性塩基の水溶液等が含まれる。

[0025] 尚、高分子化合物から成る硬化樹脂は溶解性に乏しいので1つの分子に分離し難く、既存の分析手段により内部構造を決定することが困難である。本発明の水系樹脂は、高分子が三次元架橋した内部構造を有し、分子を破壊することなく独立した高分子の状態に分離することが不可能である。つまり、本発明の水系樹脂については、出願時において当該物をその内部構造又は特性により直接特定することが不可能であるか、又はおよそ実際的でないという事情が存在する。

[0026] 本発明の水系樹脂は、原料として、不飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸の誘導体を含む組成物を使用して製造する。不飽和脂肪酸誘導体には、例えば、不飽和脂肪酸と多価アルコールとのエステル、不飽和脂肪酸の油脂、及び乾性油等が含まれる。

[0027] 不飽和脂肪酸及び不飽和脂肪酸誘導体は二重結合を有し、例えば、空気中の酸素の存在下で重合することで、硬化させることができる。

[0028] 不飽和脂肪酸としては、例えば、16個以上の炭素原子と2個以上の二重結合とカルボキシル基とを有する脂肪酸を使用する。不飽和脂肪酸は、2個以上の二重結合を有することで、重合反応時に架橋構造を形成することができ、得られる成形体の耐薬品性、耐熱性又は強度が向上する。不飽和脂肪酸の二重結合の数は、好ましくは、2～6個、より好ましくは2～4個、更に好ましくは2又は3個である。また、不飽和脂肪酸の炭素原子数は、入手容易性の観点から、好ましくは、16～22個、より好ましくは16～20個、更に好ましくは18個である。

[0029] 不飽和脂肪酸の具体例としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸及びドコサヘキサエン酸等が挙げられ

る。中でも好ましい不飽和脂肪酸はリノール酸、リノレン酸及びアラキドン酸である。環境負荷を小さくする観点から、不飽和脂肪酸は、好ましくは植物に由来するものであり、より好ましくは、リノール酸、 α -リノレン酸及び γ -リノレン酸である。不飽和脂肪酸は、単一の種類を使用して良く、複数種類を混合して使用してもよい。

[0030] 前記不飽和脂肪酸の説明は、不飽和脂肪酸誘導体を構成する不飽和脂肪酸についても該当する。不飽和脂肪酸誘導体の具体例としては、アマニ油、キリ油、エノ油、ゴマ油、ケシ油、クルミ油、サフラワー油、魚油、脱水ヒマシ油、コメ油、コーン油、ブドウ種子油、大豆油、ヒマワリ油、ラッカセイ油、ナタネ油、綿実油、トール油、アーモンド油、ホホバ油、クイナッツ油、マカデミアナッツ油、パーシク油等が挙げられる。

[0031] 不飽和脂肪酸又はその誘導体の重合は、酸素の存在下に不飽和基同士を酸化重合反応させることで行う。酸化重合反応は、例えば、不飽和脂肪酸を空气中で攪拌するか、不飽和脂肪酸に空気を吹き込み、空气中の酸素と接触させることで、行うことができる。前記重合反応は、室温で行うことができる。

[0032] 酸化重合反応を促進するために、必要に応じて、加熱するか、触媒を使用しても良い。酸化重合反応は、好ましくは、重合体が不可逆的にゲル化、粉末化して、熱可塑性が失われるまで行う。そうすることで、水系樹脂から形成される塗膜及び成形物の強度又は耐水性が向上する。

[0033] 加熱して酸化重合反応を行う場合は、反応温度を、例えば、100~500℃、好ましくは200~450℃、より好ましくは、300~400℃とする。加熱温度が100℃未満であると酸化重合反応の促進が不十分になることがあり、500℃を超えると組成物の揮発量が増加して水系樹脂の収量が減少することがある。

[0034] 酸化重合反応に使用する触媒としては、従来から知られている酸化触媒を使用してもよい。使用しうる触媒の具体例としては、乾性油のドライヤーとして用いられているCo、Mn、Pb、Ca、Zn、Cu、Zr、Ce、Fe

、Pd、Pt、Sn、Mo、W、Ti、V、Rh、Ni、Zr、Al、Ag、B、Crの金属粉末あるいはこれらの酸化物、水酸化物、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、ナフテン酸塩、あるいは有機系の酸化剤であるアントラセンやメチルエチルケトンパーオキサイド、過酸化ベンゾイル等が挙げられる。

[0035] 酸化重合反応の反応時間は反応温度及び触媒の種類等の反応条件に応じて変化するが、好ましくは、3～48時間、好ましくは6～10時間の間で適宜調節する。

[0036] 得られた重合物は、次いで、塩基と反応させる。そのことで、重合物をケン化し、不飽和脂肪酸に由来するカルボキシル基をその塩に変換する。反応に使用しうる塩基の具体例としては、NaOH、KOH、Li(OH)、Ba(OH)₂、Ca(OH)₂、NaHCO₃、Na₂CO₃等が挙げられる。好ましい一形態において、塩基は強塩基を使用する。好ましい塩基の具体例には、NaOH及びKOHが含まれる。

