

(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10月26日(26.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/204068 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/014492
- (22) 国際出願日: 2023年4月10日(10.04.2023)
- (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 2022-070674 2022年4月22日(22.04.2022) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 豊一 (SUZUKI Toyokazu);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 豪明 (ARAI Takeaki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 古海 正仁 (FURUMI Masahito); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 下間 仁 (SHIMOMA Hitoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 小峰 卓也 (KOMINE Takuya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門 E S ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (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: ADHESIVE COMPOSITION, CURED PRODUCT OF SAID ADHESIVE COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING SAID ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 接着剤組成物、当該接着剤組成物の硬化物及び当該接着剤組成物の製造方法

(57) Abstract: Provided are: an adhesive composition which exhibits good film formability and excellent lightfastness, breaking strength and breaking elongation; a cured product of said adhesive composition; and a method for producing said adhesive composition. This adhesive composition contains an isocyanate group-terminated urethane prepolymer and a polyether polycarbonate polyol. The polyether polycarbonate polyol has three or more terminal groups per molecule and has a constituent unit derived from an initiator, a constituent unit derived from a cyclic ether and a constituent unit derived from carbon dioxide. The proportion of the constituent unit derived from carbon dioxide in the molecule is 10-30 mass%.

(57) 要約: フィルム成形性が良好でかつ、耐光性、破断強度、及び破断伸びに優れる接着剤組成物、当該接着剤組成物の硬化物並びに当該接着剤組成物の製造方法を提供する。本発明の接着剤組成物は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー及びポリエーテルポリカーボネートポリオールを含む接着剤組成物であって、前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、1分子中に末端基を3個以上有し、並びに開始剤に由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び二酸化炭素に由来する構成単位を有し、かつ1分子中の前記二酸化炭素に由来する構成単位の割合が、10~30質量%である。

WO 2023/204068 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：

接着剤組成物、当該接着剤組成物の硬化物及び当該接着剤組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤組成物、当該接着剤組成物の硬化物及び当該接着剤組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 自動車、建材、船舶、航空機等の分野において、樹脂、ガラス、金属、セラミックス等の材料を接着するための構造用接着剤及び前記材料のコーティング剤が種々検討されている。前記構造用接着剤及びコーティング剤では、耐光性、良好な破断強度、及び破断伸びが求められる。

例えば、特許文献1には、コーティング剤に用いられる、少なくとも95%の-OH末端基と、約-20℃～約60℃のガラス転移温度と、2未満の多分散指数と、15kDa未満の数平均分子量(Mn)と、ポリカーボネート鎖中の隣接するモノマー単位間の95%を上回るカーボネート結合と、を有するポリ(プロピレンカーボネート)ポリオール組成物が開示されており、耐光性、破断強度、及び破断伸びに優れるとされる。

特許文献2には、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含む主剤と、末端にエチレンオキシドを有し、1分子中に活性水素含有基を3個有する、すなわち3官能である特定のポリオール化合物を含有する硬化剤と、を有する二液型ウレタン系接着剤組成物が開示されており、初期接着性及び長期接着性に優れるとされる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特表2013-543929号

特許文献2：国際公開第2019/240046号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0004] しかしながら、前記特許文献1に記載のポリ（プロピレンカーボネート）ポリオール組成物は、粘度が高く、かつ熱安定性が低いという問題があり、さらに、ウレタン樹脂にした際にフィルム成形性が低いという問題がある。また、前記特許文献2に記載の二液型ウレタン系接着剤組成物は、耐光性が不十分であり改善の余地がある。
- [0005] 本発明は、このような課題を解決するものであり、フィルム成形性が良好でかつ、硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びに優れる接着剤組成物、当該接着剤組成物の硬化物並びに当該接着剤組成物の製造方法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

- [0006] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、特定の構造を有するポリエーテルポリカーボネートポリオールとを含む接着剤組成物が、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は下記の通りである。

[1] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー及びポリエーテルポリカーボネートポリオールを含む接着剤組成物であって、

前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、1分子中に末端基を3個以上有し、並びに開始剤に由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び二酸化炭素に由来する構成単位を有し、かつ1分子中の前記二酸化炭素に由来する構成単位の割合が、10～30質量%である、接着剤組成物。

[2] 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールの水酸基価換算分子量は500～20,000である、上記[1]に記載の接着剤組成物。

[3] 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールの、重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）の比で表される分子量分布（Mw/Mn

)は1.05～3.00である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の接着剤組成物。

〔4〕 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける前記二酸化炭素に由来する構成単位、前記環状エーテルに由来する構成単位、及び前記二酸化炭素に由来する構成単位がこの順に連鎖した構成単位の割合は、2質量%以上である、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

〔5〕 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールが有する前記環状エーテルに由来する構成単位は、エチレンオキシドに由来する構成単位、及びプロピレンオキシドに由来する構成単位からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位である、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

〔6〕 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールが有する末端基が水酸基である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

〔7〕 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける水酸基に対する前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーにおけるイソシアネート基のモル比の100倍が80以上150以下ある、上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

〔8〕 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールの含有量は、接着剤組成物全量に対して10～70質量%である、上記〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

〔9〕 さらに、鎖延長剤を含有する、上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の接着剤組成物。

〔10〕 上記〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の接着剤組成物の硬化物。

〔11〕 イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー及びポリエーテルポリカーボネートポリオールを含む接着剤組成物の製造方法であって、

触媒の存在下で、1分子中に活性水素含有基を3個以上有する開始剤と、環状エーテルと、二酸化炭素とを重合させて、ポリエーテルポリカーボネートポリオールを得、当該ポリエーテルポリカーボネートポリオール及びイソ

シアネート基末端ウレタンプレポリマーを混合し、

前記ポリエーテルポリカーボネートポリオール中の二酸化炭素に由来する構成単位の割合は10～30質量%である、接着剤組成物の製造方法。

[12] 前記触媒が、複合金属シアン化物錯体触媒及び金属サレン錯体触媒からなる群より選択される少なくとも1種を含む、上記[11]に記載の接着剤組成物の製造方法。

[13] 前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーはポリオールとポリイソシアネート化合物とを、前記ポリオールにおける水酸基に対する前記ポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基のモル比の100倍が、110以上600以下となるように反応させた反応生成物である、上記[11]又は[12]に記載の接着剤組成物の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、フィルム成形性が良好でかつ、硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びに優れる接着剤組成物、当該接着剤組成物の硬化物並びに当該接着剤組成物の製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明について詳細に説明する。

本明細書において、好ましいとされているものは任意に採用でき、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいといえる。

また、本明細書において、「XX～YY」との記載は、「XX以上YY以下」を意味する。

また、本明細書において、好ましい数値範囲（例えば、含有量等の範囲）について、段階的に記載された下限値及び上限値は、それぞれ独立して組み合わせ得る。例えば、「好ましくは10～90、より好ましくは30～60」という記載から、「好ましい下限値（10）」と「より好ましい上限値（60）」とを組み合わせ、**「10～60」とすることもできる**。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下

限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

また、本明細書において、重合体を構成する「単位」とは単量体の重合により形成された原子団を意味する。

また、本明細書において、末端基とは、重合体の主鎖の末端の官能基のみならず、主鎖と同等の分岐鎖の末端の官能基も含むものとする。

[0009] <接着剤組成物>

本発明は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー及びポリエーテルポリカーボネートポリオールを含む接着剤組成物であって、前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、1分子中に末端基を3個以上有し、並びに開始剤に由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び二酸化炭素に由来する構成単位を有し、かつ1分子中の前記二酸化炭素に由来する構成単位の割合が、10～30質量%である、接着剤組成物である。

本発明の接着剤組成物は、フィルム成形性が良好でかつ、その硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びに優れる。以下、各成分について説明する。

[0010] [イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー]

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、ポリイソシアネート化合物と、1分子中に2個以上の活性水素含有基を有する化合物（以下、「活性水素化合物」と称する。）とを反応させて得られる、分子鎖の末端の少なくとも一部にイソシアネート基を有する化合物である。

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、ポリイソシアネート化合物と、活性水素化合物とを、活性水素含有基に対してイソシアネート基が過剰となるように反応させることにより得られる。活性水素含有基としては、例えば水酸基、アミノ基、イミノ基が挙げられる。

かかる活性水素化合物としては、例えば1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール、1分子中に2個以上のアミノ基を有するポリアミンが挙げられ、ポリオールが好ましい。

[0011] (ポリオール)

ポリオールの数平均分子量 (M_n) は、ポリイソシアネート化合物との反

応によって得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの粘度が常温（25℃）において適度な流動性を有するという観点から、1,000～50,000が好ましく、3,000～30,000がより好ましい。本発明において前記M_nは、後述する、ポリエーテルポリカーボネートポリオール
のM_nの測定方法と同様の方法で得られた値である。ポリオールのM_nが前記範囲内であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びを良好なものとしやすい。

[0012] ポリオールは、水酸基を2個以上有する化合物であれば、その分子量及び骨格等は特に限定されない。ポリオールとしては、例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、ポリ（メタ）アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ヒマシ油系ポリオール、ポリオレフィンポリオールが挙げられ、特開2020-37689号公報の[0016]～[0028]に記載のものを特に限定なく使用できる。これらは、1種類を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

また、ポリオールとして、ポリエーテルポリオール中に（メタ）アクリレート単量体に基づく単位を有する重合体が分散したポリマーポリオールを使用することもできる。ポリマーポリオールは、市販品であってもよく、例えば、「アルティフロー（登録商標）」シリーズ、「シャープフロー（登録商標）」シリーズ（以上、三洋化成工業株式会社製）、「エクセノール（登録商標）」シリーズ（AGC株式会社製）が挙げられる。

