

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/202269 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/00 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) *C09D 155/00* (2006.01)
C08F 290/00 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C08L 55/00 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/009848

(22) 国際出願日: 2022年3月8日(08.03.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-047708 2021年3月22日(22.03.2021) 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).

(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))

(72) 発明者: 横井 宙 是 (YOKOI, Hiroyuki); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: POLYSILOXANE-BASED RESIN AND UTILIZATION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリシロキサン系樹脂、およびその利用

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a polysiloxane-based resin that can be stably dispersed or dissolved in an aqueous medium, and that also has a moderate viscosity when used in the form of a solution. The aforementioned problem is solved by a polysiloxane-based resin having a polymer that contains structural units derived from monomers having radical-polymerizable groups, wherein the monomers include: (i) a monomer that is soluble in water and that does not form micelles in water; and (ii) a monomer capable of forming micelles in water.

(57) 要約: 水媒体中で安定に分散または溶解でき、かつ、溶液とした際に適度な粘度を有するポリシロキサン系樹脂を提供することを課題とする。構成単位として、ラジカル重合性基を有する単量体に由来する構成単位を含む重合体を有し、前記単量体は、(i) 水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体、および(ii) 水中でミセルを形成することが可能な単量体を含む、ポリシロキサン系樹脂により前記課題を解決する。



WO 2022/202269 A1

明 細 書

発明の名称：ポリシロキサン系樹脂、およびその利用

技術分野

[0001] 本発明はポリシロキサン系樹脂、およびその利用に関する。

背景技術

[0002] 高い耐久性を示す塗膜が得られる塗料として、ポリシロキサンを含む塗料が知られている。例えば、特許文献1には、加水分解性シリル基を有する重合体と、ケイ素原子に結合した水酸基を有するポリシロキサンとを縮合反応させて得られる樹脂と、硬化触媒とを含有する硬化性樹脂組成物（塗料）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公開公報「平9-176489号」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述した特許文献1は、有機溶剤を用いた塗料である。しかし、近年、塗料の分野においても、公害対策および省資源の観点より、有機溶剤を使用するものから、水溶性あるいは水分散性樹脂への転換が試みられている。

[0005] しかしながら、ポリシロキサン系樹脂は疎水性であるため、水系化は困難であり、また、塗料として使用する場合には、水系化物の粘度を、実使用に適した範囲とすることも必要である。

[0006] そこで、本発明の目的は、水媒体中で安定に分散または溶解（水系化）でき、かつ、水系化した際に適度な粘度を有するポリシロキサン系樹脂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、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリシロキサン系樹脂において、ポリシロキサンからなる主鎖に結合する側鎖の構成単位と

して、水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体、および水中でミセルを形成することが可能な単量体に由来する構成単位を付加することにより、（１）水媒体中で安定に分散または溶解（水系化）できるポリシロキサン系樹脂が得られること、および（２）当該ポリシロキサン系樹脂を水系化した際に適度な粘度を有する溶液または分散液が得られること、を初めて見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] したがって、本発明の一態様は、構成単位として、ラジカル重合性基を有する単量体に由来する構成単位を含む重合体を有し、前記単量体は、（i）水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体、および（ii）水中でミセルを形成することが可能な単量体を含む、ポリシロキサン系樹脂である。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、水媒体中で安定に分散または溶解（水系化）でき、かつ、水系化した際に適度な粘度を有するポリシロキサン系樹脂を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の実施の一形態について、以下に詳細に説明する。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。また、本明細書中に記載された文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。

[0011] 〔1. 本発明の概要〕

ポリシロキサン系樹脂は、主鎖に結合エネルギーの高いシロキサン結合を有することから、塗料用樹脂として用いた場合、高い耐候性が期待できる。また、水を媒体とする水系塗料は、人体や環境に対して悪影響が少ないことから市場ニーズが高い。これらを組み合わせることで、環境負荷が少なく、かつ高耐候性を可能にする水系ポリシロキサン樹脂が注目を集めている。しかし、ポリシロキサン系樹脂は疎水性であるため、水系化は困難であるとの問題があった。

[0012] ここで、本発明者らは、従来、ポリシロキサン系樹脂において、酸と塩基からなる塩構造を付加することにより、水溶性のポリシロキサン系樹脂が得られること、を見出していた。そこで、本発明者らは、上記の技術についてさらに検討を進める中で、以下の問題を見出した：

- ・酸と塩基からなる塩構造をポリシロキサン系樹脂に付加したところ、当該ポリシロキサン系樹脂は水に可溶となるものの、当該ポリシロキサン系樹脂が溶解した溶液の粘度が著しく上昇し、水性塗料等の用途には使用できない。

[0013] そこで、本発明者らは、上記溶解性および粘度の問題を同時に達成し得る方法について、鋭意検討を行った結果、以下の知見を得ることに成功した：

- ・ポリシロキサン系樹脂において、側鎖の構成単位として、(i) 水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体、および(ii) 水中でミセルを形成することが可能な単量体に由来する構成単位を付加することにより、水媒体中で安定に分散または溶解（水系化）できるポリシロキサン系樹脂が得られること。

- ・前記構成単位を付加することにより、前記ポリシロキサン系樹脂を水媒体に水系化した際に、水性塗料として適度な粘度を有する溶液または分散液が得られること。

[0014] 水媒体中で安定に分散または溶解（水系化）でき、かつ、適度な粘度を有する溶液または分散液が得られること、を同時に達成したポリシロキサン系樹脂は、これまでに報告されていない。したがって、本発明の一実施形態に係るポリシロキサン系樹脂は、塗料、とりわけ、水系塗料の材料として極めて有用である。

[0015] [2. ポリシロキサン系樹脂]

本発明の一実施形態に係るポリシロキサン系樹脂は、構成単位として、ラジカル重合性基を有する単量体に由来する構成単位を含む重合体を有し、前記単量体は、(i) 水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体、および(ii) 水中でミセルを形成することが可能な単量体を含む。本明細

書において、「本発明の一実施形態に係るポリシロキサン系樹脂」を、「本ポリシロキサン系樹脂」と称する場合がある。

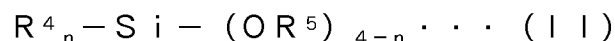
[0016] 本ポリシロキサン系樹脂は、上記のような構成を有することにより、水媒体中で安定に分散または溶解（水系化）でき、かつ、水系化した際に適度な粘度を有するポリシロキサン系樹脂を提供することができる。

[0017] 本明細書において「ポリシロキサン系樹脂」とは、主成分としてポリシロキサン構造を含む樹脂を意味する。ポリシロキサン系樹脂としては、上記定義を満たすものであれば特に限定されないが、例えば、下記一般式（I）で示される単独の化合物での脱水縮合、または下記一般式（I）で示される複数の化合物の共縮合により得られる、ポリシロキサン構造を主成分とする樹脂等が挙げられる：



（式中、 R^1 は重合性不飽和基を有する炭素数1～10の置換アルキル基、アルケニル基、または重合性不飽和基を有しかつ任意にそれ以外の置換基を有しても良いアリール基であり、 R^2 はそれぞれ独立して炭素数1～10の非置換もしくは置換アルキル基、または非置換もしくは置換アリール基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 a は1～3の整数であり、 b は0～2の整数であり、 $a+b$ は1～3の整数である。）

また、本発明の一実施形態において、ポリシロキサン系樹脂は、上記一般式（I）で示される単独の化合物、または複数の化合物と、下記一般式（II）で示される単独の化合物、または複数の化合物と、を共縮合して得られる、ポリシロキサン構造を主成分とする樹脂であり得る：



（式中、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数1～10の非置換もしくは置換アルキル基、または非置換もしくは置換アリール基であり、 R^4 が複数ある場合は同一または異なってもよく、 R^5 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 n は、0～3の整数である。）。

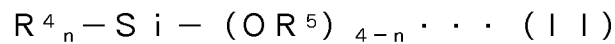
[0018] 本明細書において、ポリシロキサン系樹脂の主成分であるポリシロキサン構造、すなわち、加水分解性シリル基を有する単量体を縮合してなる構成単位を、「主鎖」と称する場合があります、前記主鎖にラジカル重合により結合する、ラジカル重合性基を有する単量体からなる構成単位を、「側鎖」と称する場合があります。

[0019] 本ポリシロキサン系樹脂の側鎖は、ラジカル重合性基を有する単量体に由来する構成単位を含む重合体からなる。本ポリシロキサン系樹脂の側鎖を構成する前記単量体は、(i) 水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体、および(ii) 水中でミセルを形成することが可能な単量体、を含む限り特に限定されない。本ポリシロキサン系樹脂の側鎖は、前記(i)および(ii)の単量体のみから構成されてもよく、それ以外の単量体を含んでいてもよい。本発明の一実施形態の側鎖を構成する単量体において、前記(i)および(ii)以外の単量体としては、加水分解性シリル基を有さない単量体が好ましく、任意に、加水分解性シリル基を有する単量体を含んでもよい。したがって、本ポリシロキサン系樹脂は、好ましい例示として、以下のように表現することもできる：構成単位として、ラジカル重合性基を有する単量体に由来する構成単位を含む重合体からなる側鎖を有し、前記側鎖の構成単位として、(ポリオキシアルキレン構造を有さず、)酸と塩基からなる塩構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体(B)に由来する構成単位(b)と、(ポリオキシアルキレン構造を有し、)水中でミセルの形成が可能な構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さない単量体(C)に由来する構成単位(c)と、を含むポリシロキサン系樹脂。

[0020] 本発明の一実施形態において、本ポリシロキサン系樹脂は、ラジカル重合性不飽和基および加水分解性シリル基を有するシラン化合物(A)に由来する構成単位(a)と、酸と塩基からなる塩構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水に可溶で、かつ、水中でミセル

を形成しない単量体（B）に由来する構成単位（b）と、ポリオキシアルキレン構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水中でミセルを形成することが可能な単量体（C）に由来する構成単位（c）と、を含む。本発明の一実施形態において、本ポリシロキサン系樹脂は、構成単位（a）が主鎖を形成し、構成単位（b）および（c）が側鎖を形成していることが好ましい。

