

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/157247 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 71/02 (2006.01) C08K 5/57 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058359
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 25 日(25.03.2014)
- (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 2013-062953 2013 年 3 月 25 日(25.03.2013) JP
- (71) 出願人: 積水フーラー株式会社(SEKISUI FULLER COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南二丁目 1 3 番 3 4 号 NSS-I I ビル Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村山 之彦(MURAYAMA Yukihiko); 〒5288585 滋賀県甲賀市水口町泉 1 2 5 9 積水フーラー株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 山本 拓也(YAMAMOTO Takuya); 〒5450011 大阪府大阪市阿倍野区昭和町 1 丁目 2 1 番 2 2 号 徳山ビル 2 0 1 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition according to the present invention is characterized by comprising: 100 parts by weight of a polyoxyalkylene-type polymer (A) having a trimethoxysilyl group; 10 to 100 parts by weight of a (meth)acrylate-type polymer (B) having a hydrolysable silyl group and containing a copolymer of ethyl (meth)acrylate and n-butyl (meth)acrylate or a copolymer of methyl (meth)acrylate and n-butyl (meth)acrylate in the main chain backbone; and a dioctyltin compound.

(57) 要約: 本発明の硬化性組成物は、トリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A) 100 重量部、加水分解性シリル基を有し、且つ主鎖骨格にエチル (メタ) アクリレート及び n-ブチル (メタ) アクリレートの共重合体、又はメチル (メタ) アクリレート及び n-ブチル (メタ) アクリレートの共重合体を含む (メタ) アクリレート系重合体 (B) 10~100 重量部、及びジオクチル錫化合物を含有することを特徴とする。



WO 2014/157247 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、短時間で硬化することができると共に、接着性及び貯蔵安定性にも優れている硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来から、架橋可能な加水分解性シリル基を有する重合体を主成分として含有する硬化性組成物が知られている。硬化性組成物は、塗料、コーティング剤、接着剤、感圧接着剤、シーラント及びシーリング材などとして様々な用途に用いられている。

[0003] 雰囲気又は被着体中に含まれている湿気により、重合体が有している架橋可能な加水分解性シリル基が加水分解した後に脱水縮合し、これにより硬化性組成物は硬化して、接着性に優れた硬化物を形成する。

[0004] しかしながら、従来の硬化性組成物は硬化性が低く、硬化に要する時間が長いという問題があった。そこで、特許文献1では、架橋可能な加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体を含んでいる硬化性組成物が開示されている。ポリオキシアルキレン系重合体を用いることによって、短時間で硬化することが可能な硬化性組成物を提供できる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2008-280435号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1の硬化性組成物は、短時間で硬化することができるものの接着性が低かった。そのため、硬化性組成物の硬化物は、各種基材に対する接着力が十分ではなかった。

[0007] さらに、特許文献1の硬化性組成物は貯蔵安定性が低い。硬化性組成物は

、一般的に、製造後に倉庫や店頭などにおいて数カ月間に亘って保管されることが多い。特許文献1の硬化性組成物を長期間に亘って保管した場合、硬化性組成物の粘度が急激に上昇して、塗工が困難となる可能性が高い。

[0008] したがって、本発明は、短時間で硬化することができると共に、接着性及び貯蔵安定性にも優れている硬化性組成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

[0009] 本発明の硬化性組成物は、トリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A) 100重量部、加水分解性シリル基を有し、且つ主鎖骨格にエチル(メタ)アクリレート及びn-ブチル(メタ)アクリレートの共重合体、又はメチル(メタ)アクリレート及びn-ブチル(メタ)アクリレートの共重合体を含む(メタ)アクリレート系重合体(B) 10~100重量部、及びジオクチル錫化合物を含有することを特徴とする。

[0010] [ポリオキシアルキレン系重合体(A)]

ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、トリメトキシシリル基($-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)を有している。ポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖骨格は、式： $-(\text{R}-\text{O})_n-$ (式中、Rは炭素数が1~14のアルキレン基を表し、nは繰り返し単位の数であって正の整数である。)で表される繰り返し単位を含有する重合体を含んでいることが好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖骨格は一種のみの繰り返し単位からなってもよいし、二種以上の繰り返し単位からなってもよい。このような主鎖骨格を有しているポリオキシアルキレン系重合体(A)によれば、硬化性組成物の硬化速度を向上させることができる。

[0011] ポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖骨格としては、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体、及びポリオキシプロピレン-ポリオキシブチレン共重合体などが挙げられる。なかでも、ポリオキシプロピレンが好ましい。ポリオキシプロピレンによれば、硬化性組成物の硬化速度を向上できるだけでなく、硬化性組成物の接着性を向上

させることもでき、さらに硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物に優れた柔軟性及び伸び性を付与することができる。

[0012] ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、トリメトキシシリル基の他に、ウレタン結合をさらに有していることが好ましい。ウレタン結合は、トリメトキシシリル基の加水分解反応及び脱水縮合反応を促進させて、硬化性組成物の硬化速度を向上させることができる。さらに、ウレタン結合は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）に極性を付与することができ、これにより硬化性組成物の接着性を向上させることも可能となる。