さらに、後述する、1分子中に末端基を3個以上有するポリエーテルポリカーボネートポリオールを用いてもよい。

なお、本明細書において（メタ）アクリルとはアクリル及び／又はメタクリルを意味し、（メタ）アクリレートとはアクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。

[0013] （ポリイソシアネート化合物）

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの製造に使用されるポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する有機

化合物である。1分子中のイソシアネート基の数は2~4が好ましい。ポリイソシアネート化合物は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用い得る。

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート、3-メチルペンタン-1, 5-ジイソシアネート等の直鎖又は分岐の脂肪族ジイソシアネート化合物；

ノルボルナンジイソシアネート(NBDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水添キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)等の脂環式ジイソシアネート化合物；

トリレンジイソシアネート(TDI)、2, 2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネートの芳香族ジイソシアネート化合物；

上述したジイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性体；上述したジイソシアネート化合物のビウレット変性体；上述したジイソシアネート化合物のアロファネート変性体；上述したジイソシアネート化合物のカルボジイ

ミド変性体；上述したジイソシアネート化合物と1分子中に3個以上の水酸基を有するポリオールとを反応させて得られる、3官能以上のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（アダクト変成体）；水分散型イソシアネート、ブロックイソシアネートの水分散性のポリイソシアネート化合物；トリフェニルメタントリイソシアネートの1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物が挙げられる。

[0014] イソシアヌレート変性体の市販品としては、例えば、デュラネートTPA-100、デュラネートTKA-100（いずれも旭化成株式会社製）、コロネートHX（東ソー株式会社製）が挙げられる。

ビウレット変性体の市販品としては、例えば、デュラネート24A-100、デュラネート22A-75P（いずれも旭化成株式会社製）が挙げられる。

3官能以上のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの市販品としては、例えば、コロネートL、コロネートL-55E、コロネートL-45E（いずれも東ソー株式会社製）が挙げられる。

水分散型イソシアネートの市販品としては、例えば、デュラネートWB40-100、デュラネートWB40-80D、デュラネートWT20-100、デュラネートWL70-100、デュラネートWE50-100、デュラネートWR80-70P（いずれも旭化成株式会社製）、アクアネート105、アクアネート130、アクアネート140、アクアネート200、アクアネート210（いずれも東ソー株式会社製）が挙げられる。

ブロックイソシアネートの市販品としては、例えば、SU-268A、NB P-211、メイカネートCX、メイカネートTP-10、DM-6400（いずれも明成化学工業株式会社製）；WM44-L70G（旭化成株式会社製）；Aqua B1200、Aqua B1220（いずれもBaxenden chemicals社製）；タケラックW、タケラックWPB（いずれも三井化学株式会社製）；バーノック（DIC株式会社製）；エラストロン（第一工業株式会社製）が挙げられる。

[0015] ポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基の含有量としては、上記活性水素化合物に対する上記ポリイソシアネート化合物の反応性に優れ、硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びにより優れる接着剤組成物を得られる観点から好ましくは20質量%以上、より好ましくは25質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上であり、また、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは45質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

前記好ましい範囲のイソシアネート基を含有するポリイソシアネート化合物としては、具体的には、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物が好ましく、MDI（イソシアネート基含量33.6質量%）、ポリメリックMDI（イソシアネート基含量31.0質量%）、クルードMDI（MDIとトリフェニルメタントリイソシアネートとの混合物、イソシアネート基含量30.0~32.6質量%）、IPDI（イソシアネート基含量37.8質量%）が挙げられる。

[0016] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得るに際し、ポリオールにおける水酸基に対するポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基のモル比（イソシアネート基/水酸基）の100倍は、110以上600以下であるのが好ましい。

かかるモル比は好ましくは120以上、より好ましくは125以上、さらに好ましくは130以上であり、また、好ましくは500以下、より好ましくは450以下、さらに好ましくは400以下である。前記モル比が前記好ましい範囲内であると、適度な分子鎖長を有するイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを製造できるため、生産性がより向上する。また、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びをより向上させる観点から好ましい。

[0017] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、ポリオールと、ポリイソシアネート化合物とを反応させて製造できる。

イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの製造には、必要に応じて、

触媒を用い得る。触媒としては、3級アミン系化合物；錫系化合物；非錫系化合物が挙げられる。触媒は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用できる。

3級アミン系化合物としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (DBU) が挙げられる。

錫系化合物としては、例えば、ジブチル錫ジクロライド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジプロマイド、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジラウレート (DBTDL)、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫スルファイド、トリブチル錫スルファイド、トリブチル錫オキシド、トリブチル錫アセテート、トリエチル錫エトキサイド、トリブチル錫エトキサイド、ジオクチル錫オキシド、トリブチル錫クロライド、トリブチル錫トリクロロアセテート、2-エチルヘキサン酸錫が挙げられる。

非錫系化合物としては、例えば、ジブチルチタニウムジクロライド、テトラブチルチタネート、ブトキシチタニウムトリクロライド等のチタン系化合物；オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、ナフテン酸鉛等の鉛系化合物；2-エチルヘキサン酸鉄、鉄アセチルアセトネート等の鉄系化合物；安息香酸コバルト、2-エチルヘキサン酸コバルト等のコバルト系化合物；ナフテン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛等の亜鉛系化合物；ナフテン酸ジルコニウム等のジルコニウム系化合物が挙げられる。

触媒を使用する場合における触媒の使用量は、ポリオールとポリイソシアネート化合物との合計100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.002質量部以上、さらに好ましくは0.003質量部以上であり、また、好ましくは1.0質量部以下、より好ましくは0.2質量部以下、さらに好ましくは0.05質量部以下である。

[0018] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの製造には、必要に応じて、溶媒を用い得る。

溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；酢酸エチル等

のエステル；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。溶媒は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用できる。

溶媒を使用する場合における溶媒の使用量は、ポリオールとポリイソシアネート化合物との合計100質量部に対して、好ましくは30質量部以上、より好ましくは40質量部以上、さらに好ましくは50質量部以上であり、また、好ましくは500質量部以下、より好ましくは450質量部以下、さらに好ましくは400質量部以下である。

[0019] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの製造方法としては、例えば、以下に掲げる方法が挙げられる。

製造方法1：ポリオール、ポリイソシアネート化合物、任意の触媒、並びに任意の溶媒を一括して仕込む方法

製造方法2：ポリオール、任意の触媒、並びに任意の溶媒を仕込み、これにポリイソシアネート化合物を滴下添加する方法

製造方法2の場合、原料中の低分子成分を優先的に反応させ、分子量分布をより狭くでき、反応制御し易くなる。

[0020] 反応温度は、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、さらに好ましくは65℃以上であり、また、100℃未満、より好ましくは95℃以下、さらに好ましくは85℃以下である。反応温度を上記範囲内にとるとウレタン反応以外の副反応を抑制しやすいため、所望のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得やすい。

[0021] 反応終了後には、反応停止剤を添加して、上記触媒を不活性化させてもよい。反応停止剤としては、例えば、アセチルアセトンが挙げられる。反応停止剤は2種以上を併用してもよい。

[0022] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの含有量は、接着剤組成物全量に対して好ましくは30～90質量%であり、より好ましくは35～80質量%であり、さらに好ましくは40～70質量%である。前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの含有量が、前記下限値以上であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の破断強度が良好となり、また、前

記上限値以下であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の伸び特性が良好となる。

[0023] [ポリエーテルポリカーボネートポリオール]

ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、1分子中に末端基を3個以上有し、並びに開始剤に由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び二酸化炭素に由来する構成単位を有する。

ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、1分子中に有する末端基が3個未満であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びが低下するおそれがある。このような観点から、ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、1分子中に末端基を4個以上有することが好ましい。また、ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、水酸基の水素結合に起因する高粘度化を抑制でき、本発明の接着剤組成物を硬化させる際の取り扱い易さ、及び塗工性の容易さの観点から、1分子中に末端基を10個以下有することが好ましく、8個以下有することがより好ましい。

[0024] ポリエーテルポリカーボネートポリオールが1分子中に3個以上有する末端基としては、活性水素含有基が好ましい。前記活性水素含有基としては、水酸基、カルボキシ基及び窒素原子に結合した水素原子を有するアミノ基等が挙げられる。前記活性水素含有基は、好ましくは水酸基である。

[0025] ポリエーテルポリカーボネートポリオールの水酸基価換算分子量は、好ましくは500~20,000であり、より好ましくは700~15,000であり、さらに好ましくは800~10,000であり、よりさらに好ましくは900~8,000である。前記水酸基価換算分子量が500以上であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の破断伸びがより優れたものになり、また、前記水酸基価換算分子量が20,000以下であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びがより優れたものとなる。

なお、ポリエーテルポリカーボネートポリオールの水酸基価換算分子量は

、JIS K 1557 (2007) に基づいて算出した水酸基価を、 $[56, 100 / (\text{水酸基価})] \times (\text{官能基数})$ の式に当てはめて得られる値を用いて算出される分子量である。具体的には、後述の実施例に記載される方法で測定される。

[0026] ポリエーテルポリカーボネートポリオールの数平均分子量 (M_n) は、好ましくは750~30,000であり、より好ましくは1,000~22,000であり、さらに好ましくは1,200~15,000であり、よりさらに好ましくは1,300~12,000である。前記数平均分子量が750以上であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の破断伸びがより優れたものになり、また、前記数平均分子量が30,000以下であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びがより優れたものとなる。

ポリエーテルポリカーボネートポリオールの、重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) の比で表される分子量分布 (M_w/M_n) は、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びがより優れる観点から、好ましくは1.05~3.00であり、より好ましくは1.07~2.50であり、さらに好ましくは1.10~2.00である。