[0037] 不飽和脂肪酸又はその誘導体の重合物としては、国際公開第2023/027057号に記載されている高分子電解質を使用してもよい。前記高分子電解質とは、16個以上の炭素原子と2個以上の二重結合とカルボキシル基とを有する脂肪酸の一部重合体を有する高分子電解質であって、該カルボキシル基は、その一部が塩基性物質で中和されてカルボン酸アニオン基に変換されているものである、高分子電解質をいう。

[0038] この高分子電解質において、脂肪酸の好ましい具体例は、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、エイコサペンタエン酸及びドコサヘキサエン酸等を含んでいる。また、塩基性物質の好ましい具体例は、NaOH、KOH、Ca(OH)₂、K(OH)、Li(OH)、Mg(OH)₂、Ba(OH)₂、Zn(OH)₂、アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を含んでいる。

[0039] 前記重合物は、例えば、塩基水溶液と混合することで、塩基と反応させることができる。水溶液中の塩基の濃度は、水系樹脂の親水性を向上させる観

点から、0.1～1.8 N、好ましくは1～10 N、より好ましくは3～6 Nに調整する。反応を促進するために、必要に応じて加圧下で、反応溶液を加熱しても良い。反応溶液の加熱温度は、例えば50～200℃、好ましくは80～180℃、より好ましくは、加圧下で、100～150℃に調節する。

[0040] 前記反応の反応時間は、塩基の濃度及び反応温度等の反応条件に応じて変化するが、好ましくは、1分から3時間、好ましくは5～90分、より好ましくは10～60分の間で適宜調節する。反応が終了すると、重合物の塩基反応物は粘性の流動物になる。

[0041] 重合物の塩基反応物は、次いで、酸と反応させる。そのことで、塩基反応物のカルボン酸塩からカルボキシル基を遊離させる。反応に使用しうる酸の具体例としては、硫酸、塩酸、硝酸、酢酸、ギ酸等が挙げられる。好ましい一形態において、酸は強酸を使用する。好ましい酸の具体例には、硫酸及び塩酸が含まれる。

[0042] 重合物の塩基反応物は、例えば、酸水溶液と混合することで、酸と反応させることができる。水溶液中の酸の濃度は、効率的に水系樹脂中にカルボン酸を生成させつつ、過剰な発熱による突沸等を防ぐために、0.1～1.8 N、好ましくは1～10 N、より好ましくは3～6 Nに調整する。反応を促進するために、必要に応じて加圧下で、反応溶液を加熱しても良い。反応溶液の加熱温度は、例えば50～200℃、好ましくは80～180℃、より好ましくは、加圧下で、100～150℃に調節する。

[0043] 前記反応の反応時間は、酸の濃度及び反応温度等の反応条件に応じて変化するが、好ましくは、20分から10時間、好ましくは30分から5時間、より好ましくは40分から2時間の間で適宜調節する。反応が終了すると、得られる酸反応物はガム状になる。酸反応物を水洗することで、塩やグリセロール等の副生成物を洗い落として水系樹脂を得ることができる。

[0044] この水系樹脂は、内部の水分が揮発すると、ケン化前の不溶性重合物と同程度の強度を持つ固体となる。また、この水系樹脂はアルコールに極めて高

い溶解性を示すなど、易可溶性を示す。水系樹脂を水で懸濁したものを光学顕微鏡で観察すると、無数の粒子がみられることから、エマルション化もしくはサスペンション化が起きていると考えられる。つまり、本発明の水系樹脂は、水を含む溶媒に分散又は溶解した状態の水系樹脂を含むものである。

[0045] <液状樹脂組成物>

本発明の水系樹脂は、適切な溶媒中に混合及び懸濁することで、その溶液、エマルション又はサスペンションを含む液状樹脂組成物を形成することができる。適切な溶媒としては、その溶解性の観点から、炭素数1～4のアルコール及びアセトン等の水溶性有機溶媒、水溶性有機溶媒の水溶液、アンモニア等の水溶性塩基の水溶液、蒸留水等の水、及びこれらの混合物等が含まれる。前記混合物の具体例には、エタノール水溶液、アンモニア水溶液、及びエタノールアンモニア水溶液等が挙げられる。

[0046] 本発明の水系樹脂には、塗料もしくは木質ボード向けの接着剤としての需要が考えられる。本発明の液状樹脂組成物を基材に塗布して乾燥させるか、液状樹脂組成物を介して部材を貼り合わせることで、乾性油もしくは不飽和脂肪酸を主成分とする塗膜や結合製品の著しい速乾化が可能となる。

[0047] 例えば、油変性アルキド樹脂を製造する際に、乾性油等の変性油の代わりに本発明の水系樹脂を使用することで、超速乾・低ホルムアルデヒド化した変性アルキド樹脂を提供することができる。また、前記高分子電解質やリノリウムなどの不飽和脂肪酸を原料とする厚みのある製造物は、これまで硬化に長時間要していたが、成型時に同時に硬化完了させることが可能となり、著しく取り扱いが容易となる。