[0013] ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、主鎖骨格の両末端にウレタン結合を介してトリメトキシシリル基を有していることが好ましい。トリメトキシシリル基の近傍にウレタン結合を有しているポリオキシアルキレン系重合体（A）によれば、硬化性組成物の硬化速度及び接着性のさらなる向上が図れる。

[0014] 主鎖骨格の両末端にウレタン結合を介してトリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）は、例えば、ポリオキシアルキレン鎖の両末端にヒドロキシ基を有するプレポリマーと、トリメトキシシリル基及びイソシアネート基を有する化合物とを反応させることにより得られる。

[0015] ポリオキシアルキレン鎖の両末端にヒドロキシ基を有するプレポリマーとしては、ポリ（オキシエチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレン）グリコール、ポリ（オキシブチレン）グリコール、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール、ポリ（オキシエチレン）－ポリ（オキシプロピレン）グリコール、及びポリ（オキシプロピレン）－ポリ（オキシブチレン）グリコールなどが挙げられる。

[0016] トリメトキシシリル基及びイソシアネート基を有する化合物としては、1－イソシアネートメチルトリメトキシシラン、2－イソシアネートエチルトリメトキシシラン、3－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3－イソシアネートブチルトリメトキシシラン、3－イソシアネートペンチルトリメトキシシラン、及び1－イソシアネートプロピルトリメトキシシランな

どが挙げられる。

[0017] ポリオキシアリキレン鎖の両末端にウレタン結合を介してトリメトキシシリル基を有するポリオキシアリキレン系重合体（A）を合成するには、ポリオキシアリキレン鎖の両末端にヒドロキシ基を有するプレポリマーと、トリメトキシシリル基及びイソシアネート基を有する化合物とを混合して混合物を得、この混合物を攪拌して上記プレポリマーのヒドロキシ基と、上記化合物のイソシアネート基とを反応させてウレタン結合を形成させることにより行うことができる。また、上記混合物を加熱しながら攪拌することにより、反応を促進させることができる。

[0018] ポリオキシアリキレン系重合体（A）の数平均分子量は、5,000～50,000が好ましく、8,000～30,000がより好ましく、8,000～20,000が特に好ましい。数平均分子量が5,000以上であるポリオキシアリキレン系重合体（A）によれば、硬化性組成物の硬化物の接着力、機械的強度及び伸び性をさらに向上させることができる。また、数平均分子量が50,000以下であるポリオキシアリキレン系重合体（A）によれば、硬化性組成物の粘度を低く維持することができ、これにより硬化性組成物の優れた塗工性を確保することができる。

[0019] なお、本発明において、ポリオキシアリキレン系重合体（A）の数平均分子量の測定は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法を用いて、ポリスチレンによって換算することにより行われる。具体的には、ポリオキシアリキレン系重合体（A）6～7mgを試験管に供給した後、試験管に0.05重量%のジブチルヒドロキシルエン（BHT）を含むオルトジクロロベンゼン（o-DCB）溶液を加えて、ポリオキシアリキレン系重合体（A）の濃度が1mg/mLである希釈液を作製する。

[0020] 溶解濾過装置を用いて145℃にて回転速度25rpmにて1時間に亘って希釈液を振とうさせて、ポリオキシアリキレン系重合体（A）をo-DCB溶液に溶解させて測定試料を得る。この測定試料を用いてGPC法によってポリオキシアリキレン系重合体（A）の数平均分子量を測定することがで

きる。

- [0021] ポリオキシアルキレン系重合体（A）における数平均分子量は、例えば、下記測定装置及び測定条件にて測定することができる。

測定装置 TOSOH社製 商品名「HLC-8121GPC/HT」

測定条件 カラム：TSKgelGMHHR-H(20)HT×3本

TSKguardcolumn-HHR(30)HT×1本

移動相：o-D C B 1.0 mL / 分

サンプル濃度：1 mg / mL

検出器：ブライス型屈折計

標準物質：ポリスチレン（TOSOH社製 分子量：500～8420000）

溶出条件：145℃

SEC温度：145℃

- [0022] なお、後述する（メタ）アクリレート系重合体（B）の重量平均分子量の測定も、上述したポリオキシアルキレン系重合体（A）の数平均分子量の測定方法と同じ方法により行うことができる。

- [0023] ポリオキシアルキレン系重合体（A）の25℃における粘度は、1,000～30,000 mPa・sが好ましく、4,000～25,000 mPa・sがより好ましく、5,000～15,000 mPa・sが特に好ましい。粘度が1,000 mPa・s以上であるポリオキシアルキレン系重合体（A）によれば、硬化性組成物の硬化物の接着力、機械的強度及び伸び性をさらに向上させることができる。また、粘度が30,000 mPa・s以下であるポリオキシアルキレン系重合体（A）によれば、硬化性組成物の粘度を低く維持することができ、これにより硬化性組成物の優れた塗工性を確保することができる。

- [0024] なお、本発明において、ポリオキシアルキレン系重合体（A）の25℃における粘度は次の通りにして測定することができる。まず、ポリオキシアルキレン系重合体（A）を25℃にて24時間に亘って放置し、その後、JIS K 7117-1に準拠して、B型粘度計を用いて、回転数10 rpmの

