

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175105 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/22 (2006.01) *C08L 77/00* (2006.01)
C08G 65/329 (2006.01) *C08L 101/12* (2006.01)
C08G 69/40 (2006.01) *C08L 71/00* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *C08G 63/668* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004812

(22) 国際出願日: 2020年2月7日(07.02.2020)

(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 2019-032295 2019年2月26日(26.02.2019) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (**TORAY INDUSTRIES, INC.**) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 浅野到 (**ASANO, Itaru**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 井砂友香 (**ISAGO, Yuka**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 宮浦健志 (**MIYAURA, Kenshi**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 岩田寛和 (**IWATA, Hirokazu**); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社 名古屋事業場内 Aichi (JP). 御山寿 (**MIYAMA, Hisashi**); 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 東レ株式会社 東京事業場内 Tokyo (JP). 西田幹也 (**NISHIDA, Mikiya**); 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 東レ株式会社 東京事業場内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** POLYALKYLENE GLYCOL COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND RESIN COMPOSITION INCORPORATING POLYALKYLENE GLYCOL COPOLYMER

(54) 発明の名称: ポリアルキレングリコール共重合体、その製造方法およびポリアルキレングリコール共重合体を配合した樹脂組成物

(57) **Abstract:** A polyalkylene glycol copolymer that has a weight-average molecular weight of 5,000 to 100,000 and a total content of functional groups selected from a carboxy group, epoxy group, hydroxy group, and amino group of 0.1 mmol/g to 3.0 mmol/g. Provided is a polyalkylene glycol copolymer that exhibits good dispersibility in thermoplastic resins and thermosetting resins and that can impart flexibility and prevent leakage from resins.

(57) 要約: ポリアルキレングリコール共重合体であり、重量平均分子量が5,000~100,000、かつカルボキシ基、エポキシ基、水酸基、およびアミノ基から選ばれる官能基の合計含有量が0.1 mmol/g~3.0 mmol/gであるポリアルキレングリコール共重合体。熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂に良好分散し、柔軟性の付与と樹脂からの漏洩を抑制できるポリアルキレングリコール共重合体を提供する。

WO 2020/175105 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアルキレングリコール共重合体、その製造方法およびポリアルキレングリコール共重合体を配合した樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアルキレングリコール共重合体、およびポリアルキレングリコール共重合体を含む樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリアルキレングリコールは、適度な柔軟性と結晶性を有し、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂と良好な親和性を示すことから、柔軟性を付与できる改質剤として幅広く使用されている。例えば、ポリアルキレングリコールを熱可塑性樹脂であるポリアミドやポリエステルと共重合させてエラストマーとして用いる方法や、熱硬化性樹脂であるポリウレタンと反応させて柔軟性を改善する方法などが知られている（特許文献1、2）。しかしながら、適用範囲がポリアルキレングリコールと共重合可能なポリマーに限定されてしまい、より簡便に多くの樹脂に応用できる技術が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2018-150525号公報

特許文献2：特開2018-030980号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

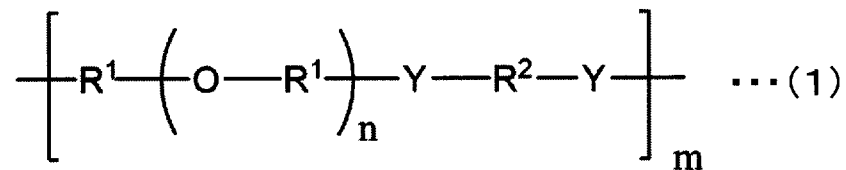
[0004] 本発明は、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂のマトリックス樹脂に良好に分散でき、得られた樹脂組成物に柔軟性を付与することができ、樹脂組成物からのブリードアウトを抑制できるポリアルキレングリコール共重合体を提供する。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するために、本発明者らが鋭意検討をした結果、下記の発明に到達した。すなわち本発明は、以下のとおりである。

[0006] 下記の式（１）で表されるポリアルキレングリコール共重合体であり、重量平均分子量が５，０００～１００，０００、かつカルボキシル基、エポキシ基、水酸基、およびアミノ基から選ばれる官能基の合計含有量が０．１ｍｍｏｌ／ｇ～３．０ｍｍｏｌ／ｇであるポリアルキレングリコール共重合体。

[0007] [化１]



[0008] 式中 R^1 は直鎖または分岐を有する炭素数２～１０のアルキレン基であり、 n と m はそれぞれ３～３００の繰り返し単位数を示す。 Y は、エステル結合、エーテル結合、アミド結合およびチオエステル結合から選ばれるいずれかの結合である。 R^2 は、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基、およびアミノ基から選ばれるいずれかの基で置換された、直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、およびアリーレン基から構成される炭素数４０以下の基を示し、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれる原子を含んでも良い。複数の R^1 、 R^2 および Y は、それぞれ同一でも異なっても良い。

[0009] カルボン酸無水物基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、チオール基およびカルボキシル基から選ばれるいずれかの官能基を有するポリアルキレングリコール（Ａ）、ならびにカルボン酸無水物基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、チオール基およびカルボキシル基から選ばれるいずれかの官能基を有する共重合成分（Ｂ）を反応させ、上記のポリアルキレングリコール共重合体を得る、ポリアルキレングリコール共重合体の製造方法。

[0010] 上記のポリアルキレングリコール共重合体を熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に配合した樹脂組成物。

発明の効果

[0011] 本発明のポリアルキレングリコール共重合体（以後、単に共重合体と称することもある）は、分子量が大きいことで、柔軟性付与効果が向上し、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂などの各種マトリックス樹脂に配合して樹脂組成物とした際に、組成物中に良分散できる。さらに、本発明のポリアルキレングリコール共重合体は、マトリックス樹脂と強固に結合できる官能基を含むため、樹脂組成物からのブリードアウトも抑制できる。

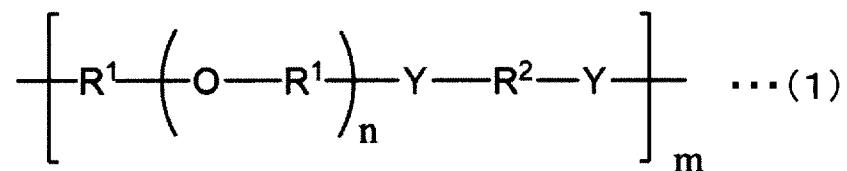
[0012] 本発明のポリアルキレングリコール共重合体を配合した樹脂組成物は、外部からの応力などを緩和できる低応力化効果が向上する。

[0013] 本発明の共重合体は、界面活性剤などの各種添加剤や分散剤としても有用である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明のポリアルキレングリコール共重合体は、下記の式（１）で表されるポリアルキレングリコール共重合体である。

