(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/204064 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 64/32 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C08G 64/42 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/014482

(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 2022-070671 2022年4月22日(22.04.2022) JP

(71) 出願人：ＡＧＣ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 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 高(**ITO Takashi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ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 ＡＧＣ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 ＡＧＣ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ＥＳ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:** CURABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称： 硬化性組成物及びその硬化物

(57) **Abstract:** Provided are: a curable composition which contains a polymer having a reactive silicon group and enables the production of a cured product having excellent tensile properties and shear strength; and the cured product. The curable composition according to the present invention comprises: a polyether polycarbonate polymer (A) that has at least three terminal groups per molecule, also has a unit derived from carbon dioxide and a unit derived from an alkylene oxide and has a number average molecular weight (Mn) of 2,000 to 50,000, in which at least one of the terminal groups is a specific reactive silicon group; and an oxyalkylene polymer (B) that has at least two terminal groups and does not have a unit derived from carbon dioxide, in which at least one of the terminal groups is a specific reactive silicon group.

(57) 要約：反応性ケイ素基を有する重合体を含む硬化性組成物において、引張特性とせん断強度に優れる硬化物が得られる硬化性組成物、及びその硬化物を提供する。本発明の硬化性組成物は、１分子中に末端基を３個以上有し、並びに二酸化炭素に基づく単位及びアルキレンオキシドに基づく単位を有し、前記末端基の少なくとも一部が所定の反応性ケイ素基であり、かつ、数平均分子量（Ｍｎ）が２，０００～５０，０００であるポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）と、末端基を２個以上有し、前記末端基の少なくとも一部が所定の反応性ケイ素基であり、二酸化炭素に基づく単位を有さない、オキシアルキレン重合体（Ｂ）とを含有する。

WO 2023/204064 A1

［続葉有］

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 ： 硬化性組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、反応性ケイ素基を有する重合体を含む、シーリング剤、接着剤等に好適な硬化性組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 反応性ケイ素基を有する重合体は、反応性ケイ素基の加水分解反応及び縮合反応によるシロキサン結合の形成によって、柔軟性を有するゴム状硬化物となることから、シーリング材及び接着剤等の用途で広く用いられている。

[0003] 例えば、特許文献１には、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリカーボネート重合体は、硬化物の強度、及び伸びが良好であることが記載されている。

また、特許文献２には、反応性ケイ素基がトリアルコキシシリル基で、主鎖がポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂及び反応性ケイ素基がジアルコキシシリル基で、主鎖がポリオキシアルキレン構造であるシリコーン系樹脂を含有するシリコーン系樹脂組成物は、極めて短時間で接着が可能であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０２１－５９７２２号公報

特許文献2：特開平１０－２４５４８４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１には、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリカーボネート重合体としては、具体的には、反応性ケイ素基を２個有する重合体が記載されているにすぎず、このようなポリエーテルポリカーボネート重合体は、粘度が高く、取り扱い性に優れているとは言い難いものであった。また、特許

文献２に記載のシリコーン系樹脂組成物は、その硬化物の引張特性及びせん断強度が試験方法によっては十分なものではなく改善の余地があった。

[0006] 本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、反応性ケイ素基を有する重合体を含む硬化性組成物において、シーリング材として好適な引張特性とせん断強度に優れる硬化物が得られる硬化性組成物、及びその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

[0007] 本発明は、反応性ケイ素基を有する重合体を含む硬化性組成物において、反応性ケイ素基を有する多官能のポリエーテルポリカーボネート重合体と、反応性ケイ素基を有する多官能のオキシアルキレン重合体とを併用することにより、硬化物が、良好な引張特性とせん断強度を有することを見出したことに基づく。

[0008] 本発明は、以下の手段を提供する。

［１］１分子中に末端基を３個以上有し、並びに二酸化炭素に基づく単位及びアルキレンオキシドに基づく単位を有し、前記末端基の少なくとも一部が下記式（１）で表される反応性ケイ素基であり、かつ、数平均分子量（Ｍｎ）が２，０００～５０，０００であるポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）と、

末端基を２個以上有し、前記末端基の少なくとも一部が下記式（１）で表される反応性ケイ素基であり、二酸化炭素に基づく単位を有さない、オキシアルキレン重合体（Ｂ）と

を含有する、硬化性組成物。

$$-SiX_aR_{3-a} \qquad (1)$$

式（１）中、

Ｘは、ハロゲン原子、水酸基又は加水分解性基である。

Ｒは、炭素原子数１～２０の１価の有機基であり、加水分解性基を含まない。

ａは１～３の整数であり、ａが１の場合、２つのＲは互いに同一であって

も異なっていてもよく、ａが２又は３の場合、複数のＸは互いに同一であっても異なっていてもよい。

［２］前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）のアルキレンオキシドに基づく単位が、プロピレンオキシドに基づく単位を含む、上記［１］に記載の硬化性組成物。

［３］前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）中の二酸化炭素に基づく単位の含有量が、二酸化炭素に基づく単位及びアルキレンオキシドに基づく単位の合計１００質量％に対して、１０～３０質量％である、上記［１］又は［２］に記載の硬化性組成物。

［４］前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）のシリル化率が７０～１００モル％である、上記［１］～［３］のいずれかに記載の硬化性組成物。

［５］前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０～３．０である、上記［１］～［４］のいずれかに記載の硬化性組成物。

［６］前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）はウレタン結合を有する、上記［１］～［５］のいずれかに記載の硬化性組成物。

［７］前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は１分子中のウレタン結合の数と反応性ケイ素基の数が同じである、上記［６］に記載の硬化性組成物。

［８］前記オキシアルキレン重合体（Ｂ）の数平均分子量（Ｍｎ）が１０，０００～５０，０００である、上記［１］～［７］のいずれかに記載の硬化性組成物。

［９］前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）の含有量が、前記オキシアルキレン重合体（Ｂ）１００質量部に対して５～１００質量部である、上記［１］～［８］のいずれかに記載の硬化性組成物。

［１０］硬化触媒をさらに含む、上記［１］～［９］のいずれかに記載の硬化性組成物。

［１１］上記［１］～［１０］のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、反応性ケイ素基を有する重合体を含む硬化性組成物において、引張特性とせん断強度に優れる硬化物が得られる硬化性組成物、及びその硬化物を提供できる。

本発明の硬化性組成物は、例えば、シーリング剤、及び接着剤の用途に有用である。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書における用語及び表記の定義及び意義を以下に示す。

数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ）は、標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線に基づいて、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定して求められたポリスチレン換算分子量である。

ポリエーテルポリカーボネート重合体における末端基とは、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。

オキシアルキレン重合体における主鎖は、開始剤の残基、及び、アルキレンオキシド単量体に基づく繰り返し単位（ポリオキシアルキレン鎖）を含む。オキシアルキレン重合体における末端基とは、ポリオキシアルキレン鎖中の酸素原子のうち、分子末端に最も近い酸素原子を含む原子団を意味する。