[0048] 自然塗料の需要は年々増しており、現在では海外メーカーを中心としたブランド化が進んでいるが、植物油を原料とする水系樹脂は、低毒性かつ自然由来である点が高く評価されている。本発明の水系樹脂及びアルキド樹脂を含む塗料を塗布する基材としては、木材、綿、紙類、ガラス繊維、炭素繊維、金属材料（例えば、鉄、銅、錫、アルミ及びチタン等）、ガラス、モルタル、パルプ、セルロース、セルロースナノファイバー、麻綿、真綿、羊毛及

び岩綿等が挙げられる。食品衛生法のポジティブリストには植物油脂や不飽和脂肪酸をモノマー原料とした場合が含まれており、本発明の水系樹脂を食器類の被覆や結合に適用することで、いくつかの基本的な試験のみで食品衛生法適合品を製造できる。

[0049] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0050] <実施例 1 >

アマニ油由来脂肪酸重合物の調製

アマニ油 500 mL をヒーターの上の 2 L ビーカーに注ぎ、攪拌して空気とよく混ぜながら、350℃で約 6 時間重合させた。液体であったアマニ油はゲル状になった。これをさらに 350℃でよく混練すると粉体状に崩壊するので、そこから約 2 時間同温度で空気を混ぜ込みながら重合を進めた。黄色であった粉体が黒色になった段階で加熱を停止して、室温まで冷却した。

[0051] 得られたアマニ油重合体に、NaOH の 5 N 水溶液 500 mL を添加し、121℃で約 10 分間オートクレーブ中で加圧および加熱した。これにより、アマニ油重合物が黒色の水あめ状の溶解物となった。アマニ油重合物がケン化されて、生成したカルボキシル基が Na 塩を形成することで水溶化したものと考えられる。

[0052] ここに H₂SO₄ の 6 N 水溶液 500 mL を加え、100℃で約 1 h 攪拌することで、該塩基反応物のカルボン酸塩（即ち、カルボキシル基の Na 塩）からカルボキシル基を遊離させた。これにより、内部に約 50% (w/w) の水分を含むガム状の重合物が得られた。図 1 は、得られたガム状の重合物の外観を示す写真である。

[0053] 尚、この時点でより液体に近い水アメ状となる場合は先の加熱重合処理が不十分であり、逆に硬い砂状の粒子を多く含む場合は過剰な反応で炭化が進行していることを示しており、重合反応の成否を判断できる。

[0054] 得られたガム状の重合物を十分な流水で混練しながら洗い、塩やグリセロ

ール、その他副産物を洗い落としてアマニ油由来脂肪酸重合物を得た。得られたアマニ油由来脂肪酸重合物は、水分が揮発しないよう、密閉した容器に保管した。

[0055] 前記アマニ油由来脂肪酸重合物を水で懸濁し、光学顕微鏡で観察した。図2は、このアマニ油由来脂肪酸重合物の水懸濁物の600倍拡大写真である。図2の写真に無数の粒子が観察されることから、この水系樹脂のエマルション化又はサスペンション化が生じていると考えられる。

[0056] <実施例2>

アマニ油由来グリセリド重合物の調製

実施例1と同様にしてアマニ油の重合、NaOH水溶液及びH₂SO₄水溶液の添加操作を行うことで、内部に約50% (w/w) の水分を含むゴム状の重合物を生成させた。そして、その後も引き続き、下層の水層が無くなるまで加熱を継続した。そうすると光沢と弾力のあるゴム状の重合物が得られた。これにより、一旦加水分解して水層に移行していたグリセロールをエステル化反応に消費させた。その際、水分存在下で反応させることで、一定量のカルボキシル基を残存させることができる。

[0057] 得られたゴム状の重合物を十分な流水で混練しながら洗い、塩やグリセロール、その他副産物を洗い落としてアマニ油由来グリセリド重合物を得た。得られたアマニ油由来グリセリド重合物は、水分が揮発しないよう、密閉した容器に保管した。

[0058] <実施例3>

リノール酸由来重合物の調製

リノール酸500mLをヒーターの上の2Lビーカーに注ぎ、攪拌して空気とよく混ぜながら、350℃で約8時間重合させた。液体であったリノール酸はゲル状になった。これをさらに350℃でよく混練すると粉体状に崩壊するので、そこから約2時間同温度で空気を混ぜ込みながら重合を進めた。粉体が硬く黒色になった段階で加熱を停止して、室温まで冷却した。

[0059] 得られたリノール酸重合物に、NaOHの5N水溶液500mLを添加し

、121℃で約10分間オートクレーブ中で加圧および加熱した。これにより、リノール酸重合物が黒色の水あめ状の溶解物となった。リノール酸重合物のカルボキシル基がNa塩を形成することで水溶化したものと考えられる。

[0060] ここにH₂SO₄の6N水溶液500mLを加え、100℃で約1h攪拌することで、該塩基反応物のカルボン酸塩からカルボキシル基を遊離させた。これにより、内部に約50% (w/w) の水分を含むガム状の重合物が得られた。

[0061] 得られたガム状の重合物を十分な流水で混練しながら洗い、塩その他副産物を洗い落とした。得られたリノール酸由来重合物は、水分が揮発しないよう、密閉した容器に保管した。

