

(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  
2022年8月4日(04.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/163562 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 65/336 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/002345
- (22) 国際出願日: 2022年1月24日(24.01.2022)
- (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 2021-013202 2021年1月29日(29.01.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 章徳(SATO, Akinori).
- (74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通7丁目1番1号 日本生命三宮駅前ビル5階 Hyogo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, IT, 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: POLYOXYALKYLENE POLYMER MIXTURE AND CURABLE COMPOSITION

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

(57) Abstract: Provided is a mixture of polyoxyalkylene-based polymers (A) and (B), both of which have a hydrolyzable silyl group. The polymer (A) has, per molecule, two or more molecular chain terminals containing a hydrolyzable silyl group or a reactive group able to introduce said silyl group. The average ratio of the number of silyl groups positioned at a molecular chain terminal relative to the number of molecular chain terminals in the polymer (A) is 0.85-1.00. The number average molecular weight of the polymer (A) is 25,000 or less. The silyl group in the polymer (A) is represented by the formula  $\text{SiR}^1\text{X}^1_2$ .  $\text{R}^1$  is a hydrocarbon group.  $\text{X}^1$  is a hydroxyl group or a hydrolyzable group. The polymer (B) has one molecular chain terminal containing a hydrolyzable silyl group or a reactive group able to introduce said silyl group per molecule. The number average molecular weight of the polymer (B) is less than that of the polymer (A).

(57) 要約: いずれも加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A) 及び (B) の混合物。重合体 (A) は、加水分解性シリル基又は該シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端を1分子中に2個以上有する。重合体 (A) の分子鎖末端の数に対する、分子鎖末端に位置する前記シリル基の数の平均比率が0.85以上1.00以下である。重合体 (A) は数平均分子量が25,000以下である。重合体 (A) の前記シリル基は  $\text{SiR}^1\text{X}^1_2$  ( $\text{R}^1$  は炭化水素基。  $\text{X}^1$  は水酸基または加水分解性基) で表される。重合体 (B) は、加水分解性シリル基又は該シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端を1分子中に1個有する。重合体 (B) は数平均分子量が重合体 (A) より小さい。

WO 2022/163562 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ポリオキシアルキレン系重合体の混合物及び硬化性組成物

### 技術分野

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

### 背景技術

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

[0003] このような重合体の主鎖骨格としては、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体などが知られているが、特に、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（例えば、特許文献1を参照）は、室温において比較的 low 粘度で取り扱い易く、また、反応後に得られる硬化物も良好な弾性を示すなどの特徴から、その適用範囲は広い。

[0004] 一方、近年の建築市場では、ブリードアウトが生じにくいシーリング材が求められている。このため、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配合した、シーリング材用の硬化性組成物において、従来のフタル酸エステル系可塑剤やPPG系可塑剤を使用せず、代わりに、加水分解性シリル基を導入した反応性希釈剤を配合する手法が検討されている（例えば、特許文献2及び3を参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開昭52-73998号公報

特許文献2：特開2018-104670号公報

特許文献3：国際公開第2020/066551号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 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に対し、上述した加水分解性シリル基を導入した反応性希釈剤を配合すると、粘度が低く、取り扱いが容易な硬化性組成物を提供することができる。しかし、従来報告されている硬化性組成物では、粘度の低下に伴って、硬化後の機械的物性（例えば、引き裂き強度や伸び等）も低下する傾向があった。

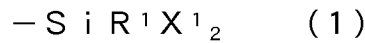
[0007] 本発明は、上記現状に鑑み、低粘度で、かつ硬化後は良好な機械的物性を示し得る、加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物、及び、それを含有する硬化性組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

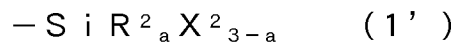
[0008] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体として、両末端に加水分解性シリル基を有し得る重合体（A）と、片末端にのみ加水分解性シリル基を有し得る重合体（B）を特定比で併用し、重合体（A）の分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入率を特定範囲に制御し、重合体（A）の加水分解性シリル基として特定構造を持つものを使用し、更に重合体（A）と重合体（B）の数平均分子量を制御することによって、硬化前は低粘度でありながら、硬化後には良好な機械的物性を示し得る、加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物を提供できることを見出し、本発明に至った。

[0009] すなわち本発明は、いずれも加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）の混合物であって、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、加水分解性シリル基又は加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端を1分子中に2個以上有し、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端の数に対する、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端に位置する前記加水分解性シリル基の数の平均比率が、0.85以上1.00以下であり、前記ポリオキシアルキレ

ン系重合体（A）の数平均分子量が25,000以下であり、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）が有する前記加水分解性シリル基が、一般式（1）：



（式中、R<sup>1</sup>は、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化水素基を表す。X<sup>1</sup>は、同一又は異なって、水酸基または加水分解性基を表す。）で表され、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、加水分解性シリル基又は加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端を1分子中に1個有し、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）の数平均分子量より小さく、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有する前記加水分解性シリル基が、一般式（1'）：



（式中、R<sup>2</sup>は、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化水素基を表す。X<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水酸基または加水分解性基を表す。aは、0、1または2を表す。但し、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有する前記加水分解性シリル基は、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）が有する加水分解性シリル基と同一であっても異なってもよい。）で表され、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）：（B）の混合比が、重量比で95：5～30：70である、混合物に関する。

好ましくは、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は直鎖状の重合体骨格を有する。

好ましくは、前記混合物の23℃における粘度が15Pa・s未満である。

好ましくは、前記一般式（1'）中のaが1を表す。

好ましくは、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量が10,000以下である。

好ましくは、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の前記分子鎖末端

の数に対する、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の分子鎖末端に位置する前記加水分解性シリル基の数の平均比率が、0.50以上1.00以下である。

また本発明は、前記混合物を含有する硬化性組成物、又は、該硬化性組成物の硬化物にも関する。

さらに本発明は、前記混合物を製造する方法であって、1分子中に水酸基を2個以上有する開始剤と、1分子中に水酸基を1個有する開始剤の混合物の存在下で、エポキシ化合物を重合させることで、分子鎖末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体の混合物を形成する工程と、前記ポリオキシアルキレン系重合体の分子鎖末端に、加水分解性シリル基を導入する工程を含む、製造方法にも関する。

### 発明の効果

[0010] 本発明によれば、低粘度で、かつ硬化後は良好な機械的物性を示し得る、加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物、及び、それを含有す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

[0011] 以下に本発明の実施形態を詳細に説明する。

（ポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）の混合物）

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

[0012] ポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）はそれぞれ、ポリオキシアルキレンの重合体骨格と、該重合体骨格に結合した分子鎖末端を有する。前記重合体骨格と前記分子鎖末端は直接結合していてもよいし、中間構造を

介して間接的に結合していてもよい。前記中間構造としては、後述するエポキシ化合物（G3）に由来する構造（即ち、後述する式（4）中にn個存在するカッコ内の構造）が挙げられる。

[0013] 前記重合体骨格とは、オキシアルキレン繰り返し単位から構成される重合体主鎖のことをいう。ポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）の重合体骨格は、それぞれ、直鎖状のものであってもよいし、分岐鎖状のものであってもよい。直鎖状の重合体骨格は、硬化性組成物の硬化物の伸びが高い点で好ましく、分岐鎖状の重合体骨格は、硬化性組成物の硬化物の強度が高い点で好ましい。直鎖状の重合体骨格は、重合体骨格を形成するための重合方法において、1分子中に1個又は2個の水酸基を有する開始剤を使用することによって形成でき、分岐鎖状の重合体骨格は、1分子中に3個又はそれ以上の水酸基を有する開始剤を使用することによって形成できる。

[0014] 前記重合体骨格は、互いに連結した複数のオキシアルキレン繰り返し単位のみから構成される重合体骨格であるか、または、当該複数のオキシアルキレン繰り返し単位に加えて、重合時に使用される開始剤に由来する構造を含み、これらのみから構成される重合体骨格であることが好ましい。ここで、オキシアルキレン繰り返し単位とは、ポリエーテルを構成する繰り返し単位を指し、例えば、炭素数2～6、好ましくは炭素数2～4のオキシアルキレン単位のことをいう。

[0015] ポリオキシアルキレンの重合体骨格としては特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等が挙げられる。好ましくはポリオキシプロピレンである。重合体骨格としては、1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0016] 前記分子鎖末端とは、ポリオキシアルキレン系重合体の末端に位置する部位を指す。前記分子鎖末端は、加水分解性シリル基を含む分子鎖末端、加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端、又は、加水分解性シ

リル基と前記反応基のいずれも含まない分子鎖末端に分類される。前記加水分解性シリル基を導入可能な反応基とは、一段階又は二段階以上の反応を経て加水分解性シリル基に変換可能な反応基を指す。当該反応基の具体例としては、特に限定されないが、例えば、水酸基や、炭素－炭素不飽和結合（炭素－炭素二重結合又は炭素－炭素三重結合）等が挙げられる。

[0017] ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、加水分解性シリル基又は加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端を1分子中に2個以上有するものを指す。

ポリオキシアルキレン系重合体（A）が直鎖状の重合体骨格を有する場合、分子鎖末端は2個存在するが、その2個の分子鎖末端がいずれも、加水分解性シリル基、又は、加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む。具体的に説明すると、（i）2個の分子鎖末端がいずれも加水分解性シリル基を含む重合体分子、（ii）加水分解性シリル基を含む分子鎖末端1個と、加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端1個を有する重合体分子、及び、（iii）2個の分子鎖末端がいずれも加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む重合体分子が、ポリオキシアルキレン系重合体（A）に該当する。