「（メタ）アクリル」とは、アクリル及びメタクリルの総称である。

[0011] ＜硬化性組成物＞

本発明の硬化性組成物は、１分子中に末端基を３個以上有し、並びに二酸化炭素に基づく単位及びアルキレンオキシドに基づく単位を有し、前記末端基の少なくとも一部が下記式（１）で表される反応性ケイ素基であり、かつ、数平均分子量（Ｍｎ）が２，０００～５０，０００であるポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）と、末端基を２個以上有し、前記末端基の少なくとも一部が下記式（１）で表される反応性ケイ素基である、オキシアルキレン重合体（Ｂ）とを含有する。

$$-SiX_aR_{3-a} \quad (1)$$

式（１）中、

Ｘは、ハロゲン原子、水酸基又は加水分解性基である。

Ｒは、炭素原子数１～２０の１価の有機基であり、加水分解性基を含まない。

ａは１～３の整数であり、ａが１の場合、２つのＲは互いに同一であっても異なっていてもよく、ａが２又は３の場合、複数のＸは互いに同一であっても異なっていてもよい。

[0012] 上記のようなポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）及びオキシアルキレン重合体（Ｂ）を併用する硬化性組成物によれば、引張特性とせん断強度に優れる硬化物が得られる。

[0013] ［ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）］

ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は、１分子中に末端基を３個以上有し、並びに二酸化炭素に基づく単位及びアルキレンオキシドに基づく単位を有し、前記末端基の少なくとも一部が下記式（１）で表される反応性ケイ素基であり、かつ、数平均分子量（Ｍｎ）が２，０００～５０，０００である。

ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は、１種単独でもよく、２種以上を併用してもよい。

[0014] アルキレンオキシドに基づく単位におけるアルキレンオキシドは、入手容易性等の観点から、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシドが挙げられる。アルキレンオキシドは、１種単独でも、２種以上が併用されてもよい。ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）とオキシアルキレン重合体（Ｂ）との相溶性及び硬化性組成物の取り扱い容易性、また、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上の観点から、アルキレンオキシドに基づく単位は、プロピレンオキシドに基づく単位を含むことが好ましい。

[0015] 二酸化炭素に基づく単位は、カーボネート基を構成する。ポリエーテルポ

リカーボネート重合体（Ａ）が、二酸化炭素に基づく単位を含むカーボネート基を有していることにより、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度が向上する。

[0016] ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）中の二酸化炭素に基づく単位の含有量は、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上の観点から、二酸化炭素に基づく単位及びアルキレンオキシドに基づく単位の合計１００質量％に対して、好ましくは１０～３０質量％、より好ましくは１０～２５質量％、さらに好ましくは１０～２０質量％である。

なお、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）中の二酸化炭素に基づく単位の含有量は、核磁気共鳴（ＮＭＲ）分析から求めることができ、具体的には、後述する実施例に記載の方法で求められる。

[0017] ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は、１分子中に末端基を３個以上有し、当該末端基の少なくとも一部が上記式（１）で表される反応性ケイ素基である。

ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は、１分子中に有する末端基が３個未満であると、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）中の反応性ケイ素基の数が少なくなるため、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度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重合体（Ａ）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重合体（Ａ）は、硬化性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。

[0018] ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）が１分子中に３個以上有する末端基としては、上記式（１）で表される反応性ケイ素基以外として、活性水素含有基、イソシアネート基が挙げられる。

活性水素含有基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、第一級アミンから水素原子１個を除いた１価の官能基、ヒドラジド基、メルカ

プト基が挙げられる。

なお、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は、式（１）で表されるもの以外の反応性ケイ素基を有してもよいが、硬化性組成物の良好な架橋反応性、また、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上の観点から、反応性ケイ素基としては、式（１）で表されるもののみであることが好ましい。

[0019]（反応性ケイ素基）

式（１）で表される反応性ケイ素基は、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）の架橋部位であり、シロキサン結合による架橋構造を形成し得る。

式（１）中、Ｘは、ハロゲン原子、水酸基又は加水分解性基である。加水分解性基は、加水分解によりシラノール基（－Ｓｉ－ＯＨ）を形成し得る基であり、例えば、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、スルファニル基、アルケニルオキシ基が挙げられる。加水分解性基中に含まれ得るアルキル基又はアルケニル基の炭素原子数は、好ましくは１～６、より好ましくは１～３である。

Ｘは、穏やかな加水分解性の観点から、好ましくはアルコキシ基、より好ましくは炭素原子数１～３のアルコキシ基、さらに好ましくは、メトキシ基、エトキシ基又はイソプロポキシ基である。シロキサン結合による架橋構造の形成による硬化促進の観点から、メトキシ基又はエトキシ基が、特に好ましい。

[0020] Ｒは、炭素原子数１～２０の１価の有機基であり、加水分解性基を含まない。前記有機基としては、例えば、炭化水素基、ハロ炭化水素基、トリオルガノシロキシ基が挙げられ、有機基の炭素原子数は、好ましくは１～６、より好ましくは１～３である。

Ｒは、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、１－クロロアルキル基又はトリオルガノシロキシ基、より好ましくは、炭素数１～

４の直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、１－クロロアルキル基、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基又はトリフェニルシロキシ基、さらに好ましくは、炭素数１～３のアルキル基又は炭素数１～３の１－クロロアルキル基である。これらのうち、反応性ケイ素基を有する重合体の良好な硬化性、及び、硬化性組成物の良好な安定性の観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、硬化性組成物の良好な硬化速度の観点から、１－クロロメチル基が好ましく、また、入手容易性の観点から、メチル基が好ましい。

[0021] ａは１～３の整数である。ａが１の場合、２つのＲは互いに同一であっても異なっていてもよい。ａが２又は３の場合、複数のＸは互いに同一であっても異なっていてもよい。

ａは、好ましくは２又は３、より好ましくは２である。

[0022] 式（１）で表される反応性ケイ素基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、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、ジイソプロポキシメチルシリル基、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が挙げられる。これらのうち、硬化性組成物の適度な硬化性の観点から、好ましくは、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基又はジエトキシメチルシリル基、より好ましくは、ジメトキシメチルシリル基又はトリメトキシシリル基、さらに好ましくはジメトキシメチルシリル基である。

[0023] ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）中の反応性ケイ素基の数は、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上の観点から、好ましくは末端基当たり平均０．５個超、１．０個以下、より好ましくは０．６個以上１．０個以下、さらに好ましくは０．７個以上１．０個以下である。

なお、末端基当たりの反応性ケイ素基の平均個数は、H^1-ＮＭＲもしくは化合物の仕込み当量（モル比）から算出できる。

[0024]（分子量）

ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）のＭｎは、２，０００～５０，０００である。Ｍｎが上記下限値未満であると、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度が低下するおそれがあり、また、Ｍｎが上記上限値を超えると、高粘度となりやすく、硬化性組成物の混合等の作業時に取り扱いにくくなるおそれがある。このような観点から、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）のＭｎは、好ましくは５，０００～３０，０００、より好ましくは６，０００～２５，０００である。

[0025] ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）の分子量分布、すなわち、Ｍｗ／Ｍｎは、硬化性組成物が低粘度で、取り扱いやすいものとする観点から、好ましくは１．０～３．０、より好ましくは１．０～２．５、さらに好ましくは１．０～２．０である。

[0026] ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）のＭｎ及びＭｗ／Ｍｎは、触媒の種類、及び重合条件（温度、撹拌条件、圧力等）により制御できる。

ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）として２種以上を用いる場合は、上述したＭｎ及びＭｗ／Ｍｎは、２種以上のそれぞれについて適用されることが好ましい。