[0027] ポリエーテルポリカーボネートポリオールの M_n 及び分子量分布は、以下に記載する方法により測定して得られた値である。

分子量測定用の標準試料として重合度の異なる単分散ポリスチレンの数種類について、市販のGPC測定装置 (HLC-8320GPC、東ソー・テクノシステム株式会社製) を用いて測定し、ポリスチレンの分子量と保持時間との関係をもとに検量線を作成し、測定試料であるポリエーテルポリカーボネートポリオールをテトラヒドロフランで0.5質量%に希釈し、孔径0.5 μm のフィルターに通過させた後、当該測定試料について、前記GPC測定装置を用いて測定する。前記検量線を用いて、測定試料のGPCスペクトルをコンピュータ解析することにより、測定試料の M_n 及び M_w を求める

。

分子量分布は、前記MwとMnより算出した値であり、Mnに対するMwの比率（「Mw/Mn」）である。

[0028] ポリエーテルポリカーボネートポリオール中の二酸化炭素に由来する構成単位の割合（CO₂の割合）は、10～30質量%である。前記二酸化炭素に由来する構成単位の割合が10質量%未満であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びが低下するおそれがある。前記二酸化炭素に由来する構成単位の割合が30質量%を超えると、粘度が高くなり過ぎて作業性が悪くなり、本発明の接着剤組成物のフィルム成形性が低下するおそれがある。このような観点から、前記二酸化炭素に由来する構成単位の割合は、好ましくは11～28質量%であり、より好ましくは12～26質量%である。

なお、前記二酸化炭素に由来する構成単位の割合は後述の実施例に記載される方法で測定される。

[0029] ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける二酸化炭素に由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び二酸化炭素に由来する構成単位がこの順に連鎖した構成単位（以下、CO₂-AO-CO₂連鎖ともいう）の割合は、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びをより優れたものとする観点から、好ましくは2質量%以上であり、より好ましくは2.5質量%以上であり、さらに好ましくは2.6質量%以上である。また、CO₂-AO-CO₂連鎖の割合は、ポリエーテルポリカーボネートポリオールの熱安定性及び本発明の接着剤組成物のフィルム成形性をより向上させる観点から、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下であり、さらに好ましくは30質量%以下であり、よりさらに好ましくは20質量%以下である。

[0030] ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける環状エーテルに由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び環状エーテルに由来する構成単位がこの順に連鎖した構成単位（以下、AO-AO-AO連鎖とも

いう)の割合は、本発明の効果をより発揮させる観点から、好ましくは30～80質量%であり、より好ましくは35～75質量%であり、さらに好ましくは40～75質量%であり、よりさらに好ましくは40～72質量%である。

[0031] ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける環状エーテルに由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び二酸化炭素に由来する構成単位がこの順に連鎖した構成単位(以下、 $AO-AO-CO_2$ 連鎖ともいう)の割合は、本発明の効果をより発揮させる観点から、好ましくは8～60質量%であり、より好ましくは15～55質量%であり、さらに好ましくは20～50質量%である。

[0032] ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける $CO_2-AO-CO_2$ 連鎖の割合、 $AO-AO-AO$ 連鎖の割合、及び $AO-AO-CO_2$ 連鎖の割合は、例えば、環状エーテルAOがプロピレンオキシドPOである場合、前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールを10質量%となるように重クロロホルムに溶解し、分解能400MHzのNMR装置で ^1H-NMR を測定する。得られた結果から、両端がカーボネートに隣接する環状エーテルAOとしてのプロピレンオキシドPOのメチル基由来3Hピーク($\delta 1.34 ppm$)、一端がカーボネート、他端がPOに隣接するPOのメチル基由来3Hピーク($\delta 1.29 ppm$)、両端にPOが隣接するPOのメチル基由来3Hピーク($\delta 1.14 ppm$)の面積比から算出できる。具体的には実施例に記載の方法により測定できる。

なお、前述の二酸化炭素に由来する構成単位の割合は、前記面積比に基づき算出できる。

[0033] ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける、開始剤に由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び二酸化炭素に由来する構成単位の合計含有量は、好ましくは80質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。開始剤に由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び

二酸化炭素に由来する構成単位のみからなってもよい。

[0034] (開始剤)

ポリエーテルポリカーボネートポリオールが有する開始剤に由来する構成単位を構成する開始剤は、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びを優れたものとする観点から、1分子中に活性水素含有基を3個以上することが好ましい。前記活性水素含有基としては、水酸基、カルボキシ基及び窒素原子に結合した水素原子を有するアミノ基等が挙げられる。前記活性水素含有基は、好ましくは水酸基である。

開始剤は、1分子中に活性水素含有基を4個以上有することがより好ましく、また、水酸基の水素結合に起因する高粘度化を抑制でき、本発明の接着剤組成物を硬化させる際の取り扱い易さ、及び塗工性の容易さの観点から、10個以下有することが好ましく、8個以下有することがより好ましい。

[0035] 開始剤は、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の耐光性をより優れたものとする観点から、1分子当たりの環状エーテルに由来する構成単位が好ましくは3.0モル以下であり、より好ましくは2.5モル以下であり、さらに好ましくは2.0モル以下であり、0.0モルであってもよい。

開始剤は、環状エーテルに由来する構成単位を有しないポリオールであってもよい。

[0036] 開始剤が、環状エーテルに由来する構成単位を有する場合、環状エーテルに由来する構成単位は、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物がより柔軟になる観点から、エチレンオキシドに由来する構成単位、プロピレンオキシドに由来する構成単位が好ましい。

[0037] 開始剤の数平均分子量(M_n)は、好ましくは40~3,000であり、より好ましくは40~2,000であり、さらに好ましくは55~2,000であり、よりさらに好ましくは60~1,500である。本発明において前記M_nは、上述のポリエーテルポリカーボネートポリオールのM_nの測定方法と同様の方法で得られた値である。開始剤のM_nが前記範囲内であると、本開始剤からなるポリオールを用いた硬化物の要求物性に合わせ、広く開

始剤を選定することができ、またCO₂を十分量導入することができる。

[0038] 開始剤の具体例としては、グリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトース、蔗糖、メチルグルコシド、及び上記に記載した以外の糖類又はまたはその誘導体等の3価以上の多価アルコールが挙げられる。上記開始剤に関して、各種光学異性体も含む。またこれらに少量のアルキレンオキシドを反応させて得られる水酸基価換算分子量50～8,000のポリエーテルポリオールも挙げられる。

[0039] (環状エーテル)

ポリエーテルポリカーボネートポリオールが有する環状エーテルに由来する構成単位を構成する環状エーテルは、環状エーテルの環を形成する炭素数が好ましくは2～10であり、より好ましくは2～6であり、さらに好ましくは2～4である。環状エーテルの環を形成する炭素原子は置換基を有していてもよく、前記置換基としては、炭素数1～4のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基等が挙げられる。

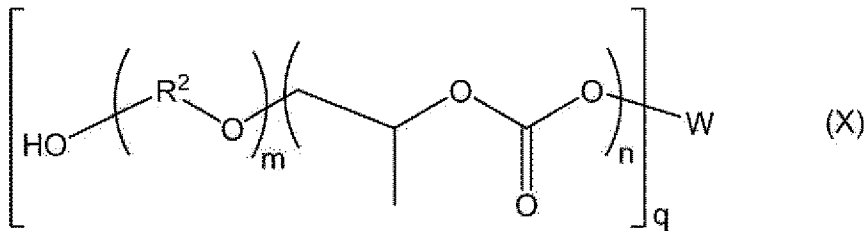
[0040] 環状エーテルとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド等の環を形成する炭素数が2個である環状エーテルが挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0041] ポリエーテルポリカーボネートポリオールが有する環状エーテルに由来する構成単位は、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物がより柔軟になる観点から、エチレンオキシドに由来する構成単位、及びプロピレンオキシドに由来する構成単位からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位であることが好ましく、プロピレンオキシドに由来する構成単位であることがより好ましい。

[0042] ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、開始剤に由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び二酸化炭素に由来する構成単位を

有する限り、例えば、下記一般式 (X) で表される多価のポリエーテルポリカーボネートポリオールが挙げられる。

[0043] [化1]



[0044] 前記一般式 (X) において、Wはq価の有機基を表し、qは3～10であり、R²は炭素数2～10の2価の炭化水素基を表し、mは1～150であり、nは1～60である。なお、一般式 (X) 中、複数のR²は同一であってもよく、異なるものであってもよく、複数のnは、同一数であってもよく、異なる数であってもよく、複数のmは、同一数であってもよく、異なる数であってもよい。

[0045] 前記一般式 (X) において、例えば、qが3であるとき、Wは3価の有機基を表し、前記一般式 (X) の末端の水酸基は3個となる。

q価の有機基としては、例えば、脂肪族鎖を有するq価の炭素数2～12の脂肪族炭化水素基；脂環構造を有するq価の炭素数3～12の脂環式炭化水素基；芳香環構造を有するq価の炭素数6～24の芳香族炭化水素基；酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を含む複素環構造を有するq価の複素環基、並びにグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールグルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトース、蔗糖、メチルグルコシド、及び上記に記載した以外の糖類又はその誘導体等の3価以上の多価アルコールが挙げられる。上記開始剤に関して、各種光学異性体も含む。これらに少量のアルキレンオキシドを反応させて得られる水酸基価換算分子量50～8,000のポリエーテルポリオールからなる群より選択される1種から水酸基を除いた残基が挙げられる。これらの中でも、前記q価の有機基は、環状エーテルの重合し

やすさの観点から、3価以上の多価アルコール類、糖類、及び水酸基価換算分子量50～8,000のポリエーテルポリオールからなる群より選択される1種から水酸基を除いた残基が好ましく、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、及びソルビトールからなる群より選択される1種から水酸基を除いた残基がより好ましい。

なお、これらの有機基は、さらに置換基を有していてもよい。前記有機基が有してもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボニル基、ホルミル基、エステル基、アミド基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、シリル基が挙げられる。