[0015] [化2]



[0016] 式中 R^1 は直鎖または分岐を有する炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基である。
 n と m はそれぞれ 3 ～ 300 の繰り返し単位数を示す。 Y は、エステル結合、エーテル結合、アミド結合およびチオエステル結合から選ばれるいずれかの結合である。 R^2 は、カルボキシ基、エポキシ基、水酸基、およびアミノ基から選ばれるいずれかの基で置換された、直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、およびアリーレン基から構成される炭素数 40 以下の基を示し、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれる原子

を含んでいても良い。複数の R^1 、 R^2 、および Y は、それぞれ同一でも異なっているても良い。

[0017] R^1 の炭素数が10より大きい場合は、本発明の共重合体をマトリックス樹脂に配合した際の分散性が悪化するため好ましくない。また R^1 の炭素数が小さい場合は、柔軟性が低下するため好ましくない。さらに結晶性が低下し柔軟性が向上する点から、 R^1 は直鎖構造より分岐構造を有する方が好ましい。 R^1 の好ましい炭素数は2から5の範囲であり、特に好ましくは3または4である。

[0018] Y としては、マトリックス樹脂中での分散性が向上する点から、エステル結合、アミド結合およびエーテル結合から選ばれた結合が好ましく、特にエステル結合が好ましい。また、加水分解に対する耐性が要求される用途では、アミド結合またはエーテル結合を選択し、低い吸湿性が要求される用途では、エステル結合を選択するなど適宜選択することも可能である。

[0019] R^2 は、炭素数が多いとマトリックス樹脂中での分散性が低下するため、炭素数は30以下が好ましく、20以下がより好ましく、10以下が特に好ましい。分散性の向上に寄与する点から、 R^2 はアリーレン基を含むことが好ましい。一方、 R^2 に含まれるアリーレン基が少ない方が柔軟性が向上するため、 R^2 に含まれるアリーレン基の数は好ましくは2以下、特に好ましくは1以下である。

[0020] R^2 に含まれる置換基は、マトリックス樹脂との分散性向上や簡便に結合できる点から、カルボキシル基、アミノ基およびエポキシ基から選ばれた基が好ましく、増粘の抑制などの観点から、カルボキシル基またはエポキシ基が特に好ましく、柔軟性が付与できることからカルボキシル基が最も好ましい。また本発明を損なわない範囲であれば、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基、およびアミノ基から選ばれた基を改質した変性体を含んでも良い。変性体としては、エステル基、エーテル基、アミド基などを含む。

[0021] 本発明のポリアルキレングリコール共重合体の繰り返し単位数である m は、3以上であり、好ましくは m が5以上である。 m が1であるジブロック共

重合体やA B A型トリブロック共重合体は、本発明のポリアルキレングリコール共重合体には該当しない。

[0022] 本発明の共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、柔軟性を付与する観点から、5,000～100,000である。その下限値は、樹脂等に配合した場合の柔軟性付与の観点から、好ましくは7,000以上であり、より好ましくは10,000以上であり、特に好ましくは15,000以上であり、さらに好ましくは20,000以上であり、最も好ましくは30,000以上である。また、その上限は、好ましくは100,000以下であり、より好ましくは80,000以下であり、さらに好ましくは60,000以下であり、特に好ましくは50,000以下であり、最も好ましくは40,000以下である。この範囲よりも重量平均分子量が大きい場合は、後述する官能基含有量が著しく低減するため、共重合体がマトリックス樹脂からブリードアウトしてしまい好ましくない。なお、ここで言う共重合体の重量平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフラン (THF) を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定し、ポリメタクリル酸メチルを標準試料として換算した重量平均分子量を指す。

[0023] また、本発明の共重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は、5以下であることが好ましく、より好ましくは3以下、さらに好ましくは2以下である。またその下限値は1である。なお、分子量分布 (M_w/M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィを用いて上記のとおり測定した重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) から算出する。

[0024] 本発明の共重合体は、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基、およびアミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する。特に熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂からなるマトリックス樹脂と強固に結合させ良分散化できることから、カルボキシル基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれる基が好ましい。樹脂等に配合したときの吸水性を抑制できる点から、カルボキシル基とエポキシ基が特に好ましく、柔軟性が付与できることからカルボキシル基が最も好ましい。

[0025] 共重合体中の前記官能基の合計含有量は、 0.1 mmol/g 以上 3.0 mmol/g 以下の範囲である。その下限値は、より好ましくは 0.2 mmol/g 以上であり、さらに好ましくは 0.3 mmol/g 以上、特に好ましくは 0.5 mmol/g 以上、著しく好ましくは 0.6 mmol/g 以上である。またその上限値は、より好ましくは 2.5 mmol/g 以下であり、さらに好ましくは 2.2 mmol/g 以下であり、特に好ましくは 2.0 mmol/g 以下である。

[0026] 官能基の合計含有量がこの範囲より高い場合は、マトリックス樹脂との結合が強固になりすぎるため、柔軟性を付与できないため好ましくない。官能基の合計含有量がこの範囲より低い場合は、マトリックス樹脂に配合したときに、共重合体のブリードアウトが発生するため好ましくない。

[0027] 共重合体中の前記官能基の合計含有量は、公知の滴定法により求めることができる。例えば、カルボキシル基を定量する場合は、共重合体をトルエンまたはテトラヒドロフランに溶解し、 0.1 mol/L のアルコール性水酸化カリウムでフェノールフタレインを指示薬として滴定する。エポキシ基を定量する場合は、JISK 7236 に準ずる方法にて定量することができる。水酸基を定量する場合は、JISK 0070 に準ずる方法にて定量することができる。アミノ基を定量する場合は、共重合体をテトラヒドロフランに溶解し、 0.1 mol/L の塩酸水溶液でチモールブルーを指示薬として滴定する。

[0028] 本発明のポリアルキレングリコール共重合体は、カルボン酸無水物基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、チオール基およびカルボキシル基から選ばれるいずれかの官能基を有するポリアルキレングリコール（A）と、カルボン酸無水物基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、チオール基およびカルボキシル基から選ばれるいずれかの官能基を有する共重合成分（B）とを反応させることで製造できる。

反応させる方法は公知の方法であれば適宜選択できるが、具体的には、官能基を有するポリアルキレングリコール（A）と官能基を有する共重合成分（

B)を混合し、加熱することで反応させる方法などを挙げることができる。
また、必要に応じて有機溶媒中で行っても良く、反応を促進する触媒や添加剤を使用しても構わない。窒素雰囲気下で反応させても良く、反応を促進させるために減圧下で行っても良い。