[0062] <実施例4>

アマニ油変性アルキド樹脂の調製

乳鉢にグリセロール9g、無水フタル酸4g及びアマニ油由来脂肪酸重合物20g (乾燥重量10g) を添加し、混練した。この際に、モノマーのアマニ油10gをアマニ油由来脂肪酸重合物の代わりに添加することでコントロールの試料も調製した。

[0063] それらを加熱及び懸濁後、触媒として20μLの濃硫酸を添加し、エステル化反応を進行させた。

[0064] 1時間加熱・混練後水洗及び室温まで冷却して、ガム状のアマニ油変性アルキド樹脂を取り出し、密封してエタノール中に常温保存した。コントロールの試料は、遮光瓶中に密封して4℃下保存した。

[0065] <実施例5>

溶解性試験

実施例2のアマニ油重合物およびアマニ油由来グリセリド重合物、実施例3のリノール酸重合物及びリノール酸由来重合物を、乾燥重量の10倍量の蒸留水、28w/w%アンモニア水、エタノール、イソプロパノール、アセトン、エタノールの80w/w%及びアンモニアの0.5w/w%水溶液に

添加し、24時間25℃で振盪した。

[0066] 混合物を20000Gで15分間遠心分離して、上清をデカント除去した。残渣を100℃下24h風乾し、重量を計ることで、添加した重合物量当たりの溶解した量（%（w/w））を算出した。結果を表1に示す。

[0067]

[表1]

	蒸留水	28%アンモニア水	エタノール	インゾプロパノール	アセトン	80%エタノール- 0.5%アンモニア
アマニ油重合物	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%
アマニ油由来グリセリド重合物 (水系樹脂)	< 1%	42%	30%	27%	35%	39%
リノール酸重合物	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%	< 1%
リノール酸由来重合物 (水系樹脂)	< 1%	58%	21%	24%	29%	46%

[0068] アマニ油重合物、リノール酸重合物は溶媒にほとんど溶解しなかった。これに対し、アマニ油由来グリセリド重合物及びリノール酸由来重合物は、28%アンモニア水に対して高い溶解性を示し、有機溶媒、及びエタノール-アンモニア水溶液にも溶解性を示した。

[0069] 溶媒中にアンモニアを存在させることで、重合物の脂肪酸に由来するカルボキシル基がアンモニウム塩に変換されて高分子電解質が生成し、重合物の親水性が向上する。これにより、重合物はスライドガラス表面とよく馴染むようになり、非添加の場合と比較してムラの少ない塗膜とすることができる。

[0070] <実施例6>

表面乾燥性試験

試験対象として、実施例1~4で調製した水系樹脂、及び以下のコントロール試料を準備した。

[0071] 市販木工用オイル（植物オイル）塗料A

市販木工用オイル（植物オイル）塗料B

市販油性ウレタンニス

市販水性ウレタンニス

[0072] 実施例5で得られた溶解性試験試料の25℃上清液を、スライドガラス（75×25mm）上に各飽和溶液500μLを滴下し、チップ先で全体に塗り広げることで、厚さ約50μmの塗膜を形成した。コントロール試薬はいずれも厚さ約100μmの塗膜を形成した。

[0073] 25℃室温下で一定時間ごとに塗膜の乾燥の程度をJIS K 5600-1-1を参考に指触によって評価した。評価基準を以下に示す。乾燥の初期は指触乾燥状態（A）が認められ、半効果乾燥状態（B）に移行し、硬化乾燥状態（C）になった時点でその塗膜での試験を終了した。評価結果を表2に示す。

[0074] （A）指触乾燥：塗面の中央に指先で軽く触れて、指先が汚れない状態。

（B）半硬化乾燥：塗面の中央を指先で静かに軽くこすって塗面にすり跡が

付かない状態。

(C) 硬化乾燥：塗面の中央を親指と人差指とで強く挟んで、塗面に指紋によるへこみが付かず、塗膜の動きが感じられず、また、塗面の中央を指先で急速に繰り返しこすって、塗面にすり跡が付かない状態。

[0075]

[表2]

使用溶媒	塗膜組成	乾燥時間											
		1時間	2時間	3時間	5時間	8時間	24時間	48時間	72時間	1週間	2週間	3週間	
0.5%アンモニア	アマニ油由来脂肪酸重合物	-	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	
	リノール酸由来重合物	-	A	A	B	B	B	B	B	B	B	C	
0.5%アンモニア, 80%エタノール	アマニ油由来脂肪酸重合物	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	
	アマニ油由来グリセリド重合物	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	
95%エタノール	リノール酸由来重合物	A	B	B	B	B	B	B	B	B	C	C	
	アマニ油由来脂肪酸重合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	B	C
95%エタノール	アマニ油由来グリセリド重合物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	B	C
	リノール酸由来重合物	-	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	
溶媒無し	アマニ油重合物変性アルキド	A	A	B	B	B	C	C	C				
	アマニ油重合物 (コントロール)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	
未乾燥 指触乾燥 半硬化乾燥 硬化乾燥	リノール酸重合物 (コントロール)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	市販木工用オイル塗料A (コントロール)	-	-	-	-	-	-	-	-	A	A	B	
	市販木工用オイル塗料B (コントロール)	-	-	-	-	-	-	-	-	A	A	B	
	市販油性ウレタンニス (コントロール)	A	A	A	A	A	B	B	B	C	C		
	市販水性ウレタンニス (コントロール)	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C		

