

(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  
2023年9月14日(14.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/171425 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 71/02 (2006.01) C08G 65/336 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/006849
- (22) 国際出願日: 2023年2月24日(24.02.2023)
- (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 2022-034571 2022年3月7日(07.03.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 神谷 翔大 (KOYA, Shota), 伊丹 丈尋 (ITAMI, Takehiro).
- (74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通7丁目1番1号 日本生命三宮駅前ビル5階 Hyogo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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).

(54) Title: POLYOXYALKYLENE-BASED POLYMER MIXTURE AND CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリオキシアルキレン系重合体の混合物および硬化性組成物

(57) Abstract: Provided is a mixture of polyoxyalkylene-based polymers which contain hydrolyzable silyl groups and with which a buildup in adhesion strength is improved. Specifically provided is a mixture of polyoxyalkylene-based polymers (A) and (B), wherein the terminal structures of both have a hydrolyzable silyl group as well as a terminal olefin group and/or an internal olefin group. Polymer (A) has a linear main chain structure, has only one terminal structure in each molecule, and has a number average molecular weight of 1,000-8,000. Polymer (B) has a branched main chain structure and has a number average molecular weight of 6,000-15,000. The mole number of the hydrolyzable silyl group divided by the total mole number of the hydrolyzable silyl group, the terminal olefin group, and the internal olefin group is at least 0.50 and less than 1.00 for polymer (A) and is at least 0.60 and less than 1.00 for polymer (B). In the mixture, the weight ratio of polymer (A) to polymer (B) is 5:95 to 60:40.

(57) 要約: 接着強度の立ち上がりが改善された加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物を提供する。ポリオキシアルキレン系重合体 (A) および (B) の混合物であって、いずれも末端構造が、加水分解性シリル基並びに、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有する。重合体 (A) は、直鎖主鎖構造を有し、1分子中に1つの末端構造のみを有し、数平均分子量が1,000以上8,000以下である。重合体 (B) は、分岐主鎖構造を有し、数平均分子量が6,000以上15,000以下である。加水分解性シリル基のモル数/ (加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数) が重合体 (A) は0.50以上1.00未満であり、重合体 (B) は0.60以上1.00未満である。前記混合物において、重合体 (A) : 重合体 (B) の重量比が5 : 95 ~ 60 : 40である。

WO 2023/171425 A1

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：

ポリオキシアルキレン系重合体の混合物および硬化性組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体の混合物、および、該混合物を含む硬化性組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 加水分解性シリル基を有する重合体は、湿分反応性ポリマーとして知られており、その硬化性組成物は、接着剤、シーリング材、コーティング材、塗料、粘着剤等の多くの工業製品として、幅広い分野で利用されている。

[0003] こうした硬化性組成物は作業性の観点から接着性や硬度を短時間で発現する、立ち上がりに優れるものが好ましい。具体的には、施工1日後に最終強度に匹敵する接着強度を示すことが望ましい。加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体の硬化性を改善することを目的に、トリアルコキシシリル基を有する重合体を使用する手法などが知られている（例えば、特許文献1を参照）。

[0004] 加水分解性シリル基を有する重合体は、加水分解性ケイ素基の種類や量によって硬化物の物性も調整することが可能であることが知られている。例えば、ジアルコキシシリル基を有する重合体は、柔軟で強靱な硬化物を与えることができ、トリアルコキシシリル基を有する重合体は高い硬化性を有し、高硬度の硬化物を与える傾向がある。従って、トリアルコキシシリル基を有する重合体は硬化性に優れるが、伸びや柔軟性が低下してしまうという課題があった。そこで、特許文献2ではジアルコキシシリル基を有する重合体と、トリアルコキシシリル基を有する重合体を併用する方法を提供している。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-147192号公報

特許文献2：特開2014-198791号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、上述した方法はトリアルコキシシリル基を有する重合体の使用を必須としており、ジメトキシシリル基を有する重合体のみでは接着強度の立ち上がりが不十分であった。また、トリアルコキシシリル基と併用した場合であっても、接着強度の立ち上がりには改善の余地があった。
- [0007] 本発明は、上記現状に鑑み、接着強度の立ち上がりが改善された加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物、それを含有する硬化性組成物、およびその硬化性組成物を硬化させた硬化物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の分子量、特定の主鎖構造および特定の加水分解性シリル基導入率を有する加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体を組み合わせた混合物とすることにより、それらの重合体を単独使用する場合よりも接着強度の立ち上がりが早く、良好な硬化性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0009] すなわち本発明は、いずれもポリオキシアルキレンの主鎖構造と、前記主鎖構造の末端に結合した末端構造を有し、前記末端構造が、加水分解性シリル基並びに、末端オレフィン基及び／又は内部オレフィン基とを有する、ポリオキシアルキレン系重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）の混合物であって、
- 前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、直鎖主鎖構造を有し、1分子中に1つの前記末端構造を有し、
- 加水分解性シリル基のモル数／（加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数）が0.50以上、1.00未満であり、
- 数平均分子量が1,000以上8,000以下であり、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、分岐主鎖構造を有し、加水分解性シリル基のモル数／（加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数）が0.60以上、1.00未満であり、

数平均分子量が6,000以上15,000以下であり、

前記混合物において、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）：前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の重量比が5：95～60：40である混合物に関する。

また本発明は、前記混合物を含む硬化性組成物にも関する。

さらにまた、本発明は、前記硬化性組成物を硬化することで得られる硬化物にも関する。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、接着強度の立ち上がりが改善された加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物、それを含有する硬化性組成物、およびその硬化性組成物を硬化させた硬化物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれら実施形態に限定されるものではない。

[0012] （ポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）の混合物）

本実施形態に係る加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）を含む。本実施形態に係る混合物とは、実質的に、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）のみを含むものを指す。前記混合物は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）がそれぞれ加水分解性シリル基を有することによって、加水分解性シリル基の加水分解および脱水縮合反応に基づく硬化性を示す。

[0013] ポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）は、いずれもポリオキシアルキレンの主鎖構造と、前記主鎖構造の末端に結合した末端構造を有し

、前記末端構造が、加水分解性シリル基並びに、末端オレフィン基および／又は内部オレフィン基とを有する。

[0014] <<主鎖構造>>

前記主鎖構造とは、オキシアルキレン繰り返し単位から構成される重合体主鎖(重合体骨格ともいう)のことをいう。互いに連結した複数のオキシアルキレン繰り返し単位のみから構成される重合体骨格であるか、または、当該複数のオキシアルキレン繰り返し単位に加えて、重合時に使用される開始剤に由来する構造を含み、これらのみから構成される重合体骨格であることが好ましい。ここで、オキシアルキレン繰り返し単位とは、ポリエーテルを構成する繰り返し単位を指し、例えば、炭素数2～6、好ましくは炭素数2～4のオキシアルキレン単位のことをいう。

前記主鎖構造には特に制限はなく、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体などが挙げられる。その中でも、ポリオキシプロピレンが好ましい。

なお、後述する「直鎖主鎖構造」とは、直鎖状となっている主鎖構造のことをいう。また、後述する「分岐主鎖構造」とは、分岐状となっている主鎖構造のことをいう。

[0015] 本明細書における数平均分子量及び重量平均分子量は、展開溶媒がテトラヒドロフラン（THF）である、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）測定によって得られるポリスチレン換算分子量である。分子量分布は、数平均分子量と重量平均分子量より算出した値であり、重量平均分子量を数平均分子量で割った値である。

[0016] <<末端構造>>

前記末端構造とは、ポリオキシアルキレン系重合体の末端に位置する部位を指す。また、前記末端構造は、加水分解性シリル基並びに、末端オレフィン基および／または内部オレフィン基とを有する。末端オレフィン基として

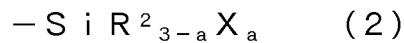
は、例えば、活性水素基含有基、不飽和基などが挙げられる。活性水素含有基としては、水酸基が好ましい。不飽和基としては、アリル基あるいはメタリル基が好ましく、アリル基がより好ましい。

[0017] ポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）の末端構造の詳細については各々後述する。

[0018] <加水分解性シリル基>

ポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）は、加水分解性シリル基を有する。

該加水分解性シリル基とは、ケイ素原子上に水酸基または加水分解性基を有し、加水分解・縮合反応によってシロキサン結合を形成し得るケイ素基のことをいう。具体的には、下記一般式（2）で表される。



（式中、 $R^2$ は炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $-OSi(R')_3$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。ここで $R'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $X$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $X$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は1、2または3である。）。