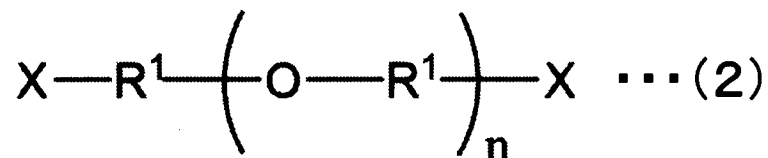
[0029] 官能基を有するポリアルキレングリコール (A) と官能基を有する共重合成分 (B) を反応させるとは、官能基を有するポリアルキレングリコール (A) および官能基を有する共重合成分 (B) の官能基を直接反応させて、エステル結合、エーテル結合、アミド結合およびチオエステル結合から選ばれる結合を形成させ、ポリアルキレングリコール共重合体を得ることである。特に反応によって生成した新たな官能基を共重合体に含むことができる観点から、ポリアルキレングリコール (A) および共重合成分 (B) の少なくともいずれか一方の官能基が、カルボン酸無水物基およびエポキシ基から選ばれた基を含むことが好ましい。前記官能基がカルボン酸無水物基である場合は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、チオール基などと反応した場合、カルボキシル基を新たな官能基として生成する。前記官能基がエポキシ基である場合は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基などと反応した場合、水酸基を新たな官能基として生成する。

[0030] ポリアルキレングリコール (A) および共重合成分 (B) のいずれか一方の官能基がカルボン酸無水物基の場合、もう一方の官能基が水酸基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれた基であることが好ましい。ポリアルキレングリコール (A) および共重合成分 (B) のいずれか一方の官能基がエポキシ基の場合、もう一方の官能基が水酸基、カルボキシル基およびアミノ基から選ばれた基であることが好ましい。なお本発明の効果を損なわない範囲であれば、異なる官能基を有する複数のポリアルキレングリコール (A) および／または共重合成分 (B) を反応させてもよい。

[0031] 前記官能基を有するポリアルキレングリコール (A) としては、一般式 (2) で表されるポリアルキレングリコールが例示される。ポリアルキレングリコール (A) が有する官能基の数は、共重合が進行するのであれば制限さ

れないが、架橋反応せず柔軟な直鎖の化合物を得られる点から、好ましくは2つである。ポリアルキレングリコール（A）が2つの官能基を両末端に有していることが特に好ましい。

[0032] [化3]



[0033] なお、nは3～300の繰り返し単位数を表す。Xはカルボン酸無水物基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、チオール基およびカルボキシル基から選ばれるいずれかの官能基である。ここでカルボン酸無水物基とは、無水マレイン酸や無水フタル酸や無水コハク酸などの環状であるものも含む。R¹は直鎖または分岐を有する炭素数2～10のアルキレン基である。R¹の炭素数が10より大きい場合は、マトリックス樹脂に配合した際の分散性が悪化し、重合体のブリードアウトが発生するため好ましくない。またR¹の炭素数が小さい場合は、柔軟性が低下するため好ましくない。さらに結晶性が低下し柔軟性が向上する点から、R¹は直鎖構造より分岐構造を有する方が好ましい。R¹の好ましい炭素数は2から5の範囲であり、特に好ましくは3または4である。複数のR¹およびXは、それぞれ同一であっても異なっても良い。

[0034] 官能基を有するポリアルキレングリコール（A）の具体例としては、Xが水酸基であり、R¹が直鎖のメチレン基やブチレン基であるポリエチレングリコールやポリテトラメチレングリコール、R¹が分岐構造を有するアルキレン基であるポリプロピレングリコールやポリネオペンチルグリコールなどが挙げられる。なお、本発明を損なわない範囲であれば、複数のポリアルキレングリコール、例えばポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールを併用しても構わない。柔軟性と耐熱性の点からポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールが好ましい。

[0035] 官能基を有するポリアルキレングリコール（A）の重量平均分子量は、特に制限はしないが、その下限値としては好ましくは300以上であり、より好ましくは500以上であり、さらに好ましくは1,000以上である。また重量平均分子量の上限値としては20,000以下が好ましく、より好ましくは10,000以下であり、さらに好ましくは5,000以下であり、最も好ましくは3,000以下である。官能基を有するポリアルキレングリコール（A）の重量平均分子量が小さい場合は、得られる共重合体をマトリックス樹脂に添加した際の柔軟性向上効果が低い。また官能基を有するポリアルキレングリコール（A）の重量平均分子量が大きい場合は、得られる共重合体の官能基含有量が低くなるため、分散性が低下し、ブリードアウトが発生し易くなる。なお、官能基を有するポリアルキレングリコール（A）の重量平均分子量とは、溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定し、ポリメタクリル酸メチルを標準試料として換算した重量平均分子量を指す。

[0036] 得られる共重合体100質量%中に含まれる、ポリアルキレングリコール（A）由来の構造の含有量は、20質量%以上98質量%以下であることが好ましい。共重合体中のポリアルキレングリコール（A）由来の構造の含有量を20質量%以上とすることで、樹脂等に配合したときの柔軟性を向上させることができる。また、共重合体中のポリアルキレングリコール（A）由来の構造の含有量を98質量%以下とすることで、ポリアルキレングリコール共重合体の分子量を必要以上に大きくすることないので好ましい。また、樹脂等に配合したときの柔軟性を維持することができるので好ましい。ポリアルキレングリコール（A）由来の構造の含有量の下限は、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、50質量%以上が特に好ましく、60質量%以上が最も好ましい。含有量の上限は、98質量%以下が好ましく、96質量%以下がより好ましく、95質量%以下がさらに好ましく、90質量%以下が特に好ましい。

[0037] 共重合成分（B）は、官能基を有するポリアルキレングリコール（A）と

反応させることが可能であれば、その構造、官能基の数などは特に制限されない。ポリアルキレングリコール（A）と架橋せずに反応し、共重合できる観点から、共重合成分（B）の好ましい官能基数は2つである。また共重合成分（B）がポリアルキレングリコール（A）と相溶する方が、高分子量の共重合体を得られることから好ましく、さらに相対的に柔軟なポリアルキレングリコール（A）の共重合体中の含有量が増加することから、共重合成分（B）は、直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、およびアリーレン基から構成される炭素数40以下の基が好ましい。共重合成分（B）の炭素数は30以下がより好ましく、20以下が特に好ましく、10以下がさらに好ましい。共重合成分（B）の分子量は1,000以下が好ましく、より好ましくは900以下、特に好ましくは800以下、さらに好ましくは700以下、最も好ましくは500以下である。

[0038] 官能基として酸無水物基を有する共重合成分（B）の例としては、ピロメリット酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ジメチル-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、5,5'-ジメチル-3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5（テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル）ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオンなどの脂肪族鎖を含むカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0039] 官能基として水酸基を有する共重合成分（B）の例としては、1,2-ブ

ロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、ジエチレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBPなどが挙げられる。

[0040] 官能基としてエポキシ基を有する共重合成分(B)の例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビフェニルジグリシジルエーテル、ナフタレンジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

[0041] 官能基としてアミノ基を有する共重合成分(B)の例としては、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノベンゼンなどが挙げられる。

[0042] 官能基としてカルボキシル基を有する共重合成分(B)の例としては、アジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸などが挙げられる。

[0043] これらの中でも、ポリアルキレングリコール共重合体にカルボキシル基を含有させることができる観点から、前記共重合成分(B)がカルボン酸二無水物であることが好ましい。

[0044] ポリアルキレングリコールと共重合成分(B)の反応が進行し易く、得られる共重合体が柔軟性を付与できることから、共重合体成分(B)としては、ピロメリット酸およびビスフェノールAから選ばれるいずれかが好ましく、ピロメリット酸が特に好ましい。

[0045] 本発明の共重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で他の共重合成分を共重合させても構わない。他の共重合成分の例としては、分子量調整のため、官能基を1つだけ有するアルコールやカルボン酸、酸無水物などの化合物、マトリックス樹脂との相溶性調整のために末端が水酸基のポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールやフェノキシ樹脂などが挙げられる。

[0046] さらに本発明の共重合体に含まれる水酸基やカルボキシル基の官能基を、共重合体を作製した後に変性しても構わない。変性方法は、公知の方法を使用することができる。例えば、官能基がカルボキシル基の場合は、カルボキシル基を酸クロライドに変性後、アリルアルコールと反応させ、さらに過酸化水素などで酸化させてエポキシ基に変性する方法などが挙げられる。官能基が水酸基の場合は、水酸基を水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属下、エピクロロヒドリンと反応させてエポキシ基に変性する方法、水酸基をアクリロニトリルとシアノエチル化後に、水素添加反応でアミノ基に変性する方法などが挙げられる。このようにして、アミノ基やエポキシ基を官能基として含んだ共重合体を得ることが可能である。

[0047] 本発明の共重合体は、高分子量であることが柔軟性を発現する上で重要である。高分子量体を得られるのであれば公知の製法を適用できる。具体的には、共重合体を製造する際のポリアルキレングリコール（A）と共重合成分（B）の組成比率を、その官能基の化学量論比が、0.1～1.0の間になるよう調整することが好ましい。ここで、化学量論比とは、ポリアルキレングリコール（A）に含まれる官能基のモル数に対する共重合成分（B）に含まれる官能基のモル数の比率を指す。特に、得られる共重合体の重量平均分子量が増大し、未反応の原料が残らない点で、化学量論比は0.2～5であることがより好ましく、0.5～3であることがさらに好ましく、0.7～1.5であることが特に好ましく、0.8～1.2であることが著しく好ましく、最も好ましくは1である。

[0048] 共重合体中の官能基含有量は、反応時に使用するポリアルキレングリコール（A）と共重合成分（B）の配合比率や分子量などで調整することができる。またポリアルキレングリコール共重合体を得た後に官能基を変性することで調整することもできる。

[0049] 反応に有機溶媒を用いる場合、有機溶媒としては、官能基を有するポリアルキレングリコール（A）および官能基を有する共重合成分（B）の良溶媒であることが好ましい。このような有機溶媒としては、例えば、トルエン、

キシレン、ベンゼン、2-メチルナフタレン等の炭化水素系溶媒や酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸ブチル、アセト酢酸エチル等のエステル系溶媒；クロロホルム、ブromoホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、クロロベンゼン、2,6-ジクロロトルエン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等のアルコール系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMA）、プロピレンカーボネート、トリメチルリン酸、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸等のカルボン酸溶媒；アニソール、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、ジグライム、ジメトキシエタン等のエーテル系溶媒；1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム アセテート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ハイドロゲンスルフェート、1-エチル-3-イミダゾリウム アセテート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム チオシアネートなどのイオン性液体；あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0050] 中でも反応速度および反応後の溶媒除去のバランスから、トルエン、キシレンまたは酢酸エチルが好ましい。また、これら有機溶媒は、1種のみ用いても、2種以上を混合して用いても良い。

[0051] なお、有機溶媒中で反応させた際は、加熱、減圧、再沈殿等、公知の方法で有機溶媒を除去し、共重合体を精製することができる。有機溶媒を除去するために複数の工程を組み合わせても良い。

[0052] ただし、反応に有機溶媒を使用しない方が、上記有機溶媒を除去するための精製工程を必要とせず、製造工程が簡略である点、および、反応温度の高

温化が可能であり、反応促進剤の金属触媒を使用しない系においても反応速度を高速化することができる点から、生産性が向上するため好ましい。

[0053] 官能基を有するポリアルキレングリコール（A）および官能基を有する共重合成分（B）を反応させる温度は、それぞれが有する官能基の組み合わせに依るため特に制限はないが、副反応やポリマーの分解を抑制するために220℃以下であることが好ましく、より好ましくは200℃以下、さらに好ましくは180℃以下、特に好ましくは150℃以下である。また室温以下で反応が進行する場合は、室温で安定にポリアルキレングリコール（A）および官能基を有する共重合成分（B）を保存することが困難であることから、室温では反応が進行しないことが好ましい。反応させる温度の下限值としては、好ましくは50℃以上であり、より好ましくは70℃以上であり、さらに好ましくは100℃以上である。

[0054] また、反応時に触媒を添加しても良い。例示するならば、共重合成分（B）の官能基がエポキシ基であって、ポリアルキレングリコール（A）の官能基が水酸基の場合は、触媒として、ナトリウムや水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カリウムなどのアルカリ金属類；トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムクロライドやテトラブチルアンモニウムクロライドなどのアンモニウム塩；トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボレート、テトラフェニルホスフィン・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスフィン・テトラトリルボレート等のリン触媒類が挙げられる。

[0055] 反応時間は、ポリアルキレングリコール（A）の官能基および共重合成分（B）の官能基の組み合わせによるが、生産性の観点から20時間以内であることが好ましく、より好ましくは15時間以内であり、さらに好ましくは10時間以内である。

[0056] 本発明のポリアルキレングリコール共重合体は、マトリックス樹脂となる熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂に配合し、樹脂組成物とすることで、マトリックス樹脂に良分散し、柔軟性を付与することができる。さらに共重合体の官

能基がマトリックス樹脂と反応することで、配合後の組成物からのブリードアウトなどを抑制することも可能となる。

[0057] マトリックス樹脂としては、公知の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂であれば適宜用いることが可能である。熱可塑性樹脂を例示するならば、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアリレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトンなどが挙げられる。熱硬化性樹脂を例示するならば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコンなどが挙げられる。