条件下にてポリオキシアルキレン系重合体（A）の粘度を測定することができる。

[0025] トリメトキシシリル基を含有するポリオキシアルキレン系重合体（A）は、市販されている製品を用いることができる。例えば、主鎖骨格がポリオキシプロピレンであり、主鎖骨格の末端にトリメトキシシリル基を有し且つウレタン結合を有していないポリオキシアルキレン系重合体としては、旭硝子株式会社製 エクセスター A 2 5 5 1；株式会社カネカ製 サイリル S A X 5 1 0、S A X 5 2 0、S A X 5 3 0、S A X 5 8 0 が挙げられる。また、主鎖骨格がポリオキシプロピレンであり、主鎖骨格の末端にウレタン結合を介してトリメトキシシリル基を有しているポリオキシアルキレン系重合体としては、バイエル社製 Desmoseal（登録商標）X P 2 7 4 9 が挙げられる。

[0026] [（メタ）アクリレート系重合体（B）]

（メタ）アクリレート系重合体（B）は加水分解性シリル基を有している。加水分解性シリル基とは、珪素原子に 1 ～ 3 個の加水分解性基が結合している基である。（メタ）アクリレート系重合体（B）によれば、ポリオキシアルキレン系重合体（A）による硬化性組成物の硬化速度の向上を阻害することなく、硬化性組成物の接着性を向上させることができる。

[0027] 加水分解性シリル基の加水分解性基としては、特に限定されず、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、及びアルケニルオキシ基などが挙げられる。

[0028] なかでも、加水分解性シリル基としては、硬化性組成物の硬化速度を向上させることができることから、アルコキシシリル基が好ましい。アルコキシシリル基としては、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、及びトリフェノキシシリル基などのトリアルコキシシリル基；ジメトキシメチルシリル基、及びジエトキシメチルシリル基などのジメトキシシリル基；並びに、メトキシジメトキシシリル基、及びエトキ

シジメチルシリル基などのモノアルコキシシリル基が挙げられる。なかでも、トリアルコキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基が特に好ましい。

[0029] (メタ) アクリレート系重合体 (B) の主鎖骨格は、エチル (メタ) アクリレート及び n -ブチル (メタ) アクリレートの共重合体、又はメチル (メタ) アクリレート及び n -ブチル (メタ) アクリレートの共重合体を含む。このような (メタ) アクリレート系重合体 (B) によれば、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) による硬化性組成物の硬化速度の向上を阻害することなく、硬化性組成物の接着性をより向上させることができる。なかでも、(メタ) アクリレート系重合体 (B) の主鎖骨格は、エチルアクリレート及び n -ブチルアクリレートの共重合体であることが好ましい。なお、(メタ) アクリレートは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。

[0030] (メタ) アクリレート系重合体 (B) の重合方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができ、例えば、フリーラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法、UVラジカル重合法、リビングアニオン重合法、リビングカチオン重合法、リビングラジカル重合法などの各種重合法が挙げられる。

[0031] (メタ) アクリレート系重合体 (B) への加水分解性シリル基の導入方法としては、特に限定されず、例えば、エチル (メタ) アクリレート及び n -ブチル (メタ) アクリレートの共重合体、又はメチル (メタ) アクリレート及び n -ブチル (メタ) アクリレートの共重合体に分子中に不飽和基を導入した後、加水分解性シリル基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する方法などを利用することができる。

[0032] (メタ) アクリレート系重合体 (B) の重量平均分子量は、2,000～50,000が好ましく、2,500～10,000がより好ましく、2,500～5,000が特に好ましい。重量平均分子量が2,000以上である (メタ) アクリレート系重合体 (B) によれば、硬化性組成物の硬化物の接着力、機械的強度及び伸び性をさらに向上させることができる。また、重

量平均分子量が50,000以下である（メタ）アクリレート系重合体（B）によれば、硬化性組成物の粘度を低く維持することができ、これにより硬化性組成物の優れた塗工性を確保することができる。

[0033] 硬化性組成物中における（メタ）アクリレート系重合体（B）の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）100重量部に対して、10～100重量部であるが、10～60重量部が好ましく、30～50重量部がより好ましい。硬化性組成物中における（メタ）アクリレート系重合体（B）の含有量を10重量部以上とすることにより、硬化性組成物の接着性を十分に向上させることができる。また、硬化性組成物中における（メタ）アクリレート系重合体（B）の含有量を100重量部以下とすることにより、硬化性組成物の高い硬化速度を確保することができる。

[0034] [シラノール縮合触媒]

本発明の硬化性組成物は、シラノール縮合触媒として、ジオクチル錫化合物を含有している。シラノール縮合触媒とは、シラノール基同士の脱水縮合反応を促進させるための触媒である。なお、シラノール基とは、ケイ素原子に直接結合しているヒドロキシ基（ $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ ）を意味する。シラノール基は、トリメトキシシリル基などの加水分解性シリル基が加水分解することにより形成される。