[0019]  $R^2$ の炭化水素基の炭素数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。 $R^3$ の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基、N,N-ジエチルアミノメチル基を挙げることができる。好ましくは、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基であり、より好ましくは、メチル基、メトキシメチル基である。

[0020] ポリオキシアルキレン系重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）が有する加水分解性シリル基は、下記一般式（1）で表される構造を含むことがより好ましい。



(式中、 $R^1$ は水素、炭素、および窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示し、 $R^2$ 、 $X$ 、 $a$ は前記式(2)について上述のとおりである。

[0021] 前記一般式(1)において、 $R^1$ が $CH_2$ であり、 $a$ が2であることが好ましい。

[0022] 上記 $X$ の加水分解性基は特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。これらの中では、加水分解性が穏やかで取扱いやすいことから、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

[0023] 加水分解性シリル基は、具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリス(2-プロペニルオキシ)シリル基、トリアセトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(クロロメチル)ジエトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N,N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基、(N,N-ジエチルアミノメチル)ジエトキシシリル基などが挙げられるが、これらに限定されない。これらの中では、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N,N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基が高い活性を示し、良好な機械物性を有する硬化物が得られるため好ましい。塗布後の形状維持性に優れることからメチルジメトキシシリル基が好ましい。初期強度の発現が良好であること、また高剛性の硬化物が得られることからトリメトキシシリル基が好ましい。

[0024] <<ポリオキシアルキレン系重合体(A)>>



ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、直鎖主鎖構造を有する。また、ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、1分子中に1つの末端構造のみを有する。

[0025] このようなポリオキシアルキレン系重合体（A）は、アルキレンオキシド開環重合触媒の存在下で、活性水素を1個有する開始剤にアルキレンオキシド単量体を開環付加重合させて得られるものが好ましい。この場合、ポリオキシアルキレン系重合体（A）は直鎖構造であるが、開始剤及びオキシアルキレン繰り返し単位を含む主鎖構造と、1つの末端構造のみから構成される。

[0026] 前記開始剤における活性水素は、水酸基に基づくものであることが好ましい。

言い換えると、前記開始剤は、活性水素を1個有する化合物であってよく、水酸基を1個有する化合物が好ましい。水酸基を1個有する化合物の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレンモノメチルエーテル、トリエチレンモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレンモノメチルエーテル、トリプロピレンモノメチルエーテル、アリルアルコール、エチレングリコールモノアリルエーテルなどが挙げられる。これらのうちで特にブタノールが好ましい。

[0027] また、前記水酸基を1個有する化合物とアルキレンオキシド単量体とで開始剤を合成しても良い。合成された開始剤は、前記水酸基を1個有する化合物にアルキレンオキシド単量体を開環付加重合させたものであって、数平均分子量が100～10,000であるものが好ましい。

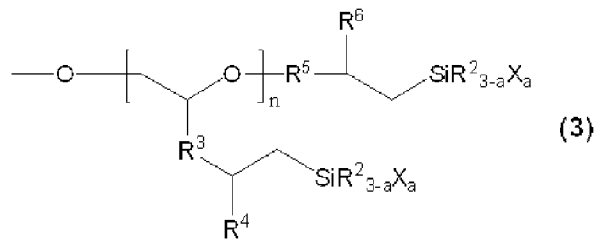
[0028] 開始剤は1種類を単独で使用してもよく2種類以上を併用しても良い。

[0029] ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、1分子中に1つの末端のみを有

していればよく、1つの末端構造に平均して1個以下の加水分解性シリル基を有するものであっても良いし、1個よりも多くの加水分解性シリル基を有していても良い。また、1つの末端構造に2個以上の加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレンが含まれていても良い。

[0030] 2個以上の加水分解性シリル基を有する末端構造は、例えば、下記一般式(3)で表すことができる。

[0031] [化1]



[0032] (式中、 $R^3$ 、 $R^5$ はそれぞれ独立に2価の炭素数1～6の結合基を表し、 $R^3$ 、 $R^5$ に隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 $R^4$ 、 $R^6$ はそれぞれ独立に、水素、または炭素数1～10の炭化水素基を表す。 $n$ は1～10の整数である。 $R^2$ 、 $X$ 、 $a$ は前記一般式(1)について上述のとおりである。)

[0033]  $R^3$ 、 $R^5$ としては、2価の炭素数1～6の有機基であってよく、酸素原子を含んでもよい炭化水素基であってもよい。該炭化水素基の炭素数は1～4が好ましく、1～3がより好ましく、1～2がさらに好ましい。 $R^3$ の具体例としては、例えば、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2-$ を挙げることができるが、好ましくは、 $-CH_2OCH_2-$ である。 $R^5$ の具体例としては、例えば、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ を挙げることができるが、好ましくは、 $-CH_2-$ である。

[0034]  $R^4$ 、 $R^6$ の炭化水素基の炭素数としては1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1～2がさらに好ましい。 $R^4$ 、 $R^6$ の具体例としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基を挙げることができるが、好ましくは、水素原子、メチル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0035] 一般式(3)で表される末端構造は、特に好ましい態様によると、 $R^3$ が一

$\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ であり、 $\text{R}^5$ が $-\text{CH}_2-$ であり、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^6$ がそれぞれ水素原子である。 $n$ は1～5の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1又は2がさらに好ましい。ただし、 $n$ は、1つの値に限定されるものではなく、複数の値が混在していてもよい。

[0036] 一般式(3)で表される末端構造は、主鎖構造の1つの末端に結合した1つの末端構造を表すものである。式(3)中には2以上の反応性シリル基が示されているが、式(3)は、2以上の末端を示すものではなく、1つの末端構造の中に、2以上の反応性シリル基が存在していることを示すものである。また、式(3)中には、オキシアルキレン繰り返し単位から構成される主鎖構造(重合体骨格)は含まれていない。つまり、式(3)中に $n$ 個存在するカッコ内の構造は、主鎖構造(重合体骨格)中のオキシアルキレン繰り返し単位に該当するものではない。

[0037] ポリオキシアルキレン系重合体(A)において、「加水分解性シリル基のモル数/(加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数)」は、0.50以上、1.00未満が好ましく、0.70以上、1.00未満がより好ましい。なお、「加水分解性シリル基のモル数/(加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数)」とは、加水分解性シリル基のモル数が、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基と、内部オレフィン基の合計モル数に対して占める割合を意味する。

また、「加水分解性シリル基のモル数/(加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数)」は、「加水分解性シリル基導入率」としても表すこともできる。また、前記比率はパーセンテージで表すこともでき、例えば前記比率が0.5であることと50%であることは同じ意味である。

[0038] ポリオキシアルキレン系重合体(A)に該当する重合体が2種以上含まれる場合、それらの重合体全体における平均の加水分解性シリル基導入率が上記の範囲内であればよい。

[0039] 本発明において、前記比率は、 $^1\text{H}$  NMRにより決定することができる。例えば、末端オレフィン基がアリル基であり、後述のように加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応させることで、加水分解性シリル基を末端構造に導入する場合、以下の各シグナルの積分値を用いて計算すればよい。

・加水分解性シリル基：シリル基に結合した $\text{CH}_2$  (0.6 ppm付近、2H)

・末端オレフィン基：メチリデン基の $\text{CH}_2$  (5.2 ppm付近、2H)

・内部オレフィン基：末端 $\text{CH}_3$ 基に結合した $\text{CH}$  (4.3 ppm付近と4.8 ppm付近の合計、1H)

なお、他のシグナルが重なる場合、そのシグナルの積分値については除外して計算する。

[0040] ポリオキシアルキレン系重合体(A)の数平均分子量は、GPCにおけるポリスチレン換算分子量において、1,000以上8,000以下であってよいが、2,000以上5,000以下であることが好ましい。後者の範囲内では、接着強度の立ち上がりが早く、硬化性組成物を扱う時の作業性を良好なものとすることができる。

[0041] ポリオキシアルキレン系重合体(A)の分子量分布( $M_w/M_n$ )は特に限定されないが、狭いことが好ましく、具体的には、2.0未満が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下がよりさらに好ましく、1.2以下が特に好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体(A)の分子量分布( $M_w/M_n$ )は、GPC測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量から求めることができる。

[0042] ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、末端構造以外に加水分解性シリル基を有しても良いが、末端構造にのみ有することが、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなるため好ましい。