- : 未乾燥
 A : 指触乾燥
 B : 半硬化乾燥
 C : 硬化乾燥

[0076] リノール酸由来重合物は比較的乾燥が早い、恐らくは重合度が比較的高いことが理由と考えられる。リノール酸はアマニ油のようにエステル結合を形成していないため、粒子化するまでに必要な酸化重合度が高くなる。そのため、粒子化した時点でアマニ油と比較して均一で高い酸化重合度となっていることが考えられる。

[0077] カルボキシル基の一部がアンモニウム塩に変換された高分子電解質は両親媒性で、様々な異種材料とよく馴染むため、ムラの少ない塗膜をスライドガラス上に形成させるのに適している。一方で、アンモニアが徐々に揮発することで、再度カルボキシル基が非電解質化し、硬化乾燥後に耐水性が高まる。その結果、いずれの重合物も指触乾燥が大きく早まることが確認された。

[0078] 0.5%アンモニアを添加した80%エタノールを用いた場合、一定時間経過後にアマニ油由来の重合物において再軟化や粘着化がみられた。脂肪酸重合物は電解質化することで弾性率が高まるので、アンモニアの揮発によってカルボキシル基の非電解質化が進み、弾性率が低下したことが一時的な再軟化の理由として考えられる。その後、乾燥が進むことで再度硬化する。

[0079] 市販の木工用オイル塗料は試験の間一定の粘着性を保持しており、完全な硬化乾燥には至らなかったが、木材内に浸透させる用途を前提とする場合はこの粘着性が問題になることは無いと考えられる。既存のオイル塗料は乾燥に非常に長い時間を要するが、当該の技術により作製した重合物はいずれも短時間のうちに乾燥し、超速乾のオイル塗料として用いることができることが示された。とりわけ0.5%アンモニアを添加した80%エタノールに溶解させたリノール酸由来重合物は、市販のウレタンニスに匹敵する乾燥速度を実現している。

[0080] <実施例7>

硬さ試験

試験対象として、実施例1～4で調製した水系樹脂、及び以下のコントロール試料を準備した。

[0081] 市販アマニ油

市販リノール酸

- [0082] 実施例5で得られた溶解性試験試料の25℃上清液を、スライドグラス（75×25mm）上に各飽和溶液500μLを滴下し、チップ先で全体に塗り広げることで、厚さ約50μmの塗膜を形成した。スライドグラス形成された塗膜を所定の温度で所定の時間加熱することで硬化させた。コントロール試薬はいずれも厚さ約100μmの塗膜を形成した。
- [0083] 旧JIS K5400を参考に、硬化した塗膜（スライドグラス上）の硬さを評価した。アマニ油由来脂肪酸重合物を原料とする変性アルキド樹脂は溶媒への溶解が僅かであったので、95%エタノール中で軟化させたゴム状の重合物の塊500mgをスライドグラス上に均一になるようローラーで塗った。アマニ油由来グリセリド重合物は0.5%アンモニア水単独での溶解量が他のサンプルよりも少なかったため、この条件での試験を省いた。
- [0084] また、コントロールとしてアマニ油およびリノール酸を250℃のヒーター上で加熱重合させた塗膜を用意したが、加熱中にスライドグラス上で大きく変形してしまい、均一に塗膜を調製することはできなかった。そのため、比較的ムラの少ない箇所を選んで試験した。一方で、今回のゴム状の各重合物を溶媒に溶かした場合においては、いずれも塗布後の室温（25℃）30分で一定の強度に乾燥するため、この時点から250℃で加熱することで、ほとんど変形は見られず光沢のある塗膜を得られた。
- [0085] 試験を行う鉛筆の芯先（3B～6H）を、研磨紙400番に対し直角にあて、芯先が平らで角が鋭くなるように研磨した。
- [0086] 研いだ芯を試験面に対して45°にあて、塗面に押し付けながら前方に1cm/sの速さで約1cm押し出して塗面を引っかいた。
- [0087] 引っかくごとに鉛筆の芯の先端を研ぎ、各鉛筆あたり5回ずつ試験を繰り返す。塑性変形および凝集破壊が5回の試験で2回以上になる鉛筆の硬さをそれぞれ記録していった。凝集破壊が2回起きた時点で、その塗膜での試験を終了した。試験結果を表3に示す。

[0088]

[表3]