後述するオキシアルキレン重合体（Ｂ）についても同様である。

[0027]（製造方法）

ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は、例えば、二酸化炭素に基づく単位及びアルキレンオキシドに基づく単位を含み、かつ、反応性ケイ素基を導入し得る末端基を一分子中に３個以上有する前駆重合体（ａ）にシリル化剤を反応させる方法により製造できる。

[0028] 前駆重合体（ａ）の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、１分子中に末端基を３個以上有する開始剤に、触媒存在下、アルキレンオキシド及び二酸化炭素を反応させて、開環付加重合することにより、前駆重合体（ａ）を得る方法が挙げられる。

[0029] 前駆重合体（ａ）の好ましい製造方法としては、１分子中に活性水素含有

基を３個以上有する開始剤に、触媒存在下、アルキレンオキシド及び二酸化炭素を反応させて、開環付加重合することにより、前駆重合体（ａ）を得る方法が挙げられる。

この方法によれば、アルキレンオキシドに基づく単位及び二酸化炭素に基づく単位からなるポリカーボネート鎖、並びに、アルキレンオキシドに基づく単位からなるポリオキシアルキレン鎖を有し、かつ、１分子中に末端基として活性水素含有基を３個以上有する前駆重合体（ａ）が得られる。例えば、開始剤が有する活性水素含有基が水酸基である場合、末端に水酸基を３個以上有する前駆重合体（ａ）が得られる。

また、この方法によれば、二酸化炭素に基づく単位と、アルキレンオキシドに基づく単位とがランダムに配列された主鎖構造を容易に形成し得る。このようなランダムな配列の主鎖構造を有する前駆重合体（ａ）から得られるポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上に寄与し得ると考えられる。

[0030] 開始剤は、１分子中に水酸基を３個以上有するポリオールが好ましい。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。

[0031] 開環付加重合のための触媒は、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およ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。

[0032] 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、前駆重合体（ａ）のＭｗ／Ｍｎをより狭くでき、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。

[0033] 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。

[0034] 触媒は、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）における二酸化炭素の導入率を本願における好ましい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、ランダム重合体の前駆重合体（ａ）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。

[0035] 触媒の添加量としては、二酸化炭素の重合、及びアルキレンオキシドの開環重合に必要な量である限り、特に制限はないが、できるだけ少量が好まし

く、得られた前駆重合体（ａ）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。

[0036] 開環付加重合させるアルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシドが挙げられ、製造容易性及び硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上の観点から、プロピレンオキシドを含むことが好ましい。

[0037] 開環付加重合は、反応性の観点から、０．１～１５ＭＰａの加圧下で行うことが好ましく、０．２～１０ＭＰａの加圧下で行うことがより好ましく、０．３～８ＭＰａの加圧下で行うことがさらに好ましい。

[0038] 開環付加重合の重合温度としては、特に制限はないが、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、及びアルキレンオキシド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。

[0039] 開環付加重合の重合時間としては、特に制限はないが、好ましくは２～１８時間、より好ましくは２～１６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。

[0040] アルキレンオキシドの仕込量としては、特に制限はないが、得られた前駆重合体（ａ）の１００質量部に対して、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。

アルキレンオキシドの仕込量が上記範囲内であると、得られる硬化性組成物が低粘度となり、塗工作業時の作業性が向上し、硬化物の柔軟性がより良好となりやすい。

[0041] 二酸化炭素の仕込量としては、特に制限はないが、得られた前駆重合体（ａ）の１００質量部に対して、好ましくは０．０５～４０質量部、より好ましくは０．１０～３５質量部、さらに好ましくは１．１５～３０質量部であ

る。

二酸化炭素の仕込量が上記範囲内であると、得られる硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度がより向上しやすい。

[0042] 前駆重合体（ａ）にシリル化剤を反応させる方法は、公知の方法を用いることができる。例えば、末端に活性水素含有基を有する前駆重合体（ａ）に、イソシアネート基を有するシリル化剤を用いてウレタン化反応させる方法（方法１）、末端に活性水素含有基を有する前駆重合体（ａ）の活性水素含有基にイソシアネート基を導入し、次いで、イソシアネート基と反応し得る官能基及び式（１）で表される反応性ケイ素基を有するシリル化剤を用いてウレタン化反応させる方法（方法２）、が挙げられる。そのため、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）はウレタン結合を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重合体（Ａ）は、１分子中のウレタン結合の数と反応性ケイ素基の数が同じであることが好ましい。

[0043] 方法１におけるイソシアネート基を有するシリル化剤としては、例えば、特開２０１１－１７８９５５号公報に記載されているイソシアネートシラン化合物が挙げられる。具体的には、１－イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン、１－イソシアネートメチルジエトキシエチルシラン、３－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルエチルジエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イソシアネートメチルトリメトキシシラン、イソシアネートメチルトリエトキシシランが挙げられる。シリル化剤は、１種単独でも、２種以上を併用してもよい。これらのうち、１－イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン、３－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、イソシアネートメチルトリメトキシシランが好ましい。

イソシアネート基を有するシリル化剤と反応する前駆重合体（ａ）の活性水素含有基は、シリル化反応の良好な反応性の観点から、エチレンオキシド

に由来する水酸基であることも好ましい。

[0044] 方法２では、例えば、活性水素含有基が水酸基である前駆重合体（ａ）の水酸基に、ポリイソシアネート化合物を用いてウレタン化反応させて、イソシアネート基を導入した後、このイソシアネート基に、これと反応し得る官能基及び式（１）で表される反応性ケイ素基を有するシリル化剤を反応させる。この方法によれば、３個以上のウレタン結合、及び、イソシアネート基と反応したシリル化剤残基が、前駆重合体（ａ）の末端に導入される。

[0045] 方法２におけるポリイソシアネート化合物としては、例えば、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、及び２，６－トリレンジイソシアネート、キシリレ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の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、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の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）の脂環族ポリイソシアネート；及びこれらから得られるウレタン変性体、ビュレット変性体、アロファネート変性体、カルボジイミド変性体、イソシアヌレート変性体が挙げられる。ポリイソシアネート化合物は、１種単独でも、２種以上を併用してもよい。これらのうち、イソシアネート基を２個有するものが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロ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、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が好ましく、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上の観点から、トリレンジイソシアネートがより好ましい。

[0046] 方法２における、イソシアネート基と反応し得る官能基及び式（１）で表される反応性ケイ素基を有するシリル化剤のイソシアネート基と反応し得る官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、アミノ基

、水素原子１個が炭素数１～６のアルキル基で置換されたアミノ基が挙げられる。これらのうち、活性水素を１個又は２個有する基が好ましく、水酸基、メルカプト基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基が好ましく、水酸基、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ブチルアミノ基がより好ましい。

イソシアネート基と反応し得る官能基は、炭素原子数１～２０の２価の有機基を介して、式（１）で表される反応性ケイ素基に結合していることが好ましい。有機基は、炭素原子数１～２０の２価の炭化水素基が好ましく、炭素原子数１～１０の芳香族炭化水素基、炭素原子数１～４のアルキル基で置換された炭素原子数１～１０の芳香族炭化水素基、炭素原子数１～１０の脂環式炭化水素基、炭素数１～１２の直鎖状炭化水素基がより好ましく、炭素原子数１～８の直鎖状炭化水素基がさらに好ましく、炭素原子数１～６の直鎖状炭化水素基が特に好ましい。