[0046] 前記R²としては、好ましくは炭素数2～6の直鎖又は分岐アルキレン基であり、より好ましくはテトラメチレン基、プロピレン基、又はエチレン基であり、さらに好ましくはプロピレン基又はエチレン基である。

[0047] 前記qは、水酸基の水素結合に起因する高粘度化を抑制でき、本発明の接着剤組成物を硬化させる際の取り扱い易さ、及び塗工性の容易さの観点から、好ましくは3～10であり、より好ましくは3～8であり、さらに好ましくは4～8である。

前記nは、硬化物の破断強度、及び破断伸びの向上、並びに耐光性が良好となる観点から、好ましくは1～60であり、より好ましくは2～55であり、さらに好ましくは3～45である。

前記mは、重合体の低粘度化による扱い易さの観点から、好ましくは1～150であり、より好ましくは2～135であり、さらに好ましくは3～120である。

[0048] なお、上記一般式(X)で表されるポリエーテルポリカーボネートポリオールでは、Wの隣に $(-O-C(=O)-O-C(CH_3)-CH_2-)_n$ で表される構造が形成され、 $(-O-C(=O)-O-C(CH_3)-CH_2-)_n$ で表される構造の一端に $(-O-R^2-)_m$ で表される構造が形成されている

が、これに限定されるものではなく、例えば、Wの隣に $(-O-R^2-)_m$ で表される構造が形成されていてもよい。

また、 $(-O-C(=O)-O-C(CH_3)-CH_2-)_n$ で表される構造に $(-O-R^2-)$ の構造単位が挿入されていてもよく、 $(-O-R^2-)_m$ で表される構造に $(-O-C(=O)-O-C(CH_3)-CH_2-)$ の構造単位が挿入されていてもよい。

さらに、 $(-O-R^2-)_m$ における R^2 が異なるものであった場合、 $(-O-R^2-)_m$ で表される構造は、ランダム構造及びブロック構造のいずれであってもよい。

[0049] ポリエーテルポリカーボネートポリオールの水酸基価は、好ましくは 8 mg KOH/g 以上、より好ましくは 16 mg KOH/g 以上、さらに好ましくは 22 mg KOH/g 以上であり、また、好ましくは 900 mg KOH/g 以下、より好ましくは 700 mg KOH/g 以下、さらに好ましくは 340 mg KOH/g 以下である。ポリエーテルポリカーボネートポリオールの水酸基価が前記上限値以下であれば、得られる接着剤組成物の硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びがより良好となりやすい。

ポリエーテルポリカーボネートポリオールの水酸基価は、JIS K 1557-1:2007のB法に従って、測定して算出した値である。

[0050] ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、 25°C における粘度は、好ましくは $150,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、より好ましくは $120,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $100,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、 25°C における粘度が前記上限値以下であれば、得られる接着剤組成物の硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びがより良好となりやすい。

ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、 25°C における粘度は、E型粘度計を用いて測定した値である。具体的には、後述する実施例に記載の方法で測定される。

[0051] ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、接着剤組成物全量

に対して好ましくは10～70質量%であり、より好ましくは15～60質量%であり、さらに好ましくは20～50質量%である。前記ポリエーテルポリカーボネートポリオール含有量が、前記下限値以上であると、得られる接着剤組成物の硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びがより良好となり、また、前記上限値以下であると、本発明の接着剤組成物を硬化させた硬化物の破断伸びがより優れたものとなる。

[0052] [ポリエーテルポリカーボネートポリオールの製造方法]

ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、触媒の存在下で、1分子中に活性水素含有基を3個以上有する開始剤と、環状エーテルと、二酸化炭素とを重合させることで得られる。

前記開始剤は、(開始剤)の項で説明したものをを用いることができ、環状エーテルは(環状エーテル)の項で説明したものをを用いることができる。

なお、2種類以上の環状エーテルを開始剤及び二酸化炭素と反応させる場合の開環付加重合は、ランダム重合であってもよく、ブロック重合であってもよく、また、ランダム重合及びブロック重合の組み合わせであってもよい。

[0053] 前記触媒としては、例えば、TBA系複合金属シアン化物錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒(以下「DMC触媒」ということがある)；コバルトサレン系触媒等の金属サレン錯体触媒；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ触媒；有機アルミニウム化合物及び遷移金属化合物よりなるチーグラナッタ触媒；ポルフィリンを反応させて得られる錯体としての金属配位ポルフィリン触媒；ホスファゼン触媒；イミノ基含有ホスファゼニウム塩；トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン；還元ロブソン型大環状配位子触媒(reduced Robson's type Macrocyclic ligandよりなる触媒)が好適に挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0054] DMC触媒としては、例えば、配位子がt-ブチルアルコールである亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体(以下「TBA-DMC触媒」ということが

ある)、配位子がエチレングリコールジメチルエーテル(「グライム」ともいうことがある)である亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体、配位子がジエチレングリコールジメチルエーテル(「ジグライム」ともいうことがある)である亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。

これらの中でも、重合時の活性がより高く、ポリエーテルポリカーボネートポリオールはM_w/M_nをより狭くできるため、より低粘度にすることができる観点から、TBA-DMC触媒が好ましい。

[0055] 金属サレン錯体触媒としては、例えば、特表2012-500867号、特開2015-129306号公報、及び特開2015-28182号公報に記載のコバルトサレン錯体、クロムサレン錯体、アルミニウムサレン錯体が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0056] 前記触媒は、ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける二酸化炭素の導入率を本発明で規定する範囲に調整しやすい観点から、DMC触媒及び金属サレン錯体触媒からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

また、前記触媒は、ランダム重合体のポリエーテルポリカーボネートポリオールを得る観点から、DMC触媒、還元ロブソン型大環状配位子触媒であることが好ましい。

[0057] 前記触媒の添加量としては、二酸化炭素の重合、及び環状エーテルの開環重合に必要な量である限り、できるだけ少量が好ましく、得られたポリエーテルポリカーボネートポリオールの100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.002~5質量部、さらに好ましくは0.05~3質量部となる量である。

前記触媒の添加量が少ないほど、生成物であるポリエーテルポリカーボネートポリオールに含まれる触媒の量を少なくできる。これにより、ポリエーテルポリカーボネートポリオールとイソシアネート基末端ウレタンプレポリ

マーとの反応性に対する前記触媒の影響を少なくできると共に、コストを低減することができる。

[0058] 前記重合反応は、反応性の観点から、0.1～15 MPaの加圧下で行うことが好ましく、0.2～10 MPaの加圧下で行うことがより好ましく、0.3～8 MPaの加圧下で行うことがさらに好ましい。

[0059] 前記重合反応の重合温度としては、好ましくは30～180℃、より好ましくは70～160℃、さらに好ましくは80～140℃である。

重合温度が、30℃以上であると、二酸化炭素の重合、及び環状エーテルの開環重合を確実に開始させることができ、また、180℃以下であると、触媒の重合活性低下を抑制できる。

[0060] 前記重合反応の重合時間としては、好ましくは2～18時間、より好ましくは2～14時間、さらに好ましくは2～10時間である。

重合時間が、2時間以上であると、反応遂行性に優れ、また、18時間以下であると、経済性に優れる。

[0061] 環状エーテルの仕込量としては、得られたポリエーテルポリカーボネートポリオールに対して、好ましくは40.0～99.0質量部、より好ましくは45.0～98.0質量部、さらに好ましくは50.0～97.0質量部である。

環状エーテルの仕込量が前記範囲内であると、得られる接着剤組成物の粘度が高くなり過ぎず、塗工時や硬化時の作業性が良好となりやすく、また接着性組成物の硬化物の柔軟性がより良好となりやすい。

[0062] 二酸化炭素の仕込量としては、得られたポリエーテルポリカーボネートポリオールに対して、好ましくは0.05～40質量%、より好ましくは0.10～35質量%、さらに好ましくは1.15～30質量%である。

二酸化炭素の仕込量が前記範囲内であると、得られる接着剤組成物の硬化物の耐光性及び破断強度がより良好となりやすい。

[0063] 本発明の接着剤組成物では、前記したポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける水酸基に対する、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポ

リマーにおけるイソシアネート基のモル比（イソシアネート基／水酸基）の100倍を表すイソシアネートインデックスが80以上150以下であるのが好ましい。

かかるイソシアネートインデックスは、好ましくは85以上、より好ましくは90以上、さらに好ましくは95以上であり、また、好ましくは140以下、より好ましくは130以下、さらに好ましくは120以下である。イソシアネートインデックスが前記好ましい範囲内であると、得られる接着剤組成物の硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びが良好となりやすい。

なお、イソシアネートインデックスは、ポリエーテルポリカーボネートポリオールの水酸基の合計モル数に対するイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーのイソシアネート基のモル数の比率を100倍した値である。

[0064] 〔鎖延長剤〕

本発明の接着剤組成物は、ハードセグメント形成による破断強度の向上の観点から、さらに、鎖延長剤を含有してもよい。前記鎖延長剤は、ポリオール及びポリアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種であって、イソシアネート基と反応する活性水素を少なくとも2個有することが好ましい。

[0065] 鎖延長剤の具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,12-ドデカンジオールの直鎖の脂肪族ジオール類；2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1,3-プロパンジオール、2,4-ヘプタンジオール、1,4-ジメチロールヘキサン、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ダ