[0021] また、本発明の一実施形態において、本ポリシロキサン系樹脂は、前記（A）～（C）に加えて、主鎖の構成単位として、任意で、下記一般式（I I）：



（式中、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数1～10の非置換もしくは置換アルキル基、または非置換もしくは置換アリール基であり、 R^4 が複数ある場合は同一または異なってもよく、 R^5 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 n は、0～3の整数である。）

で示されるシラン化合物（D）に由来する構成単位（d）をさらに含むことがより好ましい。

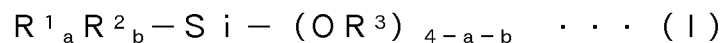
[0022] なお、以下において、「ラジカル重合性不飽和基および加水分解性シリル基を有するシラン化合物（A）に由来する構成単位（a）」を、単に「構成単位（a）」と称し、「酸と塩基からなる塩構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体（B）に由来する構成単位（b）」を、単に「構成単位（b）」と称し、「ポリオキシアルキレン構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水中でミセルを形成することが可能な単量体（C）に由来する構成単位（c）」を、単に「構成単位（c）」と称し、「一般式（I I）で示されるシラン化合物（D）に由来する構成単位（d）」を、単に「構成単位（d）」と称し、「前記（A）、（B）および（C）以外の、ラジカル重合性基を有する単量体（E）に由来する構成単位（e）」を、単に「構成単位（e）」と称する。また、以下において、

「ラジカル重合性不飽和基および加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (A)」を、単に「シラン化合物 (A)」または「単量体 (A)」と称し、「酸と塩基からなる塩構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体 (B)」を、単に「単量体 (B)」と称し、「ポリオキシアルキレン構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水中でミセルを形成することが可能な単量体 (C)」を、単に「単量体 (C)」と称し、「一般式 (1) で示されるシラン化合物 (D)」を、単に「シラン化合物 (D)」または「単量体 (D)」と称し、「前記 (A)、(B) および (C) 以外の、ラジカル重合性基を有する単量体 (E)」を、単に「単量体 (E)」と称する。

[0023] (構成単位 (a))

構成単位 (a) は、ラジカル重合性不飽和基および加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (A) に由来する。

[0024] ラジカル重合性不飽和基および加水分解性シリル基を有するシラン化合物 (A) は、下記一般式 (1) :



(式中、 R^1 は重合性不飽和基を有する炭素数1~10の置換アルキル基、アルケニル基、または重合性不飽和基を有しかつ任意にそれ以外の置換基を有しても良いアリール基であり、 R^2 はそれぞれ独立して炭素数1~10の非置換もしくは置換アルキル基、または非置換もしくは置換アリール基であり、 R^3 はそれぞれ独立して水素原子または炭素数1~10のアルキル基であり、 a は1~3の整数であり、 b は0~2の整数であり、 $a+b$ は1~3の整数である。)

で表される、加水分解性シリル基を有するシラン化合物である。

[0025] 一般式 (1) の R^1 は、ラジカル重合性不飽和基を有する炭素数1~10の置換アルキル基、アルケニル基、ラジカル重合性不飽和基を有する非置換または置換アリール基である。ラジカル重合性不飽和基としては、例えば、(

メタ) アクリロイル基等が挙げられる。

[0026] R¹がラジカル重合性不飽和基を有するアルキル基であるシラン化合物 (A) としては、例えば、(メタ) アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルメチルジメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルメトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルトリエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルメチルジエトキシシラン、(メタ) アクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、2-(メタ) アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-(メタ) アクリロキシエチルメチルジメトキシシラン、2-(メタ) アクリロキシエチルジメチルメトキシシラン、2-(メタ) アクリロキシエチルトリエトキシシラン、2-(メタ) アクリロキシエチルメチルジエトキシシラン、2-(メタ) アクリロキシエチルジメチルエトキシシラン、 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メチルジメトキシシラン、 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トリエトキシシラン、 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エトキシシラン、4-(メタ) アクリロキシブチルトリメトキシシラン、4-(メタ) アクリロキシブチルメチルジメトキシシラン、4-(メタ) アクリロキシブチルジメチルメトキシシラン、4-(メタ) アクリロキシブチルトリエトキシシラン、4-(メタ) アクリロキシブチルメチルジエトキシシラン、4-(メタ) アクリロキシブチルジメチルエトキシシラン、5-(メタ) アクリロキシペンチルトリメトキシシラン、5-(メタ) アクリロキシペンチルメチルジメトキシシラン、5-(メタ) アクリロキシペンチルジメチルメトキシシラン、5-(メタ) アクリロキシペンチルトリエトキシシラン、5-(メタ) アクリロキシペンチルメチルジエトキシシラン、5-(メタ) アクリロキシペンチルジメチルエトキシシラン、6-(メタ) アクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、6-(メタ) アクリロキシヘキシルメチルジメトキシシラン、6-(メタ) アクリロキシヘキシルジメチルメトキシシラン、6-

(メタ) アクリロキシヘキシルトリエトキシシラン、6-(メタ) アクリロキシヘキシルメチルジエトキシシラン、6-(メタ) アクリロキシヘキシルジメチルエトキシシラン等が挙げられる。

[0027] R¹がアルケニル基であるシラン化合物(A)としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン等が挙げられる。

[0028] R¹が重合性不飽和基を有しかつ任意にそれ以外の置換基を有しても良いアリール基であるシラン化合物(A)としては、例えば、p-スチリルトリメトキシシラン、p-スチリルメチルジメトキシシラン、p-スチリルジメチルメトキシシラン、p-スチリルトリエトキシシラン、p-スチリルメチルジエトキシシラン、p-スチリルジメチルエトキシシラン等が挙げられる。

[0029] これらの中でも、熱ラジカル重合反応性の点から、R¹としては、(メタ)アクリロイル基置換アルキル基が好ましい。

[0030] 一般式(1)のR²はそれぞれ独立して炭素数1~10の非置換もしくは置換アルキル基、または非置換もしくは置換アリール基である。

[0031] 一般式(1)のR²におけるアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

[0032] 一般式(1)のR²におけるアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。

[0033] 一般式(1)のR²は、aが1であり、bが1である場合、メチル基であることが好ましい。

[0034] 一般式(1)のR³は水素原子または炭素数1~10のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル

基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、オクチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

[0035] シラン化合物（A）と、他のラジカル重合性不飽和基を有さないシラン化合物（シラン化合物（D））とを縮合させやすいという観点から、一般式（1）における R^2 および R^3 のアルキル基の炭素数は1～3が好ましく、最も好ましくは1である。

[0036] 本発明の一実施形態において、構成単位（a）の含有量は、例えば、前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して、例えば、1重量%以上であり、好ましくは、2重量%以上である。構成単位（a）の含有量が上記範囲内であると、構成単位（b）および／または構成単位（c）と直接もしくは間接的に十分にグラフト重合ができ、その結果、水媒体中で安定に分散または溶解（水系化）できるポリシロキサン樹脂を得ることができる。また、構成単位（a）の含有量の上限は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、10重量%以下であり、好ましくは、8重量%以下であり、より好ましくは、5重量%以下である。

[0037] （構成単位（b））

構成単位（b）は、酸と塩基からなる塩構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体（B）に由来する。

[0038] 本明細書において、「塩構造」とは、酸と塩基とを中和することにより得られる中性塩の構造を意味する。ここで、中和に供される酸は、強酸であってもよいし、弱酸であってもよい。また、中和に供される塩基は、強塩基であってもよいし、弱塩基であってもよい。

[0039] 本発明の一実施形態において、塩構造は、例えば、強酸と強塩基との中性塩の構造、強酸と弱塩基との中性塩の構造、弱酸と強塩基との中性塩の構造、または弱酸と弱塩基との中性塩の構造であり得る。より具体的な塩構造としては、例えば、スルホン酸ナトリウム、スルホン酸カリウム、スルホン酸

カルシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸カルシウム等（強酸と強塩基との中性塩の構造）、スルホン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等（強酸と弱塩基との中性塩の構造）、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム等（弱酸と強塩基との中性塩の構造）、酢酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等（弱酸と弱塩基との中性塩の構造）等が挙げられる。本発明の一実施形態において、塩構造は、好ましくは、スルホン酸ナトリウムである。

[0040] 本明細書において、「水に可溶な」とは、対象の単量体 1 g を 25℃ の水 10 g に入れた水溶液を十分に攪拌し、25℃ の条件下で 1 週間静置し、目視にて外観を観察した場合に、当該水溶液中に、沈殿物、分散物、層の分離等が見られず、透明であることを意味する。

[0041] 本発明の一実施形態において、構成単位（b）の含有量は、例えば、前記ポリシロキサン系樹脂の全量 100 重量% に対して、例えば、1 重量% 以上であり、好ましくは、2 重量% 以上であり、より好ましくは、4 重量% 以上である。構成単位（b）の含有量が上記範囲内であると、水に均一に分散または可溶となる効果を奏する。また、構成単位（b）の含有量の上限は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、20 重量% 以下であり、好ましくは、15 重量% 以下であり、より好ましくは、10 重量% 以下である。

[0042] なお、本明細書において、「水媒体中で安定に分散または溶解」とは、以下の方法でポリシロキサン系樹脂を含む溶液を評価したときに、「沈殿物」が生じないものを意味する：実施例に記載の方法で製造したポリシロキサン系樹脂の水溶液を 25℃ の条件下で 1 週間静置し、目視にて観察することで、水溶液外観を評価する。

[0043] 換言すれば、「水媒体中で安定に分散または溶解」とは、上記の方法でポリシロキサン系樹脂を含む溶液を評価したときに、ポリシロキサン系樹脂を含む溶液が、均一に「無色透明」、「青白透明」または「白色分散」と評価されるものを意味し、「沈殿物」が見られた場合は「水媒体中で安定に分散