[0047] 方法１において、前駆重合体（ａ）の水酸基１モルに対してウレタン結合を介して導入された反応性ケイ素基のモル数、また、方法２において、前駆重合体（ａ）の活性水素含有基１モルに対してウレタン結合を介して導入された反応性ケイ素基のモル数、すなわち、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）のシリル化率は、硬化性組成物の適度な架橋による引張特性とせん断強度の向上の観点から、好ましくは７０～１００モル％、より好ましくは８０～１００モル％である。

シリル化率は、シリル化剤の使用量及びシリル化反応の反応条件により、適宜調整し得る。

シリル化率は、ＮＭＲ分析で測定できる。なお、シリル化剤の反応率がほぼ１００モル％とみなせる場合には、前駆重合体（ａ）及びシリル化剤の仕込み量に基づく計算値（理論値）をシリル化率の値として用いることもできる。

方法１及び２において、前駆重合体（ａ）の末端の反応性ケイ素基を導入し得る基１モルに対して、シリル化剤の仕込み量が１モルであり、シリル化

率１００モル％である場合、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）中の末端基当たりの反応性ケイ素基は１個である。

[0048] ［オキシアルキレン重合体（Ｂ）］

オキシアルキレン重合体（Ｂ）は、末端基を２個以上有し、当該末端基の少なくとも一部が式（１）で表される反応性ケイ素基であり、二酸化炭素に基づく単位を有さない重合体である。

オキシアルキレン重合体（Ｂ）の１分子当たりの末端基の数が２個未満であると硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度が低下するおそれがある。このような観点から、オキシアルキレン重合体（Ｂ）の１分子当たりの末端基の数は、好ましくは２～６個、より好ましくは２～４個である。

硬化性組成物中において、オキシアルキレン重合体（Ｂ）が有する反応性ケイ素基は、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）が有する反応性ケイ素基と同じであってもよく、異なっていてもよい。

オキシアルキレン重合体（Ｂ）は、１種単独でもよく、２種以上を併用してもよい。

[0049] オキシアルキレン重合体（Ｂ）は、反応性ケイ素基を導入し得る末端基を有する前駆重合体（ｂ）にシリル化剤を反応させる方法により製造できる。

前駆重合体（ｂ）の末端基は、それぞれ独立に、不飽和基又は活性水素含有基が好ましい。

不飽和基としては、例えば、ビニル基（CH_2＝ＣＨ－）、エチニル基（ＣＨ≡Ｃ－）が挙げられ、好ましくは、アリル基（CH_2＝ＣＨ－CH_2－）、アクリロイル基（CH_2＝ＣＨ－Ｃ（＝Ｏ）－）、メタクリロイル基（CH_2＝Ｃ（CH_3）－Ｃ（＝Ｏ）－）、メタリル基（CH_2＝Ｃ（CH_3）－CH_2－）、プロパルギル基（ＣＨ≡Ｃ－CH_2－）、より好ましくはアリル基である。

活性水素含有基については、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）について上述した説明と同様である。

[0050] 前駆重合体（ｂ）は、活性水素含有基を２個以上有する開始剤に、アルキ

レンオキシドを付加重合させたものが好ましい。すなわち、オキシアルキレン重合体（Ｂ）及び前駆重合体（ｂ）は、アルキレンオキシドに基づく単位を含む。オキシアルキレン重合体（Ｂ）及び前駆重合体（ｂ）は、二酸化炭素に基づく単位を有さない。

前駆重合体（ｂ）としては、ポリオキシアルキレン鎖を含み、末端基として活性水素含有基を２個以上有する前駆重合体（ｂ’１）、又は、ポリオキシアルキレン鎖を含み、末端基として不飽和基を２個以上有する前駆重合体（ｂ’２）が好ましい。

[0051] 前駆重合体（ｂ’１）は、触媒存在下、活性水素含有基を２個以上有する開始剤に、アルキレンオキシドを開環付加重合させて製造できる。

開始剤の活性水素含有基は、好ましくは水酸基である。開始剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、水酸基価換算分子量５０～８，０００のポリプロピレングリコール、グリセリン、水酸基価換算分子量５０～８，０００のポリオキシプロピレントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、１，２，６－ヘキサントリオール、ジグリセリン、ジペンタエリスリトールが挙げられる。開始剤は、１種単独でも、２種以上を併用してもよい。

[0052] 開環付加重合に用いられるアルキレンオキシド及び触媒としては、前駆重合体（ａ）の製造の説明で上述したアルキレンオキシド及び触媒が挙げられる。前駆重合体（ｂ’１）の製造に用いられるアルキレンオキシド及び触媒は、前駆重合体（ａ）の製造に用いたものと同じであっても、異なっていてもよい。

[0053] 前駆重合体（ｂ’２）は、活性水素含有基と反応し得る官能基及び不飽和基を有する化合物を、前駆重合体（ｂ’１）と反応させて、エステル結合又はウレタン結合等を介して不飽和基を導入する方法により得られる。また、前駆重合体（ｂ’１）の末端基が水酸基の場合、当該水酸基をメタルオキシ

化してアルコラートとした後、塩化アリル、塩化メタリル、臭化プロパルギル等の不飽和基含有ハロゲン化炭化水素と反応させる公知の方法で製造できる。また、前駆重合体（ｂ’１）の水酸基をメタルオキシ化してアルコラートとした後、アリルグリシジルエーテル等の不飽和基を有するエポキシ化合物と反応させた後に、不飽和基含有ハロゲン化炭化水素と反応させる公知の方法でも製造できる。

[0054] 前駆重合体（ｂ’１）の末端の活性水素含有基に反応性ケイ素基を導入してオキシアルキレン重合体（Ｂ）を得る方法は、前駆重合体（ａ）の末端の活性水素含有基に反応性ケイ素基を導入する方法と同様の方法を用いることができる。また、前駆重合体（ｂ’２）の末端の不飽和基に反応性ケイ素基を導入してオキシアルキレン重合体（Ｂ）を得る方法としては、例えば、不飽和基を末端に有する前駆重合体（ｂ’２）と、不飽和基に対して付加反応し得るシリル化剤とを反応させる方法（方法３）が挙げられる。

[0055] 方法３における、不飽和基に対して付加反応し得るシリル化剤としては、例えば、ヒドロシラン化合物（例えば、$HSiX_aR_{3-a}$（Ｘ、Ｒ及びａは式（１）と同じ。））、反応性ケイ素基及びメルカプト基を有する化合物が挙げられる。具体的には、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリス（２－プロペニルオキシ）シラン、トリアセトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシエチルシラン、ジイソプロポキシメチルシラン、（α－クロロメチル）ジメトキシシラン、（α－クロロメチル）ジエトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。シリル化剤は、１種単独でも、２種以上を併用してもよい。これらのうち、反応性が高く、良好な硬化性が得られる点から、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシランが好ましく、ジメトキシメチルシラン又はトリメトキシシランがより好ましい。