イマージオール、ネオペンチルグリコールの分岐鎖を有する脂肪族ジオール類；1，4-シクロヘキサンジオール、1，4-シクロヘキサンジメタノール、1，4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1，4-ジヒドロキシエチルシクロヘキサンの脂環構造を有するジオール類；キシリレングリコール、1，4-ジヒドロキシエチルベンゼン、4，4'-メチレンビス（ヒドロキシエチルベンゼン）の芳香族基を有するジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールの3価以上の脂肪族アルコール類；N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシエチルプロピレンジアミン、2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミン、ジ-2-ヒドロキシプロピルエチレンジアミンのヒドロキシアミン類；エチレンジアミン、1，3-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、4，4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4，4'-ジフェニルメタンジアミン、メチレンビス（o-クロロアニリン）、キシリレンジアミン、メタキシレンジアミン、ジフェニルジアミン、トリレンジアミン、ヒドラジン、ピペラジン、N，N'-ジアミノピペラジンの水酸基を有さないポリアミン類を挙げることができる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0066] これらの中でも、得られる接着剤組成物の硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びがより良好となりやすい観点、工業的に安価に多量に入手が可能な観点で、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサンジオールが好ましく、1，4-ブタンジオールがより好ましい。

[0067] 鎖延長剤の分子量としては、60以上1，000以下が好ましく、60以上300未満がより好ましい。

鎖延長剤の分子量が前記範囲内であると、得られる接着剤組成物の硬化物の耐光性、破断強度、及び破断伸びがより良好となりやすい。

[0068] 本発明の接着剤組成物が鎖延長剤を含有する場合、その含有量は、硬化物が適切な破断強度を発現する観点から、ポリエーテルポリカーボネートポリオール100質量部に対して、好ましくは5～30質量部、より好ましくは6～25質量部、さらに好ましくは8～20質量部である。

[0069] 本発明の接着剤組成物は、さらに溶媒や、後述する添加剤等を含んでもよい。

溶媒としては、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの製造の際に必要なに応じて用い得る、上述した溶媒が好ましい。

また、溶媒を含有する場合、その量はイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー100質量部に対して、好ましくは30質量部以上、より好ましくは40質量部以上、さらに好ましくは50質量部以上であり、また、好ましくは500質量部以下、より好ましくは450質量部以下、さらに好ましくは400質量部以下である。

[0070] 本発明の接着剤組成物におけるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー及びポリエーテルポリカーボネートポリオールの合計の割合（含有量）は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは75質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上である。

[0071] [接着剤組成物に配合可能な添加剤]

本発明の接着剤組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて、加水分解抑制剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、充填剤、可塑剤、帯電防止剤、レベリング剤、他の任意成分等の添加剤を含み得る。

[0072] (加水分解抑制剤)

加水分解抑制剤としては、カルボジイミド系、イソシアネート系、オキサゾリン系、エポキシ系が挙げられる。加水分解抑制剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用い得る。これらの中でも、加水分解抑制効果の観点から、カルボジイミド系が好ましい。

カルボジイミド系加水分解抑制剤は、1分子中に1つ以上のカルボジイミド基を有する化合物である。モノカルボジイミド化合物としては、例えば、

ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ナフチルカルボジイミドが挙げられる。

ポリカルボジイミド化合物は、カルボジイミド化触媒の存在下でジイソシアネートを脱炭酸縮合反応させて生成できる。

上記ジイソシアネートとしては、例えば、MDI、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、1-メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート、IPDI、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートが挙げられる。

上記カルボジイミド化触媒としては、例えば、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、これらの3-ホスホレン異性体等のホスホレンオキシドが挙げられる。

[0073] 加水分解抑制剤の添加量は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー100質量部に対して、好ましくは5質量部以下、より好ましくは4.5質量部以下、さらに好ましくは3質量部以下である。

[0074] (酸化防止剤)

酸化防止剤を用いることで、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの熱劣化を防ぎ得る。

酸化防止剤としては、フェノール系化合物、アミン系化合物等のラジカル捕捉剤；硫黄系化合物及びリン系化合物等の過酸化分解剤；等が挙げられる。酸化防止剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用い得る。

酸化防止剤としては、安定性と酸化防止効果の観点から、ラジカル捕捉剤

であるフェノール系化合物を1種以上用いるのが好ましい。ラジカル捕捉剤である1種以上のフェノール系化合物と過酸化剤分解剤である1種以上のリン系化合物とを併用することもできる。

[0075] 酸化防止剤の添加量は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー100質量部に対して、好ましくは5質量部以下、より好ましくは3質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下である。

[0076] (紫外線吸収剤)

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、シアノアクリレート系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。紫外線吸収剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用い得る。

紫外線吸収剤の添加量は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー100質量部に対して、好ましくは3質量部以下、より好ましくは2.5質量部以下、さらに好ましくは2質量部以下である。

[0077] (光安定剤)

光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系化合物、ヒンダードピペリジン系化合物等が挙げられる。光安定剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用い得る。

光安定剤の添加量は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー100質量部に対して、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下である。

[0078] (充填剤)

充填剤としては、例えば無機又は有機充填剤、例えば特に天然、重質又は沈殿炭酸カルシウムであって、任意選択的に脂肪酸、特にステアリン酸によってコーティングされたもの、バライト(重晶石)、タルク、石英粉、ケイ砂、ドロマイト、ウォラストナイト、カオリン、焼成カオリン、マイカ(ケイ酸カリウムアルミニウム)、ゼオライト、モレキュラーシーブ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、熱分解プロセスからの

微粉碎シリカを含むシリカ、工業的に製造されたカーボンブラック、黒鉛、金属粉末、例えばアルミニウム、銅、鉄、銀又は鉄鋼、PVC粉末又は中空球並びに難燃性充填剤、例えば水酸化物又は水和物、特にアルミニウムの水酸化物又は水和物、好ましくは水酸化アルミニウムが挙げられる。

充填剤の添加量は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー100質量部に対して、好ましくは80質量部以下、より好ましくは70質量部以下、さらに好ましくは60質量部以下である。

[0079] (可塑剤)

可塑剤としては、例えばジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジブチルフタレート、ジラウリルフタレート、ジオクチルアジペート、ジイソニルフタレート(DINP)、ジイソデシルフタレート(DIDP)、ジイソデシルアジペート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル、エポキシ化大豆油、塩素化パラフィン、流動パラフィンが挙げられる。

可塑剤の添加量は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー100質量部に対して、好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下、さらに好ましくは25質量部以下である。

[0080] (帯電防止剤)

帯電防止剤としては、無機塩、多価アルコール化合物、イオン性液体、界面活性剤等が挙げられる。帯電防止剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて用い得る。

これらの中でもイオン性液体が好ましい。なお、「イオン性液体」は常温溶融塩ともいい、25℃で流動性がある塩である。

帯電防止剤の添加量は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.03質量部以上、さらに好ましくは0.05質量部以上であり、また、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下、さらに好ましくは3質

量部以下である。

[0081] (レベリング剤)

レベリング剤としては、例えば、アクリル系レベリング剤、フッ素系レベリング剤、シリコン系レベリング剤等が挙げられる。レベリング剤は、1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ用い得る。これらの中でも、アクリル系レベリング剤が好ましい。

レベリング剤の添加量は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー100質量部に対して、好ましくは0.001質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、さらに好ましくは0.1質量部以上であり、また、好ましくは2質量部以下、より好ましくは1.5質量部以下、さらに好ましくは1質量部以下である。

[0082] (他の任意成分)

他の任意成分としては、例えば、触媒、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー以外の他の樹脂、金属粉、着色剤(顔料等)、箔状物、導電剤、シランカップリング剤、潤滑剤、腐食防止剤、耐熱安定剤、重合禁止剤、消泡剤等が挙げられる。

[0083] <接着剤組成物の製造方法>

本発明の接着剤組成物の製造方法は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー及びポリエーテルポリカーボネートポリオールを含む接着剤組成物の製造方法であって、

触媒の存在下で、1分子中に活性水素含有基を3個以上有する開始剤と、環状エーテルと、二酸化炭素とを重合させて、ポリエーテルポリカーボネートポリオールを得、当該ポリエーテルポリカーボネートポリオール及びイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを混合する。

前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールの1分子中の前記二酸化炭素に由来する構成単位の割合は10~30質量%である。

[0084] 本発明の接着剤組成物は、ポリエーテルポリカーボネートポリオール及びイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを混合することで得られる。ポ

リエーテルポリカーボネートポリオールは、〔ポリエーテルポリカーボネートポリオールの製造方法〕の項で説明した製造方法により得られる。

ポリエーテルポリカーボネートポリオール及びイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを混合する際、さらに必要に応じ含有させる触媒成分、溶媒、及び前記した添加剤を加えてもよい。前記混合には、加熱装置を備えたプラストミル、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等の公知の攪拌混合機を用い得る。前記混合は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下あるいは減圧脱水雰囲気下で行うのが好ましい。

なお、前記各成分の投入順序に特に制限はない。

[0085] (二液型の接着剤組成物)

本発明の接着剤組成物は、主剤及び硬化剤からなる二液型の接着剤組成物としてもよい。本発明の接着剤組成物を二液型の接着剤組成物とする場合、例えば、前記したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを含む主剤と、前記したポリエーテルポリカーボネートポリオールを含む硬化剤としてもよい。主剤は、例えば、前記したイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー、及び必要に応じて含有させる溶媒や、前記した添加剤の1種又は2種以上を均一に攪拌混合することで製造できる。また、硬化剤は、例えば、前記したポリエーテルポリカーボネートポリオール、必要に応じ含有させる触媒成分、溶媒、及び前記した添加剤の1種又は2種以上を均一に攪拌混合することで製造できる。

攪拌混合には、加熱装置を備えたプラストミル、ニーダー、バンバリーミキサー、ロール等の公知の攪拌混合機を用い得る。攪拌混合は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下あるいは減圧脱水雰囲気下で行うのが好ましい。

なお、前記各成分の投入順序に特に制限はない。

主剤及び硬化剤は、それぞれ別の容器に収容される。容器は、チューブ、瓶等、様々なものを利用できる。

[0086] 本発明の接着剤組成物が二液型の接着剤組成物の場合、当該接着剤組成物における主剤及び硬化剤の合計の割合（含有量）は、50質量%以上100

質量%以下であるのが好ましい。主剤及び硬化剤の合計の割合は、より好ましくは55質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上であり、また、より好ましくは100質量%未満、さらに好ましくは99.5質量%以下、よりさらに好ましくは95質量%以下である。