[0058] ポリアルキレングリコール共重合体の配合量は、マトリックス樹脂を100質量部とすると、40質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましく、20質量部以下が特に好ましい。配合量の下限値は、5質量部以上であり、10質量部以上が好ましい。配合量がこの範囲であれば、マトリックス樹脂中の共重合体の分散が良好であり、共重合体の樹脂組成物からのブリードアウトを抑制できる。

[0059] 本発明の樹脂組成物は、内部でポリアルキレングリコール共重合体が均質に溶解または微分散している。共重合体が溶解または微分散しているかどうかは、樹脂組成物を四酸化ルテニウムを用いて染色し、その断面を透過型電子顕微鏡で得た画像で確認することにより、判断できる。四酸化ルテニウムによる染色により、ポリアルキレングリコール共重合体ドメインが染色される。その平均ドメイン径は、均質や微細であるほど靱性向上効果が発現するために好ましい。平均ドメイン径は、上述の透過型電子顕微鏡（TEM）画像から任意100個のドメインの直径を特定し、算術平均を求めることにより算出することができる。ドメインが画像全体で観察される場合は、均質溶解している。ドメインが真球状でない場合は、ドメインの最大径をその直径とする。

[0060] 本手法により求められたポリアルキレングリコール共重合体ドメインの平均ドメイン径は、好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、特に好ましくは 500 nm 以下であり、著しく好ましくは 200 nm 以下であり、最も好ましくは 100 nm 以下である。

[0061] 本発明の共重合体は、上述のとおり樹脂組成物からブリードアウトしにくいという効果を有する。ブリードアウト発生の有無の簡易的な確認方法としては、樹脂組成物の超薄切片を作製し、超薄切片をヘキサン中に15分間含浸させた後、走査型電子顕微鏡で観察する。ブリードアウトが発生している場合は、共重合体が存在していた部分がヘキサンにより抽出されて空洞となり、超薄切片の表面に凹凸が観察される。凹凸が観察された場合は、ブリードアウト有り、観察されない場合は、ブリードアウト無し、と判断する。定量的な確認方法としては、共重合体を配合した樹脂組成物を、マトリックス樹脂を溶解せず、共重合体のみを溶解する溶媒に1日浸漬した後に、溶解した共重合体の質量を測定し、配合した共重合体に対して溶解した共重合体の質量が15質量%以上の場合はブリードアウト有り、15質量%未満の場合はブリードアウト無し、と判断する。耐薬品性の向上、柔軟性付与やマトリックス樹脂中での良分散化の長期維持などの点で、ブリードアウト量は、10質量%未満が好ましく、7質量%未満が特に好ましく、5質量%未満がさらに好ましく、3質量%未満が最も好ましい。

[0062] 本発明のポリアルキレングリコール共重合体は、分子量が大きいことで柔軟性付与効果が向上し、各種マトリックス樹脂に配合して樹脂組成物とした際に、組成物中で良分散化する。さらに、本発明のポリアルキレングリコール共重合体は、マトリックス樹脂と強固に結合できる官能基を含むため、樹脂組成物からのブリードアウトを抑制できる。本発明の共重合体をマトリックス樹脂に配合して得られた樹脂組成物は、外部からの応力などを緩和できる低応力化効果が向上し、耐薬品性などにも優れる。また本発明の共重合体は、界面活性剤などの各種添加剤や分散剤としても有用である。

実施例

[0063] 次に、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、用いる測定方法は下記のとおりである。

[0064] (1) 重量平均分子量および分子量分布の測定

重量平均分子量および分子量分布は、LC-20ADシリーズ（株式会社島津製作所、カラムは昭和電気株式会社KF-806L×2、検出器は示差屈折率計）を用い、カラム温度40℃、流速1.0mL/min、溶離液にテトラヒドロフランを用いて測定した。標準試料としてポリメタクリル酸メチルを用いて校正曲線を作成し、それと対比させて重量平均分子量および数平均分子量を求めた。分子量分布は重量平均分子量を数平均分子量で除して算出した。

[0065] (2) 官能基含有量の定量

共重合体が水酸基を含有する場合は、JISK0070に準ずる方法にて定量した。

[0066] 共重合体がカルボキシル基を有する場合は、共重合体0.5gをテトラヒドロフラン10gに溶解し、0.1mol/Lのアルコール性水酸化カリウムでフェノールフタレインを指示薬として滴定し、カルボキシル基含有量を定量した。

[0067] 共重合体がエポキシ基を有する場合は、JISK7236に準ずる方法にて定量した。

[0068] 共重合体がアミノ基を有する場合は、共重合体0.5gをテトラヒドロフランに溶解し、0.1mol/Lの塩酸水溶液でチモールブルーを指示薬として滴定した。

[0069] (3) ブリードアウト試験

共重合体が分散したエポキシ樹脂硬化物3gをクロロホルム5gに1日浸漬した後に、クロロホルムに溶解しなかった物（エポキシ樹脂硬化など）を除去し、クロロホルムを蒸発除去することで、クロロホルムに溶出した共重

合体を得て、その質量を測定した。エポキシ樹脂硬化物中の共重合体の質量に対して、クロロホルムに溶出した共重合体の質量が15質量%以上の場合にはブリードアウト有り、15質量%未満の場合はブリードアウト無し、と評価した。

[0070] (4) 樹脂組成物の分散性評価

樹脂組成物を四酸化ルテニウムを用いて染色し、ポリアルキレングリコール共重合体ドメインを染色した。染色された樹脂組成物の断面を株式会社日立ハイテクノロジーズ製 透過型電子顕微鏡H-7100を用いて観察倍率1000倍で観察し、得られた画像複数枚から任意の100個のドメインの直径を測定した。100個のドメイン径の算術平均を求めることにより、共重合体ドメインの平均ドメイン径を算出した。なお、ドメインが画像全体で観察される場合は、均質溶解と判断し、ドメインが真球状でない場合は、ドメインの最大径をその直径とした。

[0071] (5) 総合評価

(1) 弾性率が共重合体を配合しない時(比較例3)に比べて低いこと、
(2) 破断歪みが共重合体を配合しない時(比較例3)に比べて高いこと、
(3) ブリードアウトが7質量%未満であること、の3項目のうち、3項目を全て満たす場合はA、2項目を満たす場合はB、満たすのが1項目以下の場合はCとした。

[0072] [製造例1]

300mLの2つ口フラスコ中に、ポリプロピレングリコール(和光純薬工業株式会社製、ポリプロピレングリコール2000、重量平均分子量3350)を100g、ピロメリット酸無水物を11g加え、窒素置換を行った。その後、160℃で6時間加熱させ、反応を行った後に室温に冷却し、乾燥して液状物質を得た。得られた物質は、重量平均分子量20,000、分子量分布1.8、官能基(カルボキシル基)含有量0.89mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体であった。