[0035] ジオクチル錫化合物としては、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫モノデカネート、ジオクチル錫ビスエトキシシリケート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫モノデカネート、ジオクチル錫ビスエトキシシリケート、ジオクチル錫オキサイドとアルコキシシラン化合物との反応物、及びジオクチル錫ジカルボキシレートとアルコキシシラン化合物との反応物も挙げられる。これらのジオクチル錫化合物によれば、硬化性組成物の接着性や貯蔵安定性を向上させることができる。ジオクチル錫化合物は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0036] ジオクチル錫オキサイドとアルコキシシラン化合物との反応物において、アルコキシシラン化合物としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシ

シラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、及びテトラブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン及びその加水分解物；トリエトキシメチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシプロピルシラン、トリエトキシイソプロピルシラン、トリエトキシブチルシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン及びその加水分解物；ジエトキシジメチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジエトキシジプロピルシラン、ジエトキシジイソプロピルシラン、及びジエトキシジブチルシランなどのジアルキルジアルコキシシラン及びその加水分解物；エトキシトリメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、エトキシトリプロピルシラン、エトキシトリイソプロピルシラン、及びエトキシトリブチルシランなどのトリアルキルモノアルコキシシラン及びその加水分解物などが挙げられる。

[0037] ジオクチル錫オキサイドとアルコキシシラン化合物との反応物は、ジオクチル錫オキサイドにおける $-S_n (=O)-$ で示される基と、アルコキシシラン化合物においてケイ素原子に結合しているアルコキシ基とが反応することによって形成される化合物である。ジオクチル錫オキサイドとアルコキシシラン化合物との反応物として、具体的には、ジオクチル錫オキシビスエトキシシリケート、ジオクチル錫オキシビスメトキシシリケート、ジオクチル錫ビス（トリエトキシシリケート）、及びジオクチル錫ビス（トリメトキシシリケート）などが挙げられる。

[0038] ジオクチル錫ジカルボキシレートとアルコキシシラン化合物との反応物において、ジオクチル錫ジカルボキシレートとしては、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジステアレートなどが挙げられる。また、ジオクチル錫ジカルボキシレートとアルコキシシラン化合物との反応物において、アルコキシシラン化合物としては、ジオクチル錫オキサイドとアルコキシシラン化合物との反応物において上述したアルコキシシラン化合物と同様のものが挙げられる。

[0039] ジオクチル錫ジカルボキシレートとアルコキシシラン化合物との反応物は、ジオクチル錫ジカルボキシレートにおけるカルボキシレート基と、アルコ

キシシラン化合物においてケイ素原子に結合しているアルコキシ基とが反応することによって形成される化合物である。ジオクチル錫ジカルボキシレートとアルコキシシラン化合物との反応物として、具体的には、ジオクチル錫オキシビスエトキシシリケート、ジオクチル錫オキシビスメトキシシリケート、ジオクチル錫ビス（トリエトキシシリケート）、ジオクチル錫ビス（トリメトキシシリケート）などが挙げられる。

[0040] なかでも、ジオクチル錫化合物としては、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫オキサイドとアルコキシシラン化合物との反応物が好ましく、ジオクチル錫オキサイドとアルコキシシラン化合物との反応物がより好ましく、ジオクチル錫オキシビスエトキシシリケート、及びジオクチル錫ビス（トリエトキシシリケート）が特に好ましい。

[0041] 硬化性組成物中におけるジオクチル錫化合物の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）100重量部に対して、1～10重量部が好ましく、1～5重量部がより好ましい。硬化性組成物中におけるジオクチル錫化合物の含有量を上記範囲内とすることによって、硬化性組成物の優れた貯蔵安定性や取り扱い性を維持しつつ、硬化性組成物の硬化速度を向上させることができる。

[0042] [アミノシランカップリング剤]

本発明の硬化性組成物は、アミノシランカップリング剤をさらに含有していることが好ましい。アミノシランカップリング剤とは、一分子中にアルコキシ基が結合した珪素原子と、窒素原子を含有する官能基とを有している化合物を意味する。アミノシランカップリング剤を上述した（メタ）アクリレート系重合体（B）と組合せて用いると、これらの相乗効果により、ポリオキシアルキレン系重合体（A）による硬化性組成物の硬化速度の向上を阻害することなく、硬化性組成物の接着性をより向上させることができる。

[0043] アミノシランカップリング剤として、具体的には、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロ

ロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N'-ビス-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。これらのアミノシランカップリング剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0044] なかでも、アミノシランカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、及びN-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシランが好ましく挙げられ、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランがより好ましく挙げられる。これらのアミノシランカップリング剤によれば、(メタ)アクリレート系重合体(B)との相乗効果が得られ易く、硬化性組成物の接着性をより向上させることができる。

[0045] 硬化性組成物中におけるアミノシランカップリング剤の含有量は、ポリオキシアлкレン系重合体(A)100重量部に対して、0.5~10重量部が好ましく、1~5重量部がより好ましい。硬化性組成物中におけるアミノシランカップリング剤の含有量を上記範囲内とすることによって、硬化性組成物の優れた貯蔵安定性や取り扱い性を維持しつつ、硬化性組成物の接着性を向上させることができる。

[0046] [脱水剤]

本発明の硬化性組成物は、脱水剤をさらに含んでいることが好ましい。脱水剤によれば、硬化性組成物を保存している際に、空気中などに含まれている水分によって硬化性組成物が硬化することを抑制することができる。