二液型の接着剤組成物における主剤と硬化剤との含有量比は、前述のイソシアネートインデックスに基づいて決定される。

本発明の接着剤組成物の固形分中の主剤及び硬化剤の合計の割合（含有量）は、好ましくは80質量%以上であり、より好ましくは90質量%以上であり、さらに好ましくは95質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0087]（使用方法）

本発明の接着剤組成物が二液型の接着剤組成物の場合、前記主剤と前記硬化剤とを混合して用いればよい。

本発明の接着剤組成物は、例えば5～90℃、相対湿度5～95%の条件下で硬化できる。混合の際の温度は、好ましくは10℃以上、より好ましくは15℃以上、さらに好ましくは20℃以上であり、また、好ましくは90℃以下、より好ましくは80℃以下、さらに好ましくは60℃以下である。温度を前記範囲内にとするとウレタン反応以外の副反応を抑制しやすい。

[0088] 本発明の接着剤組成物は、ガラス、ゴム、金属と樹脂材料等を接着するために使用できる。樹脂材料としては、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体、シクロオレフィンポリマーのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのポリエステル；ポリメチルメタクリレート；ポリカーボネート；ポリスチレン；アクリロニトリル・スチレン共重合体；ポリ塩化ビニル；ポリアセテート；アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体；ポリアミドが挙げられる。

これらの樹脂材料はフレーム処理、コロナ処理、イトロ処理の表面処理がなされていてもよい。また、これらの樹脂材料はタルク、炭酸カルシウム、

アルミナ等の充填剤を含有していてもよく、炭素繊維、ガラス繊維で強化されていてもよい。

[0089] 本発明の接着剤組成物は、種々の構造体の部品同士の接合に使用できる。また、本発明の接着剤組成物は、接着剤として用いられるほか、例えば、コーティング剤、塗料、防水材、床材、エラストマー、人工皮革、スパンデックスとして用い得る。

[0090] <硬化物>

本発明の硬化物は、本発明の接着剤組成物を硬化した硬化物である。

[0091] (物性)

本発明の接着剤組成物の硬化物は、破断強度が好ましくは0.8MPa以上であり、より好ましくは1.5MPa以上であり、さらに好ましくは3.0MPa以上である。

本発明の接着剤組成物の硬化物は、破断伸びが好ましくは15.0%以上であり、より好ましくは30.0%以上であり、さらに好ましくは50.0%以上である。

前記破断強度及び破断伸びは、後述する実施例に記載の方法で測定される。

実施例

[0092] 以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明は、下記実施例により限定されるものではない。

[0093] (評価方法)

<1分子中の水酸基数(末端基数)>

各ポリオール合成の際にそれぞれ用いた開始剤の水酸基数を、そのまま各ポリオールの1分子中の水酸基数(末端基数)とした。例えばグリセリンの場合は3、ペンタエリスリトールの場合は4、ソルビトールの場合は6となる。

[0094] <水酸基価、水酸基価換算分子量>

後述の合成例で得られた各ポリオールの水酸基価(OHV)は、JIS

K 1557 (2007) に準拠して、アセチル化試薬を用いた方法にて算出した。

前記ポリオールの水酸基価換算分子量は、前記水酸基価を、 $[56, 100 / (\text{水酸基価})] \times (\text{官能基数})$ の式に当てはめて算出した。

[0095] <数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n)>

後述の合成例で得られた各ポリオールの数平均分子量 (M_n)、及び分子量分布 (M_w/M_n) は、以下に記載する方法により測定して得られた値である。

分子量測定用の標準試料として重合度の異なる単分散ポリスチレンの数種類について、市販のGPC測定装置 (HLC-8320GPC、東ソー・テクノシステム株式会社製) を用いて測定し、ポリスチレンの分子量と保持時間との関係をもとに検量線を作成し、測定試料であるポリオールをテトラヒドロフランで0.5質量%に希釈し、孔径0.5 μm のフィルターに通過させた後、当該測定試料について、上記GPC測定装置を用いて測定した。上記検量線を用いて、測定試料のGPCスペクトルをコンピュータ解析することにより、 M_n 及び M_w を求めた。

[0096] <ポリオール中のPO-PO-PO連鎖 (AO-AO-AO連鎖)、PO-PO-CO₂連鎖 (AO-AO-CO₂連鎖)、及びCO₂-PO-CO₂連鎖 (CO₂-AO-CO₂連鎖) の定量、並びにポリオール中のプロピレンカーボネートの割合、及び二酸化炭素に由来する構成単位の割合>

後述の合成例で得られた各ポリオールを10質量%となるように重クロロホルムに溶解し、分解能400MHzのNMR装置 (JNM-ECZ400S FT-NMR、日本電子社製品名) で¹H-NMRを測定した。得られた結果から、両端がカーボネートに隣接する環状エーテルとしてのプロピレンオキシドPO (式量58) のメチル基由来3Hピーク ($\delta 1.34 \text{ ppm}$) の面積S1、一端がカーボネート、他端がPOに隣接するPOのメチル基由来3Hピーク ($\delta 1.29 \text{ ppm}$) の面積S2、両端にPOが隣接するPOのメチル基由来3Hピーク ($\delta 1.14 \text{ ppm}$) の面積S3、副生物である

プロピレンカーボネート（式量 102）のメチル基由来 3H ピーク（ δ 1.49 ppm）の面積 S4 に基づいて、下記式よりポリオール中の CO₂-PO-CO₂ 連鎖の割合（完全交互共重合体の割合）、PO-PO-CO₂ 連鎖の割合（ランダム共重合体の割合）、PO-PO-PO 連鎖の割合（PPG の割合）、及びプロピレンカーボネートの割合を算出した。なお、下記式において、両端がカーボネートに隣接する PO の式量は 102、一端がカーボネート、他端が PO に隣接する PO の式量は 102 とした。

また、ポリオール中の二酸化炭素に由来する構成単位の割合（CO₂（式量 44）の割合）を下記式より算出した。

$$(\text{CO}_2\text{-PO-CO}_2\text{連鎖の割合 [質量\%]}) = S1 \times 102 / (S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58 + S4 \times 102) \times 100$$

$$(\text{PO-PO-CO}_2\text{連鎖の割合 [質量\%]}) = S2 \times 102 / (S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58 + S4 \times 102) \times 100$$

$$(\text{PO-PO-PO連鎖の割合 [質量\%]}) = S3 \times 58 / (S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58 + S4 \times 102) \times 100$$

$$(\text{プロピレンカーボネートの割合 [質量\%]}) = S4 \times 102 / (S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58 + S4 \times 102) \times 100$$

$$(\text{CO}_2\text{の割合 [質量\%]}) = (S1 + S2) / \{ (S1 \times 102 + S2 \times 102 + S3 \times 58) \} \times 44 \times 100$$

[0097] <25℃における粘度>

ポリオールの 25℃における粘度は、E 型粘度計（VISCOMETER TV-22、東機産業株式会社製）を用いて測定した。

[0098] <熱分解測定>

15 ml のバイアルに後述の合成例で得られた各ポリオールを 5 g 入れ、窒素で置換して密栓し、80℃で 7 日間高温保管した。その後、高速 GPC 装置（HLC-8320GPC、東ソー・テクノシステム株式会社製）を用い、テトラヒドロフランを展開溶媒として分析を実施し、高温保管後のプロピレンカーボネートの面積割合を算出した。

[0099] <フィルム成形性>

各例で得られたウレタン樹脂を市販のPETフィルム上に厚みが250 μ mとなるように塗布し、油圧成型機にてプレス成型し、ウレタン樹脂フィルムを得た。得られたウレタン樹脂フィルムを目視にて観察し、下記基準で評価した。

[評価基準]

A：フィルム表面が平坦である

C：フィルム表面に凹凸がある

[0100] <耐光性>

上記で得られたウレタン樹脂フィルムを、50 $^{\circ}$ CのQUV試験装置（QUV/SE、Q-Lab Corporation社製）で120時間保管した後にウレタン樹脂フィルムを180 $^{\circ}$ 折り曲げ、破損するかどうかを観察することで、UVによる劣化程度を評価した。破損しなかった場合は「A」、破損した場合は「C」とした。

[0101] <引張試験>

上記で得られたウレタン樹脂フィルムについて、ダンベル型枠（ダンベル3号）で打ち抜いて、試験片を得た。引張試験機（製品名：テンシロン万能試験機RTG-1310、エー・アンド・デイ社製）を用いて、JIS K 7312：1996に依拠して、破断強度（単位：MPa）、及び破断伸び（単位：%）を測定した。測定条件は、温度23 $^{\circ}$ C、チャック間距離40mm、引張速度50mm/分とした。

[0102] <ポリエーテルポリカーボネートポリオール合成>

[合成例1]

開始剤として、ソルビトールにプロピレンオキシドを付加したポリプロピレンポリオール（数平均分子量870）を用いた。

反応器に、上記開始剤46.0g及び触媒として配位子がt-ブチルアルコールである亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体（以下、「TBA-DMC触媒」と記す。）0.04gを仕込み、反応器を130 $^{\circ}$ Cに加熱し、二酸化