[0073] [製造例2]

ポリプロピレングリコールをポリテトラメチレングリコール（和光純薬工業株式会社製、ポリテトラメチレンオキシド2,000、重量平均分子量4500）に変更した以外は製造例1と同様にして、重量平均分子量35,000、分子量分布1.9、官能基（カルボキシル基）含有量0.82 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0074] [製造例3]

ポリプロピレングリコールをポリプロピレングリコール（和光純薬工業株式会社製、ポリプロピレングリコール4000、重量平均分子量5250）200gに変更した以外は、製造例1と同様にして、重量平均分子量16,000、分子量分布1.5、官能基（カルボキシル基）含有量0.49 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0075] [製造例4]

ポリプロピレングリコールをポリプロピレングリコール（和光純薬工業株式会社製、ポリプロピレングリコール1000、重量平均分子量1590）50gに変更した以外は、製造例1と同様にして、重量平均分子量17,000、分子量分布1.7、官能基（カルボキシル基）含有量1.72 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0076] [製造例5]

300 mLの2つ口フラスコ中に、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（和光純薬工業株式会社製、重量平均分子量1,000）を100g、ビスフェノールAを23g、水酸化ナトリウム0.03gを加え、窒素置換を行った。その後、160℃で6時間加熱させ反応を行った後に室温に冷却し、乾燥して液状物質を得た。得られた物質は、重量平均分子量35,000、分子量分布1.9、官能基（水酸基）含有量1.83 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体であった。

[0077] [製造例6]

製造例5により得られたポリアルキレングリコール共重合体100gとエピクロルヒドリド10g、水酸化ナトリウム0.03gを混合し、120℃

で4時間反応させた。室温に戻した後に乾燥することで、重量平均分子量37,000、分子量分布1.9、官能基の水酸基を0.85 mmol/g、エポキシ基を0.93 mmol/g含有するポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0078] [製造例7]

製造例5により得られたポリアルキレングリコール共重合体100gと無水マレイン酸20gを混合し、120℃で1時間反応させた。室温に戻した後に乾燥することで、重量平均分子量36,000、分子量分布1.9、官能基の水酸基をカルボキシル基1.80 mmol/gに変換したポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0079] [製造例8]

製造例3により得られたポリアルキレングリコール共重合体100gにオルト酢酸トリエチル10gを加え70℃で4時間反応させた。室温に戻した後に乾燥することで、重量平均分子量18,000、分子量分布1.7、官能基（カルボキシル基）を0.25 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0080] [製造例9]

メトキシポリプロピレングリコールを10gをさらに加えた以外は、製造例1と同様にして、重量平均分子量6,000、分子量分布1.7、官能基（カルボキシル基）含有量0.89 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0081] [製造例10]

ピロメリット酸をビス（1,3-ジオキソ-1,3-ジヒドロイソベンゾフラン-5-カルボン酸）1,4-フェニレン23gに変更した以外は、製造例1と同様にして、重量平均分子量25,000、分子量分布1.8、官能基（カルボキシル基）含有量0.87 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0082] [製造例11]

300 mLの2つ口フラスコ中に、両末端アミノ基のポリプロピレングリコール（和光純薬工業株式会社製、ポリプロピレングリコール2000、重量平均分子量3350）を100 g、ピロメリット酸無水物を12 g加え、160℃で1時間加熱し、重量平均分子量25,000、分子量分布1.6、官能基（カルボキシル基）含有量0.87 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0083] [製造例12]

製造例5により得られたポリアルキレングリコール共重合体10 gにアクリロニトリル1 g、ラネーニッケル0.3 g、水素化リチウム水溶液0.1 gを加え、80℃で1時間反応させた。室温に冷やした後、水素を圧力が3 MPaとなるまで加え、その後120℃で1時間反応させた後、減圧乾燥で揮発分を除去した。重量平均分子量28,000、分子量分布1.9、官能基（アミノ基）含有量0.89 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0084] [製造例13]

1 Lオートクレーブに水酸化カリウム1 gとプロピレンオキシド50 gを室温に加えた。その後、110℃に加温し、プロピレンオキシド130 gを追加した。室温に戻し、塩酸0.7 gと水100 mLを加えて中和し、洗浄した後、乾燥することで重量平均分子量10,000のポリプロピレングリコールを得た。続いて、ピロメリット酸無水物2.4 gを加え、160℃で1時間反応させ、重量平均分子量70,000、分子量分布1.8、官能基（カルボキシル基）含有量0.18 mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体を得た。

[0085] [製造例14]

ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（和光純薬工業株式会社製、重量平均分子量500）を100 g、ビスフェノールAを46 g、水酸化ナトリウム0.01 gを加え、窒素置換を行った。その後、100℃で6時間反応を行った後に室温に冷却し、乾燥して液状物質を得た。得られた物

質は、重量平均分子量4,000、分子量分布1.8、官能基（水酸基）含有量2.48mmol/gのポリアルキレングリコール共重合体であった。

[0086] [実施例1]

製造例1で得られた共重合体9.0g、エポキシ樹脂としてビフェニル型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製、“JER”（登録商標）YX4000H）38.25g、および硬化剤としてフェノールノボラック型硬化剤（明和化成株式会社製、H-1）21.75gを150ccのステンレス製ビーカーに秤量し、120℃のオーブンにて溶解し、均一にした。その後、硬化促進剤としてテトラフェニルホスホニウムテトラ-p-トリルボレート0.3gを加え、攪拌棒により簡単に混ぜた後、自公転ミキサー「あわとり練太郎」（株式会社シンキー製）を用いて、2000rpm、80kPa、2分間の混合を1回、同回転数で0.2kPa、2分間の攪拌を2回行った。得られた樹脂組成物を、4mm厚みの“テフロン”（登録商標）製スパーサーおよび離型フィルムをセットしたアルミ製モールドに注型し、オーブンに入れた。オーブンの温度を80℃にセットし、5分間保持後、1.5℃/分の昇温速度で175℃まで昇温し、175℃で4時間硬化させ、厚さ4mmのエポキシ樹脂硬化物を得た。得られたエポキシ樹脂硬化物を、幅10mm、長さ80mmにカットし、テンシロン万能試験機（TENSILON TRG-1250、エー・アンド・デイ社製）を用いて、JISK7171（2008）に従い、3点曲げ試験を行い、曲げ弾性率と破断歪みを測定した。また前記のようにしてブリードアウト試験も実施した。得られた結果を表1に示す。

[0087] [実施例2～12]