硬化条件	溶媒	塗膜組成	鉛筆の濃度															
			3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H					
25°C, 48時間	0.5%アンモニア	アマニ油由来脂肪酸重合体	-	○	○	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		リノール酸由来重合体	-	-	○	○	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アマニ油由来脂肪酸重合体	-	○	○	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.5%アンモニア, 80%エタノール	アマニ油由来脂肪酸重合体	●	-	○	○	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リノール酸由来重合体	-	-	○	○	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アマニ油由来脂肪酸重合体	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	95%エタノール	アマニ油由来脂肪酸重合体	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アマニ油由来脂肪酸重合体	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リノール酸由来重合体	●	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250°C, 3分間	0.5%アンモニア	アマニ油重合体変性アルキド	-	-	-	-	○	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			アマニ油由来脂肪酸重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			リノール酸由来重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
0.5%アンモニア, 80%エタノール		アマニ油由来脂肪酸重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リノール酸由来重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アマニ油由来脂肪酸重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
95%エタノール		アマニ油由来脂肪酸重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リノール酸由来重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アマニ油重合体変性アルキド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
25°C, 3週間		0.5%アンモニア	アマニ油由来脂肪酸重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			リノール酸由来重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			アマニ油重合体変性アルキド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0.5%アンモニア, 80%エタノール	アマニ油由来脂肪酸重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リノール酸由来重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アマニ油由来脂肪酸重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	95%エタノール	アマニ油由来脂肪酸重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リノール酸由来重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		アマニ油重合体変性アルキド	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	250°C, 4時間	アマニ油重合体 (コントロール)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		リノール酸重合体 (コントロール)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- : 変形なし
 ○ : 塑性変形
 ● : 凝集破壊

[0089] いずれも室温だと十分な硬度に達するのに一定の時間が必要だが、最終的には丈夫な塗膜が形成されることが確認できた。また、モノマーのアマニ油やリノール酸を完全硬化させるには250℃で4時間程必要だが、本技術を用いることで、わずか3分程度の加熱によって同程度の硬度に達することが示された。

[0090] <実施例8>

耐水性試験

試験対象として、実施例7で調製した硬化塗膜を準備した。

[0091] JIS K5600-6-2を参考に耐水性を評価した。ビーカー中に500mLの蒸留水を入れ、あらかじめ40℃の恒温機に24時間置いてある程度脱気した。ここにスライドガラス上の各塗膜を置き、72h後に取り出した。水分をきり、24時間25℃で乾燥した。

[0092] 乾燥後の塗膜の硬さや外観に変化が無いか調べた。評価結果を表4に示す。

[0093]

[表4]

浸水直前の条件	使用溶媒	塗膜組成	鉛筆の濃度															
			3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H					
25°C, 48時間	0.5%アンモニア	アマニ油由来脂肪酸重合体	●															
		リノール酸由来重合体	○	●														
	0.5%アンモニア, 80%エタノール	アマニ油由来脂肪酸重合体	●															
		アマニ油由来グリセリド重合体	○	●														
		リノール酸由来重合体	●															
		アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
		アマニ油由来グリセリド重合体	○	●														
		リノール酸由来重合体	○	●														
		アマニ油重合体変性アルキド	○	●														
		アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
25°C, 30秒間	0.5%アンモニア	リノール酸由来重合体	○	●														
		アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
	0.5%アンモニア, 80%エタノール	アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
		アマニ油由来グリセリド重合体	○	●														
		リノール酸由来重合体	○	●														
		アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
		アマニ油由来グリセリド重合体	○	●														
		リノール酸由来重合体	○	●														
		アマニ油重合体変性アルキド	○	●														
		アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
25°C, 3週間	0.5%アンモニア	リノール酸由来重合体	○	●														
		アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
	0.5%アンモニア, 80%エタノール	アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
		アマニ油由来グリセリド重合体	○	●														
		リノール酸由来重合体	○	●														
		アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
		アマニ油由来グリセリド重合体	○	●														
		リノール酸由来重合体	○	●														
		アマニ油重合体変性アルキド	○	●														
		アマニ油由来脂肪酸重合体	○	●														
25°C, 4時間	溶媒なし	アマニ油重合体変性アルキド	○	●														
		アマニ油重合体(コントロール)	○	●														
		リノール酸重合体(コントロール)	○	●														

○：変形なし
 ○：塑性変形
 ●：凝集破壊

[0094] 再グリセリド化した重合体やアルキド樹脂化したものは外観含め影響がみられず、耐水性を持つことが示された。一方で、アマニ油由来脂肪酸重合体やリノール酸由来脂肪酸重合体ではいずれの溶媒下であっても浸漬終了直後はスライドガラスとの一時的な剥離が認められた。

[0095] 乾燥後は概ね元の強度でスライドガラス上に塗膜を形成することから、この性質を利用して剥離した塗膜を転写する応用的な活用も可能と思われる。モノマーを加熱することで調製したコントロールのアマニ油重合体やリノール酸重合体の塗膜では剥離がみられないことを考慮すると、アルカリと接触したカルボキシル基の一部が電解質化した状態で残存していることが剥離や硬度低下の原因の可能性はある。

[0096] そのため、再グリセリド化やアルキド樹脂化など、カルボキシル基を再エステル化する工夫によって、強度や耐水性、速乾性を両立させることができたと考えられる。特に再グリセリド化したものは、加熱によって短時間のうちに既存の油変性アルキド樹脂と同様な高強度・高耐水性の塗膜を形成することから、焼付塗装や反応性ホットメルト接着剤に適している。