[0043] <ポリオキシアルキレン系重合体(A)の合成方法>

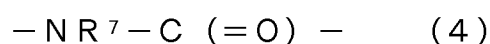
ポリオキシアルキレン系重合体(A)の合成方法は特に限定されない。一

例を説明すると、まず、水酸基を有する開始剤にエポキシ化合物を重合させて水酸基末端重合体を得る。該重合体の水酸基にアルカリ金属塩（例えばナトリウムメトキシド）を作用させた後、炭素－炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物（例えば塩化アリル）を反応させて、重合体末端に炭素－炭素不飽和結合を導入する。次いで、加水分解性シリル基含有ヒドロシラン化合物（例えば、ジメトキメチルシラン、トリメトキシシラン）を反応させることで、加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体（A）を得ることができる。

[0044] 好適な一実施形態である1つの末端構造に2個以上の加水分解性シリル基を有しているポリオキシアルキレン系重合体を含むポリオキシアルキレン系重合体（A）は次のようにして得ることができる。上記と同様に前記水酸基末端重合体の水酸基に前記アルカリ金属塩を作用させた後、まず炭素－炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物（例えば、アリルグリシジルエーテル）を反応させ、次いで前記炭素－炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物（例えば塩化アリル）を反応させることで、1つの末端に2個以上の炭素－炭素不飽和結合を導入する。その後、加水分解性シリル基含有ヒドロシラン化合物を反応させればよい。

[0045] また、前記加水分解性シリル基含有ヒドロシラン化合物の代わりに、加水分解性シリル基含有メルカプトシラン類を用いることで、重合体に加水分解性シリル基を導入することも可能である。

[0046] ポリオキシアルキレン系重合体（A）の主鎖構造は、エステル結合、または、一般式（4）：



（式中、R<sup>7</sup>は炭素数1～10の有機基または水素原子を表す）

で表されるアミドセグメントを含んでいてもよい。

[0047] エステル結合またはアミドセグメントを含有するポリオキシアルキレン系重合体（A）を含む硬化性組成物から得られる硬化物は、水素結合の作用等により、高い硬度および強度を有する場合がある。しかし、アミドセグメン

ト等を含有するポリオキシアルキレン系重合体（A）は、熱等により開裂する可能性がある。また、アミドセグメント等を含有するポリオキシアルキレン系重合体（A）を含む硬化性組成物は、粘度が高くなる傾向がある。以上のようなメリットおよびデメリットを考慮して、ポリオキシアルキレン系重合体（A）として、アミドセグメント等を含有するポリオキシアルキレンを使用してもよく、アミドセグメント等を含有しないポリオキシアルキレンを使用してもよい。

[0048] 前記一般式（4）で表されるアミドセグメントとしては、例えば、イソシアネート基と水酸基との反応、アミノ基とカーボネートとの反応、イソシアネート基とアミノ基との反応、イソシアネート基とメルカプト基との反応等により形成されるものを挙げるることができる。また、活性水素原子を含む前記アミドセグメントとイソシアネート基との反応により形成されるものも、一般式（4）で表されるアミドセグメントに含まれる。

[0049] アミドセグメントを含有するポリオキシアルキレン系重合体（A）の製造方法の一例としては、末端に活性水素含有基を有するポリオキシアルキレンに、ポリイソシアネート化合物を反応させて、末端にイソシアネート基を有する重合体を合成した後、またはその合成と同時に、該イソシアネート基と反応し得る官能基（例えば、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、1級アミノ基または2級アミノ基）と加水分解性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法を挙げるることができる。また、別の例として、末端に活性水素含有基を有するポリオキシアルキレンに、加水分解性シリル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法を挙げるることができる。

[0050] ポリオキシアルキレン系重合体（A）がアミドセグメントを含む場合、ポリオキシアルキレン系重合体（A）1分子あたりのアミドセグメントの数（平均値）は、1～10が好ましく、1.5～5がより好ましく、2～3が特に好ましい。この数が1よりも少ない場合には、硬化性が十分ではない場合があり、逆に10よりも大きい場合には、ポリオキシアルキレン系重合体（A）が高粘度となり、取り扱い難くなる可能性がある。硬化性組成物の粘度

を低くし、作業性を改善するためには、ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、アミドセグメントを含まないことが好ましい。

[0051] <<ポリオキシアルキレン系重合体（B）>>

ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、分岐主鎖構造を有する。このようなポリオキシアルキレン系重合体（B）は、アルキレンオキシド開環重合触媒の存在下で、活性水素を3個以上有する開始剤にアルキレンオキシド単量体を開環付加重合させて得られるものが好ましい。前記開始剤における活性水素は、水酸基に基づくものであることが好ましい。

[0052] 前記開始剤は、活性水素を3個以上有する化合物であってよく、水酸基を3個以上有する化合物が好ましい。水酸基を3個以上有する化合物の具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ソルビトール、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。これらのうちで特にグリセリンが好ましい。

[0053] また、前記水酸基を3個以上有する化合物とアルキレンオキシド単量体とで開始剤を合成しても良い。合成された開始剤は、前記水酸基を3個有する化合物にアルキレンオキシド単量体を開環付加重合させたものであって、数平均分子量が100～10,000であるものが好ましい。

[0054] 開始剤は1種類を単独で使用してもよく2種類以上を併用しても良い。

[0055] ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、分岐鎖数が1～4個が原料の入手性から好ましく、分岐鎖数が1個が良好な強度と伸びが得られることから最も好ましい。

[0056] ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、1分子中に存在する末端構造のうち、複数の末端構造に対して加水分解性シリル基を有してもよい。また、1つの末端構造に平均して1個以下の加水分解性シリル基を有するものであっても良いし、1つの末端構造に2個以上の加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレンが含まれていても良い。

[0057] 2個以上の加水分解性シリル基を有する末端構造は、例えば、上記一般式（3）で表すことができる。なお、一般式（3）や末端構造等の説明は上述

したポリオキシアルキレン系重合体（A）での説明と同様である。

[0058] ポリオキシアルキレン系重合体（B）において、「加水分解性シリル基のモル数／（加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数）」は、0.60以上、1.00未満が好ましく、0.70以上、1.00未満がより好ましい。なお、式等の説明は上述したポリオキシアルキレン系重合体（A）での説明と同様である。

[0059] ポリオキシアルキレン系重合体（B）に該当する重合体を2種以上含有する場合、これらの重合体全体における平均の加水分解性シリル基導入率が上記の範囲内であればよい。

[0060] ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量は、GPCにおけるポリスチレン換算分子量において、6,000以上15,000以下であってよいが、9,000以上14,000以下であることが好ましい。後者の範囲内では、接着強度の発現が早く、硬化性組成物を扱う時の作業性を良好なものとすることができる。

[0061] ポリオキシアルキレン系重合体（B）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は特に限定されないが、狭いことが好ましく、具体的には、2.0未満が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下がよりさらに好ましく、1.2以下が特に好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体（B）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、GPC測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量から求めることができる。

[0062] ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、末端構造以外に加水分解性シリル基を有しても良いが、末端構造にのみ有することが、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなるため好ましい。

[0063] <ポリオキシアルキレン系重合体（B）の合成方法>

ポリオキシアルキレン系重合体（B）の合成方法は特に限定されない。一例を説明すると、まず、水酸基を有する開始剤にエポキシ化合物を重合させて水酸基末端重合体を得る。該重合体の水酸基にアルカリ金属塩（例えばナトリウムメトキシド）を作用させた後、炭素-炭素不飽和結合を有するハロ



ゲン化炭化水素化合物（例えば塩化アリル）を反応させて、重合体末端に炭素－炭素不飽和結合を導入する。次いで、加水分解性シリル基含有ヒドロシラン化合物（例えば、ジメトキメチルシラン、トリメトキシシラン）を反応させることで、加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体（B）を得ることができる。

[0064] 好適な一実施形態である1つの末端構造に2個以上の加水分解性シリル基を有しているポリオキシアルキレン系重合体を含むポリオキシアルキレン系重合体（B）は次のようにして得ることができる。上記と同様に前記水酸基末端重合体の水酸基に前記アルカリ金属塩を作用させた後、まず炭素－炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物（例えば、アリルグリシジルエーテル）を反応させ、次いで前記炭素－炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物（例えば塩化アリル）を反応させることで、1つの末端に2個以上の炭素－炭素不飽和結合を導入する。その後、加水分解性シリル基含有ヒドロシラン化合物を反応させればよい。

[0065] また、前記加水分解性シリル基含有ヒドロシラン化合物の代わりに、加水分解性シリル基含有メルカプトシラン類を用いることで、重合体に加水分解性シリル基を導入することも可能である。