炭素を導入して、加圧（約2.0 MPa）した後に減圧（約0.1 MPa）する一連の操作を3回繰り返した後、130℃で2時間脱気した。脱気後、二酸化炭素圧力を6.0 MPaまで加圧して触媒を活性化させた。次いで、合成時の二酸化炭素圧力を6.0 MPaに保持し、環状エーテルとしてのプロピレンオキシド（PO）を26.0 g加え、発熱したことを確認後、液温を110℃に降温し、さらにPO 232 gを14時間かけて加えた。110℃で3時間反応させた後、液温を130℃まで昇温して、減圧下で5時間保持し、副生物のプロピレンカーボネートを除去した。その後、反応器から反応物を取り出し、水酸基価が44.9 mg KOH/g、CO₂の割合が24.1質量%のポリエーテルポリカーボネートポリオール（ポリオール（a1））を得た。環状エーテルとしてのプロピレンオキシドの仕込み量は得られたポリエーテルポリカーボネートポリオールの100質量部に対して75.6質量部であった。

[0103] [合成例2]

触媒を活性化させる際の二酸化炭素圧力を1.5 MPa、及び合成時の二酸化炭素圧力を1.5 MPaに変えた以外は合成例1と同様の手順で合成を行い、水酸基価が44.1 mg KOH/g、CO₂の割合が12.3質量%のポリエーテルポリカーボネートポリオール（ポリオール（a2））を得た。環状エーテルとしてのプロピレンオキシドの仕込み量は得られたポリエーテルポリカーボネートポリオールの100質量部に対して87.5質量部であった。

[0104] [合成例3]

開始剤として、ペンタエリスリトールにプロピレンオキシドを付加したポリプロピレンポリオール（数平均分子量600）を用いた。

反応器に、上記開始剤33.0 g及び触媒としてTBA-DMC触媒0.04 gを仕込み、反応器を130℃に加熱し、二酸化炭素を導入して、加圧（約2.0 MPa）した後に減圧（約0.1 MPa）する一連の操作を3回繰り返した後、130℃で2時間脱気した。脱気後、二酸化炭素圧力を1.

5 MP a まで加圧して触媒を活性化させた。次いで、合成時の二酸化炭素圧力を 1.5 MP a に保持し、環状エーテルとしての PO を 32.0 g 加え、発熱したことを確認後、液温を 110°C に降温し、さらに PO 285 g を 17 時間かけて加えた。110°C で 3 時間反応させた後、液温を 130°C まで昇温して、減圧下で 5 時間保持し、副生物のプロピレンカーボネートを除去した。その後、反応器から反応物を取り出し、水酸基価が 31.5 mg KOH/g、CO₂ の割合が 12.5 質量% のポリエーテルポリカーボネートポリオール（ポリオール（a3））を得た。環状エーテルとしてのプロピレンオキシドの仕込み量は得られたポリエーテルポリカーボネートポリオールの 100 質量部に対して 87.2 質量部であった。

[0105] [合成例 4]

開始剤として、グリセリンにプロピレンオキシドを付加したポリプロピレンポリオール（数平均分子量 1000）を用いた。

反応器に、上記開始剤 51.0 g 及び触媒として TBA-DMC 触媒 0.07 g を仕込み、反応器を 130°C に加熱し、二酸化炭素を導入して、加圧（約 2.0 MP a）した後に減圧（約 0.1 MP a）する一連の操作を 3 回繰り返した後、130°C で 2 時間脱気した。脱気後、二酸化炭素圧力を 1.5 MP a まで加圧して触媒を活性化させた。次いで、合成時の二酸化炭素圧力を 1.5 MP a に保持し、環状エーテルとしての PO を 30.0 g 加え、発熱したことを確認後、液温を 110°C に降温し、さらに PO 270 g を 16 時間かけて加えた。110°C で 3 時間反応させた後、液温を 130°C まで昇温して、減圧下で 5 時間保持し、副生物のプロピレンカーボネートを除去した。その後、反応器から反応物を取り出し、水酸基価が 28.9 mg KOH/g、CO₂ の割合が 11.4 質量% のポリエーテルポリカーボネートポリオール（ポリオール（a4））を得た。環状エーテルとしてのプロピレンオキシドの仕込み量は得られたポリエーテルポリカーボネートポリオールの 100 質量部に対して 88.4 質量部であった。

[0106] [合成例 5]

反応器に、開始剤としてソルビトール 25.0 g 及び触媒としてコバルトサレン錯体 1.8 g を仕込み、反応器を 50°C に加熱し、二酸化炭素を導入して、加圧（約 2.0 MPa）した後に減圧（約 0.1 MPa）する一連の操作を 3 回繰り返した後、二酸化炭素圧力を 2.0 MPa まで加圧して触媒を活性化させた。その後、二酸化炭素で容器内を置換しながら、環状エーテルとしての PO を 143 g 加え、6 時間反応させた。反応後、メタノールを 66.7 ml 添加し、溶媒をクエンチした。クエンチ後、液温を 130°C まで昇温して、減圧下で 5 時間保持し、副生物のプロピレンカーボネートを除去した。その後、反応器から反応物を取り出し、水酸基価が 47.5 mg KOH/g、CO₂ の割合が 43.1 質量% のポリエーテルポリカーボネートポリオール（ポリオール（c1））を得た。環状エーテルとしてのプロピレンオキシドの仕込み量は得られたポリエーテルポリカーボネートポリオールの 100 質量部に対して 56.7 質量部であった。

[0107] <ポリプロピレンポリオールの合成>

[合成例 6]

開始剤として、ソルビトールにプロピレンオキシドを付加したポリプロピレンポリオール（分子量 870）を用いた。

反応器に、上記開始剤 46.0 g 及び触媒として TBA-DMC 触媒 0.04 g を仕込み、反応器を 130°C に加熱し、窒素を導入して、加圧（約 0.5 MPa）した後に減圧（約 0.1 MPa）する一連の操作を 3 回繰り返した後、130°C で 2 時間脱気した。脱気後、窒素圧力を 0.1 MPa まで加圧した。次いで、環状エーテルとしての PO を 35.0 g 加え、発熱したことを確認後、さらに PO 319 g を 18 時間かけて加えた。130°C で 2 時間反応させた後、液温 130°C、減圧下で 2 時間保持した。その後、反応器から反応物を取り出し、水酸基価が 44.2 mg KOH/g のポリプロピレンポリオール（ポリオール（c2））を得た。

[0108] [合成例 7]

開始剤として、グリセリンにプロピレンオキシドを付加したポリプロピレ

ンポリオール（分子量1000）を用いた。

反応器に、上記開始剤47.0g及び触媒としてTBA-DMC触媒0.04gを仕込み、反応器を130℃に加熱し、窒素を導入して、加圧（約0.5MPa）した後に減圧（約0.1MPa）する一連の操作を3回繰り返した後、130℃で2時間脱気した。脱気後、窒素圧力を0.1MPaまで加圧した。次いで、環状エーテルとしてのPOを35.0g加え、発熱したことを確認後、さらにPO 318gを18時間かけて加えた。130℃で2時間反応させた後、液温130℃、減圧下で2時間保持した。その後、反応器から反応物を取り出し、水酸基価が22.5mgKOH/gのポリプロピレンポリオール（ポリオール（c3））を得た。

[0109]

[表1]

ポリオール	1分子中の水酸基数	水酸基価 (mgKOH/g)	分子量 (水酸基価換算分子量)	Mn	Mw/Mn	PO-PO-PO連鎖の割合 (質量%)	PO-PO-CO ₂ 連鎖の割合 (質量%)	CO ₂ -PO-CO ₂ 連鎖の割合 (質量%)	プロピレノカーボネートの割合 (質量%)	CO ₂ の割合 (質量%)	25°Cにおける粘度 (mPa·s)	熱分解測定 [80°C 7日] (%)
(a1)	6	44.9	7500	8800	1.97	44.0	42.6	13.0	0.4	24.1	100,000	1.0
(a2)	6	44.1	7633	8616	1.87	71.4	23.6	4.8	0.2	12.3	6000	0.5
(a3)	4	31.5	7124	8000	1.80	70.8	26.1	2.8	0.3	12.5	7500	0.5
(a4)	3	28.9	5824	10800	1.28	73.4	23.1	3.2	0.3	11.4	9000	0.5
(c1)	6	47.5	7086	10000	1.40	0.0	7.3	92.3	0.4	43.1	>500,000	10.0
(c2)	6	44.2	7615	11000	1.10	100.0	0.0	0.0	0	0	1200	0.2
(c3)	3	22.5	7480	11200	1.08	100.0	0.0	0.0	0	0	300	0.2

[表1]

[0110] 以下の例において、例1～例4は実施例、例5～例7は比較例である。

[例1]

(1) イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの合成（主剤の調製）

攪拌機を備えた2000mlの反応容器内に、ポリエチレングリコール末端ポリプロピ

レングリコール（平均水酸基数2、水酸基価換算分子量4,000）を280g加え、次いで、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（イソシアネート基含量33.6質量%）（以下、MDI）を126g加え、室温（25℃）で混合した後、80℃に加熱して3時間反応させた。その後、オキシエチレン基末端ポリオキシエチレン／プロピレンポリオール（平均水酸基数3、数平均分子量5,100、1級アルコール含有量14.5質量%）を560g加え混合し、80℃に加熱して3時間反応させた（イソシアネートインデックス：216）。次に、反応液の温度が室温（25℃）になるまで冷却した後、可塑剤としてDIDP（フタル酸イソデシル）を100g、及び加水分解抑制剤としてカルボジイミド変性MDI（商品名：ミリオネートMTL、東ソー株式会社製、イソシアネート含有率28.9%）を577g加え混合し、室温（25℃）で攪拌し、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーP1を得た（イソシアネートインデックス：1067）。

[0111] (2) 硬化剤の調製

反応容器中に、合成例1で得られたポリエーテルポリカーボネートポリオール（a1）48.0g、鎖延長剤として1,4-BD8.8g及びメタキシレンジアミン（MXDA）1.0g、充填剤としてゼオライト（商品名：SP#600、日東粉化工業株式会社製）10.33g、触媒としてトリエチレンジアミン0.05gを加え、遠心攪拌機で攪拌し硬化剤を得た。