[0047] 脱水剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン

、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、及びジフェニルジメトキシシランなどのシラン化合物；並びにオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、及びオルト酢酸エチル等のエステル化合物などを挙げることができる。これらの脱水剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。なかでも、ビニルトリメトキシシランが好ましい。

[0048] 硬化性組成物中における脱水剤の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）100重量部に対して、0.5～20重量部が好ましく、5～20重量部がより好ましく、7～12重量部が特に好ましい。硬化性組成物中における脱水剤の含有量を上記範囲内とすることによって、適度な脱水を行うことができ、これにより硬化性組成物の優れた硬化性や接着性を確保することができる。

[0049] [充填剤]

本発明の硬化性組成物は、充填剤をさらに含んでいることが好ましい。充填剤によれば、機械的強度に優れている硬化物を得ることが可能な硬化性組成物を提供することができる。

[0050] 充填剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸、微粉末シリカ、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、クレー、タルク、カーボンブラック、及びガラスバルーンなどを挙げることができる。これらの充填剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。なかでも、炭酸カルシウムが好ましく用いられる。

[0051] 炭酸カルシウムの平均粒子径は、0.01～5 μm が好ましく、0.05～2.5 μm がより好ましい。このような平均粒子径を有している炭酸カルシウムによれば、機械的強度及び伸び性に優れている硬化物を得ることができ、且つ優れた接着性を有している硬化性組成物を提供することができる。

[0052] また、炭酸カルシウムは、脂肪酸や脂肪酸エステルなどにより表面処理されていることが好ましい。脂肪酸や脂肪酸エステルなどにより表面処理され

ている炭酸カルシウムによれば、硬化性組成物にチキソトロピー性を付与できると共に炭酸カルシウムが凝集することを抑制することができる。

[0053] 硬化性組成物中における充填剤の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）100重量部に対して、1～700重量部が好ましく、10～200重量部がより好ましい。硬化性組成物中における充填剤の含有量を上記範囲内とすることによって、硬化性組成物が機械的強度及び伸び性に優れている硬化物を形成することができる。このような硬化物は、接着性に優れる。

[0054] [耐候安定剤]

本発明の硬化性組成物は、耐候安定剤をさらに含んでいることが好ましい。耐候安定剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、及び光安定剤が好ましく挙げられる。耐候安定剤は、一種単独で用いられてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0055] 酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、モノフェノール系酸化防止剤、ビスフェノール系酸化防止剤、及びポリフェノール系酸化防止剤などが挙げられる。なかでも、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤として、具体的には、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]（融点118℃）、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]（融点52℃）、及びN,N'-ヘキサ-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]（融点158℃）、及び3-(4-ヒドロキシ-3,5-ジイソプロピルフェニル)プロピオン酸オクチル（融点5℃）などが挙げられる。また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、BASF社製 IRGANOX（登録商標）1135（融点5℃）などの市販品を用いることもできる。

[0056] 硬化性組成物中における酸化防止剤の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、0.

3～10重量部がより好ましい。

[0057] 紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤などが挙げられる。なかでも、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましい。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、具体的には、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-p-クレゾール（融点130℃）、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール（融点139℃）、2-[5-クロロ(2H)-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-メチル-6-(tert-ブチル)フェノール（融点139℃）、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ペンチルフェノール（融点84℃）、及び2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール（融点104℃）などが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、BASF社製 TINUVIN（登録商標）384-2（融点10℃以下）などの市販品を用いることもできる。

[0058] 硬化性組成物中における紫外線吸収剤の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、0.1～10重量部がより好ましい。

[0059] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系光安定剤などが挙げられる。具体的には、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート及びメチル1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケートの混合物（融点10℃以下）、ジブチルアミン・1,3,5-トリアジン・N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル-1,6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物（融点135℃）、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリ

ジル) イミノ}] (融点 118℃)、コハク酸ジメチルと 4-ヒドロキシー 2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重縮合物 (融点 63℃) などが挙げられる。

[0060] 硬化性組成物中における光安定剤の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) 100 重量部に対して、0.1~20 重量部が好ましく、0.1~10 重量部がより好ましい。

[0061] 耐候安定剤の融点は、10℃以下が好ましく、-20~10℃がより好ましく、-20~5℃が特に好ましい。融点が 10℃以下である耐候安定剤によれば、硬化性組成物に優れた接着性を付与することができる。

[0062] なお、複数種の耐候安定剤を用いる場合、耐候安定剤の融点とはそれぞれの耐候安定剤の融点を意味する。本発明において、耐候安定剤の融点は、JIS K0064 (1922 年) に準拠した目視法により測定された値とする。

[0063] 本発明の硬化性組成物は、上述した成分の他にも、チキソ性付与剤、顔料、染料、及び沈降防止剤などの他の添加剤、並びに溶剤などを含んでもよい。他の添加剤や溶媒は、一種単独で用いられてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0064] チキソ性付与剤は、硬化性組成物にチキソトロピー性を発現させることができるものであればよい。チキソ性付与剤としては、水添ひまし油、脂肪酸ビスアマイド、ヒュームドシリカなどが好ましく挙げられる。