または溶解」には該当しない。

- [0044] 単量体 (B) は、酸と塩基からなる塩構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体である。単量体 (B) 中のラジカル重合性基は、単量体 (A) 中のラジカル重合性基との間でラジカル重合を行い、ポリシロキサン主鎖に対して前記単量体 (B) に由来するグラフト鎖を形成する。単量体 (B) が、酸と塩基からなる塩構造を有し、水に可溶であることにより、本ポリシロキサン系樹脂は、水媒体中で安定に分散または溶解することができる。
- [0045] 単量体 (B) 中のラジカル重合性不飽和基は、単量体 (A) とのラジカル重合に寄与し得るものであれば特に限定されない。単量体 (B) 中のラジカル重合性不飽和基としては、例えば、(メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリルアミド基、ビニル基等が挙げられる。反応性の高さおよび汎用性の観点から、(メタ) アクリロイル基または(メタ) アクリルアミド基が好ましい。
- [0046] 単量体 (B) としては、酸と塩基からなる塩構造を有し、かつ、ラジカル重合性基を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、スルホエチルメタクリル酸ナトリウム、アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸ナトリウム、2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホン酸ナトリウム、アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸ナトリウム、2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホン酸カリウム、アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸カリウム、2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホン酸カルシウム、アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸カルシウム、スルホエチルメタクリル酸アンモニウム、アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸アンモニウム、2-(メタクリロイルオキシ)エタンスルホン酸アンモニウム、アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸アンモニウム、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、アクリル酸カルシウム、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸カリウム、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸アンモニウム等が挙げられる。

[0047] また、単量体（B）は、市販品として入手することができる。そのような市販品としては、例えば、日本乳化剤（株）製の「アントックスMS-2N-D」、東亜合成（株）製の「ATBS-Na」、浅田化学工業（株）製の「アクリル酸ナトリウム」、「アクリル酸カリウム」等が挙げられる。

[0048] なお、単量体が「水中でミセルの形成が可能」であるか否かについては、（構成単位（c））の項で記載の方法で測定される。

[0049] （構成単位（c））

構成単位（c）は、ラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水中でミセルを形成することが可能な単量体（C）に由来する。単量体（C）中のラジカル重合性基は、単量体（A）中のラジカル重合性基との間で直接もしくは間接的にラジカル重合を行い、ポリシロキサン主鎖に対して前記単量体（C）に由来するグラフト鎖を形成する。本ポリシロキサン系樹脂は、構成単位（c）を有することにより、水系化した際にポリシロキサン系樹脂がミセルを形成することで適度な粘度を有することができ、水性塗料等に適用可能となる。

[0050] 本明細書において、「ミセル」とは、両親媒性分子が疎水性相互作用により会合して形成される集合体を意味する。ここで、両親媒性分子は、分子内に、疎水性基と、親水性基とを有する分子を意図する。したがって、「水中でミセルの形成が可能な構造」とは、分子内に、疎水性基と、親水性基とを有する構造を意図する。

[0051] 本発明の一実施形態において、単量体（C）は、加水分解性シリル基を有さない、両親媒性分子であり得る。

[0052] なお、「水中でミセルの形成が可能」であるか否かについては、以下の方法で判断される：水10g、酢酸ブチル2gを含む2層の液に対し、対象の単量体1gを加え、十分攪拌した後、12時間静置後に、均一な白濁が見られる場合、対象の単量体は水中でミセルの形成が可能と判断する。なお、12時間静置後に水と酢酸ブチルの透明な層が分離して見られる場合、対象の単量体は水中でミセルを形成しない（ミセルの形成が不可能）と判断する。

- [0053] 本明細書において、「適度な粘度を有する」とは、ポリシロキサン系樹脂を含む溶液の粘度を測定したときに、当該溶液の粘度が、 $7000\text{ mPa}\cdot\text{S}$ 以下であることを意図し、 $6000\text{ mPa}\cdot\text{S}$ 以下であることが好ましく、 $5000\text{ mPa}\cdot\text{S}$ 以下であることがより好ましく、 $4000\text{ mPa}\cdot\text{S}$ 以下であることがさらに好ましい。なお、ポリシロキサン系樹脂を含む溶液の粘度は、実施例に記載の方法で測定される。
- [0054] 単量体 (C) は、ラジカル重合性基を有し、水中でミセルを形成する構造（すなわち、分子内に、疎水性基と、親水性基とを有する構造）を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さない単量体であれば、特に限定されない。
- [0055] 単量体 (C) 内の疎水性基としては、特に限定されないが、例えば、ラジカル重合性基を有する炭素数3以上のアルキル基、アリアル基等が挙げられる。
- [0056] 単量体 (C) 内の親水性基としては、特に限定されないが、例えば、スルホン酸塩、カルボン酸塩、硫酸エステル塩等のアニオン性の親水性基、アミン塩、第4級アンモニウム塩等のカチオン性の親水性基、ベタイン等の両性の親水性基、ポリオキシアルキレン等の非イオン性の親水性基等が挙げられる。
- [0057] 本発明の一実施形態において、単量体 (C) は、汎用性の観点から、ポリオキシアルキレン構造を有することが好ましい。そのような単量体としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン等が挙げられる。単量体 (C) は、オキシアルキレンの繰り返し単位を1~100個有するポリオキシアルキレン構造を有することが好ましく、2~50個有するポリオキシアルキレン構造を有することがより好ましく、5~20個有するポリオキシアルキレン構造を有することが更に好ましい。
- [0058] 単量体 (C) としては、上記定義に含まれるものであれば特に限定されないが、例えば、ADEKA(株)製アデカリアソープSR-05、SR-10、SR-20、SR-1025、SR-2025、SR-3025、SR-10S、NE-10、NE-20、NE-30、NE-40、SE-10、

SE-20、ER-10、ER-20、ER-30、ER-40、日本乳化剤（株）製Antox-MS-60、RMA-1120、RMA-564、RMA-568、RMA-506、MA-30、MA-50、MA-100、MA-150、RMA-1120、MPG130-MA、MPG-130MA、RMA-150M、RMA-300M、RMA-450M、RA-1020、RA-1820、第一工業製薬（株）製アクアロンKH-05、KH-10、RN-20、RN-30、RN-50、RN-2025、HS-10、HS-20、HS-1025、BC05、BC10、BC0515、BC1025、三洋化成工業（株）製エレミノールJS-2、JS-20、RS-30、花王（株）製ラテムルス-180、S-180A、PD-104、PD-420、PD-430、日本油脂（株）製ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350、AE-90、AE-200、AE-350、PP-500、PP-800、PP-1000、AP-400、AP-550、AP-800、700PEP-350B、10PEP-550B、55PET-400、30PET-800、55PET-800、30PPT-800、50PPT-800、70PPT-800、PME-100、PME-200、PME-400、PME-1000、PME-4000、AME-400、50POEP-800B、50AOEP-800B、AEP、AET、APT、PLE、ALE、PSE、ASE、PKE、AKE、PNE、ANE、PNP、ANP、PNEP-600、共栄社化学（株）製ライトエステル130MA、041MA、MTG、ライトアクリレートEC-A、MTG-A、130A、DPM-A、P-200A、NP-4EA、NP-8EA、EHDG-A、新中村化学工業（株）製NK-ESTER M-20G、M-40G、M-90G、M-230G、AMP-10G、AMP-20G、AMP-60G、AM-90G、LAが挙げられる。汎用性やミセルの安定性の観点から、好ましくは、アデカリアソープSR-10である。

[0059] 本発明の一実施形態において、単量体（C）は、酸と塩基からなる塩構造

を有していてもよい。塩構造は、例えば、強酸と強塩基との中性塩の構造、強酸と弱塩基との中性塩の構造、弱酸と強塩基との中性塩の構造、または弱酸と弱塩基との中性塩の構造であり得る。より具体的な塩構造としては、例えば、スルホン酸ナトリウム、スルホン酸カリウム、スルホン酸カルシウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸カルシウム等（強酸と強塩基との中性塩の構造）、スルホン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等（強酸と弱塩基との中性塩の構造）、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸カルシウム等（弱酸と強塩基との中性塩の構造）、酢酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等（弱酸と弱塩基との中性塩の構造）等が挙げられる。本発明の一実施形態において、塩構造は、好ましくは、スルホン酸ナトリウムまたはスルホン酸アンモニウムである。

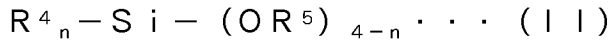
[0060] 本発明の一実施形態において、構成単位（c）の含有量は、例えば、前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して、例えば、0.5重量%以上であり、好ましくは、1重量%以上であり、より好ましくは、2重量%以上である。構成単位（c）の含有量が上記範囲内であると、ポリシロキサン系樹脂を水媒体で溶液とした際に適度な粘度を有する溶液が得られるとの効果を奏する。また、構成単位（c）の含有量の上限は、例えば、15重量%以下であり、好ましくは、10重量%以下であり、より好ましくは、8重量%以下である。構成単位（c）の含有量が上記範囲内であると、得られる硬化物の耐水性が良好となる。

[0061] 本ポリシロキサン系樹脂において、前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対する、単量体（B）の含有量と、単量体（C）の含有量との比（単量体（B）／単量体（C））は、1／4～5／1であることが好ましく、1／4～4／1であることがより好ましく、1／3～3／1であることがさらに好ましく、1／2～2／1であることがよりさらに好ましく、1／1.5～1.5／1であることが特に好ましい。単量体（B）の含有量と、単量体（C）の含有量との比が上記範囲内であれば、水媒体中で安定に分散ま

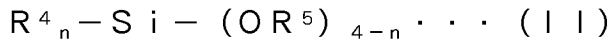
たは溶解でき、かつ、溶液とした際に適度な粘度を有するポリシロキサン系樹脂を提供することができる。

[0062] (構成単位 (d))

構成単位 (d) は、下記一般式 (11) :



で示されるシラン化合物 (D) に由来する構成単位である。シラン化合物 (D) は、下記一般式 (11) :



(式中、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数 1~10 の非置換もしくは置換アルキル基、または非置換もしくは置換アリール基であり、 R^4 が複数ある場合は同一または異なってもよく、 R^5 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数 1~10 のアルキル基であり、 n は、0~3 の整数である。)

で示される加水分解性シリル基を有するシラン化合物である。シラン化合物 (D) は、シラン化合物 (A) および/または (D) と脱水縮合し、ポリシロキサンを形成する。シラン化合物 (D) は、ラジカル重合性不飽和基を有さず、かつ、加水分解性シリル基を有するシラン化合物であるとも言える。本明細書において、シラン化合物 (D) を、単量体 (D) と称する場合がある。構成単位 (d) は、一般式 (11) で表される 1 種のシラン化合物 (D) のみから構成されてもよく、2 種以上のシラン化合物 (D) の組み合わせから構成されてもよい。