[0056] 硬化性組成物を硬化させると、オキシアルキレン重合体（Ｂ）同士が架橋

するとともに、オキシアルキレン重合体（Ｂ）の一部がポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）と反応する。ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は、１分子中に末端基を３個以上有し、当該末端基の少なくとも一部が反応性ケイ素基であるため、オキシアルキレン重合体（Ｂ）の反応性ケイ素基数が多いと、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）と均一に硬化できる割合が増加する。一方で、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）の反応性ケイ素基数が多く、オキシアルキレン重合体（Ｂ）の反応性ケイ素基数が少ないと、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）との反応性ケイ素基数に差が生じ、系内での均一な効果が進行しにくくなり、引張特性とせん断強度の低下となる。したがって、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度を向上させ、かつ、硬化不良を生じさせないためには、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）の反応性ケイ素基数と配合量、オキシアルキレン重合体（Ｂ）の反応性ケイ素基数と配合量のバランスが大事である。オキシアルキレン重合体（Ｂ）の反応性ケイ素基数が多いほど、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）を多く配合しても、量比の関係から架橋反応が阻害されにくく、未硬化となりにくい。

よって、オキシアルキレン重合体（Ｂ）の反応性ケイ素基数が多いほど、硬化性組成物は良好な硬化性を示し、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）を多く配合することで、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度がより向上する。

[0057] 前駆重合体（ｂ）の末端基である不飽和基又は活性水素含有基に対して導入された反応性ケイ素基の割合、すなわち、オキシアルキレン重合体（Ｂ）のシリル化率は、硬化性組成物の良好な硬化性の観点から、好ましくは５０～１００モル％、より好ましくは５５～１００モル％、さらに好ましくは６０～１００モル％である。

[0058] オキシアルキレン重合体（Ｂ）のＭｎは、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上、また、硬化性組成物の取り扱いやすい粘度の観点から、好ましくは１０，０００～５０，０００、より好ましくは１２，０００

～４０，０００、さらに好ましくは１４，０００～３０，０００である。

オキシアルキレン重合体（Ｂ）のＭｗ／Ｍｎは、硬化性組成物の取り扱いやすい粘度、また、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上の観点から、好ましくは１．０～１．８、より好ましくは１．０～１．７、さらに好ましくは１．０～１．５である。

[0059] オキシアルキレン重合体（Ｂ）は、式（１）で表される反応性ケイ素基以外の末端基として、例えば、不飽和基、活性水素含有基、イソシアネート基を有する。不飽和基及び活性水素含有基の例示並びに好ましい態様は上述のとおりである。

[0060] 硬化性組成物は、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）及びオキシアルキレン重合体（Ｂ）以外のその他の成分を含んでいてもよい。その他の成分は、硬化性組成物の用途に応じて、公知の添加剤を適用することができ、例えば、硬化触媒、充填剤、可塑剤、チクソ性付与剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、脱水剤、接着性付与剤、アミン化合物、酸素硬化性化合物、光硬化性化合物、エポキシ化合物、アクリル化合物、アクリルシリコンが挙げられる。これらの各成分は、それぞれ、２種以上を併称してもよい。例えば、国際公開第２０１３／１８０２０３号、国際公開第２０１４／１９２８４２号、国際公開第２０１６／００２９０７号、特開２０１４－８８４８１号公報、特開２０１５－１０１６２号公報、特開２０１５－１０５２９３号公報、特開２０１７－０３９７２８号公報、特開２０１７－２１４５４１号公報に記載されている公知のものを適宜組み合わせて用いることができる。その他の成分は、本発明の効果を妨げない範囲内で配合される。

[0061] 硬化性組成物中のポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）及びオキシアルキレン重合体（Ｂ）の合計含有量は、硬化性組成物の硬化物の引張特性とせん断強度の向上の観点から、硬化性組成物１００質量％に対して、好ましくは１０～６０質量％、より好ましくは１５～５５質量％、さらに好ましくは２０～５０質量％である。

[0062] 硬化性組成物は、反応性ケイ素基に基づくシロキサン結合の形成による架

橋促進のため、硬化触媒を含むことが好ましい。硬化性組成物中に硬化触媒が含まれる場合の含有量は、適度な架橋促進により均一な硬化物を得る観点から、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）及びオキシアルキレン重合体（Ｂ）の合計１００質量部に対して、好ましくは０．１～１０質量部、より好ましくは０．２～５質量部、さらに好ましくは０．５～２質量部である。

[0063] 硬化性組成物は、各配合成分すべてを予め配合し、密封保存して、施工後に空気中の湿気により硬化させる１液型でもよく、また、ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）及びオキシアルキレン重合体（Ｂ）を含む主剤組成物と、硬化触媒を含む硬化剤組成物とを別々に保存し、使用前に硬化剤組成物と主剤組成物とを混合する２液型でもよい。施工容易性の観点からは、１液型が好ましい。

[0064] １液型の場合、硬化性組成物は水分を含まないことが好ましい。水分を含む配合成分を予め脱水乾燥するか、又は、配合混練中に減圧等により脱水することが好ましい。

２液型の場合、主剤組成物は少量の水分を含んでいてもゲル化し難いが、良好な貯蔵安定性の観点から、配合成分を予め脱水乾燥することが好ましい。

良好な貯蔵安定性の観点から、１液型の硬化性組成物及び２液型の主剤組成物には、脱水剤を添加してもよい。

[0065] 本発明の硬化性組成物は、室温で硬化して硬化物が得られ、様々な用途で使用できる。具体的には、シーリング材（例えば、建築用弾性シーリング材、複層ガラス用シーリング材、ガラス端部の防錆・防水用封止材、太陽電池裏面封止材、建造物用密封材、船舶用密封材、自動車用密封材、道路用密封材）、電気絶縁材料（電線・ケーブル用絶縁被覆材）、接着剤、ポッティング材に好適である。優れた引張特性とせん断強度が求められる用途、例えば、屋外で施工されるシーリング材及び接着剤に特に好適である。

実施例

[0066] 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く、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の変形が可能である。［測定方法］

下記合成例及び製造例における各種物性の測定方法は、以下のとおりである。

（水酸基価）

水酸基価は、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。

[0067]（水酸基価換算分子量）

水酸基価換算分子量は、上記により測定した水酸基価［ｍｇＫＯＨ／ｇ］から、下記式により算出した（水酸化カリウムの分子量５６．１）。

（水酸基価換算分子量）＝５６．１×１０００×（１分子当たりの水酸基数）／（水酸基価）

なお、１分子当たりの水酸基数は、重合体の合成に用いた開始剤の１分子当たりの水酸基数とみなした。

[0068]（ポリオール中のＰＯ－ＰＯ－ＰＯ連鎖、ＰＯ－ＰＯ－CO_2連鎖、及びCO_2－ＰＯ－CO_2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、及び二酸化炭素に基づく単位（CO_2単位）の含有量）

前駆重合体（ポリオール）試料について、プロトン核磁気共鳴（^{1}Ｈ－ＮＭＲ）スペクトル（以下、同じ。）を下記条件で測定した。

＜測定条件＞

・使用機器：「ＪＮＭ－ＥＣＺ４００Ｓ　ＦＴ－ＮＭＲ」、日本電子株式会社製

・溶媒：重クロロホルム

・試料中の重合体濃度：１０質量％

[0069] 得られたＮＭＲチャートにおいて、両端がカーボネート基に結合するオキシプロピレン基中のメチル基に帰属されるシグナル（δ１．３４ｐｐｍ、３Ｈ）の面積Ｓ１、一端がカーボネート基、他端がオキシプロピレン基に結合