[0066] ポリオキシアルキレン系重合体（B）の主鎖構造は、エステル結合、または、一般式（4）で表されるアミドセグメントを含んでいてもよい。

[0067] エステル結合またはアミドセグメントを含有するポリオキシアルキレン系重合体（B）を含む硬化性組成物から得られる硬化物は、水素結合の作用等により、高い硬度および強度を有する場合がある。しかし、アミドセグメント等を含有するポリオキシアルキレン系重合体（B）は、熱等により開裂する可能性がある。また、アミドセグメント等を含有するポリオキシアルキレン系重合体（B）を含む硬化性組成物は、粘度が高くなる傾向がある。以上のようなメリットおよびデメリットを考慮して、ポリオキシアルキレン系重合体（B）として、アミドセグメント等を含有するポリオキシアルキレンを使用してもよく、アミドセグメント等を含有しないポリオキシアルキレンを

使用してもよい。

[0068] 前記一般式(4)で表されるアミドセグメントとしては、例えば、イソシアネート基と水酸基との反応、アミノ基とカーボネートとの反応、イソシアネート基とアミノ基との反応、イソシアネート基とメルカプト基との反応等により形成されるものを挙げることができる。また、活性水素原子を含む前記アミドセグメントとイソシアネート基との反応により形成されるものも、一般式(4)で表されるアミドセグメントに含まれる。

[0069] アミドセグメントを含有するポリオキシアルキレン系重合体(B)の製造方法の一例としては、末端に活性水素含有基を有するポリオキシアルキレンに、ポリイソシアネート化合物を反応させて、末端にイソシアネート基を有する重合体を合成した後、またはその合成と同時に、該イソシアネート基と反応し得る官能基(例えば、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、1級アミノ基または2級アミノ基)と加水分解性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法を挙げることができる。また、別の例として、末端に活性水素含有基を有するポリオキシアルキレンに、加水分解性シリル基含有イソシアネート化合物を反応させる方法を挙げることができる。

[0070] ポリオキシアルキレン系重合体(B)がアミドセグメントを含む場合、ポリオキシアルキレン系重合体(B)1分子あたりのアミドセグメントの数(平均値)は、1~10が好ましく、1.5~5がより好ましく、2~3が特に好ましい。この数が1よりも少ない場合には、硬化性が十分ではない場合があり、逆に10よりも大きい場合には、ポリオキシアルキレン系重合体(B)が高粘度となり、取り扱い難くなる可能性がある。硬化性組成物の粘度を低くし、作業性を改善するためには、ポリオキシアルキレン系重合体(B)は、アミドセグメントを含まないことが好ましい。

[0071] <<ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の含有量>>

ポリオキシアルキレン系重合体(A)とポリオキシアルキレン系重合体(B)の重量比は、(A):(B)が、5:95~60:40であることが好ましく、10:90~40:60がより好ましく、10:90~25:75

が更に好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の含有量の質量比率が上記範囲内であると、接着強度の立ち上がり早いものとなりやすい。

[0072] <ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）を含む混合物の粘度>

ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）を含む混合物の23℃における粘度は、0.5 Pa・s～5.0 Pa・sがであることが好ましく、1.0 Pa・s～3.5 Pa・sであることがより好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物の粘度が上記範囲内であると、接着強度の立ち上がり早いものとなりやすい。

[0073] <<ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合方法>>

ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）は、重合体の重合時にそれぞれの開始剤を予め混合して重合してもよいし、重合体合成時に混合してもよいし、硬化性組成物を製造する際に、事前に混合させておくこともできるし、施工時に混合させることもできる。

[0074] （硬化性組成物）

本発明は、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）を含む混合物を含有する硬化性組成物を提供することができる。

[0075] <<その他の添加剤>>

本発明の組成物には、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の他に添加剤として、シラノール縮合触媒、充填剤、接着性付与剤、可塑剤、溶剤、希釈剤、タレ防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、物性調整剤、粘着付与樹脂、エポキシ基を含有する化合物、光硬化性物質、酸素硬化性物質、エポキシ樹脂、その他の樹脂、を添加しても良い。また、本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、表面性改良剤、発泡剤、硬化性調整剤、難燃剤、シリケート、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、防かび剤などが挙げられる。

[0076] <シラノール縮合触媒>

本発明では、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の加水分解性シリル基を加水分解・縮合させる反応、すなわち硬化反応を促進し、重合体を鎖延長または架橋させる目的で、シラノール縮合触媒を使用しても良い。

[0077] シラノール縮合触媒としては、多数の触媒が使用できることがすでに公知となっており、例えば有機錫化合物、カルボン酸金属塩、アミン化合物、カルボン酸、アルコキシ金属、無機酸などがあげられる。

[0078] 有機錫化合物の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクタノエート、ジブチル錫ビス（ブチルマレエート）、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジオクチル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、ジオクチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物などが挙げられる。

[0079] カルボン酸金属塩の具体例としては、カルボン酸錫、カルボン酸ビスマス、カルボン酸チタン、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸鉄、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウムなどが挙げられる。カルボン酸基としては下記のカルボン酸と各種金属を組み合わせることができる。

[0080] アミン化合物の具体例としては、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、などのアミン類；ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7（DBU）、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5（DBN）、などの含窒素複素環式化合物；グアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類；ブチルビグアニド、1-オトリルビグアニドや1-フェニルビグアニドなどのビグアニド類；アミノ基含有シランカップリング剤；ケチミン化合物などが挙げられる。

[0081] カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ネオデカン酸、バーサチック酸などが挙げられる。

[0082] アルコキシ金属の具体例としては、テトラブチルチタネート、チタンテトラキス（アセチルアセトナート）、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトセテート）などのチタン化合物や、アルミニウムトリス（アセチルアセトナート）、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどのアルミニウム化合物類、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトナート）などのジルコニウム化合物類が挙げられる。

[0083] その他のシラノール縮合触媒として、フッ素アニオン含有化合物、光酸発生剤や光塩基発生剤も使用できる。

[0084] シラノール縮合触媒は1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を併用してもよく、例えば、前記のアミン系化合物とカルボン酸や、アミン系化合物とカルボン酸とアルコキシ金属を併用することで、反応性が向上する効果を得られる可能性がある。

[0085] シラノール縮合触媒の使用量としては、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して、0.001~20重量部が好ましく、更には0.01~15重量部がより好ましく、0.01~10重量部が特に好ましい。

[0086] <充填剤>

本発明の組成物には、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、クレー、焼成クレー、タルク、酸化チタン、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、PVC粉末、PMMA粉末、ガラス繊維およびフィラメント等が挙げられる。上記充填剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

[0087] 充填剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して、1～300重量部であることが好ましく、10～250重量部がより好ましい。

[0088] 組成物の軽量化（低比重化）の目的で、有機バルーン、又は無機バルーンを添加してもよい。バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものであり、このバルーンの方法としては、ガラス、シラス等の無機系材料、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サラン等の有機系材料が挙げられる。

[0089] バルーンの使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して、0.1～100重量部であることが好ましく、1～20重量部がより好ましい。

[0090] <接着性付与剤>

本実施形態に係る硬化性組成物には、接着性付与剤を添加することができる。

接着性付与剤としては、アミノ基含有シランカップリング剤、イソシアネート基含有シランカップリング剤、メルカプト基含有シランカップリング剤、エポキシ基含有シランカップリング剤が例示できる。

[0091] アミノ基含有シランカップリング剤は、アミノ基と、加水分解性シリル基を併せ持つ化合物である。具体例としては特に限定されないが、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、N-シクロ

ヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N' -ビス [3- (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0092] その他の接着性付与剤の具体例としては、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -イソシアネートメチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ - (3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類が挙げられる。また、各種シランカップリング剤の反応物も使用できる。接着性付与剤は1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

接着性付与剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) および (B) の合計量100重量部に対して、0.1~20重量部であることが好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。特に接着性付与剤としてはアミノ基含有シランカップリング剤が好ましく、その使用量は0.5~10重量部が好ましい。

[0093] <可塑剤>

本実施形態に係る硬化性組成物には、可塑剤を添加することができる。可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート (D