[0063] 一般式 (11) の R^4 におけるアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

[0064] 一般式 (11) の R^4 におけるアリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。

[0065] 一般式 (11) の R^5 は水素原子または炭素数 1~10 のアルキル基であり

、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。

[0066] 一般式(11)で示される具体的な化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、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、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリフェニルモノメトキシシラン等が挙げられる。

[0067] 一般式(11)における n は0~3の整数であればよいが、特に、 n が1であるトリアルコキシシラン化合物であることが好ましい。 n が1である場合、架橋性の加水分解性シリル基が3つとなり、網目構造のポリマーを形成することができ、得られるポリシロキサン系樹脂の耐久性や耐候性の向上が期待できる。一般式(11)で示される、 n が1である化合物の具体例としては、入手性の観点から、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0068] シラン化合物(D)と、シラン化合物(A)および/または(D)とを縮合させやすいという観点から、一般式(11)における R^5 のアルキル基の炭素数は1~3が好ましく、最も好ましくは1である。

[0069] 本発明の一実施形態において、構成単位(d)の含有量は、前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して、例えば、15重量%以上であり

、好ましくは、25重量%以上であり、より好ましくは、35重量%以上である。構成単位(d)の含有量が15重量%以上であると、高耐候性、強靱性、低タック性等の効果を奏する。また、構成単位(d)の含有量の上限は、本発明の効果を奏する限り、特に限定されないが、例えば、80重量%以下である。

[0070] 本発明の一実施形態において、本ポリシロキサン系樹脂が構成単位(d)を含む場合、構成単位(a)および(d)の合計の含有量は、前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して、例えば、10重量%以上であり、好ましくは、20重量%以上であり、より好ましくは、40重量%以上である。構成単位(a)および(d)の合計の含有量が10重量%以上であると、本ポリシロキサン系樹脂は、耐候性、靱性、タック性等に優れるとの効果を奏する。また、構成単位(a)および(d)の合計の含有量の上限は、本発明の効果を奏する限り、特に限定されないが、例えば、90重量%以下である。

[0071] (構成単位(e))

構成単位(e)は、上記(A)、(B)および(C)以外の、ラジカル重合性不飽和基を有する単量体(E)に由来する。構成単位(e)が由来する単量体(E)は、単量体(A)および/または(B)および/または(C)とラジカル重合により直接、もしくは間接的に結合し、構成単位(a)および/または(b)および/または(c)に結合する。

[0072] 構成単位(e)が由来する単量体(E)としては、上記(A)、(B)および(C)以外の、ラジカル重合性不飽和基を有する単量体であれば特に限定されないが、例えば、以下で示すような(メタ)アクリル酸アルキルエステル、および(メタ)アクリル酸アルキルエステル以外の単量体が挙げられる。

[0073] <(メタ)アクリル酸アルキルエステル>

本発明の一実施形態において、(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、炭素数1~18個のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルであり

、水酸基、エポキシ基等の官能基を含まない（メタ）アルキル単量体であり得る。本発明の一実施形態において、（メタ）アクリル酸アルキルエステル中のアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、環状であるシクロアルキル基であってもよい。その具体例としては、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、*i*s*o*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*e*r*t-ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）メタクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0074] <（メタ）アクリル酸アルキルエステル以外の単量体>

（メタ）アクリル酸アルキルエステル以外の単量体としては、例えば、（メタ）アクリロニトリル等のニトリル基含有ラジカル重合性単量体；グリシジル（メタ）アクリレート等の水酸基含有ラジカル重合性単量体；2-ヒドロキシプロピル（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；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート等の重合性の不飽和結合を2つ以上有する単量体；トリフルオロ（メタ）アクリレート、ペンタフルオロ（メタ）アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、 β -（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート等のふっ素含有ラジカル重合性単量体；等が挙げられる。

[0075] 本発明の一実施形態において、構成単位（e）の含有量は、前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して、例えば、10重量%以上であり、好ましくは、20重量%以上であり、より好ましくは、30重量%以上である。構成単位（e）の含有量が上記範囲内であると、塗膜に弾性を付与する効果を奏する。また、構成単位（e）の含有量の上限は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、例えば、90重量%以下であり、好ましく

は、80重量%以下であり、より好ましくは、70重量%以下である。

[0076] また、本ポリシロキサン系樹脂の重量平均分子量は、例えば、1000～1000000であり、好ましくは、3000～500000であり、より好ましくは4000～100000である。また、本ポリシロキサン系樹脂における主鎖の重量平均分子量は100～500000であり、好ましくは、500～100000であり、より好ましくは1000～50000である。本ポリシロキサン系樹脂の重量平均分子量が上記範囲内であれば、耐候性や耐久性と粘度が両立できる利点を有する。

[0077] 本発明の一実施形態において、本ポリシロキサン系樹脂中の主鎖であるポリシロキサン構造（構成単位（a）、または構成単位（a）および（d））と、側鎖であるグラフト鎖（構成単位（b）、（c）、（e））との比率は、例えば、20：80～80：20であり、好ましくは、30：70～75：25であり、より好ましくは、35：65～70：30である。上記比率の上限は、貯蔵安定性の観点から、85：15以下であることが好ましい。また、上記比率の下限は、耐水性、耐候性、低タック性等の観点から、30：70以上であることが好ましい。

[0078] なお、本ポリシロキサン系樹脂に含まれる各構成単位の比率（ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対する重量比（重量%））は、本ポリシロキサン系樹脂に含まれる各単量体の量から、脱水縮合反応等により分離する構造を除いた量に比例する。すなわち、本ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対する各構成単位の量（重量%）は、各構成単位を構成する単量体の配合量からポリシロキサン系樹脂の合成時に減量する重量を考慮した量であるともいえる。

[0079] 本発明の一実施形態において、本ポリシロキサン系樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、例えば、5000～500000であり、好ましくは、8000～100000であり、より好ましくは10000～80000である。なお、本ポリシロキサン系樹脂の重量平均分子量の測定は、東ソー株式会社製の高速GPC装置HLC-8320GPCを用いて行われる

。

[0080] [3. 樹脂組成物]

本発明の一実施形態に係る樹脂組成物（以下、「本樹脂組成物」と称する。）は上記〔2. ポリシロキサン系樹脂〕に記載のポリシロキサン系樹脂を含む樹脂組成物である。本樹脂組成物に含まれる本ポリシロキサン系樹脂は、水媒体中で安定に分散または溶解でき、かつ、水系化した際に適度な粘度を有するポリシロキサン系樹脂を提供することができるため、とりわけ、水系塗料用途において有用である。また、本ポリシロキサン系樹脂は、上記の性質を有するため、本樹脂組成物は、好ましくは水媒体であり得る。

[0081] 本樹脂組成物は、上記〔2. ポリシロキサン系樹脂〕に記載のポリシロキサン系樹脂に対して、例えば、水を30重量%以上、かつ、非水系溶媒を10重量%以下の割合で、好ましくは、水を35重量%以上、かつ、非水系溶媒を5重量%以下の割合で、より好ましくは、水を37重量%以上、かつ、非水系溶媒を3重量%以下の割合で含み得る。

[0082] 本明細書において「非水系溶媒」とは、水以外のすべての溶媒を意味する。本明細書における「非水系溶媒」は、水を含む混合溶媒であってもよく、水が50重量%未満の量で含まれる溶媒を含む。非水系溶媒としては、上記定義を満たすものであれば特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；エチルセロソルブ、ブチルセロソロブ等のセロソルブ類；セロソルブアセテート等のエーテルエステル類；メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類；メタノール、2-プロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、オクタノール等のアルコール類等が挙げられる。

[0083] また、本樹脂組成物は、上記〔2. ポリシロキサン系樹脂〕に記載のポリシロキサン系樹脂の他に、硬化触媒を含んでいてもよい。本樹脂組成物を塗装する際に、加水分解性シリル基の加水分解縮合反応を促進させる硬化触媒を添加することにより、架橋反応が促進される。

- [0084] 硬化触媒としては、特に限定されないが、例えば、有機金属化合物、塩基性触媒等が挙げられる。なかでも、活性の観点から、有機錫化合物、アミン化合物が好ましい。
- [0085] 有機金属化合物としては、例えば、有機錫化合物、有機チタン化合物等が挙げられる。なかでも、硬化膜が着色しにくいという観点から、有機錫化合物が好ましい。
- [0086] 有機錫化合物としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジマレート、ジブチル錫ジオレイルマレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチル錫チオグリコレート、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リコレート、ジブチル錫ビス2-エチルヘキシルチオグリコレート、ジメチル錫ビスドデシルメルカプチド、ジメチル錫ビス（オクチルチオグルコール酸エステル）塩、オクチル酸錫等が挙げられる。
- [0087] なかでも、水中での安定性の観点から、ジブチル錫チオグリコレート、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リコレート、ジブチル錫ビス2-エチルヘキシルチオグリコレート、ジメチル錫ビスドデシルメルカプチド、ジブチル錫ビスドデシルメルカプチド、ジメチル錫ビス（オクチルチオグルコール酸エステル）塩等のメルカプチド系のものが好ましい。
- [0088] 塩基性触媒としては、例えば、無機塩基化合物、アミン化合物等が挙げられる。なかでも、アミン化合物を好適に用いることができる。
- [0089] アミン化合物としては、例えば、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、アンモニア等が挙げられる。
- [0090] （添加剤）
本樹脂組成物は、本発明の効果を奏する範囲で、当該技術分野（とりわけ、塗料の分野）において通常用いられる添加剤を含んでいてもよい。そのよ

うな添加剤としては、例えば、顔料、充填剤、可塑剤、成膜助剤、湿潤剤、分散剤、増粘剤、消泡剤、防腐剤、酸化防止剤、沈降防止剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、凍結防止剤、抗菌剤、防カビ・防藻剤、粘着付与剤、防錆剤、親水化剤等が挙げられる。添加剤としては、1種のみが含まれていてもよいし、2種以上が含まれていてもよい。これら添加剤の量は、その使用目的に応じて当業者が適宜設定可能である。