するオキシプロピレン基中のメチル基に帰属されるシグナル（δ１．２９ｐｐｍ、３Ｈ）の面積Ｓ２、両端にオキシプロピレン基が結合するオキシプロピレン基（式量５８）中のメチル基に帰属されるシグナル（δ１．１４ｐｐｍ、３Ｈ）の面積Ｓ３、及び副生物であるプロピレンカーボネート（式量１０２）のメチル基に帰属されるシグナル（δ１．４９ｐｐｍ、３Ｈ）の面積Ｓ４に基づいて、下記式よりポリオール中のCO_2－ＰＯ－CO_2連鎖の割合（完全交互共重合体の割合）、ＰＯ－ＰＯ－CO_2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基に結合するオキシプロピレン基の式量は１０２、一端がカーボネート基、他端がオキシプロピレン基に結合するオキシプロピレン基の式量は１０２とした。

また、ポリオール中のCO_2単位（式量４４）及びアルキレンオキシドに基づく単位の合計１００質量％に対するCO_2単位の含有量を下記式より算出した。

（CO_2－ＰＯ－CO_2連鎖の割合［質量％］）＝Ｓ１×１０２／（Ｓ１×１０２＋Ｓ２×１０２＋Ｓ３×５８＋Ｓ４×１０２）×１００

（ＰＯ－ＰＯ－CO_2連鎖の割合［質量％］）＝Ｓ２×１０２／（Ｓ１×１０２＋Ｓ２×１０２＋Ｓ３×５８＋Ｓ４×１０２）×１００

（ＰＯ－ＰＯ－ＰＯ連鎖の割合［質量％］）＝Ｓ３×５８／（Ｓ１×１０２＋Ｓ２×１０２＋Ｓ３×５８＋Ｓ４×１０２）×１００

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

（CO_2単位の含有量［質量％］）＝（Ｓ１＋Ｓ２）／｛（Ｓ１×１０２＋Ｓ２×１０２＋Ｓ３×５８）｝×４４×１００

[0070]（粘度）

前駆重合体（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。

[0071]（数平均分子量（Ｍｎ）及び重量平均分子量（Ｍｗ））

Ｍｎ及びＭｗは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により、下記の測定条件で測定し（ポリスチレン換算）、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、これらの値から算出した。

＜測定条件＞

・使用機器：「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」、東ソー株式会社製

・使用カラム：「ＴＳＫｇｅｌ（登録商標）　ＳｕｐｅｒＭｕｌｔｉｐｏｒｅＨＺ－Ｍ」、東ソー株式会社製

・検出器：示差屈折率（ＲＩ）検出器

・検出温度：４０℃

・溶離液：テトラヒドロフラン

・流速：０．３５０ｍＬ／分

・試料濃度：０．５質量％

・試料注入量：１０μＬ

・標準試料：ポリスチレン

[0072]（シリル化率）

重合体Ｂ２については、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルにて、前駆重合体のアリル基１モルに対して付加した反応性ケイ素基のモル数の割合を求め、これをシリル化率とした。

重合体Ａ１、Ａ２及びＢ１のシリル化率は、前駆重合体の水酸基１モルに対する３－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランの仕込み量［モル］の割合とした。

[0073]［使用化合物］

合成例で使用した各種化合物の詳細を以下に示す。

・ＴＢＡ－ＤＭＣ触媒：ｔ－ブチルアルコールを配位子とする亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体

・Ｕ－８６０：ジオクチル錫ビス（イソオクチルチオグリコレート）；「ネオスタン（登録商標）　Ｕ－８６０」、日東化成株式会社製

・ＫＢＭ－８０３：３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン；「ＫＢＭ－８０３」、信越化学工業株式会社製

[0074] ［前駆重合体（ポリオール）の合成］

（合成例１）

反応器に、開始剤としてソルビトールにプロピレンオキシド（以下、「ＰＯ」と記す。）を付加したポリプロピレンポリオール（数平均分子量８７０）４６．０ｇ、及び触媒としてＴＢＡ－ＤＭＣ触媒０．０４ｇを仕込んだ後、反応器を１３０℃に加熱し、二酸化炭素を導入して、加圧（約２．０ＭＰａ）した後、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、二酸化炭素圧力を１．５ＭＰａ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１．５ＭＰａに保持し、ＰＯ　２６．０ｇを加え、発熱したことを確認後、液温を１１０℃に降温し、さらに、ＰＯ　２３２ｇ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。

反応器から反応物を取り出して、ポリエーテルポリカーボネートポリオール（前駆重合体ａ１；水酸基価４４．１ｍｇＫＯＨ／ｇ、二酸化炭素に基づく単位の含有量１２．３質量％、２５℃における粘度６，０００ｍＰａ・ｓ、１分子当たり水酸基６個）を得た。

[0075] （合成例２）

反応器に、開始剤としてグリセリンにＰＯを付加したポリプロピレンポリオール（数平均分子量１，０００）５１．０ｇ、及び触媒としてＴＢＡ－ＤＭＣ触媒０．０７ｇを仕込んだ後、反応器を１３０℃に加熱し、二酸化炭素を導入して、加圧（約２．０ＭＰａ）及び減圧（約０．１ＭＰａ）の一連の操作を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１．５ＭＰａ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１．５ＭＰａに保持し、ＰＯ　３０．

０ｇを加え、発熱したことを確認後、液温を１１０℃に降温し、さらに、ＰＯ　２７０ｇを１６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。

反応器から反応物を取り出して、ポリエーテルポリカーボネートポリオール（前駆重合体ａ２；水酸基価２８．９ｍｇＫＯＨ／ｇ、二酸化炭素に基づく単位の含有量１１．４質量%、２５℃における粘度９，０００ｍＰａ・ｓ、１分子当たり水酸基３個）を得た。

[0076]（合成例３）

反応器に、開始剤としてソルビトールにＰＯを付加したポリプロピレンポリオール（数平均分子量８７０）４６．０ｇ、及び触媒としてＴＢＡ－ＤＭＣ触媒０．０４ｇを仕込んだ後、反応器を１３０℃に加熱し、窒素を導入して、加圧（約０．５ＭＰ）及び減圧（約０．１ＭＰａ）の一連の操作を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、ＰＯ　３５．０ｇを加え、発熱したことを確認後、さらにＰＯ　３１９ｇを１８時間かけて加えた。１３０℃で２時間反応させた後、１３０℃、減圧下で２時間保持した。

反応器から反応物を取り出して、ポリプロピレンポリオール（前駆重合体ｂ１；水酸基価４４．２ｍｇＫＯＨ／ｇ、２５℃における粘度１，２００ｍＰａ・ｓ、１分子当たり水酸基６個）を得た。

[0077] 上記合成例１～３で製造した各前駆重合体の態様を、下記表１に示す。

[0078]

[表1]

表1

合成例	1	2	3
前駆重合体	a1	a2	b1
1分子当たりの水酸基数	6	3	6
水酸基価 [mgKOH/g]	44.1	28.9	44.2
水酸基価換算分子量	7633	5824	7615
CO_2単位の含有量 [質量%]	12.3	11.4	0.0
PO-PO-PO連鎖の割合 [質量%]	71.4	73.4	100.0
PO-PO-CO_2連鎖の割合 [質量%]	23.6	23.1	0.0
CO_2-PO-CO_2連鎖の割合 [質量%]	4.8	3.2	0.0
ﾌﾟﾛﾋﾟﾚﾝｶｰﾎﾞﾈｰﾄの割合 [質量%]	0.2	0.3	0.0
25℃における粘度 [mPa・s]	6000	9000	1200