[0065] 硬化性組成物中におけるチキソ性付与剤の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) 100 重量部に対して、0.1~200 重量部が好ましく、1~150 重量部がより好ましい。

[0066] 本発明の硬化性組成物の製造は、トリメトキシシリル基を含有するポリオキシアルキレン系重合体 (A)、加水分解性シリル基を含有する (メタ) アクリレート系重合体 (B)、ジオクチル錫化合物、並びに必要に応じて他の添加剤及び溶剤をそれぞれ所定の重量比となるように混合する方法により行うことができる。混合は減圧下で行うことが好ましい。

[0067] 本発明の硬化性組成物は、空気中の湿気や、被着体に含まれている湿気によって迅速に硬化し、各種基材に対して優れた接着力を有している硬化物を形成することができる。このような基材としては、特に制限されず、フッ素系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、塩素化ポリプロピレン樹脂、及びメラミン樹脂等の合成樹脂を含む合成樹脂板；天然木材、合板、ミディアムデンシティファイバーボード（MDF）パーティクルボード、硬質ファイバーボード、半硬質ファイバーボード、及び集成材等の木材；無機ボード；並びにアルミニウム、鉄、ステンレス、及び鋼板等の金属を含む金属板などが挙げられる。

[0068] また、基材としては、金属板の表面の少なくとも一部が、合成樹脂によって塗装されてなる合成樹脂塗装金属板も挙げられる。合成樹脂塗装金属板に用いられる合成樹脂としては、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、及びフッ素系樹脂などが挙げられる。合成樹脂塗装金属板に用いられる金属板としては、アルミニウム、鉄、ステンレス、及び鋼板等の金属からなる金属板が挙げられる。

[0069] なかでも、本発明の硬化性組成物は、合成樹脂板や合成樹脂塗装金属板などの基材に好適に用いられる。これらの基材に対して従来の硬化性組成物は接着性が低く、本発明による効果を特に発揮することができる。

[0070] このように本発明の硬化性組成物は、優れた接着性を有していることから、土木用、建築用、車両用、電気製品用、電子部品用、雑貨用の接着剤、シーリング剤、コーティング剤、シーラント及び目止め剤や、土木用又は建築用基材の被覆剤及びプライマー剤などとして、様々な用途に用いることができる。

発明の効果

[0071] 本発明によれば、短時間で硬化できると共に、接着性及び貯蔵安定性にも優れている硬化性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0072] 以下に実施例を挙げて本発明の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

実施例

[0073] (実施例 1～9、比較例 1～3)

下記成分を、それぞれ表 1 に示した配合量となるようにして、密封した攪拌機中で減圧しながら均一になるまで混合することにより硬化性組成物を調製した。

[ポリオキシアルキレン系重合体 (A 1)]

主鎖骨格がポリオキシプロピレンであり、且つ主鎖骨格の両末端にウレタン結合を介してトリメトキシシリル基を有しているポリオキシアルキレン系重合体 (A 1) (25℃における粘度 5,000 mPa・s、バイエル社製 Desmoseal (登録商標) XP2749)

[ポリオキシアルキレン系重合体 (A 2)]

主鎖骨格がポリオキシプロピレンであり、主鎖骨格の両末端にトリメトキシシリル基を有し且つウレタン結合を有していないポリオキシアルキレン系重合体 (A 2) (数平均分子量 25,000、25℃における粘度 25,000 mPa・s、株式会社カネカ製 サイリル S AX580)

[(メタ) アクリレート系重合体 (B 1)]

トリメトキシシリル基を有し、且つ主鎖骨格がエチルアクリレート及び n-ブチルアクリレートの共重合体である (メタ) アクリレート系重合体 (B 1) (東亜合成株式会社製 アルフォン US-6170、重量平均分子量 2,800)

[(メタ) アクリレート系重合体 (B 2)]

トリメトキシシリル基を有し、且つ主鎖骨格が n-ブチルアクリレート及びメチルメタクリレートの共重合体である (メタ) アクリレート系重合体 (B 2) (東亜合成株式会社製 ARUFON US-6110、重量平均分子量 3,200)

[(メタ) アクリレート系重合体 (B3)]

トリメトキシシリル基を有し、且つ主鎖骨格が2-エチルヘキシルアクリレート及びメチルメタクリレートの共重合体である(メタ)アクリレート系重合体(B3)(東亜合成株式会社製 ARUFON US-6100、重量平均分子量2,500)

[シラノール縮合触媒]

シラノール縮合触媒(1)(ジオクチル錫ジアセテート)

シラノール縮合触媒(2)(ジオクチル錫ビス(トリエトキシシリケート)、日東化成株式会社 製品名「ネオスタン S-1」)

シラノール縮合触媒(3)(ジブチル錫ジアセチルアセトナート)

[アミノシランカップリング剤]

アミノシランカップリング剤(1)(N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業株式会社製 KBM-603)

アミノシランカップリング剤(2)(3-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業株式会社製 KBM-903)

[脱水剤]

脱水剤(ビニルトリメトキシシラン、信越化学工業株式会社製 KBM-1003)

[充填剤]

充填剤(脂肪酸により表面処理されてなるコロイダル炭酸カルシウム、丸尾カルシウム株式会社製 カルファイン200M、平均粒子径0.05 μm)