[0091] 本樹脂組成物が含み得る消泡剤としては、より具体的には、シリコーン系消泡剤、界面活性剤系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、高級アルコール系消泡剤、アクリル系消泡剤等が挙げられる。これらの中でも、より消泡性に優れるという利点があることから、シリコーン系消泡剤が好ましい。

[0092] 本樹脂組成物が含み得る親水化剤としては、より具体的には、シリケート（ケイ酸塩）、界面活性剤等が挙げられる。これらの中でも、耐候性および耐久性に優れた硬化膜を提供できるという利点があることから、シリケートが好ましい。

[0093] [4. 水溶液、水性塗料、硬化膜]

本発明の一実施形態において、本樹脂組成物を含む、水を媒体とする溶液または分散液（以下、「本溶液または本分散液」とも称する。）を提供する。本明細書において「水を媒体とする溶液」とは、樹脂固形分濃度を20%、全媒体中の水の割合を90重量%以上とした際に、外観が透明である液体、より具体的には、1気圧、25℃におけるヘイズ値が20.0以下である液体を意味する。また、本明細書において「水を媒体とする分散液」とは、樹脂固形分濃度を20%、全媒体中の水の割合を90重量%以上とした際に、外観が白濁している液体、より具体的には、1気圧、25℃におけるヘイズ値が20.0より高い液体を意味する。なお、ヘイズ値の測定は、日本電色工業（株）製COH400を用いて、純水を標準液にして測定される。

[0094] 本溶液または本分散液は、上述した本樹脂組成物を含むため、水を媒体とする溶液中で安定して分散または溶解でき、かつ、水系塗料として使用した場合、適度な粘度を有する塗料が得られるため有用である。

- [0095] また、本発明の一実施形態において、本樹脂組成物、本溶液または本分散液を含む、水性塗料（以下、「本水性塗料」とも称する。）を提供する。本水性塗料は、上述した本水溶液または本分散液を含むため、水を媒体とする溶液中で安定して分散または溶解でき、かつ、適度な粘度を有するため有用である。
- [0096] 本水性塗料は、上述した本水溶液または本分散液に加え、当該技術分野（とりわけ、塗料の分野）において通常用いられる添加剤を含んでもよい。本水性塗料が含み得る添加剤については、前記〔3. 樹脂組成物〕項における（添加剤）項の記載を適宜援用する。
- [0097] 本水性塗料は、得られる硬化膜の外観性を向上する観点から、消泡剤を含むことが好ましい。本水性塗料が含み得る消泡剤としては、より具体的には、シリコン系消泡剤、界面活性剤系消泡剤、ポリエーテル系消泡剤、高級アルコール系消泡剤、アクリル系消泡剤等が挙げられる。これらの中でも、消泡性に優れ、より外観性に優れる硬化膜を得られることから、シリコン系消泡剤が好ましい。
- [0098] 本水性塗料は、得られる硬化膜の耐候性、耐久性等を向上でき、防汚性の高い（汚れにくい）硬化膜を提供できるという利点があることから、親水化剤を含むことが好ましい。本水性塗料が含み得る親水化剤としては、より具体的には、シリケート（ケイ酸塩）、界面活性剤等が挙げられる。これらの中でも、得られる硬化膜の耐候性および耐久性がより向上でき、より防汚性が良好となることから、シリケートが好ましい。
- [0099] さらに、本発明の一実施形態において、本樹脂組成物を硬化するか、あるいは本溶液、本分散液または本水性塗料を塗付してなる、硬化膜を提供する。硬化膜を作製する際の硬化方法は、公知である任意の方法が使用できる。本発明の一実施形態に係る硬化膜は、本樹脂組成物を硬化するか、本溶液、本分散液または本水性塗料を塗付および硬化してなる硬化膜であるともいえる。
- [0100] 本溶液、本分散液または本水性塗料を塗付する方法としては特に限定され

ず、例えば、一般的な塗装に用いられる刷毛、ローラー、エアスプレー、エアレススプレー等を用いて塗布してもよく、リバースコート法、グラビアコート法、バーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、キスコート法、ワイヤーバーコート法、カーテンコート法等により塗布することもできる。

[0101] 本溶液、本分散液または本水性塗料は、基材上に直接塗布してもよいが、基材との接着性をより向上させる、等の利点があることから、あらかじめ基材上に下塗りを塗布することで下塗層を形成し、当該下塗層上に、本溶液、本分散液または本水性塗料を塗布すること、換言すると、下塗りを介して本溶液、本分散液または本水性塗料を基材上に塗布することが好ましい。

[0102] 本溶液、本分散液または本水性塗料（あるいは、下塗り）を塗布する基材としては、特に限定されず、有機系基材または無機系基材の何れであってもよい。

[0103] 本発明の一実施形態に係る硬化膜は、下塗り層上に、本溶液、本分散液または本水性塗料を塗布してなる硬化膜であることが好ましい。すなわち、本発明の一実施形態において、下塗り層と、本硬化膜と、がこの順で積層してなる積層体を提供する。本発明の一実施形態に係る積層体は、基材上に、下塗り層と、本硬化膜と、がこの順で積層してなる積層体であるとも言える。

[0104] 下塗り層を形成する下塗りとしては、例えば、プライマー、シーラー、フィラー等が挙げられる。

[0105] プライマーとしては、特に限定されず、塗料分野において通常用いられる各種のプライマーを使用することができる。例えば、油性、水性、または、防錆の何れのプライマーを使用してもよい。プライマーの具体例としては、エポキシ系のプライマー、ウレタン系のプライマー、シリコン系のプライマー、ジンクリッチ系のプライマー、等が挙げられる。

[0106] シーラーとしては、特に限定されず、塗料分野において通常用いられる各種のシーラーを使用することができる。例えば、油性、水性、または、防錆の何れのシーラーを使用してもよい。シーラーの具体例としては、エポキシ系のシーラー、ウレタン系のシーラー、シリコン系のシーラー、ジンクリッ

チ系のシーラー、等が挙げられる。

[0107] [5. ポリシロキサン系樹脂の製造方法]

本発明の一実施形態に係るポリシロキサン系樹脂の製造方法（以下、「本製造方法」と称する。）は、単量体（A）と、単量体（B）と、単量体（C）と、を脱水縮合およびラジカル重合させる工程を含む。本発明の一実施形態において、前記脱水縮合およびラジカル重合は、個別に行われてもよく、同時に行われてもよい。また、本発明の一実施形態において、本製造方法は、さらに、上記（A）～（C）に加えて、任意で、単量体（D）および／または単量体（E）を個別に、または同時に反応させてもよい。

[0108] 本製造方法において、各単量体の脱水縮合およびラジカル重合を同時に行う方法としては、例えば、以下で示す（ステップ1）および（ステップ2）を含む方法が挙げられる。但し、本製造方法がこれに限定されないことは言うまでもない。

[0109] （ステップ1）

ステップ1では、反応容器中で、単量体（A）、または単量体（A）および（D）（以下、「単量体（A）」および「単量体（A）および（D）」をまとめて「脱水縮合用シラン化合物」と称する場合がある。）と、水と、必要に応じて脱水縮合触媒と、を含む混合物の脱水縮合を行う。ステップ1は脱水縮合用シラン化合物の共縮合物を得る工程であるともいえる。

[0110] （ステップ2）

ステップ2では、前記ステップ1にて混合物全体の重量平均分子量が特定範囲の分子量となった後に、前記反応容器に、単量体（B）と、単量体（C）と、ラジカル重合開始剤と、任意で、単量体（E）と、を連続添加して、少なくとも、ラジカル重合を行う。また、ステップ2では、前記ラジカル重合と同時に、前記脱水縮合用シラン化合物に由来する加水分解性シリル基間で脱水縮合が生じていてもよい。

[0111] 本発明の一実施形態において、前記ステップ1で添加する水のモル数は、前記脱水縮合用シラン化合物の合計モル数に対して、例えば、0.25倍以

上であり、好ましくは、0.5倍以上である。水のモル数が、前記脱水縮合用シラン化合物の合計モル数に対して、0.25倍以上であると、適切に縮合を行うことができ、十分な耐水性、耐候性、低タック性が期待できる。水のモル数は、多い分には特に制限はないが、製造コストの観点から、前記脱水縮合用シラン化合物の合計モル数に対して、4.0倍以下に抑えることが好ましい。これらの観点を踏まえ、水のモル数は、前記脱水縮合用シラン化合物の合計モル数に対して、0.25～4.0倍が好ましく、0.5～3.0倍がさらに好ましく、1.0～2.5倍が特に好ましい。

[0112] ステップ1において、加水分解性シリル基を加水分解して生じるシラノール基は、シラノール基との脱水縮合や加水分解性シリル基との脱アルコール縮合を生じるために、得られる共縮合物およびポリシロキサン系樹脂の貯蔵安定性を下げる要因となる。一方、シラノール基はアルコール等の親水性溶媒と溶媒和するため、一定量以上のシラノール基は、得られる共縮合物およびポリシロキサン系樹脂の貯蔵安定性を向上させる効果もある。さらには減圧蒸留工程において濃縮されたときに共縮合物はゲル化し易いため、高濃度まで濃縮することができないおそれがある。この観点から、添加する水のモル数は、単量体(A)と単量体(D)との合計モル数に対して、2.0倍以下がより好ましい。

[0113] 本発明の一実施形態において、単量体(A)と、単量体(D)とを縮合させる時の上記単量体(A)の量は、単量体(A)および単量体(D)の総重量に対して、例えば、1～10重量%であり、好ましくは、2～8重量%であり、より好ましくは、3～6重量%である。単量体(A)の量が上記範囲内であると、単量体(B)、および単量体(C)との十分なグラフト重合により、水に均一に分散または可溶となり、かつ、溶液とした際に適度な粘度を有する溶液が得られるという効果を奏する。

[0114] 前記ステップ1における脱水縮合触媒は、前記脱水縮合用シラン化合物と、水と、を含む混合物の脱水縮合反応を促進することが可能な物質であれば、特に限定されない。