[0018] このようなポリオキシアルキレン系重合体（A）は、例えば、1分子中に水酸基を2個有する開始剤の存在下でエポキシ化合物を重合した後、加水分解性シリル基を導入する一段階又は二段階以上の反応を行うことで製造できる。前記導入反応において加水分解性シリル基の導入率が100%であると、重合体（A）中の分子鎖末端の全てが加水分解性シリル基を含むことになる。一方、前記導入率が100%未満であると、重合体（A）中に、加水分解性シリル基を含む分子鎖末端と、加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端が併存することになる。

[0019] また、ポリオキシアルキレン系重合体（A）が分岐鎖状の重合体骨格を有する場合は、分子鎖末端は3個以上存在するが、そのうちの少なくとも2個の分子鎖末端（好ましくは、全ての分子鎖末端）が、加水分解性シリル基、

又は、加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む。このようなポリオキシアルキレン系重合体（A）は、例えば、1分子中に水酸基を3個以上有する開始剤の存在下でエポキシ化合物を重合した後、加水分解性シリル基を導入する一段階又は二段階以上の反応を行うことで製造できる。

[0020] ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、直鎖状の重合体骨格を有する重合体であることが好ましい。しかし、ポリオキシアルキレン系重合体（A）として、分岐鎖状の重合体骨格を有する重合体を使用してもよいし、直鎖状の重合体骨格を有する重合体と、分岐鎖状の重合体骨格を有する重合体を併用してもよい。

[0021] 一方、ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、加水分解性シリル基又は加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端を1分子中に1個のみ有するものを指す。即ち、ポリオキシアルキレン系重合体（B）が直鎖状の重合体骨格を有する場合、（i v）加水分解性シリル基を含む分子鎖末端1個と、加水分解性シリル基と前記反応基のいずれも含まない分子鎖末端（以下、「非反応性の分子鎖末端」ともいう）1個を含む重合体分子、及び、（v）加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端1個と、非反応性の分子鎖末端1個を含む重合体分子が、ポリオキシアルキレン系重合体（B）に該当する。

[0022] このようなポリオキシアルキレン系重合体（B）は、例えば、1分子中に水酸基を1個のみ有する開始剤の存在下でエポキシ化合物を重合した後、加水分解性シリル基を導入する一段階又は二段階以上の反応を行うことで製造できる。これにより得られるポリオキシアルキレン系重合体は、1つの分子鎖末端に、前記開始剤に由来する構造を含む。例えば、開始剤としてブタノールを用いた場合、得られるポリオキシアルキレン系重合体は、1つの分子鎖末端にブチル基を含む。このような開始剤に由来する構造は、加水分解性シリル基と前記反応基のいずれも含まない非反応性の分子鎖末端となる。

[0023] ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入率が高い重合体である。具体的には、ポリオキシアルキレン系重

合体（A）の分子鎖末端の数に対する、ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端に位置する加水分解性シリル基の数の平均比率（以下、「分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数」ともいう）が、0.85以上1.00以下であることが好ましい。このように分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数が多いポリオキシアルキレン系重合体（A）を、加水分解性シリル基又は加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端を1分子中に1個有するポリオキシアルキレン系重合体（B）と併用することで、本実施形態に係る混合物は、低粘度でありながら、硬化後は良好な機械的物性を示すことができる。

[0024] 前記分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）のNMR測定により計算可能な、前記加水分解性シリル基を含む分子鎖末端と、前記加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端の合計に対する、前記加水分解性シリル基を含む分子鎖末端の割合から算出することができる。

[0025] 前記分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は、[ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端に位置する加水分解性シリル基の数／ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端の数]で表される平均値であり、ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端の全数に対する、ポリオキシアルキレン系重合体（A）の加水分解性シリル基を含む分子鎖末端の数の平均比率と言い換えることもできる。「ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端の数」は、重合体骨格が全て直鎖状の場合、2となり、重合体骨格が全て分岐鎖状の場合、3又はそれ以上となる。また、重合体骨格が直鎖状と分岐鎖状の混合物である場合には、平均して2と3の間の数値にもなり得る。また、「ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端に位置する加水分解性シリル基」とは、前述した中間構造中に含まれている加水分解性シリル基を除く概念である。

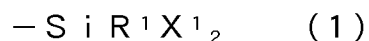
[0026] ポリオキシアルキレン系重合体（A）における分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は0.85以上であるが、本実施形態に係る混合物が硬化

後により良好な機械的物性を発揮できることから、0.88以上が好ましく、0.90以上がより好ましく、0.93以上がさらに好ましく、0.95以上が特に好ましい。また、前記導入数は1.00以下であるが、製造が容易であることから、0.99以下が好ましく、0.98以下がより好ましい。

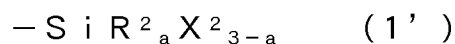
[0027] 一方、ポリオキシアルキレン系重合体（B）における分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は特に限定されないが、本実施形態に係る混合物が示す機械的物性の観点から、ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有する、加水分解性シリル基又は加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端の数に対する、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の分子鎖末端に位置する加水分解性シリル基の数の平均比率が、0.30以上1.00以下であることが好ましい。下限は0.50以上がより好ましく、0.60以上がさらに好ましく、0.70以上が特に好ましい。上限は0.99以下が好ましく、0.98以下がより好ましい。

尚、ポリオキシアルキレン系重合体（B）における分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は、非反応性の分子鎖末端の数を考慮せずに、加水分解性シリル基又は加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端の数に対する、分子鎖末端に位置する加水分解性シリル基の数の平均比率である。

[0028] ポリオキシアルキレン系重合体（A）が有する加水分解性シリル基は、下記一般式（1）で表される。このような特定構造の加水分解性シリル基を（A）成分が有することにより、得られる硬化物の機械的物性を良好なものにすることができる。



[0029] また、ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有する加水分解性シリル基は、下記一般式（1'）で表される。



[0030] R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化

水素基を表す。ここで、前記炭素数は1～10が好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～6がさらに好ましく、炭素数1～3がより更に好ましく、炭素数1又は2が特に好ましい。前記炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基としては特に限定されないが、例えば、クロロ基等のハロゲン基、メトキシ基等のアルコキシ基、N，N-ジエチルアミノ基等のアミノ基が挙げられる。

[0031] R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、n-ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-ドデシル基等の非置換のアルキル基；クロロメチル基、メトキシメチル基、N，N-ジエチルアミノメチル基等の置換アルキル基；ビニル基、イソプロペニル基、アリル基などの不飽和炭化水素基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トルイル基、1-ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。好ましくは置換又は非置換のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基であり、さらに好ましくは、メチル基、メトキシメチル基であり、特に好ましくは、メチル基である。R<sup>1</sup>としては、一種類の基のみを使用してよいし、二種類以上の基を併用してもよい。R<sup>2</sup>としても、一種類の基のみを使用してよいし、二種類以上の基を併用してもよい。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0032] X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>はそれぞれ、水酸基または加水分解性基を表す。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>としては、例えば、水酸基、水素、ハロゲン、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。前記のアルコキシ基等は、置換基を有していてもよい。加水分解性が穏やかで取扱いやすいことから、アルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基がさらに好ましく、メトキシ基が特に好ましい。X<sup>1</sup>としては、一種類の基のみを使用してよいし、二種類以上の基を併用してもよい。X<sup>2</sup>としても、一種類の基のみを

使用してよいし、二種類以上の基を併用してもよい。X<sup>1</sup>とX<sup>2</sup>は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0033] 一般式(1')中のaは、0、1または2である。得られる硬化物の機械的物性が向上することから、一般式(1')中のaは、1が好ましい。

尚、一般式(1')で表される加水分解性シリル基は、一般式(1)で表される加水分解性シリル基と同一であってもよいし、異なってもよい。

[0034] 一般式(1)で表される加水分解性シリル基としては、例えば、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、ジメトキシエチルシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(クロロメチル)ジエトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N, N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基、(N, N-ジエチルアミノメチル)ジエトキシシリル基等が挙げられる。なかでも、メチルジメトキシシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N, N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基が好ましい。反応性の観点からは、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基がより好ましい。安定性の観点からは、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基がより好ましい。また、メチルジメトキシシリル基は、製造が容易であるためより好ましい。

[0035] 一般式(1')で表される加水分解性シリル基としては、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、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、ジメトキシエチルシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(クロロメチル)ジエトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N, N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基、(N, N-ジエチルアミノメチル)ジエトキシシリル基等が挙げられる。なかでも、メチルジメトキシシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキ

シシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N, N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基が好ましい。反応性の観点からは、トリメトキシシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基がより好ましい。安定性の観点からは、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基がより好ましい。また、メチルジメトキシシリル基は、製造が容易であるためより好ましい。

[0036] ポリオキシアルキレン系重合体(A)が有する、加水分解性シリル基を含む分子鎖末端は、特に限定されないが、代表的なものとして、下記一般式(3)で表される分子鎖末端が挙げられる。また、ポリオキシアルキレン系重合体(B)が有する、加水分解性シリル基を含む分子鎖末端の代表例としては、下記一般式(3)中の $-SiR^1X^1_2$ を、前記一般式(1') :  $-SiR^2_aX^2_{3-a}$ に置き代えたものが挙げられる。

[0037]  $-O-R^3-CH(R^4)-CH_2-SiR^1X^1_2$  (3)