[0079] ［重合体の合成］

（合成例４）

合成例１で得られた前駆重合体ａ１を仕込んだ反応器内を窒素ガスで置換し、内温を８０℃に保持しながら、前駆重合体ａ１の水酸基１モルに対してイソシアネート基が０．９７モル（ＮＣＯ／ＯＨモル比）で、３－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを投入し、触媒としてＵ－８６０を投入した。液温を８０℃に昇温して保持し、撹拌した。フーリエ変換赤外分光光度計にて、水酸基とイソシアネート基の反応の終結を確認した後、貯蔵安定剤としてＫＢＭ－８０３を、前駆重合体ａ１　１００質量部に対して０．０６質量部添加し、主鎖にウレタン結合及びジメトキシメチルシリル基が導入されたポリエーテルポリカーボネート重合体（重合体Ａ１）を得た。

[0080] （合成例５）

合成例２で得られた前駆重合体ａ２を使用した以外は、合成例４と同様の方法で、主鎖にウレタン結合及びジメトキシメチルシリル基が導入されたポリエーテルポリカーボネート重合体（重合体Ａ２）を得た。

[0081] （合成例６）

合成例３で得られた前駆重合体ｂ１を使用した以外は、合成例４と同様の

方法で、主鎖にウレタン結合及びジメトキシメチルシリル基が導入されたオキシプロピレン重合体（重合体Ｂ１）を得た。

[0082]（合成例７）

グリセリンにＰＯを開環付加重合させて得られたポリプロピレントリオール（水酸基価換算分子量１，０００）を開始剤とし、ＴＢＡ－ＤＭＣ触媒の存在下、開始剤にＰＯを添加し、１２５℃で反応系の圧力低下が見られなくなるまで反応させて、ポリプロピレントリオール（前駆重合体ｂ２－１；水酸基価１６．８ｍｇＫＯＨ／ｇ、１分子当たりの水酸基３個）を得た。

次いで、前駆重合体ｂ２－１の水酸基１モルに対して１．１５モルのナトリウムメトキシドを含むメタノール溶液を添加してアルコラート化した。メタノールを加熱減圧により留去し、混合物の水酸基量に対して過剰量の塩化アリルを添加し、１３０℃で２時間反応させて、アリル化ポリエーテル（前駆重合体ｂ２；１分子当たりのアリル基３個）を得た。

次いで、塩化白金酸六水和物の存在下、前駆重合体ｂ２のアリル基１モルに対して０．６６モルのジメトキシメチルシランを添加し、８５℃で４時間反応させて、ジメトキシメチルシリル基が導入されたオキシプロピレン重合体（重合体Ｂ２）を得た。なお、重合体Ｂ２の末端基の数は、前駆重合体ｂ２の１分子当たりのアリル基数に相当し、３個である。

[0083] 上記合成例４～７で製造した各重合体の態様を、下記表２に示す。

[0084] [表2]

表2

合成例	4	5	6	7
重合体	A1	A2	B1	B2
1分子当たりの末端基数	6	3	6	3
CO_2単位の含有量 [質量%]	12.3	11.4	0	0
Mn	5700	7200	9000	15000
Mw/Mn	1.87	1.28	1.33	1.23
シリル化率 [モル%]	97	97	97	66

[0085] [硬化性組成物の製造]

上記合成例で製造した各重合体及び各種添加剤を用いて、シーリング材用

硬化性組成物を製造した。

使用した添加剤を以下に示す。

・可塑剤：ＤＩＮＰ、フタル酸ジイソノニル；「ビニサイザー（登録商標）　９０」、花王株式会社製

・チクソ性付与剤：「ディスパロン（登録商標）　６５００」（水添ひまし油系チクソ性付与剤；楠本化成株式会社製品名）

・充填剤－１：「白艶化ＣＣＲ」（膠質炭酸カルシウム；白石カルシウム株式会社製品名）

・充填剤－２：「ホワイトン（登録商標）　ＳＢ」（重質炭酸カルシウム；白石カルシウム株式会社製）

・脱水剤：「ＫＢＭ－１００３」（ビニルトリメトキシシラン；信越化学株式会社製品名）

・接着性付与剤－１：「ＫＢＭ－６０３」（３－（２－アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン；信越化学株式会社製品名）

・接着性付与剤－２：「ＫＢＭ－４０３」（３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン；信越化学株式会社製品名）

・安定剤－１：「Ｉｒｇａｎｏｘ（登録商標）　１０１０」（ヒンダードフェノール系酸化防止剤；ＢＡＳＦ社製品名）

・安定剤－２：「ＨＳエステル７６５」（ヒンダードアミン系エステル；光安定剤；豊国製油株式会社製）

・安定剤－３：「Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標）　３２６」（ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；ＢＡＳＦ社製品名）

・硬化触媒：「ネオスタン（登録商標）　Ｕ－２２０Ｈ」（ジブチル錫ビス（アセチルアセトネート））

[0086]（例１）

重合体Ｂ２　７０質量部に、重合体Ａ１　３０質量部と、可塑剤　４０質量部と、チクソ性付与剤　３質量部とを混合して９０℃で加熱膨潤させた混合物、並びに充填剤－１　７５質量部、及び充填剤－２　７５質量部を添加

し、遊星式撹拌機（クラボウ社製）で撹拌混合した。

得られた混合物を２５℃まで降温し、脱水剤３質量部、接着付与剤－１　１質量部、接着付与剤－２　１質量部、安定剤－１　１質量部、安定剤－２　１質量部、及び安定剤－３　１質量部を加えて、さらに撹拌混合した。その後、硬化触媒　１質量部を添加し、撹拌混合して硬化性組成物を製造した。

[0087]（例２～４）

例１において、下記表３に示す配合組成に変更し、例１と同様にして、硬化性組成物を製造した。

[0088]［硬化物の評価］

上記各例で得られた硬化性組成物を用いて得られた硬化物について、引張試験及びせん断試験を行った。各試験による評価結果を表３に示す。例１及び２は実施例であり、例３及び４は比較例である。

[0089]（引張試験）

硬化性組成物を厚さ２ｍｍの型枠に充填し、温度２３℃、相対湿度５０％の雰囲気中で３日間養生し、さらに、温度５０℃、相対湿度６５％の雰囲気中で４日間養生して硬化させた。得られた硬化物を打ち抜いて、ＪＩＳ　Ｋ６２５１：２０１７に準拠して、ダンベル状３号形試験片を作製した。

各試験片について、テンシロン試験機（温度２３℃、引張速度５００ｍｍ／分）にて、引張試験を行い、５０％伸張したときの応力（Ｍ５０）［Ｎ／ｍｍ^2］、最大点凝集力（Ｔｍａｘ）［Ｎ／ｍｍ^2］、及び、最大点伸び（Ｅｍａｘ）［％］を測定した。

本試験においては、Ｍ５０が１．０Ｎ／ｍｍ^{2}以上、Ｔｍａｘが１．５Ｎ／ｍｍ^{2}以上、Ｅｍａｘが１００％以上であれば、シーリング材に好適な引張特性であると言える。