[耐候安定剤]

ヒンダードフェノール系酸化防止剤(1)(ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、融点118℃、BASF社製 IRGANOX(登録商標)1010)

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（１）（２－〔５－クロロ（２Ｈ）－ベンゾトリアゾール－２－イル〕－４－メチル－６－（*tert*-ブチル）フェノール、融点１３９℃、ＢＡＳＦ社製　ＴＩＮＵＶＩＮ（登録商標）３２６）

ヒンダードフェノール系酸化防止剤（２）（３－（４－ヒドロキシ－３，５－ジイソプロピルフェニル）プロピオン酸オクチル、融点５℃、ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＮＯＸ（登録商標）１１３５）

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（２）（融点１０℃以下、ＢＡＳＦ社製　ＴＩＮＵＶＩＮ（登録商標）３８４－２）

[0074] （評価）

硬化性組成物について、タックフリータイム、接着性、引張接着強さ、及び貯蔵安定性を下記手順に従って評価した。結果をまとめて表１に示す。

[0075] （タックフリータイム）

ＪＩＳ　Ａ５７５８に準拠して、温度２３℃、相対湿度５０％の環境下で、硬化性組成物のタックフリータイム（分）を測定した。

[0076] （接着性）

被着体として、ラワン合板、ステンレス板、及びフッ素樹脂塗装鋼板を用意した。硬化性組成物を、各被着体上にビード状（幅５ｍｍ、厚さ４ｍｍ）に塗布し、温度２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下に７日間放置させることにより硬化させて、硬化物を得た。そして、硬化物をその長さ方向における一方の端部から他方の端部に向かって指により１００ｍｍ／分の引張速度で被着体から剥離し、この時の硬化物の破壊状態を目視により確認した。表１において、被着体から硬化物を剥離する際に、硬化物が全て凝集破壊したものを「優（excellent）」とし、硬化物が凝集破壊した部分と界面破壊した部分とがあったものを「良（good）」とし、硬化物が全て界面破壊したものを「不良（bad）」とした。

[0077] なお、硬化物の凝集破壊とは、被着体から硬化物を剥離する際に、硬化物が破壊した状態を意味する。また、硬化物の界面破壊とは、被着体から硬化

物を剥離する際に、被着体と硬化物との界面で剥離した状態を意味する。硬化性組成物の硬化物の接着力が高いほど凝集破壊を生じ、硬化性組成物の硬化物の接着力が低いほど界面破壊を生じる。

[0078] (引張接着強さ)

J I S A 5 5 4 7 5. 2 に準拠して、硬化性組成物を用いて試験体を作製し、この試験体について引張接着強さ T [N/mm^2] を測定した。具体的な測定手順は、次に示す通りである。下地試料としてモルタル板（厚み 15 mm、縦 70 mm × 横 70 mm）、及び仕上試料としてポリスチレンフォーム保温板（厚み 5 mm、縦 40 mm × 横 40 mm）を用意した。仕上試料の下面全面に硬化性組成物を、塗布厚みが 1 mm となるようにして塗布した。仕上試料を下地試料の上に載せた後、これらを温度 23℃、相対湿度 50% の環境下に 14 日間放置して、硬化性組成物を硬化させた。これにより、下地試料と仕上試料とが硬化性組成物の硬化物によって貼り合わされた試験体を得た。試験体について引張接着強さ試験を行い、接着面が破断するまでの最大荷重 P [N] を測定した。そして、最大荷重 P [N] を硬化性組成物の塗布面積 W (1600 [mm^2]) で除することにより、引張接着強さ T [N/mm^2] を算出した。

[0079] (貯蔵安定性)

硬化性組成物を、容器中に充填した後に密閉し、温度 23℃ の雰囲気下に 1 日放置した。放置後の硬化性組成物の 23℃ における粘度 T_1 [$mPa \cdot s$] を、粘度計（ブルックフィールド社製 B8U 型粘度計、ローター：No. 7、回転数 10 rpm）を用いて測定した。

[0080] また、硬化性組成物を、容器中に充填した後に密閉し、温度 50℃ の雰囲気下に 28 日放置した。放置後の硬化性組成物の 23℃ における粘度 T_2 [$mPa \cdot s$] を、上記と同様にして測定した。