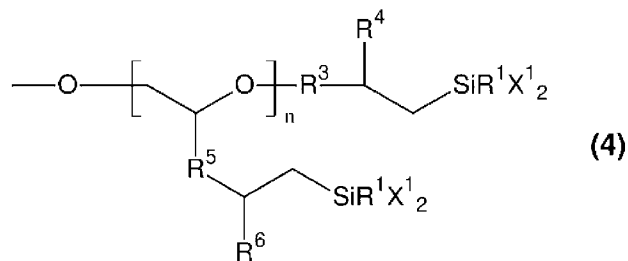
式中、 $R^3$ は、直接結合、又は炭素数1~4の2価の炭化水素基を表し、 $R^4$ は水素または炭素数1~6のアルキル基を表す。左端の酸素は、重合体骨格の末端に位置するオキシアルキレン単位中の酸素を示す。 $R^1$ 、及び $X^1$ は、上記一般式(1)について上述したものと同一である。

[0038]  $R^3$ としては、炭素数1~3の炭化水素基が好ましく、炭素数1~2の炭化水素基がより好ましい。該炭化水素基としては、アルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基を使用することができる。メチレン基が特に好ましい。

[0039]  $R^4$ としては、水素または炭素数1~4のアルキル基が好ましい。該アルキル基としては、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。 $R^4$ としては、前記分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数が向上し、0.85以上を達成しやすいことから、炭素数1~4のアルキル基が好ましく、炭素数1~3のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。また、 $R^4$ としては、水素と、炭素数1~4のアルキル基が併存してもよい。

[0040] 前記一般式(3)で表される分子鎖末端は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)の重合体骨格に直接結合していることが好ましいが、前述したように中間構造を介して間接的に結合していてもよい。該中間構造は、加水分解性シリル基を含んでもよい。ポリオキシアルキレン系重合体(A)が加水分解性シリル基を含む中間構造を含む場合、加水分解性シリル基を含む分子鎖末端と加水分解性シリル基を含む中間構造は、例えば、下記一般式(4)で表すことができる。また、ポリオキシアルキレン系重合体(B)が有する、加水分解性シリル基を含む分子鎖末端と加水分解性シリル基を含む中間構造は、例えば、下記一般式(4)中の $-SiR^1X^1_2$ を、前記一般式(1') :  $-SiR^2_aX^2_{3-a}$ に置き代えたもので表すことができる。

[0041] [化1]



[0042] 一般式(4)中、 $-R^3-CH(R^4)-CH_2-SiR^1X^1_2$ で表される部位が、加水分解性シリル基を含む分子鎖末端に相当し、 $n$ 個存在するカッコ内の構造が、中間構造に相当する。また、「分子鎖末端に位置する加水分解性シリル基」とは、 $-R^3-CH(R^4)-CH_2-SiR^1X^1_2$ で表される部位に含まれる加水分解性シリル基のみを指し、中間構造中に含まれている加水分解性シリル基は、分子鎖末端に位置しておらず、分子鎖末端に位置する加水分解性シリル基に当たらない。尚、分子鎖末端に位置する加水分解性シリル基と、中間構造中に含まれている加水分解性シリル基は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0043]  $R^5$ は、直接結合、又は炭素数1~6の2価の結合基である。 $R^6$ は水素、または炭素数1~10の炭化水素基である。 $n$ は1から10の整数である。左端の酸素は、複数のオキシアルキレン単位が連結して構成される重合体骨

格の末端に位置するオキシアルキレン単位中の酸素を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、及びX<sup>1</sup>は、上記一般式（1）及び（3）について上述したものと同一である。

- [0044] R<sup>5</sup>は、炭素数1～6の2価の有機基であってよい。該有機基は、炭化水素基、又は、酸素原子を含む炭化水素基が好ましい。前記炭素数は1～4が好ましく、1～3がより好ましく、1～2がさらに好ましい。好ましくは、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ であり、より好ましくは、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ である。
- [0045] R<sup>6</sup>は、水素、または炭素数1～5の炭化水素基が好ましく、水素、または炭素数1～3の炭化水素基がより好ましく、水素、または炭素数1～2の炭化水素基がさらに好ましい。特に好ましくは、水素、メチル基であり、最も好ましくは水素である。
- [0046] ポリオキシアルキレン系重合体（A）の数平均分子量は、GPCにおけるポリスチレン換算分子量において25,000以下である。（A）成分の数平均分子量が25,000以下であることにより、得られる硬化物の機械的物性を良好なものとすることができる。好ましくは22,000以下であり、より好ましくは16,000以下である。（A）成分の数平均分子量の下限は特に限定されないが、例えば3,000以上であって良く、5,000以上が好ましく、7,000以上がより好ましい。当該数平均分子量はGPC測定によってポリスチレン換算で求めることができる。
- [0047] ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量は、本実施形態に係る混合物の粘度を低減するため、ポリオキシアルキレン系重合体（A）の数平均分子量より小さい値である。具体的な数値としては、特に限定されないが、GPCにおけるポリスチレン換算分子量において10,000以下が好ましく、8,500以下がより好ましい。前記混合物の粘度をより低減するためには、前記数平均分子量は7,000以下が好ましい。（B）成分の数平均分子量の下限は特に限定されないが、例えば1,000以上であって良く、1,200以上が好ましく、1,500以上がより好ましい。当該数平

均分子量はGPC測定によってポリスチレン換算で求めることができる。

[0048] ポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）それぞれの分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は特に限定されないが、狭いことが好ましい。具体的には2.0未満が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましい。また、硬化物の耐久性や伸びを向上させる等、各種機械的物性を向上させる観点からは、1.2以下が好ましい。分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、GPC測定によってポリスチレン換算で求められる数平均分子量と重量平均分子量から算出することができる。

[0049] 本実施形態に係る混合物中のポリオキシアルキレン系重合体（A）：（B）の比率は、重量比で、95：5～30：70である。この範囲内の比率で（A）成分と（B）成分を含むことによって、硬化前は低粘度でありながら、硬化後には良好な機械的物性を示すことができる。前記比率は、90：10～40：60が好ましく、80：20～50：50がより好ましい。

[0050] 本実施形態に係る混合物は、低粘度のものであり、具体的には、23℃で測定した粘度が15 Pa・s未満を示すことが好ましい。より好ましくは、10 Pa・s以下であり、さらに好ましくは、5 Pa・s以下である。尚、粘度は、23℃にて、E型粘度計（東京計器製RE-85U、測定コーン：3°×R14）で測定した粘度である。

[0051] <ポリオキシアルキレン系重合体（A）若しくは（B）、又は重合体（A）と（B）の混合物の製造方法>

次に、ポリオキシアルキレン系重合体（A）若しくは（B）を製造する方法、又は重合体（A）と（B）の混合物を製造する方法について説明する。前記混合物を製造するには、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）をそれぞれ個別に合成した後、両重合体を混合してもよいし、一つの系でポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）を同時に合成することもできる。

[0052] ポリオキシアルキレン系重合体（A）若しくは（B）、又は、一つの系でポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）を同時に合成する場合の重合

体 (A) と (B) の混合物は、いずれも、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) に対し、水酸基の反応性を利用して炭素-炭素不飽和結合を導入した後、該炭素-炭素不飽和結合との反応性を有する加水分解性シリル基含有化合物を反応させて加水分解性シリル基を導入することで製造できる。

[0053] 以下、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) 若しくは (B)、又は重合体 (A) と (B) の混合物を製造する方法の一実施形態を詳述するが、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) 若しくは (B)、又は重合体 (A) と (B) の混合物を製造する方法は以下の記載に限定されるものではない。

[0054] (重合)

ポリオキシアルキレン系重合体の重合体骨格は、従来公知の方法によって、水酸基を有する開始剤にエポキシ化合物を重合させることで形成することができ、これによって水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) が得られる。具体的な重合方法としては特に限定されないが、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) の小さい水酸基末端重合体を得られることから、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体等の複合金属シアン化物錯体触媒を用いた重合方法が好ましい。

[0055] 水酸基を有する開始剤としては特に限定されないが、水酸基を2個以上有する開始剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、低分子量のポリオキシプロピレンジオール、低分子量のポリオキシプロピレントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエチロールエタン、ソルビトール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0056] 水酸基を1個有する開始剤としては、1価のアルコールを使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、i s o-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキ

サノール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデカノール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。更に、低分子量のポリオキシプロピレンモノアルキルエーテル等も挙げられる。

[0057] また、水酸基 1 個と、炭素-炭素不飽和結合 1 個を有する開始剤として、アリルアルコール、低分子量のポリオキシプロピレンモノアリルエーテル等が挙げられる。尚、当該開始剤は (A) 成分の合成を実現することができる。例えば、後述するヒドロシラン化合物 (I) と炭素-炭素不飽和結合間のヒドロシリル化反応によって加水分解性シリル基を導入する場合、前記開始剤を使用すると (A) 成分を合成することができる。

[0058] ここで、水酸基を有する開始剤として、1 分子中に水酸基を 2 個以上有する開始剤と、1 分子中に水酸基を 1 個有する開始剤の混合物を使用し、該混合物の存在下でエポキシ化合物を重合させて主鎖骨格を形成することで、2 種類の重合体の混合物として、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) を得ることができる。例えば、水酸基を 2 個有する開始剤と、ブタノールなど水酸基を 1 個有する開始剤の混合物を使用した場合、得られる水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) は、水酸基を両末端に有するポリオキシアルキレン系重合体と、水酸基を片末端に有するポリオキシアルキレン系重合体の混合物となる。この後、後述する炭素-炭素不飽和結合の導入工程及び加水分解性シリル基の導入工程を実施することで、1 つの系中で、重合体 (A) と (B) の混合物を合成することが可能になる。