[0090]（せん断試験）

長さ１００ｍｍ×幅２５ｍｍ×厚さ２ｍｍのアルミニウム板（ＪＩＳ　Ｈ４０００に規定されたＡ１０５０Ｐ、エンジニアリングテストサービス製

）を用意した。ＪＩＳ　Ｋ　６８５０：１９９９に準拠して、２枚のアルミニウム板の間に、厚さ１ｍｍのスペーサーを配置し、長さ２５ｍｍ×幅２５ｍｍ×厚さ１ｍｍとなるように硬化性組成物を塗布し、温度２３℃、相対湿度５０％の雰囲気中で３日間養生した後、スペーサーを外し、さらに、温度５０℃、相対湿度６５％の雰囲気中で４日間養生して硬化させ試験片を得た。

各試験片について、テンシロン試験機（温度２３℃、引張速度５０ｍｍ／分）にて、引張せん断試験を行った。このときの引張りせん断応力の最大値として最大点応力（Ｔｍａｘ）［Ｎ／ｍｍ^2］、および最大応力時の伸び（Ｅｍａｘ）［ｍｍ］を測定した。

本試験においては、Ｔｍａｘが０．８Ｎ／ｍｍ^{2}以上かつＥｍａｘが１．９ｍｍ以上であれば、シーリング材に好適なせん断強度であると言える。

また、せん断試験後の試験片の剥離面を目視で観察し、剥離面全体における硬化物の層が凝集破壊して剥離した面積の比率を算出し、凝集破壊率（％）とした。

[0091]

[表3]

例		1	2	3	4
配合組成 [質量部]	重合体A1	30	—	—	—
	重合体A2	—	30	—	—
	重合体B1	—	—	30	—
	重合体B2	70	70	70	100
	可塑剤	40	40	40	40
	チクソ性付与剤	3	3	3	3
	充填剤-1	75	75	75	75
	充填剤-2	75	75	75	75
	脱水剤	3	3	3	3
	接着付与剤-1	1	1	1	1
	接着付与剤-2	1	1	1	1
	安定剤-1	1	1	1	1
	安定剤-2	1	1	1	1
	安定剤-3	1	1	1	1
	硬化触媒	1	1	1	1
機械物性					
引張特性	M50 [N/mm^2]	1.31	1.09	1.44	0.81
	Tmax [N/mm^2]	1.83	1.59	1.78	1.40
	Emax [%]	104	121	81	164
せん断強度	Tmax[N/mm^2]	0.95	0.86	0.77	0.97
	Emax [mm]	2.13	1.95	2.44	1.85
	凝集破壊率 [%]	100	100	100	100

[0092] 表３に示した評価結果から分かるように、本発明の硬化性組成物（例１及び例２）は、引張特性及びせん断強度に優れた硬化物が得られることが認められた。

請求の範囲

[請求項1] １分子中に末端基を３個以上有し、並びに二酸化炭素に基づく単位及びアルキレンオキシドに基づく単位を有し、前記末端基の少なくとも一部が下記式（１）で表される反応性ケイ素基であり、かつ、数平均分子量（Ｍｎ）が２，０００～５０，０００であるポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）と、

末端基を２個以上有し、前記末端基の少なくとも一部が下記式（１）で表される反応性ケイ素基であり、二酸化炭素に基づく単位を有さない、オキシアルキレン重合体（Ｂ）とを含有する、硬化性組成物。

$$-SiX_aR_{3-a} \quad (1)$$

式（１）中、

Ｘは、ハロゲン原子、水酸基又は加水分解性基である。

Ｒは、炭素原子数１～２０の１価の有機基であり、加水分解性基を含まない。

ａは１～３の整数であり、ａが１の場合、２つのＲは互いに同一であっても異なっていてもよく、ａが２又は３の場合、複数のＸは互いに同一であっても異なっていてもよい。

[請求項2] 前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）のアルキレンオキシドに基づく単位が、プロピレンオキシドに基づく単位を含む、請求項１に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）中の二酸化炭素に基づく単位の含有量が、二酸化炭素に基づく単位及びアルキレンオキシドに基づく単位の合計１００質量％に対して、１０～３０質量％である、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）のシリル化率が７０～１００モル％である、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）の重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）との比（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０～３

．０である、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）はウレタン結合を有する、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）は１分子中のウレタン結合の数と反応性ケイ素基の数が同じである、請求項６に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 前記オキシアルキレン重合体（Ｂ）の数平均分子量（Ｍｎ）が１０，０００～５０，０００である、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 前記ポリエーテルポリカーボネート重合体（Ａ）の含有量が、前記オキシアルキレン重合体（Ｂ）１００質量部に対して５～１００質量部である、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 硬化触媒をさらに含む、請求項１又は２に記載の硬化性組成物。

[請求項11] 請求項１又は２に記載の硬化性組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/014482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/32(2006.01)i; ***C08G 64/42***(2006.01)i; ***C08G 65/336***(2006.01)i; ***C08L 69/00***(2006.01)i; ***C08L 71/02***(2006.01)i
FI: C08L71/02; C08G65/336; C08L69/00; C08G64/32; C08G64/42

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)

C08L71/02; C08G64/32; C08G64/42; C08G65/336; C08L69/00

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.
A	JP 2021-14491 A (AGC INC.) 12 February 2021 (2021-02-12) entire text	1-11
A	JP 2021-59722 A (AGC INC.) 15 April 2021 (2021-04-15) entire text	1-11
A	WO 2012/144605 A1 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 26 October 2012 (2012-10-26) entire text	1-11
A	JP 2017-206673 A (EVONIK DEGUSSA GMBH) 24 November 2017 (2017-11-24) entire text	1-11

☐ 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	Date of mailing of the international search report
22 June 2023	**04 July 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/014482

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-14491 A	12 February 2021	(Family: none)	
JP 2021-59722 A	15 April 2021	(Family: none)	
WO 2012/144605 A1	26 October 2012	JP 12-144605 A1 US 2014/0100321 A1 entire text JP 2013-10967 A DE 112012001835 B4 CN 103492471 A RU 2013152024 A	
JP 2017-206673 A	24 November 2017	US 2017/0226285 A1 entire text EP 3202816 A1 CA 2957108 A1 CN 107099027 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/014482

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 64/32(2006.01)i; C08G 64/42(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i
FI: C08L71/02; C08G65/336; C08L69/00; C08G64/32; C08G64/42

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; C08G64/32; C08G64/42; C08G65/336; C08L69/00

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
A	JP 2021-14491 A (ＡＧＣ株式会社) 12.02.2021 (2021-02-12) 全文	1-11
A	JP 2021-59722 A (ＡＧＣ株式会社) 15.04.2021 (2021-04-15) 全文	1-11
A	WO 2012/144605 A1 (横浜ゴム株式会社) 26.10.2012 (2012-10-26) 全文	1-11
A	JP 2017-206673 A (エボニック デグサ ゲーエムベーハー) 24.11.2017 (2017-11-24) 全文	1-11

☐ 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	国際調査報告の発送日
22.06.2023	04.07.2023

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）
古妻　泰一 4J 3408

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/JP2023/014482

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-14491 A	12.02.2021	（ファミリーなし）	
JP 2021-59722 A	15.04.2021	（ファミリーなし）	
WO 2012/144605 A1	26.10.2012	JP 12-144605 A1 US 2014/0100321 A1 全文 JP 2013-10967 A DE 112012001835 B4 CN 103492471 A RU 2013152024 A	
JP 2017-206673 A	24.11.2017	US 2017/0226285 A1 全文 EP 3202816 A1 CA 2957108 A1 CN 107099027 A	