[0081]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3
配合 (重量部)	ポリオキシアルキレン系重合体(A1)	100	100	0	100	0	0	0	100	100	100	100
	ポリオキシアルキレン系重合体(A2)	0	0	100	0	0	100	100	0	0	0	0
	(メタ)アクリレート系重合体(B1)	30	50	0	0	0	30	30	30	0	0	0
	(メタ)アクリレート系重合体(B2)	0	0	30	30	0	0	0	0	0	0	0
	(メタ)アクリレート系重合体(B3)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30
	ジオクチル錫ジアセテート	2	2	0	0	0	2	0	0	0	0	0
	ジブチル錫ビス(トリエトキシシリケート)	0	0	2	2	0	0	2	2	0	0	2
	ジブチル錫ジアセチルアセトナート	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0
	アミノランカブリング剤(1)	4	4	4	0	4	4	4	4	4	4	4
	アミノランカブリング剤(2)	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	0
	脱水剤	7	10	7	7	7	7	7	7	7	3	7
	充填剤	100	50	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ヒンダードフェノール系酸化防止剤(1)	2	2	2	2	2	2	2	0	2	2	2
	ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(1)	2	2	2	2	2	2	2	0	2	2	2
評価	ヒンダードフェノール系酸化防止剤(2)	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0
	ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(2)	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0
	タックフリータイム[分]	10	10	3	3	3	10	3	3	3	3	3
	接着性	ラワン合板		優	優	優	優	優	優	不良	不良	優
		ステンレス板		優	優	優	優	優	優	不良	不良	良
		フッ素樹脂塗装銅板		良	優	優	良	優	優	不良	不良	不良
	引張接着強さ[N/mm ²]		0.9	0.8	0.8	1.3	0.9	0.7	1.6	0.4	0.5	0.6
	貯蔵安定性	T ₁ [mPa・s](23℃、1日後)		23	21	26	25	27	23	22	24	23
		T ₂ [mPa・s](50℃、28日後)		29	28	30	31	30	25	42	120	28

産業上の利用可能性

[0082] 本発明の硬化性組成物は、短時間で硬化することができると共に、接着性

及び貯蔵安定性にも優れている。したがって、このような硬化性組成物は、様々な被着体を接着するために好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] トリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）100重量部、
- 加水分解性シリル基を有し、且つ主鎖骨格にエチル（メタ）アクリレート及びn-ブチル（メタ）アクリレートの共重合体、又はメチル（メタ）アクリレート及びn-ブチル（メタ）アクリレートの共重合体を含む（メタ）アクリレート系重合体（B）10～100重量部、及び
- ジオクチル錫化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。
- [請求項2] ポリオキシアルキレン系重合体（A）が、ウレタン結合を有していることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] （メタ）アクリレート系重合体（B）の主鎖骨格が、エチル（メタ）アクリレート及びn-ブチル（メタ）アクリレートの共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] ジオクチル錫化合物が、ジオクチル錫オキサイドとアルコキシシラン化合物との反応物を含むことを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] ジオクチル錫化合物を、ポリオキシアルキレン系重合体（A）100重量部に対して、1～10重量部含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] アミノシランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L71/02(2006.01)i, C08K5/544(2006.01)i, C08K5/57(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i

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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-107103 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd., Cemedine Co., Ltd.), 07 June 2012 (07.06.2012), comparative example 4 (Family: none)	1, 5, 6 2-4
X	JP 2011-153192 A (Toagosei Co., Ltd.), 11 August 2011 (11.08.2011), claims; paragraphs [0007], [0011] to [0045], [0048], [0065], [0098] (Family: none)	1-6
X	JP 2008-037937 A (Kaneka Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraphs [0006] to [0029], [0075], [0076], [0108], [0125] (Family: none)	1-6

☒ 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
24 June, 2014 (24.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/058359

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 2006-037076 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims; paragraphs [0020] to [0029], [0042] to [0049], [0052] to [0058], [0070] to [0073], [0076] (Family: none)	1-6
A	JP 2012-229398 A (Kaneka Corp.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims; paragraphs [0012] to [0051], [0077] to [0080], [0092] to [0095] (Family: none)	1-6
P,A	JP 2014-025001 A (Cemedine Co., Ltd.), 06 February 2014 (06.02.2014), claims; paragraphs [0020] to [0063], [0085] (Family: none)	1-6
E,A	JP 2014-101499 A (Sekisui Fuller Co., Ltd.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; paragraphs [0009] to [0049], [0062] to [0064], [0066] to [0068] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L71/02(2006.01)i, C08K5/544(2006.01)i, C08K5/57(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X A	JP 2012-107103 A（綜研化学株式会社，セメダイン株式会社） 2012.06.07，比較例4（ファミリーなし）	1, 5, 6 2-4
X	JP 2011-153192 A（東亜合成株式会社）2011.08.11，特許請求の範囲，【0007】，【0011】－【0045】，【0048】，【0065】，【0098】（ファミリーなし）	1-6
X	JP 2008-037937 A（株式会社カネカ）2008.02.21，特許請求の範囲，【0006】－【0029】，【0075】，【0076】，【0108】，	1-6

☒ 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矛盾するものではなく、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

2 4 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

大木 みのり

4 J

4 8 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 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
	【0125】 (ファミリーなし)	
X	JP 2006-037076 A (旭硝子株式会社) 2006.02.09, 特許請求の範囲, 【0020】 - 【0029】, 【0042】 - 【0049】, 【0052】 - 【0058】, 【0070】 - 【0073】, 【0076】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-229398 A (株式会社カネカ) 2012.11.22, 特許請求の範囲, 【0012】 - 【0051】, 【0077】 - 【0080】, 【0092】 - 【0095】 (ファミリーなし)	1-6
P, A	JP 2014-025001 A (セメダイン株式会社) 2014.02.06, 特許請求の範囲, 【0020】 - 【0063】, 【0085】 (ファミリーなし)	1-6
E, A	JP 2014-101499 A (積水フーラー株式会社) 2014.06.05, 特許請求の範囲, 【0009】 - 【0049】, 【0062】 - 【0064】, 【0066】 - 【0068】 (ファミリーなし)	1-6