[0059] また、水酸基を有する開始剤として、水酸基を 2 個以上有する開始剤のみを使用すれば、重合体 (A) を合成することができ、水酸基を 1 個有する開始剤のみを使用すれば、重合体 (B) を合成することができる。

[0060] 前記エポキシ化合物としては特に限定されないが、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド類等が挙げられる。好ましくはプロピレンオキサイドである。

[0061] (アルカリ金属塩との反応)

水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体（E）に対し炭素－炭素不飽和結合を導入するにあたっては、まず、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体（E）に対しアルカリ金属塩を作用させて末端の水酸基をメタルオキシ基に変換することが好ましい。また、アルカリ金属塩の代わりに、複合金属シアン化物錯体触媒を用いることもできる。以上によって、メタルオキシ基末端ポリオキシアルキレン系重合体（F）が形成される。

[0062] 前記アルカリ金属塩としては特に限定されないが、例えば、例えば、水酸化ナトリウム、ナトリウムアルコキシド、水酸化カリウム、カリウムアルコキシド、水酸化リチウム、リチウムアルコキシド、水酸化セシウム、セシウムアルコキシド等が挙げられる。取り扱いの容易さと溶解性から、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、ナトリウム *tert*-ブトキシド、水酸化カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム *tert*-ブトキシドが好ましく、ナトリウムメトキシド、ナトリウム *tert*-ブトキシドがより好ましい。入手性の点で、ナトリウムメトキシドが、反応性の点で、ナトリウム *tert*-ブトキシドが、それぞれ特に好ましい。アルカリ金属塩は溶剤に溶解した状態で反応に供してもよい。

[0063] 前記アルカリ金属塩の使用量は、特に限定されないが、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体（E）が有する水酸基に対するモル比として、0.5以上が好ましく、0.6以上がより好ましく、0.7以上がさらに好ましく、0.8以上がより更に好ましい。前記モル比は1.2以下が好ましく、1.1以下がより好ましい。

[0064] 前記アルカリ金属塩は、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体（E）が有する水酸基をメタルオキシ基に変換するために使用するが、この変換反応を効率的に進行させるために、水分や、ポリオキシアルキレン系重合体以外の水酸基を有する物質を予め反応系中から除去しておくことが好ましい。除去するためには、公知の方法を利用すれば良く、例えば加熱蒸発、減圧脱揮、噴霧気化、薄膜蒸発、共沸脱揮等を利用できる。

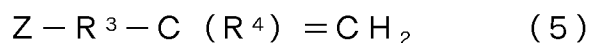
[0065] アルカリ金属塩を作用させる際の温度は、当業者が適宜設定できるが、50℃以上150℃以下が好ましく、110℃以上145℃以下がより好ましい。アルカリ金属塩を作用させる際の時間としては、10分以上5時間以下が好ましく、30分以上3時間以下がより好ましい。

[0066] (求電子剤 (G) との反応)

以上のようにして得られたメタルオキシ基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (F) に対し、炭素-炭素不飽和結合を有する求電子剤 (G) を作用させることで、メタルオキシ基を、炭素-炭素不飽和結合を含む構造に変換することができる。これにより、分子鎖末端に炭素-炭素不飽和結合を有するポリオキシアルキレン系重合体 (H) が形成され得る。

[0067] 炭素-炭素不飽和結合を有する求電子剤 (G) としては、ポリオキシアルキレン系重合体 (F) が有する前記メタルオキシ基と反応し、ポリオキシアルキレン系重合体に炭素-炭素不飽和結合を導入できる化合物であれば特に限定されないが、例えば、炭素-炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物 (G1)、炭素-炭素三重結合を有する有機ハロゲン化物 (G2)、炭素-炭素二重結合を有するエポキシ化合物 (G3) 等が挙げられる。

[0068] 求電子剤 (E) の一態様である、炭素-炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物 (G1) は、ハロゲンの置換反応によって前記メタルオキシ基と反応してエーテル結合を形成して、ポリオキシアルキレン系重合体の分子鎖末端に炭素-炭素二重結合を導入することができる。炭素-炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物 (G1) は、限定されるものではないが、下記一般式 (5) :

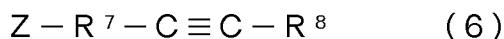


で表すことができる。式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ、一般式 (3) について上述した $R^3$ 及び $R^4$ と同じ基である。Zは、ハロゲン原子を表す。当該有機ハロゲン化物 (G1) を反応させて得られた、分子鎖末端に炭素-炭素不飽和結合を有するポリオキシアルキレン系重合体 (H) に対して、後に説明する加水分解性シリル基の導入を行うと、前記一般式 (3) で表される分子

鎖末端が形成され得る。

[0069] 前記一般式(5)で表される有機ハロゲン化物(G1)の具体例としては、特に限定されないが、塩化ビニル、塩化アリル、塩化メタリル、臭化ビニル、臭化アリル、臭化メタリル、ヨウ化ビニル、ヨウ化アリル、ヨウ化メタリル等が挙げられる。取り扱いの容易さから、塩化アリル、塩化メタリルが好ましい。また、前述した分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数が向上することから、塩化メタリル、臭化メタリル、ヨウ化メタリルが好ましい。

[0070] 求電子剤(E)の別の態様である、炭素-炭素三重結合を有する有機ハロゲン化物(G2)は、ハロゲンの置換反応によって前記メタルオキシ基と反応してエーテル結合を形成して、ポリオキシアルキレン系重合体の分子鎖末端に炭素-炭素三重結合を導入することができる。炭素-炭素三重結合を有する有機ハロゲン化物(G2)は、限定されるものではないが、下記一般式(6)：



で表すことができる。式中、 $R^7$ は、直接結合、又は炭素数1~4の2価の炭化水素基を表す。 $R^7$ の具体例としては、一般式(3)について上述した $R^3$ と同じ基を挙げることができる。 $R^8$ は、水素または炭素数1~10のアルキル基を表し、水素または炭素数1~8のアルキル基が好ましい。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。 $R^8$ としては水素が特に好ましい。Zは、ハロゲン原子を表す。

[0071] 前記一般式(6)で表される有機ハロゲン化物(G2)の具体例としては、特に限定されないが、塩化プロパルギル、1-クロロ-2-ブチン、4-クロロ-1-ブチン、1-クロロ-2-オクチン、1-クロロ-2-ペンチン、1,4-ジクロロ-2-ブチン、5-クロロ-1-ペンチン、6-クロロ-1-ヘキシン、臭化プロパルギル、1-ブロモ-2-ブチン、4-ブロモ-1-ブチン、1-ブロモ-2-オクチン、1-ブロモ-2-ペンチン、1,4-ジブロモ-2-ブチン、5-ブロモ-1-ペンチン、6-ブロモ-

1-ヘキシン、ヨウ化プロパルギル、1-ヨード-2-ブチン、4-ヨード-1-ブチン、1-ヨード-2-オクチン、1-ヨード-2-ペンチン、1,4-ジヨード-2-ブチン、5-ヨード-1-ペンチン、および6-ヨード-1-ヘキシンなどが挙げられる。これらの中では、塩化プロパルギル、臭化プロパルギル、又はヨウ化プロパルギルが好ましい。

[0072] 炭素-炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物 (G1) 又は炭素-炭素三重結合を有する有機ハロゲン化物 (G2) の添加量は、特に制限はないが、ポリオキシアルキレン系重合体 (E) が有する水酸基に対する有機ハロゲン化物 (G1) 又は (G2) のモル比は、0.7以上が好ましく、1.0以上がより好ましい。また、当該モル比は、5.0以下が好ましく、2.0以下がより好ましい。

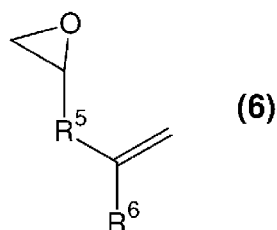
[0073] メタルオキシ基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (F) に対し、炭素-炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物 (G1) 又は炭素-炭素三重結合を有する有機ハロゲン化物 (G2) を反応させる際の温度としては、50℃以上150℃以下が好ましい。炭素-炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物 (G1) を反応させる際は、110℃以上140℃以下がより好ましく、一方で炭素-炭素三重結合を有する有機ハロゲン化物 (G2) を反応させる際は、50℃以上80℃以下がより好ましい。反応時間としては、10分以上5時間以下が好ましく、30分以上3時間以下がより好ましい。

[0074] また、メタルオキシ基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (F) に対し、炭素-炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物 (G1) および炭素-炭素三重結合を有する有機ハロゲン化物 (G2) の双方を反応させても良い。その場合は、炭素-炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物 (G1) 及び炭素-炭素三重結合を有する有機ハロゲン化物 (G2) を同時に反応させてもよいし、順次反応させてもよい。順次反応させる場合、順序は問わず、いずれを先に反応させても良い。これにより、分子鎖末端に炭素-炭素二重結合および炭素-炭素三重結合の双方を有するポリオキシアルキレン系重合体 (H) を合成できる。

[0075] 求電子剤（G）の更に別の態様である、炭素－炭素二重結合を有するエポキシ化合物（G3）は、エポキシ基の開環付加反応によって前記メタルオキシ基と反応してエーテル結合を形成して、ポリオキシアルキレン系重合体に炭素－炭素二重結合と水酸基を含む構造を導入することができる。前記開環付加反応においては、前記メタルオキシ基に対するエポキシ化合物（G3）の使用量や反応条件を調節することで、1つのメタルオキシ基に対して、単数又は複数のエポキシ化合物（G3）を付加させることができる。エポキシ化合物（G3）を付加させた後、加水分解性シリル基が導入されると、エポキシ化合物（G3）に由来する構造が、前述した加水分解性シリル基を含む中間構造になる。