INP)、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート(DIDP)、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル化合物;ビス(2-エチルヘキシル)-1,4-ベンゼンジカルボキシレートなどのテレフタル酸エステル化合物;1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステルなどの非フタル酸エステル化合物;アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、コハク酸ジイソデシル、アセチルクエン酸トリブチルなどの脂肪族多価カルボン酸エステル化合物;オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの不飽和脂肪酸エステル化合物;アルキルスルホン酸フェニルエステル;リン酸エステル化合物;トリメリット酸エステル化合物;塩素化パラフィン;アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油;プロセスオイル;エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル、ビス(2-エチルヘキシル)-4,5-エポキシシクロヘキサノール-1,2-ジカルボキシレート(EPS)、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレートなどのエポキシ可塑剤等が挙げられる。

[0094] また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系重合体;ポリエステル系可塑剤;数平均分子量500以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、これらポリエーテルポリオールのヒドロキシ基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類;ポリスチレン類;ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン等が挙げられる。

[0095] 可塑剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の合計量100重量部に対して、5~150重量部であることが好ましく、10~120重量部がより好ましく、20~100重量部が特に好ましい。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を超えると硬化物の機械強度が不足する。可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。



## [0096] &lt;溶剤、希釈剤&gt;

本発明の組成物には溶剤または希釈剤を添加することができる。溶剤および希釈剤としては、特に限定されないが、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、エーテルなどを使用することができる。溶剤または希釈剤を使用する場合、組成物を屋内で使用した時の空気への汚染の問題から、溶剤の沸点は、150℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、250℃以上が特に好ましい。上記溶剤または希釈剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

## [0097] &lt;タレ防止剤&gt;

本実施形態に係る硬化性組成物には、タレを防止し、作業性を良くするためにタレ防止剤を添加しても良い。タレ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらタレ防止剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

タレ防止剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましい。

## [0098] &lt;酸化防止剤&gt;

本実施形態に係る混合物および硬化性組成物には、酸化防止剤（老化防止剤）を添加してもよい。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐熱性や耐候性を高めることができる。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。

[0099] 本実施形態に係る混合物および硬化性組成物の酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系のものが好ましく、その使用量はポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して、0.05～10.

00重量部であることが好ましく、0.1～5.0重量部がより好ましく、0.2～2.5重量部が特に好ましい。

[0100] <光安定剤>

本実施形態に係る硬化性組成物には、光安定剤を添加してもよい。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。

[0101] 光安定剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。

[0102] <紫外線吸収剤>

本実施形態に係る硬化性組成物には、紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換アクリロニトリル系、金属キレート系化合物等が例示できる。特に、ベンゾトリアゾール系が好ましく、市販名チヌビンP、チヌビン213、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン329、チヌビン571（以上、BASF製）が挙げられる。

[0103] 紫外線吸収剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。

[0104] <物性調整剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、フェノキシトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのアリールアルコキシシラン類；ジメ

チルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；トリス（トリメチルシリル）ボレート、トリス（トリエチルシリル）ボレートなどのトリアルキルシリルボレート類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0105] 特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、ヘキサノール、オクタノール、フェノール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのアルコールの誘導体であって加水分解によりシランモノオールを生成するシリコン化合物を挙げることができる。具体的には、フェノキシトリメチルシラン、トリス（（トリメチルシロキシ）メチル）プロパン等が挙げられる。

[0106] 物性調整剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して、0.1～10重量部であることが好ましく、0.5～5重量部がより好ましい。

[0107] <粘着付与樹脂>

本発明には、基材への接着性や密着性を高める目的、あるいはその他必要に応じて粘着付与樹脂を添加できる。粘着付与樹脂としては、特に制限はなく通常使用されているものを使うことが出来る。

[0108] 具体例としては、テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、テルペナーフェノール樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、キシレンーフェノール樹脂、シクロペンタジエナーフェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエ

ステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、スチレン系ブロック共重合体およびその水素添加物、石油樹脂（例えば、C5炭化水素樹脂、C9炭化水素樹脂、C5C9炭化水素共重合樹脂等）、水添石油樹脂、DCPD樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0109] 粘着付与樹脂の使用量はポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して2～100重量部が好ましく、5～50重量部であることがより好ましく、5～30部であることがさらに好ましい。2重量部より少ないと基材への接着、密着効果が得られにくく、また100重量部を超えると組成物の粘度が高くなりすぎ取扱いが困難となる場合がある。

[0110] <エポキシ基を含有する化合物>

本発明の組成物においてはエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物およびそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ビス（2-エチルヘキシル）-4，5-エポキシシクロヘキサン-1，2-ジカーボキシレート（E-PS）、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレート等があげられる。エポキシ化合物はポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して0.5～50重量部の範囲で使用するのがよい。

[0111] <光硬化性物質>

本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物の耐候性を改善できる。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、代表的なものとしては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物である不飽和アクリル系化合物、ポリケ

イ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。

[0112] 光硬化性物質の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用するのがよく、0.1重量部以下では耐候性を高める効果はなく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じる傾向がある。

[0113] <酸素硬化性物質>

本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5～C8ジエンの重合体などの液状重合体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0114] 酸素硬化性物質の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.5～10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのよい。

[0115] <エポキシ樹脂>

本実施形態に係る硬化性組成物にはエポキシ樹脂を添加してもよい。エポキシ樹脂を添加した組成物は、特に外壁タイル用接着剤として好ましい。エ

ポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0116] これらのエポキシ樹脂と、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の使用割合は、重量比で  $((A) + (B)) / \text{エポキシ樹脂} = 100 / 1 \sim 1 / 100$  の範囲であることが好ましい。 $((A) + (B)) / \text{エポキシ樹脂}$  の割合が  $1 / 100$  以上であると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果が得られやすく、 $((A) + (B)) / \text{エポキシ樹脂}$  の割合が  $100 / 1$  以下であると、硬化物の強度が良好になり得る。

[0117] エポキシ樹脂を添加する場合、本実施形態に係る接着剤組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できる。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。

[0118] エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0.1～300重量部の範囲であることが好ましい。

[0119] <加水分解性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体>

従来、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）と、加水分解性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体をブレンドした硬化性組成物が知られている。

[0120] 本実施形態に係る硬化性組成物は、加水分解性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体を含有してもよいが、当該（メタ）アクリル系重合体を実質的に含有しないものであってもよい。当該（メタ）アクリル系重合体を実質的に含有しない場合であっても、ポリエステル系基材に対する接着性を改善することができる。また、当該（メタ）アクリル系重合体を実質的に含有しない場合、硬化性組成物を低粘度のものとすることができ、作業性が良好になる利点を得ることができる。

[0121] 加水分解性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して0～10重量部であってよく、0～5重量部であってよく、0～1重量部で

あってもよい。また、1重量部未満であってもよく、0.1重量部未満であってもよい。

[0122] <<硬化性組成物中のポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の重量比率>>

硬化性組成物中のポリオキシアルキレン系重合体（A）とポリオキシアルキレン系重合体（B）の合計含有量の重量比率は、硬化性組成物全体重量を100%とした場合に、15%～50%であることが好ましく、20%～35%がより好ましい。（A）と（B）の合計含有量の重量比率が上記範囲内であると、硬化性が良好で、接着強度の発現速度が優れたものとなりやすい。

[0123] <<有機重合体（A）と（B）を含む硬化性組成物の粘度>>

ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）を含む硬化性組成物の23℃における粘度は、B型粘度計の回転数10rpmにて、30Pa・s～400Pa・sであることが好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）を含む硬化性組成物の粘度が上記範囲内であると、作業性が良好で、機械物性が優れ、接着強度の発現速度が優れたものとなりやすい。

[0124] <<硬化性組成物の調製>>

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途、シラノール縮合触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と有機重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。作業性の点からは、1成分型が好ましい。

[0125] 前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。また、脱水乾燥法に加えて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、n-プロピルトリメトキシシラン、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、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプト

プロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。脱水剤としては、Evonik社のDynasylan 6490などの部分的に縮合したシラン化合物なども、安全性、安定性の観点で好適に使用できる。

[0126] 脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の合計量100重量部に対して、0.1～20重量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは0.5～10重量部の範囲である。

[0127] なお、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）は、事前に混合しておいてもよく、硬化性組成物を製造する際に、添加混合させることもでき、施工時に添加混合させることもできる。

[0128] ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の事前混合方法は特に指定されないが、例えばフックや攪拌翼の付いた容器にポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）を仕込み、フックや攪拌翼によって混合する方法や、容器にポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）を仕込み、ドリルミキサーや攪拌機による混合、容器にポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）を仕込み、自転公転ミキサーなどによる機械混合、ポリオキシアルキレン系重合体（A）あるいは（B）が仕込まれている容器に、もう片方のポリオキシアルキレン系重合体を勢いよく添加することによる対流で混合する方法などがある。また少量であれば、スパチュラやヘラで手混ぜして混合することもできる。また混合は、いずれの方法においても加熱下、室温下、あるいは冷却下で行われることが好ましい。