[0097] <実施例 9>

ホルムアルデヒド放散量試験

ペーパータオル（日本製紙クレシア社製「キムタオル」（商品名））380×330mmの中心に実施例4で調製したアマニ油変性アルキド樹脂15g（乾燥重量8g）を置き、ローラーでペーパータオル全体に引き延ばした。コントロールとして、モノマーのアマニ油を原料とする油変性アルキド樹脂8gを刷毛でペーパータオル全体に塗布した。

[0098] 実施例2で調製したアマニ油由来グリセリド重合体、および実施例3で調製したリノール酸由来重合体を各0.5g溶解させた15mLエタノール溶液も同様にペーパータオル全体に塗布した。この際のコントロールとして、0.5gのアマニ油およびリノール酸をそれぞれ15mLのエタノールに懸濁し、これをペーパータオル全体に塗布した。なお、ホルムアルデヒドはアンモニアと反応してしまうことから、アンモニア水を溶媒として使用する条

件での試験は省いた。

- [0099] 塗布したペーパータオルをポリプロピレン製の袋（インテリムジャパン社製「AUTO CLEAVE BAGS」（商品名）） $0.05 \times 360 \times 660$ mm、に入れて密封した。
- [0100] 袋の外側一か所にビニールテープを貼り、その場所に3 mmの切り込みをハサミで入れ、3 mm径のシリコンチューブを3 cmほど押し込み、反対側をポンプ（Millipore社製「Masterflex Easy Load Peristaltic Pump」（商品名））に繋いだ。
- [0101] 3 L空気を送り込んだ後にチューブを抜き去り、穴をビニールテープでふさいだ。袋はドラフト内に置いたトレイ上の水に浮かべることで、発火対策とした。
- [0102] 48時間後に、ビニールテープ上に再度ハサミで3 mmの切り込みを入れ、検知管（ガステック社製「30193ホルムアルデヒド」（商品名））を3 cm押し込み、気体採取器（ガステック社製「GV-100S」（商品名））を接続して各5回測定し、ホルムアルデヒド放散量の平均値を算出した。結果を図3に示す。
- [0103] いずれの水系樹脂についても、モノマーを使用した場合と比較して、4分の1程度にまでホルムアルデヒド放散量が低下していることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 不飽和脂肪酸又はその誘導体の重合体で成る固体樹脂の塩基反応物を、酸と反応させて、該塩基反応物のカルボン酸塩からカルボキシル基を遊離させたものを含み、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成物を形成することができる、水系樹脂。
- [請求項2] 前記不飽和脂肪酸の重合体は、不飽和脂肪酸又はその誘導体を原料とするものである、請求項1に記載の水系樹脂。
- [請求項3] 前記不飽和脂肪酸誘導体は乾性油を含む、請求項1又は2に記載の水系樹脂。
- [請求項4] 前記塩基はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む物質である、請求項1～3のいずれか一項に記載の水系樹脂。
- [請求項5] 前記不飽和脂肪酸は、16～22個の炭素原子を有するものである、請求項1～4のいずれか一項に記載の水系樹脂。
- [請求項6] 前記不飽和脂肪酸は、リノール酸又はリノレン酸を含み、前記不飽和脂肪酸誘導体はアマニ油を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の水系樹脂。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の水系樹脂及び親水性溶媒を含む液状樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項7に記載の液状樹脂組成物の硬化物を含んでなる塗膜又は成形物。
- [請求項9] 請求項1～6のいずれか一項に記載の水系樹脂で変性されたアルキド樹脂。
- [請求項10] 請求項9に記載のアルキド樹脂の硬化物を含んでなる塗膜又は成形物。
- [請求項11] 不飽和脂肪酸又はその誘導体の重合体で成る固体樹脂を塩基と反応させる工程；及び
得られる塩基反応物を酸と反応させて、該塩基反応物のカルボン酸塩からカルボキシル基を遊離させる工程；

を包含する、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成物を形成することができる、水系樹脂の製造方法。

[請求項12] 前記不飽和脂肪酸誘導体は乾性油を含む、請求項11に記載の水系樹脂の製造方法。

[請求項13] 請求項7に記載の液状樹脂組成物を基材に塗布するか、又は成形する工程；及び

得られる塗膜又は成形物を乾燥させる工程；

を包含する、塗膜又は成形物の製造方法。

[請求項14] 請求項9に記載のアルキド樹脂を基材に塗布するか、又は成形する工程；及び

得られる塗膜又は成形物を乾燥させる工程；

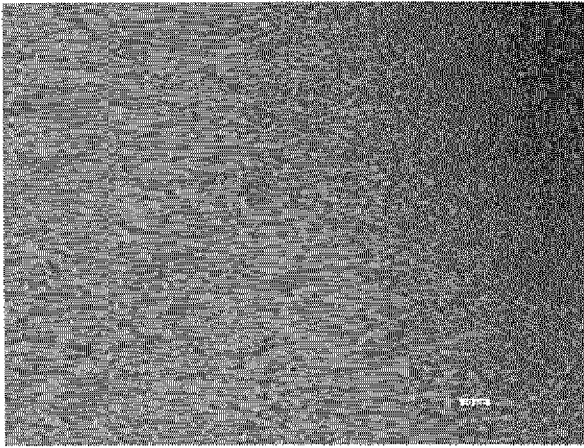
を包含する、塗膜又は成形物の製造方法。

[請求項15] 不飽和脂肪酸又はその誘導体の重合体で成る固体樹脂の塩基反応物を、酸と反応させて、該塩基反応物のカルボン酸塩からカルボキシル基を遊離させることを含む、親水性溶媒に分散または溶解して液状樹脂組成物を形成することができる、水系樹脂の製造方法。