[0076] 炭素－炭素二重結合を有するエポキシ化合物（G3）は、限定されるものではないが、下記一般式（6）：

[0077] [化2]



[0078] で表すことができる。式中、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ、一般式（4）について上述したR<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>と同じ基である。

[0079] 炭素－炭素二重結合を有するエポキシ化合物（G3）の具体例としては、特に限定されないが、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ブタジエンモノオキシド、1，4－シクロペンタジエンモノエポキシドが反応活性の点から好ましく、アリルグリシジルエーテルが特に好ましい。

[0080] 炭素－炭素二重結合を有するエポキシ化合物（G3）の添加量は、重合体に対する炭素－炭素二重結合の導入量や反応性を考慮して任意の量を使用できる。特に、ポリオキシアルキレン系重合体（E）が有する水酸基に対する

エポキシ化合物（G3）のモル比は、0.2以上が好ましく、0.5以上がより好ましい。また、当該モル比は、5.0以下が好ましく、2.0以下がより好ましい。

[0081] メタルオキシ基末端ポリオキシアルキレン系重合体（F）に対し、炭素－炭素二重結合を有するエポキシ化合物（G3）を開環付加反応させる際の反応温度は、60℃以上150℃以下であることが好ましく、110℃以上140℃以下であることがより好ましい。

[0082] 以上のようにメタルオキシ基末端ポリオキシアルキレン系重合体（F）に対し炭素－炭素二重結合を有するエポキシ化合物（G3）を作用させると、エポキシ基の開環によって新たにメタルオキシ基が生成する。そのため、エポキシ化合物（G3）を作用させた後、連続的に、前述した炭素－炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物（G1）を作用させることができる。これによって、ポリオキシアルキレン系重合体の分子鎖末端に炭素－炭素二重結合を導入することができる。

[0083] この実施形態で用いる炭素－炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物（G1）としては、前述したのと同じ化合物を使用することができ、また、その使用量や反応温度についても上記と同様である。この方法は、重合体への炭素－炭素二重結合の導入量、および加水分解性シリル基の導入量をより高めることができるため好ましい。

エポキシ化合物（G3）と有機ハロゲン化物（G1）を併用する方法により得られた、分子鎖末端に炭素－炭素不飽和結合を有するポリオキシアルキレン系重合体（H）に対して、次に説明する加水分解性シリル基の導入を行うと、前記一般式（4）で表される構造が形成され得る。この時、エポキシ化合物（G3）に由来し加水分解性シリル基が導入された構造が前述した中間構造にあたり、有機ハロゲン化物（G1）に由来し加水分解性シリル基が導入された構造が分子鎖末端にあたる。エポキシ化合物（G3）に由来する構造、即ち中間構造に含まれている加水分解性シリル基は、前述した通り、分散鎖末端に位置する加水分解性シリル基には当たらない。有機ハロゲン化

物（G1）に由来する構造に含まれている加水分解性シリル基が、分散鎖末端に位置する加水分解性シリル基に当たる。

[0084] 以上で説明した、アルカリ金属塩との反応及び求電子剤（G）との反応は、重合体（H）への炭素-炭素不飽和結合の導入率を高めるために、複数回繰り返して実施してもよい。これらの反応を複数回繰り返して実施する場合、各段階で使用する反応剤（アルカリ金属塩、又は、炭素-炭素不飽和結合を有する求電子剤（G））は互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0085] （加水分解性シリル基の導入）

以上によって得られた分子鎖末端に炭素-炭素不飽和結合を有するポリオキシアルキレン系重合体（H）に対し、加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物（I）をヒドロシリル化反応させることで、重合体に加水分解性シリル基を導入することができる。これにより、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）若しくは（B）、又は重合体（A）と（B）の混合物を製造することができる。ヒドロシリル化反応には、簡便に実施できることに加え、加水分解性シリル基の導入量の調整が容易であり、また、得られる重合体の物性が安定している利点がある。

[0086] 前記加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物（I）の具体例としては、トリクロロシラン、ジクロロメチルシラン、クロロジメチルシラン、ジクロロフェニルシラン、（クロロメチル）ジクロロシラン、（ジクロロメチル）ジクロロシラン、ビス（クロロメチル）クロロシラン、（メトキシメチル）ジクロロシラン、（ジメトキシメチル）ジクロロシラン、ビス（メトキシメチル）クロロシランなどのハロシラン類；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、ジメトキシフェニルシラン、エチルジメトキシシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、（クロロメチル）メチルメトキシシラン、（クロロメチル）ジメトキシシラン、（クロロメチル）ジエトキシシラン、ビス（クロロメチル）メトキシシラン、（メトキシメチル）メチルメトキシシラ

ン、(メトキシメチル)ジメトキシシラン、ビス(メトキシメチル)メトキシシラン、(メトキシメチル)ジエトキシシラン、(エトキシメチル)ジエトキシシラン、(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシラン、(N, N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシラン、(N, N-ジエチルアミノメチル)ジエトキシシラン、[(クロロメチル)ジメトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(クロロメチル)ジエトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(メトキシメチル)ジメトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(メトキシメチル)ジエトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(3, 3, 3-トリフルオロプロピル)ジメトキシシリルオキシ]ジメチルシラン等のアルコキシシラン類；ジアセトキシメチルシラン、ジアセトキシフェニルシラン等のアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランなどのケトキシメートシラン類、トリイソプロペニロキシシラン、(クロロメチル)ジイソプロペニロキシシラン、(メトキシメチル)ジイソプロペニロキシシラン等のイソプロペニロキシシラン類(脱アセトン型)等が挙げられる。

[0087] 前記加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物(1)の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(H)が有する炭素-炭素不飽和結合の量と、目的とする分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数を考慮して適宜設定すればよい。

[0088] ヒドロシリル化反応は、反応促進のため、ヒドロシリル化触媒の存在下で実施することが好ましい。ヒドロシリル化触媒としては、コバルト、ニッケル、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等の金属や、その錯体等が知られており、これらを用いることができる。具体的には、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金を担持させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコールやアルデヒドやケトン等とからなる塩化白金酸錯体；白金-オレフィン錯体〔例えば  $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{PPH}_3)$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ 〕；白金-ビニルシロキサン錯体〔例えば P

$t \{ (\text{vinyl}) \text{Me}_2 \text{SiOSiMe}_2 (\text{vinyl}) \}$ 、 $\text{Pt} \{ \text{Me} (\text{vinyl}) \text{SiO} \}_4$ ]; 白金-ホスフィン錯体 [例えば  $\text{Ph} (\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt} (\text{PBu}_3)_4$ ]; 白金-ホスファイト錯体 [例えば  $\text{Pt} \{ \text{P} (\text{OPh})_3 \}_4$ ] 等が挙げられる。反応効率の点から、塩化白金酸、白金ビニルシロキサン錯体等の白金触媒が好ましい。

[0089] ヒドロシリル化反応は、前記ヒドロシリル化触媒に加えて、キノン化合物の存在下で実施することが好ましい。当該キノン化合物は、前記ヒドロシリル化触媒によるヒドロシリル化反応の促進をさらに向上させ得る。キノン化合物の具体例としては、1, 4-ベンゾキノン、2-tert-ブチル-1, 4-ベンゾキノン、テトラメチルベンゾキノン、2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-ベンゾキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-1, 4-ベンゾキノン、1, 4-ナフトキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2-メトキシ-1, 4-ナフトキノン、9, 10-アントラキノン、1-エチルアントラキノン、および2-(1, 2-ジメチルプロピル)-9, 10-アントラキノン等が挙げられる。反応効率の点から、2, 5-ジ-tert-ブチル-1, 4-ベンゾキノンおよび2, 6-ジ-tert-ブチル-1, 4-ベンゾキノンが好ましい。尚、キノン化合物の使用態様の詳細については、特開2000-94105号公報の記載に準じることができる。

[0090] ヒドロシリル化反応は、溶媒を使用せずに実施することができるが、ポリオキシアルキレン系重合体(H)、ヒドロシラン化合物(I)、及び、ヒドロシリル化触媒を均一に溶解させる目的で、また、反応系の温度制御や、ヒドロシリル化触媒の添加を容易に実現するため、有機溶媒を添加して実施してもよい。

[0091] ヒドロシリル化反応の温度条件は、特に限定されず、当業者が適宜設定できるが、反応系の粘度を下げたり、反応性を向上させる目的で、加熱条件下での反応が好ましく、具体的には、50℃~150℃での反応がより好ましく、70℃~120℃での反応がさらに好ましい。反応時間も適宜設定すればよいが、意図しない重合体間の縮合反応が進行しないように、温度条件と

ともに反応時間を調整することが好ましい。具体的には、反応時間は、30分以上5時間以下が好ましく、3時間以下がより好ましい。

[0092] また、ヒドロシリル化反応は、オルトカルボン酸トリアルキルエステルの存在下で実施してもよい。これによって、ヒドロシリル化反応時の増粘を抑制し、得られる重合体の貯蔵安定性を改善することができる。

[0093] オルトカルボン酸トリアルキルエステルとしては、例えば、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル等が挙げられる。好ましくはオルトギ酸トリメチル、オルト酢酸トリメチルである。