共重合体を、それぞれ製造例2～12で得られた共重合体に変更した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物の作成、樹脂硬化物の作成および評価を行った。得られた結果を表1に示す。

[0088] [比較例1]

共重合体を、製造例14で得られた共重合体に変更した以外は、実施例1

と同様にして、樹脂組成物の作成、樹脂硬化物の作成および評価を行った。
得られた結果を表 1 に示す。

[0089] [比較例 2]

共重合体を、ポリプロピレングリコール（和光純薬工業株式会社製、ポリプロピレングリコール 2000、重量平均分子量 3350）に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物の作成、樹脂硬化物の作成および評価を行った。得られた結果を表 1 に示す。

[0090] [比較例 3]

共重合体を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物の作成、樹脂硬化物の作成および評価を行った。得られた結果を表 1 に示す。

[0091]

[表1]

	ポリアルキレングリコール共重合体				エポキシ樹脂硬化物				
	重量平均分子量	Y	官能基の種類	官能基の含有量 mmol/g	弾性率 GPa	ドメイン径 nm	破断歪み %	ブリードアウト 質量%	評価
実施例1	20000	エステル	カルボキシル	0.89	2.5	均一溶解	14	0.8	A
実施例2	35000	エステル	カルボキシル	0.82	2.6	均一溶解	15	0.6	A
実施例3	16000	エステル	カルボキシル	0.49	2.2	均一溶解	16	1.8	A
実施例4	17000	エステル	カルボキシル	1.72	2.6	均一溶解	14	0.5	A
実施例5	35000	エーテル	水酸	1.83	2.4	500	10	12.3	B
実施例6	37000	エーテル	水酸/エポキシ	1.78	2.3	300	15	4.3	A
実施例7	36000	エーテル	カルボキシル	1.80	2.2	均一溶解	14	0.3	A
実施例8	18000	エステル	カルボキシル	0.25	1.8	均一溶解	13	3.8	A
実施例9	6000	エステル	カルボキシル	0.89	3.1	均一溶解	13	0.6	B
実施例10	25000	エステル	カルボキシル	0.87	3.2	500	10	1.5	B
実施例11	25000	アミド	カルボキシル	0.87	2.6	200	10	1.6	A
実施例12	28000	エーテル	アミノ	0.89	3.2	均一溶解	12	0.9	B
実施例13	70000	エステル	カルボキシル	0.18	1.6	均一溶解	17	1.5	A
比較例1	8200	エーテル	水酸	2.48	3.4	700	7	13.6	C
比較例2	2000	エーテル	水酸	1.00	2.7	均一溶解	6	18.4	C
比較例3		未配合			2.9	—	9	—	—

[0092] 本願発明の共重合体を使用することで、エポキシ樹脂硬化物中に共重合体が微細に分散し、柔軟性の付与とブリードアウトの抑制ができることがわか

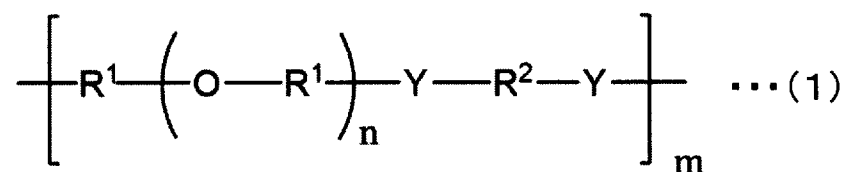
る。

- [0093] 特に実施例 1～4、6～13のように、カルボキシル基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれた官能基を有する共重合体を使用した場合は、ブリードアウトを大幅に抑えることができた。
- [0094] 柔軟性付与の点からは、カルボキシル基およびエポキシ基から選ばれた官能基を有する共重合体が好ましいとわかる。
- [0095] また、実施例 1 と実施例 9 の比較から、共重合体の分子量が高い方が、より高い柔軟性を付与できることがわかる。
- [0096] 実施例 1、3、4、8 の比較から、ブリードアウトを抑えられる範囲では、低い官能基含有量の方がより高い柔軟性を付与できることがわかる。
- [0097] 一方、比較例 1 のように共重合体の官能基含有量が多い場合は、共重合体がマトリックス樹脂と架橋することで弾性率の低減効果が十分で無い。また比較例 2 のように、共重合体の分子量が低く官能基含有量が少ない場合は、共重合体がマトリックス樹脂と反応できないため、ブリードアウトが発生することがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記の式（１）で表されるポリアルキレングリコール共重合体であり、重量平均分子量が5,000～100,000、かつカルボキシル基、エポキシ基、水酸基、およびアミノ基から選ばれる官能基の合計含有量が0.1mmol/g～3.0mmol/gであるポリアルキレングリコール共重合体：

[化1]



式中R¹は直鎖または分岐を有する炭素数2～10のアルキレン基であり、nとmはそれぞれ3～300の繰り返し単位数を示す；Yは、エステル結合、エーテル結合、アミド結合およびチオエステル結合から選ばれるいずれかの結合である；R²は、カルボキシル基、エポキシ基、水酸基、およびアミノ基から選ばれるいずれかの基で置換された、直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、およびアリーレン基から構成される炭素数40以下の基を示し、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれる原子を含んでも良い；複数のR¹、R²およびYは、それぞれ同一でも異なっても良い。

[請求項2] R²はカルボキシル基、エポキシ基、およびアミノ基から選ばれるいずれかの基で置換された、直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、およびアリーレン基から構成される炭素数40以下の基であり、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれる原子を含んでも良い請求項1記載のポリアルキレングリコール共重合体。

[請求項3] Yがエステル結合である請求項1または2記載のポリアルキレングリ

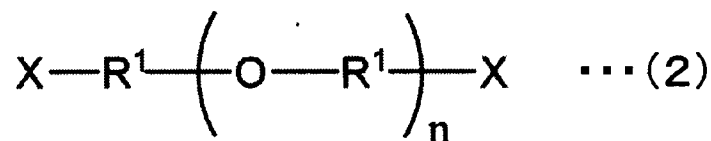
コール共重合体。

[請求項4] R^2 はカルボキシル基で置換された、直鎖または分岐を有するアルキレン基、シクロアルキレン基、およびアリーレン基から構成される炭素数40以下の基であり、酸素原子、窒素原子、および硫黄原子から選ばれる原子を含んでいても良い請求項1～3記載のポリアルキレングリコール共重合体。

[請求項5] カルボン酸無水物基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、チオール基およびカルボキシル基から選ばれるいずれかの官能基を有するポリアルキレングリコール（A）、ならびにカルボン酸無水物基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、チオール基およびカルボキシル基から選ばれるいずれかの官能基を有する共重合成分（B）を反応させ、請求項1または2に記載のポリアルキレングリコール共重合体を得る、ポリアルキレングリコール共重合体の製造方法。