[0112] (3) ウレタン樹脂の合成

上記で得られた硬化剤68.2gと、主剤として、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーP1 85.4g及びカルボジイミド変性MDI（商品名：ミリオネートMTL） 5.5gとを攪拌機にて室温（25℃）で混

合し反応させ、ウレタン樹脂を得た(イソシアネートインデックス：110)。
。

ここで、ポリエーテルポリカーボネートポリオール(a1)が有する水酸基数に対する、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーP1のイソシアネート基の数を100倍した値を、上記のイソシアネートインデックスとした。

[0113] [例2～7]

主剤及び硬化剤の種類並びに配合量を表2に示すように変更した以外は、例1と同様の手順でウレタン樹脂を製造した。

各接着剤組成物のイソシアネートインデックス、並びにフィルム成形性、耐光性、破断強度、及び破断伸びの評価結果を表2に示す。

[0114]

[表2]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
		(A1)	(A2)	(A3)	(A4)	(C1)	(C2)	(C3)
単位								
主剤	イソシアネート基末端 ウレタンプレポリマーP1	85.4	85.4	85.4	85.4	85.4	85.4	85.4
	ミリオネートMTL	5.5	5.4	4.9	4.9	5.4	5.4	5.4
硬化剤	(a1)	48.0	-	-	-	-	-	-
	(a2)	-	48.0	-	-	-	-	-
	(a3)	-	-	48.0	-	-	-	-
	(a4)	-	-	-	48.0	-	-	-
	(c1)	-	-	-	-	48.0	-	-
	(c2)	-	-	-	-	-	48.0	-
	(c3)	-	-	-	-	-	-	48.0
	1,4-BD	8.8	8.62	9.1	9.05	8.58	8.55	8.16
	MXDA	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	トリエチレンジアミン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
SP600(ゼオライト)	10.33	10.43	9.63	9.63	10.47	10.05	10.89	
イソシアネートインデックス	110	110	110	110	110	110	110	
フィルム成形性	A	A	A	A	A	C	A	A
耐光性	A	A	A	A	A	— ^{*1}	C	C
評価	引張試験	7.0	6.0	3.5	0.9	— ^{*1}	2.8	0.7
	破断強度	105.0	112.7	70.0	20.5	— ^{*1}	99.6	10.2
	破断伸び							

*1: 評価不能

[0115] 例1～4で得られたウレタン樹脂は、いずれもフィルム成形性が良好である。また、その硬化物は、いずれも耐光性、破断強度、及び破断伸びの項目で良好な結果が得られており、耐光性、破断強度、及び破断伸びに優れるこ

とがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー及びポリエーテルポリカーボネートポリオールを含む接着剤組成物であって、
- 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、1分子中に末端基を3個以上有し、並びに開始剤に由来する構成単位、環状エーテルに由来する構成単位、及び二酸化炭素に由来する構成単位を有し、かつ1分子中の前記二酸化炭素に由来する構成単位の割合が、10～30質量%である、接着剤組成物。
- [請求項2] 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールの水酸基価換算分子量は500～20,000である、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項3] 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールの、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)は1.05～3.00である、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項4] 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける前記二酸化炭素に由来する構成単位、前記環状エーテルに由来する構成単位、及び前記二酸化炭素に由来する構成単位がこの順に連鎖した構成単位の割合は、2質量%以上である、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項5] 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールが有する前記環状エーテルに由来する構成単位は、エチレンオキシドに由来する構成単位、及びプロピレンオキシドに由来する構成単位からなる群より選択される少なくとも1種の構成単位である、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項6] 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールが有する末端基が水酸基である、請求項1に記載の接着剤組成物。
- [請求項7] 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールにおける水酸基に対する前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーにおけるイソシアネート基のモル比の100倍が80以上150以下ある、請求項6

に記載の接着剤組成物。

[請求項8] 前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールは、接着剤組成物全量に対して10～70質量%である、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項9] さらに、鎖延長剤を含有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の接着剤組成物の硬化物。

[請求項11] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー及びポリエーテルポリカーボネートポリオールを含む接着剤組成物の製造方法であって、

触媒の存在下で、1分子中に活性水素含有基を3個以上有する開始剤と、環状エーテルと、二酸化炭素とを重合させて、ポリエーテルポリカーボネートポリオールを得、当該ポリエーテルポリカーボネートポリオール及びイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを混合し、

前記ポリエーテルポリカーボネートポリオールの1分子中の二酸化炭素に由来する構成単位の割合は10～30質量%である、接着剤組成物の製造方法。

[請求項12] 前記触媒が、複合金属シアン化物錯体触媒及び金属サレン錯体触媒からなる群より選択される少なくとも1種を含む、請求項11に記載の接着剤組成物の製造方法。

[請求項13] 前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーはポリオールとポリイソシアネート化合物とを、前記ポリオールにおける水酸基に対する前記ポリイソシアネート化合物におけるイソシアネート基のモル比の100倍が、110以上600以下となるように反応させた反応生成物である、請求項11又は12に記載の接着剤組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/014492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C09J 175/08(2006.01)i FI: C09J175/08		
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) C09J175/08		
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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2022-27509 A (AGC INC) 10 February 2022 (2022-02-10) claims 1-16, paragraphs [0136]-[0182], synthesis examples 1, 5, 9-13, examples 1, 4, tables 1-2	1-13
Y	WO 2021/132558 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 01 July 2021 (2021-07-01) paragraph [0014]	1-13
Y	WO 2020/095995 A1 (ADEKA CORPORATION) 14 May 2020 (2020-05-14) paragraph [0031]	1-13
Y	JP 2021-59722 A (AGC INC) 15 April 2021 (2021-04-15) paragraph [0032]	11-13
Y	JP 2010-516796 A (BASF SE) 20 May 2010 (2010-05-20) claims 1-23, example 1, paragraph [0073]	1-13
A	JP 2018-511689 A (REPSOL, S.A.) 26 April 2018 (2018-04-26) entire text, all drawings	1-13
<input checked="" 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 16 May 2023		Date of mailing of the international search report 30 May 2023
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

International application No.

PCT/JP2023/014492

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-528997 A (REPSOL, S.A.) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2019-536848 A (REPSOL, S.A.) 19 December 2019 (2019-12-19) entire text, all drawings	1-13
P, A	WO 2023/013510 A1 (AGC INC) 09 February 2023 (2023-02-09) entire text, all drawings	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/014492

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-27509	A	10 February 2022	(Family: none)	
WO	2021/132558	A1	01 July 2021	CN 114901774	A
paragraphs [0024]-[0025]					
WO	2020/095995	A1	14 May 2020	US 2021/0380749	A1
paragraph [0035]					
				EP 3878917	A1
				CN 112955515	A
JP	2021-59722	A	15 April 2021	(Family: none)	
JP	2010-516796	A	20 May 2010	WO 2008/092767	A1
claims 1-23, example 1, p. 18, lines 4-20					
				EP 2115032	A1
				CN 101611074	A
JP	2018-511689	A	26 April 2018	US 2018/0334529	A1
				WO 2016/166165	A1
				EP 3283547	A1
JP	2018-528997	A	04 October 2018	US 2018/0230267	A1
				WO 2017/021448	A1
				CN 107922604	A
JP	2019-536848	A	19 December 2019	US 2019/0315915	A1
				WO 2018/073313	A1
				EP 3328915	A1
				CN 110023374	A
WO	2023/013510	A1	09 February 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 175/08(2006.01)i FI: C09J175/08		
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）） C09J175/08 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）		
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
Y	JP 2022-27509 A (AGC株式会社) 10.02.2022 (2022-02-10) 請求項1-16、[0136]-[0182]、合成例1, 5, 9-13、例1, 4、表1-2	1-13
Y	WO 2021/132558 A1 (三洋化成工業株式会社) 01.07.2021 (2021-07-01) [0014]	1-13
Y	WO 2020/095995 A1 (株式会社A D E K A) 14.05.2020 (2020-05-14) [0031]	1-13
Y	JP 2021-59722 A (AGC株式会社) 15.04.2021 (2021-04-15) [0032]	11-13
Y	JP 2010-516796 A (ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 20.05.2010 (2010-05-20) 請求項1-23、実施例1、[0073]	1-13
A	JP 2018-511689 A (レブソル・ソシエダッド・アノニマ) 26.04.2018 (2018-04-26) 全文、全図	1-13
<input checked="" 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 16.05.2023		国際調査報告の発送日 30.05.2023
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） 井上 明子 4Z 2566 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-528997 A (レプソル・ソシエタッド・アノニマ) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 全文、全図	1-13
A	JP 2019-536848 A (レプソル・エセ・ア) 19.12.2019 (2019 - 12 - 19) 全文、全図	1-13
P, A	WO 2023/013510 A1 (A G C株式会社) 09.02.2023 (2023 - 02 - 09) 全文、全図	1-13

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/JP2023/014492

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-27509 A	10.02.2022	(ファミリーなし)	
WO 2021/132558 A1	01.07.2021	CN 114901774 A [0024] - [0025]	
WO 2020/095995 A1	14.05.2020	US 2021/0380749 A1 [0035] EP 3878917 A1 CN 112955515 A	
JP 2021-59722 A	15.04.2021	(ファミリーなし)	
JP 2010-516796 A	20.05.2010	WO 2008/092767 A1 請求項1-23、実施例 1、18頁4-20行 EP 2115032 A1 CN 101611074 A	
JP 2018-511689 A	26.04.2018	US 2018/0334529 A1 WO 2016/166165 A1 EP 3283547 A1	
JP 2018-528997 A	04.10.2018	US 2018/0230267 A1 WO 2017/021448 A1 CN 107922604 A	
JP 2019-536848 A	19.12.2019	US 2019/0315915 A1 WO 2018/073313 A1 EP 3328915 A1 CN 110023374 A	
WO 2023/013510 A1	09.02.2023	(ファミリーなし)	