[0129] <<用途>>

本発明の硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーリング材、接着剤、防水材、塗膜防水材、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材として使用することができる。本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、柔軟性および接着性に優れることから



、シーリング材または接着剤として好適に使用することができる。

[0130] また本発明の硬化性組成物は、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気・電子部品、装置の電気絶縁材料、音響学的絶縁材料、弾性接着剤、バインダー、コンタクト型接着剤、スプレー型シール材、クラック補修材、タイル張り用接着剤、アスファルト防水材用接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療用粘着シート、医療機器シール材、歯科印象材料、食品包装材、サイジングボードなどの外装材の目地用シーリング材、コーティング材、防滑被覆材、緩衝材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、コンクリート補強材、仮止め用接着剤、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、トラック、バスなど大型車両部品、列車車両用部品、航空機部品、船舶用部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤などの様々な用途に利用可能である。自動車を例にすると、プラスチックカバー、トリム、フランジ、バンパー、ウインドウ取付、内装部材、外装部品などの接着取付など多種多様に使用可能である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。また、本発明の硬化性組成物は、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、皮革、繊維製品、布地、紙、板およびゴムを結合するための接着剤、反応性後架橋感圧性接着剤、ダイレクトグレーディング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、土木用、橋梁用材料としても使用可能である。さらに、粘着テープや粘着シートなどの粘着材料としても使用可能である。

## [0131] [開示項目]

以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

## [項目 1]

いずれもポリオキシアルキレンの主鎖構造と、前記主鎖構造の末端に結合した末端構造を有し、前記末端構造が、加水分解性シリル基並びに、末端オレフィン基及び／又は内部オレフィン基とを有する、ポリオキシアルキレン系重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）の混合物であって、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、直鎖主鎖構造を有し、1分子中に1つの前記末端構造を有し、

加水分解性シリル基のモル数／（加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数）が0.50以上、1.00未満であり、

数平均分子量が1,000以上8,000以下であり、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、分岐主鎖構造を有し、

加水分解性シリル基のモル数／（加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数）が0.60以上、1.00未満であり、

数平均分子量が6,000以上15,000以下であり、

前記混合物において、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）：前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の重量比が5：95～60：40である混合物。

## [項目 2]

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）の主鎖構造がポリオキシプロピレンである、項目1に記載の混合物。

## [項目 3]

前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量が9,000以上14,000以下である、項目1又は2に記載の混合物。

〔項目4〕

前記混合物の粘度が1.0 Pa・s以上3.5 Pa・s以下である、項目1～3のいずれか1項に記載の混合物。

〔項目5〕

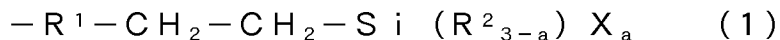
前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）の数平均分子量が2,000以上5,000以下である、項目1～4のいずれか1項に記載の混合物。

〔項目6〕

前記混合物において、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）：前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の重量比が10：90～40：60（重量部）である、項目1～5のいずれか1項に記載の混合物。

〔項目7〕

前記加水分解性シリル基が、一般式（1）：



（式中、 $R^1$ は水素、炭素、および窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示し、 $R^2$ は炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または $-OSi(R')_3$ で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。ここで $R'$ は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $X$ は水酸基または加水分解性基を示し、 $X$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$ は1～3の整数である。）

で示される、項目1～6のいずれか1項に記載の混合物。

〔項目8〕

前記一般式（1）中に記載の $R^1$ が $CH_2$ であることを特徴とする、項目7に記載の混合物。

〔項目9〕

前記一般式（１）中に記載の a が 2 である、項目 7 または 8 のいずれか 1 項に記載の混合物。

〔項目 1 0〕

項目 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の混合物を含む硬化性組成物。

〔項目 1 1〕

項目 1 0 に記載の硬化性組成物を硬化することで得られる硬化物。

## 実施例

[0132] 以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0133] （数平均分子量）

実施例中の数平均分子量は以下の条件で測定した G P C 分子量である。

送液システム：東ソー製 H L C - 8 4 2 0 G P C

カラム：東ソー製 T S K - G E L H タイプ

溶媒：T H F

分子量：ポリスチレン換算

測定温度：4 0 ° C

[0134] （加水分解性シリル基導入率）

実施例中の加水分解性シリル基導入率は、下記の核磁気共鳴装置（N M R）を用いて<sup>1</sup>H-N M R 測定（C D C l<sub>3</sub> 溶媒中で測定）をし、その測定の結果を用いて算出した。この算出では、上述した計算方法を用いた。

装置：A V A N C E I I I H D 5 0 0 型デジタル装置（B R U K E R 社製）

[0135] （合成例 1）

1-ブタノールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、1 分子中に 1 つの水酸基を有する数平均分子量 4, 4 0 0、分子量分布 M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1. 1 0 のポリオキシプロピレン（P-1）を得た。続いてこの水酸基を有するポリオキシプロピレン（P-1）の水酸基に対して 1. 0 モル当量のナトリウムメトキシ

ドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを除去した後、重合体(P-1)の水酸基に対して、0.5モル当量のアリルグリシジルエーテルを添加して130°Cで2時間反応を行った。その後、0.28モル当量のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加してメタノールを除去し、さらに1.79モル当量の塩化アリルを添加して水酸基をアリル基に変換した。得られた未精製のポリオキシプロピレンと、n-ヘキサンと、水とを混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基を1つの末端構造のみに有するポリオキシプロピレン(Q-1)を得た。得られた(Q-1)500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%の2-プロパノール溶液)50 $\mu$ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン23.5gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を100°Cで2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、加水分解性シリル基導入率が79%、数平均分子量が5,000の、1分子中に1つの末端構造のみを有するポリオキシプロピレン(ポリマーA-1)を得た。

[0136] (合成例2)

アリルグリシジルエーテルを使用せず、ジメトキシメチルシランの使用量が17.8gであること以外は合成例1と同様の手順を経ることにより、加水分解性シリル基導入率が79%、数平均分子量が4,400の、1分子中に1つの末端構造のみを有するポリオキシプロピレン(ポリマーA-2)を得た。

[0137] (合成例3)

アリルグリシジルエーテルを使用せず、ジメトキシメチルシランの代わりにトリメトキシシランを20.5g使用すること以外は合成例1と同様の手順を経ることにより、加水分解性シリル基導入率が79%、数平均分子量が4,400の、1分子中に1つの末端構造のみを有するポリオキシプロピレン(ポリマーA-3)を得た。

## [0138] (合成例4)

1-ブタノールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、1分子中に1つの水酸基を有する数平均分子量7,800、分子量分布 $M_w/M_n=1.25$ のポリオキシプロピレン(P-4)を得た。続いてこの水酸基を有するポリオキシプロピレン(P-4)の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを除去した後、重合体(P-4)の水酸基に対して、2.0モル当量の塩化アリルを添加して水酸基をアリル基に変換し、未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のポリオキシプロピレンと、n-ヘキサンと、水とを混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基を1つの末端構造のみに有するポリオキシプロピレン(Q-4)を得た。得られた(Q-4)500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%の2-プロパノール溶液)50 $\mu$ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン9.5gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を100 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、加水分解性シリル基導入率が75%、数平均分子量が8,000の、1分子中に1つの末端構造のみを有するポリオキシプロピレン(ポリマーA-5)を得た。

## [0139] (合成例5)

ジメトキシメチルシランを使用せず、代わりにトリエトキシシランを27.5g使用すること以外は合成例3と同様の手順を経ることにより、加水分解性シリル基導入率が75%、数平均分子量が8,000の、1分子中に1つの末端構造のみを有するポリオキシプロピレン(ポリマーA-6)を得た。

## [0140] (合成例6)

1-ブタノールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯

体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、1分子中に1つの水酸基を有する数平均分子量2,000、分子量分布 $M_w/M_n=1.26$ のポリオキシプロピレン(P-6)を得た。続いてこの水酸基を有するポリオキシプロピレン(P-6)の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体(P-6)の水酸基に対して、2.0モル当量の塩化アリルを添加して水酸基をアリル基に変換し、未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のポリオキシプロピレンと、*n*-ヘキサンと、水とを混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基を1つの末端構造のみに有するポリオキシプロピレン(Q-6)を得た。得られた(Q-6)500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%の2-プロパノール溶液)50 $\mu$ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン25.0gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を100 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、加水分解性シリル基導入率が70%、数平均分子量が2,200の、1分子中に1つの末端構造のみを有するポリオキシプロピレン(ポリマーA-7)を得た。