[請求項6] 前記ポリアルキレングリコール（A）が一般式（2）で表される請求項5に記載のポリアルキレングリコール共重合体の製造方法：

[化2]



式中Xはカルボン酸無水物基、エポキシ基、水酸基、アミノ基、チオール基およびカルボキシル基から選ばれるいずれかの官能基である；
 R^1 は直鎖または分岐を有する炭素数2～10のアルキレン基である；
 nは3～300の繰り返し単位数を示す；複数の R^1 はそれぞれ同一でも異なっても良い。

[請求項7] 前記ポリアルキレングリコール（A）および前記共重合成分（B）の少なくともいずれか一方の官能基が、カルボン酸無水物基およびエポキシ基から選ばれた基を含む請求項5～6のいずれかに記載のポリア

ルキレングリコール共重合体の製造方法。

- [請求項8] 前記ポリアルキレングリコール（A）および前記共重合成分（B）のいずれか一方の官能基がカルボン酸無水物基の場合、もう一方の官能基が水酸基、エポキシ基およびアミノ基から選ばれた基であり、前記ポリアルキレングリコール（A）および前記共重合成分（B）のいずれか一方の官能基が水酸基の場合、もう一方の官能基が水酸基、カルボキシル基およびアミノ基から選ばれた基である請求項5～7のいずれかに記載のポリアルキレングリコール共重合体の製造方法。
- [請求項9] 前記ポリアルキレングリコール（A）がポリプロピレングリコールまたはポリテトラメチレングリコールである請求項5～8のいずれかに記載のポリアルキレングリコール共重合体の製造方法。
- [請求項10] 前記共重合成分（B）がカルボン酸二無水物である請求項5～9のいずれかに記載のポリアルキレングリコール共重合体の製造方法。
- [請求項11] 前記共重合成分（B）がピロメリット酸およびビスフェノールAから選ばれるいずれかである請求項5～9のいずれかに記載のポリアルキレングリコール共重合体の製造方法。
- [請求項12] 請求項1～4記載のいずれかに記載のポリアルキレングリコール共重合体を熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂に配合した樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/22(2006.01)i; C08G 65/329(2006.01)i; C08G 69/40(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08L 101/12(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i; C08G 63/668(2006.01)i

FI: C08G63/668; C08G65/329; C08L67/00; C08L71/00 Y; C08L101/12; C08G69/40; C08G59/22; C08L77/00

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/22; C08G65/329-65/333; C08G69/40; C08G63/668

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-330479 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 15.12.1998 (1998-12-15) claims, paragraphs [0009]-[0011], examples	1, 2, 4-12 3
X A	JP 2014-208814 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 06.11.2014 (2014-11-06) claims, examples 1-3	1, 5-7, 9, 12 2-4, 8, 10, 11
X	JP 2003-55546 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 26.02.2003 (2003-02-26) claims, paragraphs [0008]-[0045]	1-12
X A	JP 2015-506383 A (BAYER INTELLECTUAL PROPERTY, GMBH) 02.03.2015 (2015-03-02) claims, paragraphs [0104]-[0106], examples	1-3, 12 4-11
X A	JP 2000-273143 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 03.10.2000 (2000-10-03) claims, paragraphs [0011]-[0013], examples	1, 5-7, 11, 12 2-4, 8-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 April 2020 (01.04.2020)

Date of mailing of the international search report
14 April 2020 (14.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004812

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-159508 A (DKS CO., LTD.) 04.09.2014 (2014-09-04) claims, paragraphs [0009]-[0015], synthesis examples 3, 6	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2020/004812

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 10-330479 A	15 Dec. 1998	(Family: none)	
JP 2014-208814 A	06 Nov. 2014	JP 2019-35087 A	
JP 2003-55546 A	26 Feb. 2003	(Family: none)	
JP 2015-506383 A	02 Mar. 2015	US 2014/0329972 A1 claims, paragraphs [0130]-[0141], examples WO 2013/092501 A1 CA 2859566 A CN 104039859 A KR 10-2014-0107511 A MX 2014007223 A SG 11201402998P A SG 10201604976R A BR 112014015221 A	
JP 2000-273143 A	03 Oct. 2000	(Family: none)	
JP 2014-159508 A	04 Sep. 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/22(2006.01)i; C08G 65/329(2006.01)i; C08G 69/40(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C08L 77/00(2006.01)i; C08L 101/12(2006.01)i; C08L 71/00(2006.01)i; C08G 63/668(2006.01)i FI: C08G63/668; C08G65/329; C08L67/00; C08L71/00 Y; C08L101/12; C08G69/40; C08G59/22; C08L77/00		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/22; C08G65/329-65/333; C08G69/40; C08G63/668		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で利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 A	JP 10-330479 A（日立化成工業株式会社）15.12.1998（1998-12-15） 特許請求の範囲，[0009]-[0011]，実施例	1, 2, 4-12 3
X A	JP 2014-208814 A（三菱化学株式会社）06.11.2014（2014-11-06） 特許請求の範囲，実施例1-3	1, 5-7, 9, 12 2-4, 8, 10, 11
X A	JP 2003-55546 A（株式会社日本触媒）26.02.2003（2003-02-26） 特許請求の範囲，[0008]-[0045]	1-12
X A	JP 2015-506383 A（バイエル・インテレクトチュアル・プロパティ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング）02.03.2015（2015-03-02） 特許請求の範囲，[0104]-[0106]，実施例	1-3, 12 4-11
X A	JP 2000-273143 A（住友ベークライト株式会社）03.10.2000（2000-10-03） 特許請求の範囲，[0011]-[0013]，実施例	1, 5-7, 11, 12 2-4, 8-10
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的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 01.04.2020		国際調査報告の発送日 14.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 内田 靖恵 4J 9553 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-159508 A (第一工業製薬株式会社) 04.09.2014 (2014 - 09 - 04) 特許請求の範囲, [0009]-[0015], 合成例3,6	1-12

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/JP2020/004812

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	10-330479	A	15.12.1998	(ファミリーなし)	
JP	2014-208814	A	06.11.2014	JP	2019-35087 A
JP	2003-55546	A	26.02.2003	(ファミリーなし)	
JP	2015-506383	A	02.03.2015	US	2014/0329972 A1
				特許請求の範囲, [0130]-[0141], 実施例	
				WO	2013/092501 A1
				CA	2859566 A
				CN	104039859 A
				KR	10-2014-0107511 A
				MX	2014007223 A
				SG	11201402998P A
				SG	10201604976R A
				BR	112014015221 A
JP	2000-273143	A	03.10.2000	(ファミリーなし)	
JP	2014-159508	A	04.09.2014	(ファミリーなし)	