- [0115] 本発明の一実施形態において、脱水縮合触媒としては、例えば、酸性触媒、塩基性触媒等が挙げられる。
- [0116] 酸性触媒としては、前記脱水縮合用シラン化合物や希釈溶媒との相溶性から、有機酸が好ましく、リン酸エステルやカルボン酸を好適に用いることができる。有機酸の具体例としては、例えば、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。
- [0117] 塩基性触媒としては、前記脱水縮合用シラン化合物や希釈溶媒との相溶性から、有機塩基の触媒が好ましく、アミン化合物を好適に用いることができる。有機塩基の具体例としては、例えば、トリエチルアミン、ジアザビシクロウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等が挙げられる。
- [0118] 上記の酸性触媒および塩基性触媒は、単独でも使用することができるし、2種以上を組合せ使用することもできる。
- [0119] 上記の酸性触媒および塩基性触媒の添加量(合計量)は、単量体(A)および単量体(D)の合計量に対して0.1ppm~50000ppmが好ましく、1ppm~10000ppmがより好ましく、5ppm~1000ppmが特に好ましく、10ppm~500ppmが最も好ましい。酸性触媒および塩基性触媒の添加量が0.1ppm未満である場合には、触媒として殆ど作用しない。酸性触媒および塩基性触媒は、多いと反応時間を短縮することができるものの、反応終了後に共縮合物から分離除去することが容易ではないことが多い。残存した酸性触媒および塩基性触媒は共縮合物、および、本ポリシロキサン系樹脂の貯蔵安定性を低下させることがあるため、製造時間との兼ね合いもあるが、実用面を考えると少ない程、好適である。
- [0120] 本製造方法におけるステップ1の混合物は、前記脱水縮合用シラン化合物、水および脱水縮合触媒の他に、希釈溶媒を含んでもよい。前記脱水縮合用

シラン化合物は疎水性であり、反応時に水を使用することから、希釈溶媒は水溶性であることが好ましい。希釈溶媒の量に制限はないが、多くなると得られるポリシロキサンの濃度が低くなるため、生産コストの面から好ましくない。希釈溶媒としては、セロソルブセテート等のエーテルエステル類；メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類；メタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、オクタノール等のアルコール類等が挙げられる。本発明の一実施形態において、希釈溶媒は、好ましくは、アルコール類であり、より好ましくは、2-プロパノールである。

[0121] 前記ステップ2におけるラジカル重合開始剤は、ステップ1で使用されたラジカル重合性基を有する物質との間でラジカル重合反応を行うことが可能な物質であれば、特に限定されない。

[0122] 本発明の一実施形態において、ラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等が挙げられる。

[0123] 本発明の一実施形態において、ラジカル重合開始剤の量は、例えば、前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して0.01~10重量%であり、好ましくは、0.05~7重量%であり、より好ましくは、0.1~5重量%である。かかるラジカル重合開始剤の量が0.01重量%以上であると、重合が適切に進行する。また、ラジカル重合開始剤の量が10重量%以下であると、適切な分子量の重合体を得ることができる。

[0124] 本製造方法におけるステップ2では、前記単量体(B)、単量体(C)、単量体(E)およびラジカル重合開始剤の他に、本発明の効果を奏する範囲内で、任意の添加剤を添加してもよい。そのような添加剤については、当業

者により、適宜選択され得る。

- [0125] また、本製造方法において、単量体（A）、単量体（B）、単量体（C）、単量体（D）、および単量体（E）は、上記〔2. ポリシロキサン系樹脂〕に記載したものが援用される。
- [0126] 本製造方法において、上記各成分の量は、ポリシロキサン系樹脂中の「構成単位（a）」～「構成単位（e）」の含有量が上記〔2. ポリシロキサン系樹脂〕で記載した範囲内になるように、当業者により適宜設定され得る。
- [0127] 本発明の一実施形態において、本製造方法における脱水縮合およびラジカル重合は、非水系溶媒中で行われ得る。非水系溶媒としては、例えば、上記〔3. 樹脂組成物〕に記載の非水系溶媒が使用され得る。
- [0128] 本発明の一実施形態において、本製造方法は、上記脱水縮合およびラジカル重合工程の後に、上記非水系溶媒を水系溶媒に置換する工程を含むことが好ましい。当該工程を含むことにより、水系塗料として使用可能な、水媒体中で安定に分散または溶解できるポリシロキサン系樹脂が得られる。
- [0129] 本発明の一実施形態において、本製造方法は、実施例に記載の方法であり得る。
- [0130] 本製造方法により得られる本ポリシロキサン系樹脂は、例えば、建築内外装用、メタリックベースあるいはメタリックベース上のクリアー等の自動車用、アルミニウム、ステンレス、銀等の金属直塗用、スレート、コンクリート、瓦、モルタル、石膏ボード、石綿スレート、アスベストボード、プレキャストコンクリート、軽量気泡コンクリート、珪酸カルシウム板、タイル、レンガ等の窯業系直塗用、ガラス用、天然大理石、御影石等の石材用の塗料あるいは上面処理剤として好適に用いられる。
- [0131] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。
- [0132] すなわち、本発明の一態様は、以下を含む。

<1>構成単位として、ラジカル重合性基を有する単量体に由来する構成単位を含む重合体を有し、

前記単量体は、(i) 水に可溶で、かつ水中でミセルを形成しない単量体、および(ii) 水中でミセルを形成することが可能な単量体を含む、ポリシロキサン系樹脂。

<2>前記(i) 水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体が、酸と塩基からなる塩構造を有し、

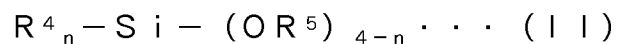
前記(ii) 水中でミセルを形成することが可能な単量体が、ポリオキシアルキレン構造を有する単量体である、<1>に記載のポリシロキサン系樹脂。

<3>ラジカル重合性不飽和基および加水分解性シリル基を有するシラン化合物(A)に由来する構成単位(a)と、

酸と塩基からなる塩構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体(B)に由来する構成単位(b)と、

ポリオキシアルキレン構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水中でミセルを形成することが可能な単量体(C)に由来する構成単位(c)と、

任意で、前記(A)、(B)および(C)以外の、下記一般式(II)：



(式中、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数1~10の非置換もしくは置換アルキル基、または非置換もしくは置換アリール基であり、 R^4 が複数ある場合は同一または異なってもよく、 R^5 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1~10のアルキル基であり、 n は、0~3の整数である。)

で示されるシラン化合物(D)に由来する構成単位(d)と、

を含む、<1>または<2>に記載のポリシロキサン系樹脂。

<4>前記(A)、(B)および(C)以外の、ラジカル重合性基を有する単量体(E)に由来する構成単位(e)をさらに含む、<1>~<3>のい

ずれかに記載のポリシロキサン系樹脂。

<5>前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して、前記構成単位(b)を1~20重量%含み、かつ、前記構成単位(c)を1~10重量%含む、<3>または<4>に記載のポリシロキサン系樹脂。

<6>前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して、前記構成単位(a)および(d)を合計で10重量%以上含む、<3>~<5>のいずれかに記載のポリシロキサン系樹脂。

<7><1>~<6>のいずれかに記載のポリシロキサン系樹脂を含む、樹脂組成物。

<8><7>に記載の樹脂組成物を含む、水を媒体とする溶液または分散液。

<9><7>に記載の樹脂組成物、または<8>に記載の水を媒体とする溶液もしくは分散液を含む、水性塗料。

<10>シリコーン系消泡剤を含む、<9>に記載の水性塗料。

<11><7>に記載の樹脂組成物を硬化するか、あるいは<8>に記載の水を媒体とする溶液もしくは分散液または<9>または<10>に記載の水性塗料を塗付してなる、硬化膜。

<12>下塗り層と、<11>に記載の硬化膜と、がこの順で積層してなる積層体。

実施例

[0133] 以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0134] [材料]

実施例および比較例において、以下の材料を使用した。

[0135] (単量体(A))

γ-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン(略称「TSMA」):モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製の「A-174」

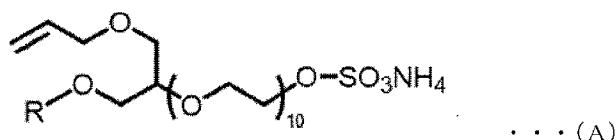
(単量体 (B))

アクリルアミド-*t*-ブチルスルホン酸ナトリウム (略称「ATBS-Na」)
): 東亜合成 (株) 社製の「ATBS-Na」

(単量体 (C))

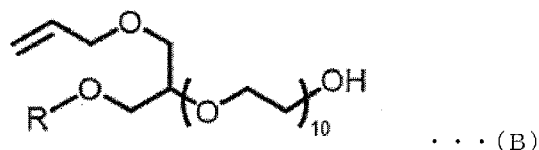
エーテルサルフェート型アンモニウム塩 (略称「SR-10」): ADEKA (株) 社製の「アデカリアソープSR-10」、市販分類「反応性アニオン乳化剤」、下記式 (A) で表される化合物:

[0136] [化1]



特殊ノニオン系 (略称「ER-10」): ADEKA (株) 社製の「アデカリアソープER-10」、市販分類「反応性ノニオン乳化剤」、下記式 (B) で表される化合物:

[0137] [化2]



(単量体 (D))

メチルトリメトキシシラン (略称「M-TMS」): ダウ・東レ (株) 製の「Z-6033」

フェニルトリメトキシシラン (略称「Ph-TMS」): ダウ・東レ (株) 製の「Z-6124」

(単量体 (E))

メチルメタクリレート (略称「MMA」): 三菱ガス化学株式会社製

ブチルアクリレート (略称「BA」): 株式会社日本触媒製

(その他)

純水

ジブチルホスフェート：城北化学工業（株）製の「DBP」

2-プロパノール：ナカライテスク（株）製

ラジカル重合開始剤：2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）：東京化成工業（株）製

（凍結防止剤）

プロピレングリコール

（潤滑剤）

：BASFジャパン社製の「Dispex Ultra FA 4437」

（分散剤）

：Cray Valley社製の「SMA1440H Solution」

：ビックケミー・ジャパン社製の「Disperbyk-2090」

（顔料）

：石原産業社製の「PFC105」

（防腐剤）

：日本エンバイロケミカルズ社製の「スラウト99N」

（消泡剤）

アクリル系消泡剤：MUNZING CHEMIE社製の「Agitation 295」

シリコーン系消泡剤（疎水性粒子を含有する、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのエマルジョン）：BYK社製の「BYK-1785」