[0094] オルトカルボン酸トリアルキルエステルを使用する場合、その使用量は特に限定されないが、ポリオキシアルキレン系重合体（A）若しくは（B）、又は、重合体（A）と（B）の合計100重量部に対して0.1～10重量部程度が好ましく、0.1～3重量部程度がより好ましい。

[0095] ポリオキシアルキレン系重合体（A）を製造するための別の方法として、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体（E）に対し、一分子中に加水分解性シリル基およびイソシアネート基を有する化合物（J）を作用させて、ウレタン結合を形成させて加水分解性シリル基を導入する方法も適用することができる。この方法によっても、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）若しくは（B）、又は、重合体（A）と（B）の混合物を製造できる。

[0096] 一分子中に加水分解性シリル基およびイソシアネート基を有する化合物（J）としては、ポリオキシアルキレン系重合体（E）が有する水酸基とのウレタン化反応が可能なイソシアネート基と、加水分解性シリル基を一分子中に併せ有する化合物であれば特に限定されないが、具体例としては、（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）ジメトキシメチルシラン、（3-イソシアネートプロピル）トリエトキシシラン、（3-イソシアネートプロピル）ジエトキシメチルシラン、（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、(イソシアネートメチル)ジメトキシメチルシラン、(イソシアネートメチル)ジエトキシメチルシラン等が挙げられる。

[0097] 一分子中に加水分解性シリル基およびイソシアネート基を有する化合物(J)の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(E)が有する水酸基の量と、目的とする分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数を考慮して適宜決定すればよい。反応後に未反応の化合物(J)が残った場合、過剰な化合物(J)は、ウレタン化反応後に、減圧脱揮などの処理により除去してもよいし、活性水素基含有化合物等と反応させて他の化合物に変換してもよいし、あるいは、製造されるポリオキシアルキレン系重合体中に残存させてもよい。製造されるポリオキシアルキレン系重合体中に残存した化合物(J)、又はその誘導体は、シランカップリング剤として作用し得る。

[0098] ウレタン化反応は、ウレタン化触媒を使用せずに実施してもよいが、反応速度を向上させたり反応率を向上させる目的で、ウレタン化触媒の存在下で実施してもよい。このようなウレタン化触媒としては、例えば、Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part 1, Table 30, Chapter 4, Saunders and Frisch, Interscience Publishers, New York, 1963に列挙されている触媒など、従来公知のウレタン化触媒を使用できる。具体的には、有機錫化合物、ビスマス化合物、有機アミン等の塩基触媒等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0099] 公知のウレタン化触媒のうち、活性が高い触媒として、オクチル酸スズ、ステアリン酸スズ、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジオレイルマレート、ジブチルスズジブチルマレート、ジブチルスズジラウレート、1, 1, 3, 3-テトラブチル-1, 3-ジラウリルオキシカルボニルジスタノキサン、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズビス(オーフェニルフェノキサイド)、ジブチルスズオキシサイド、ジブチルスズビス(トリエトキシシリケート)、ジブチルスズジステアレート、ジブチルスズビス(イソノニル-3-メルカプトプロピオネー

ト)、ジブチルスズビス(イソオクチルメルカプトプロピオネート)、ジブチルスズビス(イソオクチルチオグリコレート)、ジオクチルスズオキサイド、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジバーサテートなどの有機スズ化合物が好ましい。さらに、加水分解性シリル基に対して活性の低い触媒が好ましく、この観点から、ジブチルスズビス(イソノニル-3-メルカプトプロピオネート)、ジブチルスズビス(イソオクチルメルカプトプロピオネート)、ジブチルスズビス(イソオクチルチオグリコレート)などの、硫黄原子を含有するスズ触媒が特に好ましい。

[0100] ウレタン化触媒の添加量は当業者が適宜設定できるが、反応活性の点から、ポリオキシアルキレン系重合体(E) 100重量部に対して1~1000 ppmが好ましく、10~100 ppmがより好ましい。この範囲では、十分な反応活性が得られることに加えて、製造されるポリオキシアルキレン系重合体の耐熱性、耐候性、耐加水分解性、又は貯蔵安定性などの物性を良好に保持できる。

[0101] ウレタン化反応は、溶媒を使用せずに実施することができるが、ポリオキシアルキレン系重合体(E)、化合物(J)、及び、ウレタン化触媒を均一に溶解させる目的で、また、反応系の温度制御や、ウレタン化触媒の添加を容易に実現するため、有機溶媒を添加して実施してもよい。

[0102] ウレタン化反応の温度は、当業者が適宜設定できるが、50℃以上120℃以下が好ましく、70℃以上100℃以下がより好ましい。反応時間も適宜設定すればよいが、意図しない重合体間の縮合反応が進行しないように、温度条件とともに反応時間を調整することが好ましい。具体的には、反応時間は、15分以上5時間以下が好ましく、30分以上3時間以下がより好ましい。

[0103] ポリオキシアルキレン系重合体(A)を製造するためのさらに別の方法として、分子鎖末端に炭素-炭素不飽和結合を有するポリオキシアルキレン系重合体(H)のうち分子鎖末端に炭素-炭素二重結合を有するポリオキシア

ルキレン系重合体に対し、一分子中に加水分解性シリル基およびメルカプタン基を有する化合物（K）を作用させて、炭素-炭素二重結合に対するメルカプタン基の付加によりスルフィド結合を形成させて加水分解性シリル基を導入する方法も適用することができる。この方法によっても、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）若しくは（B）、又は、重合体（A）と（B）の混合物を製造できる。

[0104] 一分子中に加水分解性シリル基およびメルカプタン基を有する化合物（K）としては、ポリオキシアルキレン系重合体（H）が有する炭素-炭素二重結合への付加反応が可能なメルカプタン基と、加水分解性シリル基を一分子中に併せ有する化合物であれば特に限定されないが、具体例としては、（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、（3-メルカプトプロピル）メチルジエトキシシラン、（3-メルカプトプロピル）トリエトキシシラン、（メルカプトメチル）メチルジメトキシシラン、（メルカプトメチル）トリメトキシシラン、（メルカプトメチル）メチルジエトキシシラン、（メルカプトメチル）トリエトキシシラン等が挙げられる。

[0105] 一分子中に加水分解性シリル基およびメルカプタン基を有する化合物（K）の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（H）が有する炭素-炭素二重結合の量と、目的とする分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数を考慮して適宜決定すればよい。反応後に未反応の化合物（K）が残った場合、過剰な化合物（K）は、付加反応後に、減圧脱揮などの処理により除去してもよいし、不飽和基含有化合物等と反応させて他の化合物に変換してもよいし、あるいは、製造されるポリオキシアルキレン系重合体中に残存させてもよい。製造されるポリオキシアルキレン系重合体中に残存した化合物（K）、又はその誘導体は、シランカップリング剤として作用し得る。

[0106] 炭素-炭素二重結合へのメルカプタン基の付加反応は、ラジカル開始剤を使用せずに実施してもよいが、反応速度を向上させたり反応率を向上させる目的で、ラジカル開始剤の存在下で実施してもよい。このようなラジカル開

始剤としては、従来公知のものを使用できる。具体的には、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤が挙げられるが、これらに限定されない。

[0107] 公知のラジカル開始剤の中でも、加水分解性シリル基に対して活性の低い触媒が好ましく、この観点から、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(V-59)、2, 2'-アゾビス(1-メチルシクロヘキサンカルボニトリル)(V-40)などのアゾ系開始剤が特に好ましい。

[0108] ラジカル開始剤の添加量は当業者が適宜設定できるが、反応活性の点から、ポリオキシアルキレン系重合体(H)100重量部に対して0.01~10重量部が好ましく、0.1~3重量部がより好ましい。ラジカル開始剤は、有機溶媒に溶解した状態で使用しても良い。

[0109] 付加反応の温度は、当業者が適宜設定できるが、50℃以上120℃以下が好ましく、70℃以上100℃以下がより好ましい。反応時間も適宜設定すればよいが、意図しない重合体間の縮合反応が進行しないように、温度条件とともに反応時間を調整することが好ましい。具体的には、反応時間は、15分以上10時間以下が好ましく、30分以上6時間以下がより好ましい。

[0110] <硬化性組成物>

本実施形態によると、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物を含む硬化性組成物を提供することができる。

[0111] (シラノール縮合触媒)

本実施形態に係る硬化性組成物は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)が有する加水分解性シリル基を加水分解・縮合させる反応、即ち硬化反応を促進する目的で、シラノール縮合触媒を配合することが好ましい。

[0112] シラノール縮合触媒としては、従来公知のものを使用することができ、具体的には、有機錫化合物、カルボン酸金属塩、アミン化合物、カルボン酸、アルコキシ金属、無機酸等を使用することができる。

- [0113] 有機錫化合物の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクタノエート、ジブチル錫ビス（ブチルマレエート）、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジブチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ビス（エチルマレエート）、ジオクチル錫ビス（オクチルマレエート）、ジオクチル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジオクチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物などが挙げられる。近年の環境への関心の高まりから、ジオクチル錫化合物が好ましい。
- [0114] カルボン酸金属塩の具体例としては、カルボン酸錫、カルボン酸ビスマス、カルボン酸チタン、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸鉄、カルボン酸カリウム、カルボン酸セシウム、などが挙げられる。カルボン酸基としては下記のカルボン酸と各種金属を組み合わせることができる。
- [0115] アミン化合物の具体例としては、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、などのアミン類；ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7（DBU）、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5（DBN）、などの含窒素複素環式化合物；グアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類；ブチルビグアニド、1-オトリルビグアニドや1-フェニルビグアニドなどのビグアニド類；アミノ基含有シランカップリング剤；ケチミン化合物などが挙げられる。
- [0116] カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ネオデカン酸、パーサチック酸などが挙げられる。
- [0117] アルコキシ金属の具体例としては、テトラブチルチタネートチタンテトラキス（アセチルアセトナート）、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトセテート）などのチタン化合物や、アルミニウムトリス（アセチルアセトナート）、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどのア

ルミニウム化合物類、ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトナート）などのジルコニウム化合物類が挙げられる。

[0118] その他のシラノール縮合触媒として、フッ素アニオン含有化合物、光酸発生剤や光塩基発生剤も使用できる。

[0119] シラノール縮合触媒は、異なる2種類以上の触媒を併用してもよく、例えば、前記のアミン化合物とカルボン酸や、アミン化合物とアルコキシ金属を併用することで、反応性が向上する効果が得られる可能性がある。

[0120] シラノール縮合触媒の配合量としては、縮合反応速度の向上と硬化時の作業性を両立する観点から、本実施形態に係るポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して、0.001～20重量部が好ましく、0.01～15重量部がより好ましく、0.01～10重量部が特に好ましい。さらに、シラノール縮合触媒の中には、硬化性組成物が硬化した後で、硬化物の表面に染み出したり、硬化物表面を汚染する場合がある。このような場合には、シラノール縮合触媒の使用量を0.01～3.0重量部とすることで、硬化性を確保しながら、硬化物の表面状態を良好に保てる。

[0121] （（メタ）アクリル酸エステル系重合体（D））

本実施形態に係る硬化性組成物は、加水分解性シリル基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体（D）をさらに含有することが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル系重合体（D）をさらに含有することで、硬化物の耐候性が向上する傾向にある。（メタ）アクリル酸エステル系重合体（D）中の加水分解性シリル基の位置は、高分子主鎖の末端であっても主鎖の中ほどにあってもよい。

[0122] （メタ）アクリル酸エステル系重合体（D）の主鎖を構成する（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（

メタ) アクリル酸 *tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ペンチル、(メタ) アクリル酸 *n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 *n*-ヘプチル、(メタ) アクリル酸 *n*-オクチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トルイル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 3-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸 (3-トリメトキシシリル) プロピル、(メタ) アクリル酸 (3-ジメトキシメチルシリル) プロピル、(メタ) アクリル酸 (2-トリメトキシシリル) エチル、(メタ) アクリル酸 (2-ジメトキシメチルシリル) エチル、(メタ) アクリル酸トリメトキシシリルメチル、(メタ) アクリル酸 (ジメトキシメチルシリル) メチル、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸 2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ビス(トリフルオロメチル) メチル、(メタ) アクリル酸 2-トリフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマーが挙げられる。

[0123] 上記以外の単量体単位としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチ

ルメタクリレート、等の窒素含有基を含む単量体が挙げられる。

[0124] (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (D) としては、(メタ) アクリル酸エステル系モノマーと、これと共重合可能なビニル系モノマーを共重合して得られる重合体を使用することもできる。ビニル系モノマーとしては、特に限定されず、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩などのスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；エチレン、プロピレンなどのアルケニル系モノマー；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系モノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどが挙げられ、これらは、複数を共重合成分として使用することも可能である。

[0125] (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (D) 中の加水分解性シリル基の数は1分子あたり平均して、0.3~5.0が好ましく、硬化性組成物の硬化時の機械的物性の観点から、0.5以上がより好ましく、(メタ) アクリル酸エステル系重合体 (D) の安定性の観点から、3.0以下がより好ましい。

[0126] (メタ) アクリル酸エステル系重合体に加水分解性シリル基を導入する方

法は特に限定されず、たとえば、以下の方法を用いることができる。(v i) 重合性不飽和基と加水分解性シリル基を有する化合物を、上述のモノマーとともに共重合する方法。この方法を用いると加水分解性シリル基は重合体の主鎖中にランダムに導入される傾向がある。(v i i) 連鎖移動剤として、加水分解性シリル基を有するメルカプトシラン化合物を使用して(メタ)アクリル酸エステル系重合体を重合する方法。この方法を用いると、加水分解性シリル基を重合体末端に導入することができる。(v i i i) 重合性不飽和基と反応性官能基(V基)を有する化合物を、共重合した後、加水分解性シリル基とV基に反応する官能基を有する化合物を反応させる方法。具体的には、アクリル酸2-ヒドロキシエチルを共重合した後、この水酸基と加水分解性シリル基を有するイソシアネートシランを反応させる方法や、アクリル酸グリシジルを共重合した後、このエポキシ基と加水分解性シリル基を有するアミノシラン化合物を反応させる方法などが例示できる。(i x) リビングラジカル重合法によって合成した(メタ)アクリル酸エステル系重合体の末端官能基を変性して、加水分解性シリル基を導入する方法。リビングラジカル重合法によって得られる(メタ)アクリル酸エステル系重合体は重合体末端に官能性基を導入しやすく、これを変性することで重合体末端に加水分解性シリル基を導入することができる。

[0127] 上記の方法を用いて(メタ)アクリル酸エステル系重合体に加水分解性シリル基を導入するために使用できるケイ素化合物としては、以下の化合物が例示できる。方法(v i)で使用する重合性不飽和基と加水分解性シリル基を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸(トリメトキシシリル)メチル、(メタ)アクリル酸(ジメトキシメチルシリル)メチル、(メタ)アクリル酸(トリエトキシシリル)メチル、(メタ)アクリル酸(ジエトキシメチルシリル)メチル、(メタ)アクリル酸3-((メトキシメチル)ジメトキシシリル)プロピルなどが挙げられる。

入手性の観点から、(メタ)アクリル酸3-トリメトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸3-(ジメトキシメチルシリル)プロピルが特に好ましい。

[0128] 方法(vii)で使用する加水分解性シリル基を有するメルカプトシラン化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメトキシメチルシラン、メルカプトメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

[0129] 方法(viii)で使用する加水分解性シリル基とV基に反応する官能基を有する化合物としては、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ジメトキシメチルシラン、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、イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン、イソシアネートメチルジエトキシメチルシランなどのイソシアネートシラン化合物；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルジメトキシメチルシラン、グリシドキシメチルジエトキシメチルシランなどのエポキシシラン化合物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、アミノメチルジメトキシメチルシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)アミノメチ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などのアミノシラン化合物などが挙げられる。

[0130] 上記 (i x) の方法では、任意の変性反応を利用できるが、例えば、重合によって得られた末端反応性基と反応し得る官能基と加水分解性シリル基を有する化合物を用いる方法や、末端反応性基と反応し得る官能基と二重結合を有する化合物を用いて重合体末端に二重結合を導入し、これにヒドロシリル化等で加水分解性シリル基を導入する方法などが使用できる。

[0131] なお、これらの方法は任意に組合せて用いてもよい。例えば方法 (v i i i) と方法 (v i i) を組み合わせると、分子鎖末端および／または側鎖の両方に加水分解性シリル基を有する (メタ) アクリル酸エステル系重合体を得ることができる。

[0132] (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (D) が有する加水分解性シリル基としては、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) 及び／又は (B) が有する加水分解性シリル基と同様のものが挙げられる。中でも、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基が好ましい。また、(メタ) アクリル酸エステル系重合体 (D) を含む硬化性組成物の貯蔵安定性と硬化性の両立という観点で、メチルジメトキシシリル基がより好ましく、該組成物の硬化性と、その硬化物の還元性を高めることができる点で、トリメトキシシリル基がより好ましい。

[0133] (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (D) の単量体組成は、用途、目的により選択するのが当業者の間では一般的であるが、シーリング材等の柔軟性を必要とする用途では、ガラス転位温度 (T<sub>g</sub>) が比較的低いものが好ましく、好ましくは -100℃以上100℃以下、より好ましくは -60℃以上0℃以下の T<sub>g</sub> を有するものがよい。なお T<sub>g</sub> は下記 F o x の式より求められる。

$$F o x \text{ の式: } 1 / (T_g (K)) = \sum (M_i / T_{g_i})$$

(式中、M<sub>i</sub> は重合体を構成する単量体 i 成分の重量分率を表し、T<sub>g i</sub> は単量体 i のホモポリマーのガラス転移温度 (K) を表す。)

[0134] (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (D) の数平均分子量は特に限定されないが、GPC測定によるポリスチレン換算分子量で、500~100,

000が好ましく、1, 000~50, 000がより好ましく、2, 000~30, 000が特に好ましい。

[0135] ポリオキシアルキレン系重合体と(メタ)アクリル酸エステル系重合体をブレンドする方法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等に提案されている。他にも、加水分解性シリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されている。本実施形態に係るポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(D)も同様の方法によってブレンドできるが、これらに限定されるものではない。

[0136] 本実施形態に係るポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物：(メタ)アクリル酸エステル系重合体(D)の割合は特に限定されないが、重量比で、95:5~10:90が好ましく、90:10~20:80がより好ましく、80:20~40:60が特に好ましい。なお、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物および(メタ)アクリル酸エステル系重合体(D)はそれぞれ1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0137] (その他の添加剤)

本実施形態に係る硬化性組成物には、その他の添加剤として、シリコン化合物、接着性付与剤、可塑剤、溶剤、希釈剤、シリケート、充填剤、タレ防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、物性調整剤、粘着付与樹脂、エポキシ基を含有する化合物、光硬化性物質、酸素硬化性物質、表面性改良剤、エポキシ樹脂、その他の樹脂、難燃剤、発泡剤を添加しても良い。また、本実施形態に係る硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活