[0141] (合成例7)

数平均分子量が約4500のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、分岐主鎖構造で水酸基を有する数平均分子量11,000、分子量分布 $M_w/M_n=1.26$ のポリオキシプロピレン(P-7)を得た。続いてこの水酸基を有するポリオキシプロピレン(P-7)の水酸基に対して1.0モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体(P-7)の水酸基に対して、0.3モル当量のアリルグリシジルエーテルを添加して130 $^{\circ}$ Cで2時間反応を行った。その後、0.28モル当量のナトリウムメ

トキシドのメタノール溶液を添加してメタノールを除去し、さらに1.79モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。得られた未精製のポリオキシプロピレンをn-ヘキサンと、水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基を末端構造に有するポリオキシプロピレン(Q-7)を得た。この重合体(Q-7)500gに対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液(白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液)50 $\mu$ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン18.3gをゆっくりと滴下した。100 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、分岐主鎖構造で、加水分解性シリル基導入率が79%、数平均分子量が13,000の、末端構造にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシプロピレン(ポリマーB-1)を得た。

[0142] (合成例8)

アリルグリシジルエーテルを使用せず、ジメトキシメチルシランの使用量が15.5gであること以外は合成例9と同様の手順を経ることにより、分岐主鎖構造で、加水分解性シリル基導入率が79%、数平均分子量が12,000の、末端構造にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシプロピレン(ポリマーB-2)を得た。

[0143] (合成例9)

数平均分子量が約4500のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、分岐主鎖構造で、水酸基を有する数平均分子量13,100、分子量分布 $M_w/M_n=1.25$ のポリオキシプロピレン(P-9)を得た。続いてこの水酸基を有するポリオキシプロピレン(P-9)の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体(P-9)の水酸基に対して、2.0モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基



をアリル基に変換し、未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のポリオキシプロピレンをn-ヘキサンと、水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基を末端構造に有するポリオキシプロピレン(Q-9)を得た。この重合体(Q-9) 500gに対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液(白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液) 50 $\mu$ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン13.0gをゆっくりと滴下した。100 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、分岐主鎖構造で、加水分解性シリル基導入率が79%、数平均分子量が14,000の、末端構造にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシプロピレン(ポリマーB-3)を得た。

[0144] (合成例10)

ポリオキシプロピレン(P-3)を開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、1分子中に1つの水酸基を有する数平均分子量15,500、分子量分布Mw/Mn=1.25のポリオキシプロピレン(P-10)を得た。続いてこの水酸基を有するポリオキシプロピレン(P-10)の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体(P-10)の水酸基に対して、2.0モル当量の塩化アリルを添加して水酸基をアリル基に変換し、未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のポリオキシプロピレンと、n-ヘキサンと、水とを混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基を1つの末端構造のみに有するポリオキシプロピレン(Q-10)を得た。得られた(Q-10) 500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%の2-プロパノール溶液) 50 $\mu$ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン4.5

gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を100℃で2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、加水分解性シリル基導入率が79%、数平均分子量が16,000の、1分子中に1つの末端構造のみを有するポリオキシプロピレン（ポリマーX-1）を得た。

[0145] （合成例11）

数平均分子量が約4500のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、分岐主鎖構造で、水酸基を有する数平均分子量16400、分子量分布 $M_w/M_n=1.31$ のポリオキシプロピレン（P-11）を得た。得られた水酸基を有するポリオキシプロピレン（P-11）の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体（P-11）の水酸基に対して、さらに1.5モル当量の塩化アリルを添加して水酸基をアリル基に変換し、未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のポリオキシプロピレンをn-ヘキサンと、水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、末端構造にアリル基を有するポリオキシプロピレン（Q-11）を得た。この重合体（Q-11）500gに対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液（白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液）50 $\mu$ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン8.9gをゆっくりと滴下した。100℃で2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、分岐主鎖構造で、加水分解性シリル基導入率が71%、数平均分子量が16,400の末端構造にジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシプロピレン（ポリマーX-2）を得た。

[0146] （合成例12）

数平均分子量が約4500のポリオキシプロピレングリコール（P-12）の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノ

ール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体（P-12）の水酸基に対して、さらに2.0モル当量の塩化アリルを添加して水酸基をアリル基に変換し、未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のポリオキシプロピレンをn-ヘキサンと、水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、末端構造にアリル基を有するポリオキシプロピレン（Q-12）を得た。この重合体（Q-12）500gに対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液（白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液）50 $\mu$ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン18.4gをゆっくりと滴下した。100 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、直鎖構造で、加水分解性シリル基導入率が50%、数平均分子量が4,800の1分子中に2つの末端構造を有するポリオキシプロピレン（ポリマーX-3）を得た。

[0147] （合成例13）

合成例1と同様の手順を経ることにより、ポリオキシプロピレン（P-1）を得た。続いて、90 $^{\circ}$ Cで、重合体（P-1）100重量部に対して2-エチルヘキサン酸ビスマス（111）を含有する2-エチルヘキサン酸溶液（Bi:25%）30ppm、及び、重合体が有する水酸基に対して0.95モル当量の（イソシアネートメチル）ジメトキシメチルシランを添加し、重合体が有する水酸基に対しウレタン化反応を実施した。以上により、加水分解性シリル基導入率が93%、数平均分子量が4,500の、1分子中に1つの末端構造のみを有するポリオキシプロピレン（ポリマーA-4）を得た。

[0148] <ポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）の混合物の粘度測定法>

ポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）を所定の重量比率となるよう100mLカップに、ポリオキシアルキレン系重合体（A）および（

B) 合計で15gを量り取り、スパチュラを用いて2分間室温下で十分に手混ぜ混合した。その後、20mLのスクリー瓶に移し替え、室温で20時間静置させることで泡抜きを行った。このポリオキシアルキレン系重合体(A)および(B)の混合物を0.5mL採取し、E型粘度計(東機産業社製、製品名:RE-85U型)を用いて、測定温度23℃、ローターNo.4(3°×R14)の条件で粘度を測定した。校正用標準液としては、JS14000(日本グリース社製)を用いた。

[0149] <組成物物性の評価方法>

各重合体は、下記表1に示す各成分のうち、ポリマー、充填剤、可塑剤、酸化防止剤を混合して十分混練りした後、3本ペイントロールに1回通して分散させた。ついでプラネタリーミキサーで120℃、0.2mmHgの減圧条件下で脱水させながら2時間混練した。室温まで冷却後、表1に示す割合で接着性付与剤、脱水剤、シラノール縮合触媒を添加し十分混合した。最後に0.2mmHgの減圧条件下で3分脱泡した後、配合物を防湿性のカートリッジ型容器に充填して、各硬化性組成物を作製した。作製した各硬化性組成物を用い、23℃、相対湿度50%の恒温恒湿雰囲気下にて各種試験体を作製し、評価を行った。

[0150] (せん断接着強度試験)

試験基材(幅25mm、長さ100mm、厚さ3mm)に、得られた組成物を厚み50μm、幅25mm、長さ25mmで塗布し、2分のオープンタイムをとった後に基材同士を貼り合わせ5kgの重りを1分間のせて圧着した。以下<1><2>に示す養生条件でそれぞれ養生した後、オートグラフを用いて試験片の両端を逆方向に引張速度50mm/分で引っ張り、各養生条件でのせん断接着強度を測定した。

<1> 23℃相対湿度50%で20時間養生

<2> 23℃相対湿度50%で3日間、50℃の乾燥機内で4日間養生

[0151] (強度立ち上がり)

上記<1>の条件で養生した後のせん断接着強度(単位:MPa)を、上

記<2>の条件で養生した後のせん断接着強度（単位：MPa）で除し、100を乗じた値を強度立ち上がり（%）とした。

[0152] 試験基材としては、以下を使用した。

A1 : A1050P板（日本タクト（株）製）

[0153] [表1]