シリコーン系消泡剤（疎水性粒子を含有する、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのエマルジョン）：BYK社製の「BYK-019」

シリコーン系消泡剤（疎水性粒子を含有する、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサンのエマルジョン）：BYK社製の「BYK-1770」

シリコーン系消泡剤（疎水性粒子と破泡性ポリシロキサンのエマルジョン）：BYK社製の「BYK-1786」

シリコーン系消泡剤（破泡性ポリシロキサンとポリグリコール中の疎水

性粒子の混合物) : BYK社製の「BYK-093」

シリコーン系消泡剤 ((破泡性ポリシロキサンと疎水性粒子とのポリグリコール中の混合物) : BYK社製の「BYK-024」

(製膜助剤)

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート
: JNC社製の「CS-12」

(増粘剤)

サンノプロ社製の「SNシクナー612NC」

(防カビ・防藻剤)

日本エンバイロケミカルズ社製の「モニサイドAZ」

(親水化剤)

多摩化学工業社製の「シリケート40」

(硬化触媒)

日東化成社製の「U-220H」

[測定および評価方法]

実施例および比較例における測定および評価を、以下の方法で行った。

[0138] (安定性)

ポリシロキサン系樹脂の揮発成分が50%になるよう水で希釈した際に、目視にて観察することで、安定性を評価した。水中で安定に分散または溶解した場合を「○(良)」とし、ポリシロキサン系樹脂と水との相分離、および/またはポリシロキサン系樹脂の沈殿物が見られた際を「×(不良)」と判断した。

[0139] (粘度)

ポリシロキサン系樹脂の揮発成分が50%になるように水で希釈し、23℃下でBM型粘度計(ローターNo2、6rpm)を用いて、ポリシロキサン系樹脂を含む溶液の粘度を測定した。

[0140] (耐候性(光沢保持率))

国際公開第2016/052636号公報および特許第5555449号

公報を参照して、得られたポリシロキサン系樹脂を含む水性塗料を硬化してなる硬化膜の耐候性の評価を行った。

[0141] 簡潔には、メタルハライドランプ灯式試験機〔ダイプラ・ウィンテス株式会社製、型式KU-R5C1-A〕を用いて、後述する方法で作製した試験片（試験片上の硬化膜）について、促進耐候性試験を実施した。促進耐候性試験400時間前後における試験片の60°光沢値を測定し、光沢保持率を算出した。光沢保持率が高いほど、耐候性が良好であることを示す。

[0142] なお、促進耐候性試験の試験条件は、次の通りである。

[0143] 照度：85 mW/cm²

照射 63℃ 50% 6時間

結露 30℃ 98% 2時間

シャワー 結露の前後に30秒。

[0144] 〔実施例1〕

（共縮合物（主鎖）の作製）

攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた反応器に、T SMA 2.7重量部と、M-TMS 42.2重量部と、Ph-TMS 14.7重量部と、純水 15.4重量部と、DBP 0.017重量部と、を仕込み、反応温度105℃にて3時間攪拌しながら反応させ、共縮合物を得た。

[0145] （グラフト共縮合物の作製（側鎖の重合））

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下ロートを備えた反応器に、純水 10重量部と、2-プロパノール 15重量部と、を仕込み、窒素ガスを導入しつつ75℃に昇温した後、前記共縮合物と、ATBS-Na 5重量部と、SR-10 1重量部と、MMA 32重量部と、BA 32重量部と、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）1.2重量部と、純水 10重量部と、2-プロパノール 10重量部と、の混合溶液を、滴下ロートから5時間かけて等速滴下した。次に、2,2-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.12重量部と、2-プロパノール 5重量部と、の混合溶液を1時間かけて等速滴下した。その

後、引き続き、75℃で2時間攪拌した後、ロータリーエバポレーターにより不揮発成分が90%以上になるまで脱気を行った。続いて、不揮発成分が50%になるよう水で希釈を行った。室温まで冷却し、グラフト共縮合物（ポリシロキサン系樹脂）を得た。得られたポリシロキサン系樹脂について、上記の方法により、安定性および粘度を測定した。結果を表1に示す。なお、表1において、各成分量の単位は「重量部」である。

[0146] [実施例2～5、比較例1～4]

各単量体の使用量を表1に記載の量に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法により、グラフト共縮合物（ポリシロキサン系樹脂）を得た。得られたポリシロキサン系樹脂について、安定性および粘度を測定した。結果を表1に示す。

[0147]

[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	比較例4
単量体(A)	T SMA	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
単量体(B)	ATBS-Na	5	5	5	6	-	-	6	10
単量体(C)	SR-10	1	5	7	2	6	10	-	-
	ER-10	-	-	-	-	-	-	-	-
単量体(D)	M-TMS	42.2	42.2	42.2	42.2	42.2	42.2	42.2	42.2
	Ph-TMS	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7
単量体(E)	MMA	32	30	29	31	32	30	32	30
	BA	32	30	29	31	32	30	32	30
安定性	○	○	○	○	○	×	×	×	○
評価結果	1450	1200	1150	3150	1300	-	-	8500	22000
粘度(mPa·s)									

[結果]

表1より、実施例1～5のポリシロキサン系樹脂は、安定性および粘度について、いずれも良好な結果が得られた。すなわち、本発明の一実施形態に

よれば、水媒体中で安定に分散または溶解でき、かつ、適度な粘度を有するポリシロキサン系樹脂を提供できることが示された。

[0148] 一方、比較例 1～3 のポリシロキサン系樹脂は、水媒体中で沈降が見られ、安定性が不良な結果となった。また、比較例 3～4 のポリシロキサン系樹脂は、粘度が非常に高い結果となった。

[0149] [実施例 6～23]

(水性塗料の作製)

実施例 1～5 のポリシロキサン系樹脂を用いて、表 2 または表 3 に示す配合処方各成分を配合し、水性塗料（白色主剤塗料）を作製した。

[0150] (硬化膜の作製)

作製した水性塗料を塗装膜厚が 6 ミル (6 m i l) のアプリケーションャーを用いてガラスに塗装し、温度 23℃、湿度 50%にて、1 週間養生し、塗膜 (硬化膜) を作製した。

[0151] (塗膜外観)

前記工程で作製した塗膜の外観を目視により評価した。割れ、シワ、剥がれ、および艶引けの発生がない場合を「○ (良)」、割れ、シワ、剥がれ、または艶引けが発生する場合を「× (不良)」と判断した。

[表2]

(表2)

工程	配合剤	品名	X-カー	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ミルベース	凍結防止剤	水		4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
	凍結防止剤	フロレンコロル	記薬	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
	湿潤剤	Dispex Ultra FA 4437	BASFジャパン	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	分散剤	SMA1440H Solution	Cray Valley	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
	分散剤	Disperbyk-2090	ビィケミカルジャパン	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	顔料	PFC105	右原産業	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20
	防腐剤	アト99N	日本エンバイロミカals	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
	消泡剤	Agitan295	MUNZING CHEMIE	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
			実施例1のポリシロキサン系樹脂	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
			実施例2のポリシロキサン系樹脂									
カットバック	樹脂					60.00						
							60.00					
								60.00				
									60.00			
	成膜助剤	CS-12	JNC	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
	増粘剤	SINシカ-612NC	サンゾコ	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	防カビ・防藻剤	エチドAZ	日本エンバイロミカals	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
			Agitan295	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
			BYK-1785	BYK						1.50		
			BYK-019	BYK							0.20	
消泡剤		BYK-1770	BYK									
		BYK-1786	BYK									
		BYK-093	BYK									
		BYK-024	BYK									
		水		4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
		合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	塗膜外觀		○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[表3]

(表3)

工程	配合剤	品名	メーカー	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23		
III ルベース	水	凍結防止剤	プロピレングリコール	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80		
		潤滑剤	Displex Ultra FA 4437	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
		分散剤	SMA1440H Solution	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
			Disperbyk-2090	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	
		顔料	PFC105	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	20.20	
		防泡剤	アイト99N	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	
		消泡剤	Agitan295	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
		樹脂	実施例1のポリシロキサン系樹脂		60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
			実施例2のポリシロキサン系樹脂											
			実施例3のポリシロキサン系樹脂											
実施例4のポリシロキサン系樹脂														
実施例5のポリシロキサン系樹脂														
カット バック	成膜助剤	CS-12	JNC	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00		
		増粘剤	SNシグマ-612NC	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
	防カビ・防藻剤	モヤトAZ	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50		
		Agitan295	MUNZING CHEMIE											
	消泡剤	BYK-1785	BYK											
		BYK-019	BYK	1.50										
		BYK-1770	BYK		0.20	1.50								
		BYK-1786	BYK				0.20	1.50						
		BYK-093	BYK							0.20	1.50			
	BYK-024	BYK									0.20	1.50		
	水		2.70	4.00	2.70	4.00	2.70	4.00	2.70	4.00	2.70	4.00		
	合計		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00		
	塗膜外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

[実施例24～37]

(硬化膜の作製)

国際公開第2016/052636号公報を参照して、実施例6～10および12～13の水性塗料を用いて、硬化膜を作製し、該硬化膜の耐候性を測定した。簡潔には、プライマーとしてハイボンファインプライマーII（日本ペイント製）を塗布したアルミ板（50mm×150mm）の、プライマー層面上に、エアスプレーを用いて、乾燥膜厚（乾燥後の硬化膜の膜厚）が約40 μ mとなるように、表4または表5に示す配合処方で作製した水性塗料を塗布し、23 $^{\circ}$ C、50%RHにて4時間乾燥した（1回目の塗布）。さらに、前記1回目の塗布で得られた乾燥膜上に、再度、エアスプレーを用いて乾燥膜厚が約40 μ mになるように（すなわち、プライマー層上の乾燥後の硬化膜の膜厚が、合計80 μ mとなるように）、前記水性塗料を塗布後、23 $^{\circ}$ C、50%RHにて1週間乾燥した（2回目の塗布）。係る操作により、基材であるアルミ板状に、プライマー層および硬化膜がこの順で積層してなる積層体を得た。得られた積層体を試験片として用いて、硬化膜の耐候性を測定した。結果を表4または表5に示す。