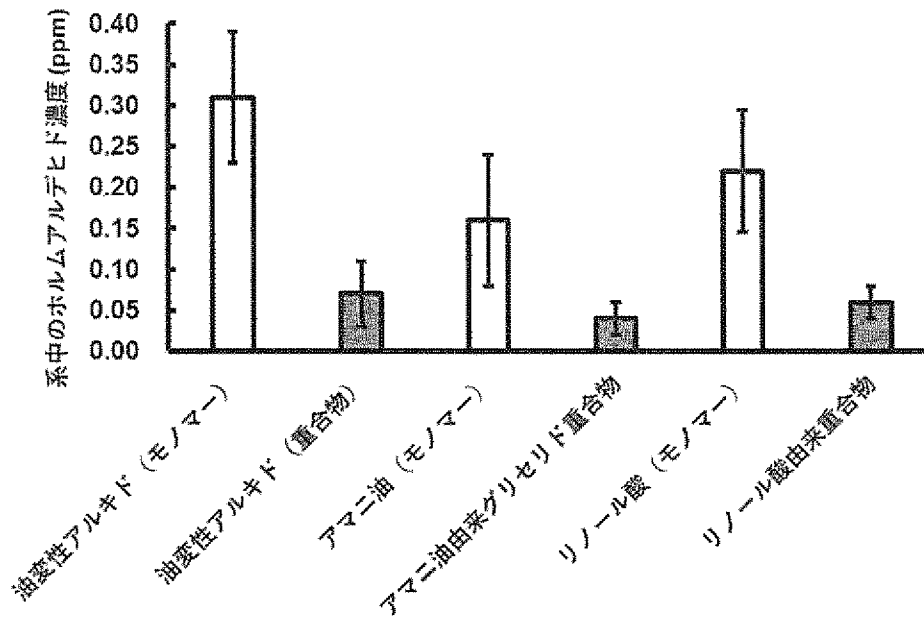
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/032535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 36/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 167/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 191/00</i> (2006.01)i; <i>C09F 7/02</i> (2006.01)i FI: C08F36/00; C09D5/00 Z; C09D167/00; C09D191/00; C09F7/02		
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) C08F36/00; C09D5/00; C09D167/00; C09D191/00; C09F7/02		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 2023/027057 A1 (HYOGO PREFECTURE) 02 March 2023 (2023-03-02)	1-15
A	JP 2-53724 A (NOF CORPORATION) 22 February 1990 (1990-02-22)	1-15
A	US 2011/0065856 A1 (ANCHOR, Michael J.) 17 March 2011 (2011-03-17)	1-15
A	JP 2006-52291 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 23 February 2006 (2006-02-23)	1-15
A	JP 2019-528335 A (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC.) 10 October 2019 (2019-10-10)	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 28 October 2024		Date of mailing of the international search report 12 November 2024
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/JP2024/032535

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2023/027057	A1	02 March 2023	(Family: none)	
JP	2-53724	A	22 February 1990	(Family: none)	
US	2011/0065856	A1	17 March 2011	(Family: none)	
JP	2006-52291	A	23 February 2006	(Family: none)	
JP	2019-528335	A	10 October 2019	US	2019/0276574 A1
				EP	3494100 A1
				CN	109689598 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 36/00(2006.01)i; C09D 5/00(2006.01)i; C09D 167/00(2006.01)i; C09D 191/00(2006.01)i; C09F 7/02(2006.01)i FI: C08F36/00; C09D5/00 Z; C09D167/00; C09D191/00; C09F7/02		
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）） C08F36/00; C09D5/00; C09D167/00; C09D191/00; C09F7/02		
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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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 2023/027057 A1 (兵庫県) 02.03.2023 (2023-03-02)	1-15
A	JP 2-53724 A (日本油脂株式会社) 22.02.1990 (1990-02-22)	1-15
A	US 2011/0065856 A1 (ANCHOR, Michael J) 17.03.2011 (2011-03-17)	1-15
A	JP 2006-52291 A (関西ペイント株式会社) 23.02.2006 (2006-02-23)	1-15
A	JP 2019-528335 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 10.10.2019 (2019-10-10)	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 28.10.2024	国際調査報告の発送日 12.11.2024	
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） 三宅 澄也 4J 1201 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/JP2024/032535

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2023/027057 A1	02.03.2023	(ファミリーなし)	
JP 2-53724 A	22.02.1990	(ファミリーなし)	
US 2011/0065856 A1	17.03.2011	(ファミリーなし)	
JP 2006-52291 A	23.02.2006	(ファミリーなし)	
JP 2019-528335 A	10.10.2019	US 2019/0276574 A1 EP 3494100 A1 CN 109689598 A	