	実施例										比較例						
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合	20	10	20	40	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ポリマー-A1																	
ポリマー-A2																	
ポリマー-A3																	
ポリマー-A4					20					20							
ポリマー-A5																	
ポリマー-A6																	
ポリマー-A7						10											
ポリマー-B1	80								80								
ポリマー-B2		90	80	60	80	80	90	80	80	80	80	100	100	100	80	80	80
ポリマー-B3					80	80											
ポリマー-X1															20		
ポリマー-X2																	
ポリマー-X3															80		
充填剤	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
白隠蔽CCR	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
ホワイトシB	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
PPG3000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Irganox1010	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
接着性付与剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
A-1120	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
脱水剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
A-171	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
シリール結合剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
U-220H	2.1	2.5	2.1	1.5	3.5	2.7	2.2	2.1	2.1	2.1	2.7	2.1	4.2	2.9	4.3	5.4	2.7
ポリマー粘度(Pa·s)	1.91	2.08	1.93	1.68	2.06	1.99	2.25	1.95	1.92	1.99	1.94	2.08	1.81	1.81	1.74	1.92	1.46
Aせん断接着強度	2.53	2.87	2.72	2.24	2.77	2.85	2.75	2.74	2.56	2.82	2.60	2.72	2.92	2.83	2.65	2.85	2.21
(MPa)	75%	72%	71%	75%	74%	85%	82%	71%	75%	71%	75%	76%	62%	64%	66%	67%	66%
20hr強度立ち上がり(%)																	

[0154] 上記表1に示す成分は、以下に示すとおりである。

- ・ 充填剤：（i）脂肪酸処理沈降炭酸カルシウム（白艶華CCR、白石工業（株）製）、
- （ii）重質炭酸カルシウム（ホワイトンSB、白石カルシウム（株）製）
- ・ 可塑剤：分子量3,000のポリプロピレングリコール系可塑剤（アクトコールP-23K、三井化学製）
- ・ 酸化防止剤：ヒンダードフェノール系酸化防止剤（Irganox1010、BASF製）
- ・ 接着性付与剤：3-（N-2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン（A-1120、Momentive（株）製）
- ・ 脱水剤：ビニルトリメトキシシラン（A-171、Momentive（株）製）
- ・ シラノール縮合触媒：ジブチル錫ジアセトアセトネート（U-220H、日東化成（株）製）

[0155] 表1より、実施例1～12では、本発明のポリオキシアルキレン系重合体（A）および（B）を配合した硬化性組成物を用いることで、比較例1、2のポリオキシアルキレン系重合体（B）のみを単独配合した硬化性組成物と比較し、強度の立ち上がりが早く、優れていることがわかる。また、数平均分子量が大きいことや1分子中の末端構造の個数が異なるため本発明の要件を満足しないポリオキシアルキレン系重合体を含む比較例3～5では強度立ち上がりが遅く、不十分であることがわかる。

## 請求の範囲

[請求項1] いずれもポリオキシアルキレンの主鎖構造と、前記主鎖構造の末端に結合した末端構造を有し、前記末端構造が、加水分解性シリル基並びに、末端オレフィン基及び／又は内部オレフィン基とを有する、ポリオキシアルキレン系重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）の混合物であって、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、直鎖主鎖構造を有し、1分子中に1つの前記末端構造を有し、

加水分解性シリル基のモル数／（加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数）が0.50以上、1.00未満であり、

数平均分子量が1,000以上8,000以下であり、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、分岐主鎖構造を有し、

加水分解性シリル基のモル数／（加水分解性シリル基、末端オレフィン基および内部オレフィン基の合計モル数）が0.60以上、1.00未満であり、

数平均分子量が6,000以上15,000以下であり、

前記混合物において、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）：前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の重量比が5：95～60：40である混合物。

[請求項2] 前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）の主鎖構造がポリオキシプロピレンである、請求項1に記載の混合物。

[請求項3] 前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量が9,000以上14,000以下である、請求項1又は2に記載の混合物。

[請求項4] 前記混合物の粘度が1.0 Pa・s以上3.5 Pa・s以下である、請求項1又は2に記載の混合物。

[請求項5] 前記ポリオキシアルキレン系重合体 (A) の数平均分子量が 2, 000 以上 5, 000 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の混合物。

[請求項6] 前記混合物において、前記ポリオキシアルキレン系重合体 (A) : 前記ポリオキシアルキレン系重合体 (B) の重量比が 10 : 90 ~ 40 : 60 (重量部) である、請求項 1 又は 2 に記載の混合物。

[請求項7] 前記加水分解性シリル基が、一般式 (1) :



(式中、 $R^1$  は水素、炭素、および窒素からなる群より選択される 1 種以上を構成原子として含有する炭素数 1 から 20 の 2 価の有機基を示し、 $R^2$  は炭素数 1 から 20 のアルキル基、炭素数 6 から 20 のアリール基、炭素数 7 から 20 のアラルキル基または  $-OSi(R')$  で示されるトリオルガノシロキシ基を示す。ここで  $R'$  は炭素数 1 から 20 の一価の炭化水素基であり 3 個の  $R'$  は同一であってもよく、異なってもよい。 $X$  は水酸基または加水分解性基を示し、 $X$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は 1 ~ 3 の整数である。)

で示される、請求項 1 又は 2 に記載の混合物。

[請求項8] 前記一般式 (1) 中に記載の  $R^1$  が  $CH_2$  であることを特徴とする、請求項 7 に記載の混合物。

[請求項9] 前記一般式 (1) 中に記載の  $a$  が 2 である、請求項 7 に記載の混合物。

[請求項10] 請求項 1 又は 2 に記載の混合物を含む硬化性組成物。

[請求項11] 請求項 10 に記載の硬化性組成物を硬化することで得られる硬化物。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/006849

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08L 71/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 65/336</i> (2006.01)i FI: C08L71/02; C08G65/336		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L71/02; C08G65/336		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/066551 A1 (AGC INC.) 02 April 2020 (2020-04-02) paragraphs [0068], [0072], polymers a2, C1, example 10, table 3	1-11
X	WO 2005/073322 A1 (KANEKA CORP.) 11 August 2005 (2005-08-11) claims 1, 5, 7, paragraphs [0032]-[0034], synthesis examples 1, 7, examples 1-3, table 1	1-11
P, X	JP 2022-135913 A (AGC INC.) 15 September 2022 (2022-09-15) claim 7, example 15, tables 1, 4	1-11
A	WO 2018/105704 A1 (KANEKA CORP.) 14 June 2018 (2018-06-14)	1-11
P, A	WO 2022/163562 A1 (KANEKA CORP.) 04 August 2022 (2022-08-04)	1-11
<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 <b>24 April 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>09 May 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/006849**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/066551	A1	02 April 2020	(Family: none)	
WO	2005/073322	A1	11 August 2005	US 2007/0173620	A1
				claims 1, 5, 7, paragraphs [0045]-[0047], synthesis examples 1, 7, examples 1-3, table 1	
				EP 1710280	A1
JP	2022-135913	A	15 September 2022	(Family: none)	
WO	2018/105704	A1	14 June 2018	US 2019/0284361	A1
				EP 3553134	A1
				CN 110050031	A
WO	2022/163562	A1	04 August 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 71/02(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i FI: C08L71/02; C08G65/336		
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）） C08L71/02; C08G65/336 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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	WO 2020/066551 A1 (AGC株式会社) 02.04.2020 (2020-04-02) [0068], [0072], 重合体a2, 重合体C1, 例10, 表3	1-11
X	WO 2005/073322 A1 (株式会社カネカ) 11.08.2005 (2005-08-11) 請求項1, 5, 7, [0032]-[0034], 合成例1, 7, 実施例1-3, 表1	1-11
P, X	JP 2022-135913 A (AGC株式会社) 15.09.2022 (2022-09-15) 請求項7, 例15, 表1, 4	1-11
A	WO 2018/105704 A1 (株式会社カネカ) 14.06.2018 (2018-06-14)	1-11
P, A	WO 2022/163562 A1 (株式会社カネカ) 04.08.2022 (2022-08-04)	1-11
<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、一般的な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	24.04.2023	国際調査報告の発送日 09.05.2023
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）  今井 督 4J 5812  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/JP2023/006849

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/066551 A1	02.04.2020	(ファミリーなし)	
WO 2005/073322 A1	11.08.2005	US 2007/0173620 A1 請求項1, 5, 7, [0045]- [0047], 合成例1, 7, 実施例 1-3, 表1 EP 1710280 A1	
JP 2022-135913 A	15.09.2022	(ファミリーなし)	
WO 2018/105704 A1	14.06.2018	US 2019/0284361 A1 EP 3553134 A1 CN 110050031 A	
WO 2022/163562 A1	04.08.2022	(ファミリーなし)	