[表4]

(表4)

配合剤	品名	メーカー	実施例 2 4	実施例 2 5	実施例 2 6	実施例 2 7	実施例 2 8	実施例 2 9	実施例 3 0
主剤	実施例 6		100.00						
	実施例 7			100.00					
	実施例 8				100.00				
	実施例 9					100.00			
	実施例 1 0						100.00		
	実施例 1 2							100.00	
	実施例 1 3								100.00
親水化剤	シリケート40	多摩化学工業							
触媒	U-220H	日東化成	98%	98%	97%	99%	98%	99%	99%
	光沢保持率								

[表5]

(表5)

配合剤	品名	メーカー	実施例 3 1	実施例 3 2	実施例 3 3	実施例 3 4	実施例 3 5	実施例 3 6	実施例 3 7
主剤	実施例 6		100.00						
	実施例 7			100.00					
	実施例 8				100.00				
	実施例 9					100.00			
	実施例 1 0						100.00		
	実施例 1 2							100.00	
親水化剤	シリケート40	多摩化学工業	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	触媒	U-220H 日東化成	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
光沢保持率			97%	98%	99%	96%	99%	99%	99%

産業上の利用可能性

[0153] 本ポリシロキサン系樹脂は、水媒体中で安定して分散または溶解でき、かつ、水系塗料として使用した場合、適度な粘度を有する塗料が得られる。し

たがって、本ポリシロキサン系樹脂は、様々なコーティング剤の分野等に好適に利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 構成単位として、ラジカル重合性基を有する単量体に由来する構成単位を含む重合体を有し、

前記単量体は、(i) 水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体、および(ii) 水中でミセルを形成することが可能な単量体を含む、ポリシロキサン系樹脂。

[請求項2] 前記(i) 水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体が、酸と塩基からなる塩構造を有し、

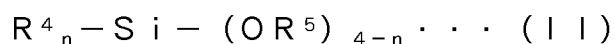
前記(ii) 水中でミセルを形成することが可能な単量体が、ポリオキシアルキレン構造を有する単量体である、請求項1に記載のポリシロキサン系樹脂。

[請求項3] ラジカル重合性不飽和基および加水分解性シリル基を有するシラン化合物(A)に由来する構成単位(a)と、

酸と塩基からなる塩構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水に可溶で、かつ、水中でミセルを形成しない単量体(B)に由来する構成単位(b)と、

ポリオキシアルキレン構造およびラジカル重合性基を有し、かつ、加水分解性シリル基を有さず、水中でミセルを形成することが可能な単量体(C)に由来する構成単位(c)と、

任意で、前記(A)、(B)および(C)以外の、下記一般式(I)：



(式中、 R^4 は、それぞれ独立して炭素数1～10の非置換もしくは置換アルキル基、または非置換もしくは置換アリール基であり、 R^4 が複数ある場合は同一または異なっていてもよく、 R^5 は、それぞれ独立して水素原子または炭素数1～10のアルキル基であり、 n は、0～3の整数である。)

で示されるシラン化合物(D)に由来する構成単位(d)と、

を含む、請求項1または2に記載のポリシロキサン系樹脂。

[請求項4] 前記(A)、(B)および(C)以外の、ラジカル重合性基を有する単量体(E)に由来する構成単位(e)をさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のポリシロキサン系樹脂。

[請求項5] 前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して、前記構成単位(b)を1～20重量%含み、かつ、前記構成単位(c)を1～10重量%含む、請求項3または4に記載のポリシロキサン系樹脂。

[請求項6] 前記ポリシロキサン系樹脂の全量100重量%に対して、前記構成単位(a)および(d)を合計で10重量%以上含む、請求項3～5のいずれか1項に記載のポリシロキサン系樹脂。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のポリシロキサン系樹脂を含む、樹脂組成物。

[請求項8] 請求項7に記載の樹脂組成物を含む、水を媒体とする溶液または分散液。

[請求項9] 請求項7に記載の樹脂組成物、または請求項8に記載の水を媒体とする溶液もしくは分散液を含む、水性塗料。

[請求項10] シリコーン系消泡剤を含む、請求項9に記載の水性塗料。

[請求項11] 請求項7に記載の樹脂組成物を硬化するか、あるいは請求項8に記載の水を媒体とする溶液もしくは分散液または請求項9または10に記載の水性塗料を塗付してなる、硬化膜。

[請求項12] 下塗り層と、請求項11に記載の硬化膜と、がこの順で積層してなる積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/009848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/28</i> (2006.01)i; <i>C08F 290/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 55/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/04</i> (2006.01)i; <i>C09D 155/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 183/04</i> (2006.01)i FI: C08F290/00; C08L83/04; C08L55/00; C09D183/04; C09D155/00; B32B27/00 101; B32B27/28		
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) C08F290/06; C08F290/14; C09D155/00; C09D183/04-183/12; C08F220/00-220/70		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	JP 2013-28658 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 07 February 2013 (2013-02-07) claims, paragraphs [0009]-[0020], [0023]-[0026], [0033], [0046]-[0058]	1-12
X	WO 2011/149022 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD., TOYO INK CO., LTD.) 01 December 2011 (2011-12-01) claims, paragraphs [0018]-[0046], [0057]-[0061], [0094]-[0123]	1-12
X	JP 2021-20987 A (ASAHI KASEI CORP.) 18 February 2021 (2021-02-18) claims, paragraphs [0031], [0077]-[0082], [0103]-[0143]	1, 7-12
A		2-6
X	JP 11-124467 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 11 May 1999 (1999-05-11) claims, paragraphs [0065]-[0087], [0125]-[0179]	1, 7-12
A		2-6
A	JP 2014-89834 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 15 May 2014 (2014-05-15)	1-12
<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 "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 23 May 2022		Date of mailing of the international search report 31 May 2022
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/JP2022/009848

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2013-28658 A	07 February 2013	(Family: none)	
WO 2011/149022 A1	01 December 2011	US 2013/0079447 A1 claims, paragraphs [0020]-[005 2], [0064]-[0073], [0123]-[017 9] EP 2578648 A1 CN 102918123 A	
JP 2021-20987 A	18 February 2021	(Family: none)	
JP 11-124467 A	11 May 1999	(Family: none)	
JP 2014-89834 A	15 May 2014	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 27/00(2006.01)i; B32B 27/28(2006.01)i; C08F 290/00(2006.01)i; C08L 55/00(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C09D 155/00(2006.01)i; C09D 183/04(2006.01)i FI: C08F290/00; C08L83/04; C08L55/00; C09D183/04; C09D155/00; B32B27/00 101; B32B27/28</p>																																						
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F290/06; C08F290/14; C09D155/00; C09D183/04-183/12; C08F220/00-220/70</p> <p>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</p> <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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年																																					
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																																					
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																																					
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2013-28658 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）07.02.2013（2013 - 02 - 07） 特許請求の範囲，段落0009-0020, 0023-0026, 0033, 0046-0058</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2011/149022 A1（東洋インキSCホールディングス株式会社，東洋インキ株式会社）01.12.2011（2011 - 12 - 01） 請求の範囲，段落0018-0046, 0057-0061, 0094-0123</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2021-20987 A（旭化成株式会社）18.02.2021（2021 - 02 - 18） 特許請求の範囲，段落0031, 0077-0082, 0103-0143</td> <td>1, 7-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 11-124467 A（株式会社日本触媒）11.05.1999（1999 - 05 - 11） 特許請求の範囲，段落0065-0087, 0125-0179</td> <td>1, 7-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-89834 A（日本ゼオン株式会社）15.05.2014（2014 - 05 - 15）</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <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*	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 2013-28658 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）07.02.2013（2013 - 02 - 07） 特許請求の範囲，段落0009-0020, 0023-0026, 0033, 0046-0058	1-12	X	WO 2011/149022 A1（東洋インキSCホールディングス株式会社，東洋インキ株式会社）01.12.2011（2011 - 12 - 01） 請求の範囲，段落0018-0046, 0057-0061, 0094-0123	1-12	X	JP 2021-20987 A（旭化成株式会社）18.02.2021（2021 - 02 - 18） 特許請求の範囲，段落0031, 0077-0082, 0103-0143	1, 7-12	A		2-6	X	JP 11-124467 A（株式会社日本触媒）11.05.1999（1999 - 05 - 11） 特許請求の範囲，段落0065-0087, 0125-0179	1, 7-12	A		2-6	A	JP 2014-89834 A（日本ゼオン株式会社）15.05.2014（2014 - 05 - 15）	1-12	* 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*	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 2013-28658 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）07.02.2013（2013 - 02 - 07） 特許請求の範囲，段落0009-0020, 0023-0026, 0033, 0046-0058	1-12																																				
X	WO 2011/149022 A1（東洋インキSCホールディングス株式会社，東洋インキ株式会社）01.12.2011（2011 - 12 - 01） 請求の範囲，段落0018-0046, 0057-0061, 0094-0123	1-12																																				
X	JP 2021-20987 A（旭化成株式会社）18.02.2021（2021 - 02 - 18） 特許請求の範囲，段落0031, 0077-0082, 0103-0143	1, 7-12																																				
A		2-6																																				
X	JP 11-124467 A（株式会社日本触媒）11.05.1999（1999 - 05 - 11） 特許請求の範囲，段落0065-0087, 0125-0179	1, 7-12																																				
A		2-6																																				
A	JP 2014-89834 A（日本ゼオン株式会社）15.05.2014（2014 - 05 - 15）	1-12																																				
* 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																																						
<p>国際調査を完了した日</p> <p>23.05.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>31.05.2022</p>																																					
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>内田 靖恵 4J 9553</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																																					

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/JP2022/009848

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-28658 A	07.02.2013	(ファミリーなし)	
WO 2011/149022 A1	01.12.2011	US 2013/0079447 A1 特許請求の範囲, 段落 0020-0052, 0064-0073, 0123- 0179 EP 2578648 A1 CN 102918123 A	
JP 2021-20987 A	18.02.2021	(ファミリーなし)	
JP 11-124467 A	11.05.1999	(ファミリーなし)	
JP 2014-89834 A	15.05.2014	(ファミリーなし)	