性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、防かび剤等が挙げられる。

[0138] <充填剤>

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

[0139] 充填剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、1~300重量部が好ましく、10~250重量部がより好ましい。

[0140] 組成物の軽量化(低比重化)の目的で、有機バルーン、無機バルーンを添加してもよい。バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものであり、このバルーンの方法としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料が挙げられる。上記バルーンは1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

[0141] バルーンの使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1~100重量部が好ましく、1~20重量部がより好ましい。

[0142] <接着性付与剤>

本実施形態に係る硬化性組成物には、接着性付与剤を配合することができる。接着性付与剤としては、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物を添加することができる。

[0143] シランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキ

シシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシシラン、 $N$ - $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシシラン、 $N$ - $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシシラン、 $N$ -フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシシラン、(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシシランなどのアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシシラン、 $\alpha$ -イソシアネートメチルトリメトキシシシラン、 $\alpha$ -イソシアネートメチルジメトキシメチルシシラン等のイソシアネート基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシシラン等のエポキシ基含有シラン類、が挙げられる。また、各種シランカップリング剤の反応物も使用できる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

[0144] 接着性付与剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。

[0145] <可塑剤>

本実施形態に係る硬化性組成物には、可塑剤を配合することができる。可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート(DINP)、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート(DIDP)、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル化合物；ビス(2-エチルヘキシル)-1,4-ベンゼンジカルボキシレートなどのテレフタル酸エステル化合物；1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステルなどの非フタル酸エステル化合物；アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、コハク酸ジイソデシル、アセチルクエン酸トリブチルなどの脂肪族多価カルボン

酸エステル化合物；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの不飽和脂肪酸エステル化合物；アルキルスルホン酸フェニルエステル；リン酸エステル化合物；トリメリット酸エステル化合物；塩素化パラフィン；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油；プロセスオイル；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤、などをあげることができる。

[0146] また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系重合体；ポリエステル系可塑剤；数平均分子量500以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、これらポリエーテルポリオールのヒドロキシ基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等が挙げられる。

[0147] 可塑剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して、5～150重量部が好ましく、10～120重量部がより好ましく、20～100重量部がさらに好ましい。可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0148] <溶剤、希釈剤>

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

[0149] <タレ防止剤>

本実施形態に係る硬化性組成物には、必要に応じてタレを防止し、作業性

を良くするためにタレ防止剤を配合しても良い。タレ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹼類等が挙げられる。これらタレ防止剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0150] タレ防止剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましい。

[0151] <酸化防止剤>

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

[0152] 酸化防止剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。

[0153] <光安定剤>

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

[0154] 光安定剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。

[0155] <紫外線吸収剤>

本実施形態に係る硬化性組成物には、紫外線吸収剤を配合することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。

紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましく、市販名チヌビンP、チヌビン213、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン329、チヌビン571（以上、BASF製）が挙げられる。

[0156] 紫外線吸収剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。

[0157] <物性調整剤>

本実施形態に係る硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、フェノキシトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのアリールアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；トリス（トリメチルシリル）ボレート、トリス（トリエチルシリル）ボレートなどのトリアルキルシリルボレート類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。例えば、ジフェニルジメトキシシランの添加により、組成物を硬化させた時の硬度を下げながら復元性を維持することができる。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0158] 特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成

する化合物としては、ヘキサノール、オクタノール、フェノール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのアルコールの誘導体であって加水分解によりシランモノオールを生成するシリコン化合物を挙げることができる。

[0159] 物性調整剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、0.5～5重量部がより好ましい。

[0160] <粘着付与樹脂>

本実施形態に係る硬化性組成物には、基材への接着性や密着性を高める目的、あるいはその他必要に応じて粘着付与樹脂を添加できる。粘着付与樹脂としては、特に制限はなく通常使用されているものを使うことができる。

[0161] 具体例としては、テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、テルペーンフェノール樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、キシレンフェノール樹脂、シクロペンタジエーンフェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、スチレン系ブロック共重合体及びその水素添加物、石油樹脂（例えば、C5炭化水素樹脂、C9炭化水素樹脂、C5C9炭化水素共重合樹脂等）、水添石油樹脂、DCPD樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0162] 粘着付与樹脂の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して2～100重量部が好ましく、5～50重量部であることがより好ましく、5～30重量部であることがさらに好ましい。

[0163] <エポキシ基を含有する化合物>

本実施形態に係る硬化性組成物には、エポキシ基を含有する化合物を配合することができる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽

和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ビス（2-エチルヘキシル）-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカーボキシレート（E-PS）、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレート等が挙げられる。エポキシ化合物は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して0.5~50重量部の範囲で使用するのがよい。

[0164] <光硬化性物質>

本実施形態に係る硬化性組成物には、光硬化性物質を配合することができる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物の耐候性を改善できる。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、代表的なものとしては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物である不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。

[0165] 光硬化性物質は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して0.1~20重量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは0.5~10重量部の範囲である。

[0166] <酸素硬化性物質>

本実施形態に係る硬化性組成物には、酸素硬化性物質を配合することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプ

レン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させて得られる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5~C8ジエンの重合体などの液状重合体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0167] 酸素硬化性物質の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して0.1~20重量部の範囲で使用するのが好ましく、さらに好ましくは0.5~10重量部である。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用するのがよい。

[0168] <エポキシ樹脂>

本実施形態に係る硬化性組成物には、エポキシ樹脂を配合することができる。エポキシ樹脂を添加した組成物は特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0169] これらのエポキシ樹脂と、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物の使用割合は、重量比で、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物/エポキシ樹脂=100/1~1/100の範囲であることが好ましい。

[0170] エポキシ樹脂を添加する場合、本実施形態に係る硬化性組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できる。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。

[0171] エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0.1~300重量部の範囲であることが好ましい。

[0172] <<硬化性組成物の調製>>

本実施形態に係る硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途、シラノール縮合触媒、充填材、可塑剤、水等の

成分を配合しておき、該配合材と有機重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。作業性の点からは、1成分型が好ましい。

[0173] 前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。また、脱水乾燥法に加えてn-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

[0174] 脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは0.5~10重量部の範囲である。

[0175] <用途>

本実施形態に係る硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーリング材、接着剤、防水材、塗膜防水材、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材として使用することができる。本実施形態に係る硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、柔軟性および接着性に優れることから、シーリング材または接着剤として好適に使用することができる。

[0176] また本実施形態に係る硬化性組成物は、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気・電子部品、装置の電気絶縁材料、音響学的絶縁材料、弾性接着剤、バインダー、コンタクト型接着剤、スプレー型シール材、クラック補修材、タイル張り用接着剤、アスファルト防水材用接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療用粘着シート、医療機器シール材、歯科印象材料、食品包装材、

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

## 実施例

[0177] 以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下で言及する「両末端成分」とは、直鎖状のポリオキシプロピレンの両末端それぞれに、加水分解性シリル基、及び／又は、加水分解性シリル基を導入可能な反応基（例えば、水酸基、アリル基、メタリル基）を有するポリオキシプロピレンを指す。「片末端成分」とは、直鎖状のポリオキシプロピレン

レンの両末端のうち片方の末端のみに、加水分解性シリル基、及び／又は、加水分解性シリル基を導入可能な反応基を有しており、もう一方の末端には、加水分解性シリル基と加水分解性シリル基を導入可能な反応基のいずれも有しないポリオキシプロピレンを指す。両末端成分は所定の要件を満たす場合、ポリオキシアルキレン系重合体（A）に該当し得る。片末端成分は所定の要件を満たす場合、ポリオキシアルキレン系重合体（B）に該当し得る。

[0178] 数平均分子量は、以下の条件で測定したGPC分子量である。

送液システム：東ソー製HLC-8420GPC

カラム：東ソー製TSKgel SuperHシリーズ

溶媒：THF

分子量：ポリスチレン換算

測定温度：40℃

[0179] 粘度は、23℃にて、E型粘度計（東京計器製RE-85U、測定コーン：3°×R14）で測定した粘度である。

[0180] なお、数平均分子量が約4,500である、両末端に水酸基を有する直鎖状のポリオキシプロピレンジオール（市販品）を「重合体（E-1）」とする。

また、数平均分子量が約3,000である、両末端に水酸基を有する直鎖状のポリオキシプロピレンジオール（市販品）を「重合体（E-2）」とする。

[0181] （合成例1-1）

重合体（E-1）を開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、両末端成分のみを含む、数平均分子量が約15,000の水酸基末端ポリオキシプロピレン（E-3）を得た。

[0182] （合成例1-2）

重合体（E-1）、およびn-ブタノールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、両

末端成分と片末端成分を含む、数平均分子量が約 11,000 の水酸基末端ポリオキシプロピレン混合物 (E-4) を得た。該ポリオキシプロピレン混合物 (E-4) 中の、両末端成分/片末端成分の重量比は、およそ 7/3 であった。また、GPC でのピークトップおよびそのクロマトグラム形状から推定される、両末端成分/片末端成分それぞれの数平均分子量は、15,000 と 8,000 であった。なお、以降に記載する、重合体混合物に含まれる両末端成分/片末端成分それぞれの数平均分子量も、同様に GPC でのピークトップおよびそのクロマトグラム形状から推定したものである。

[0183] (合成例 1-3 ~ 1-9)

表 1-1 の記載に従って重合体 (E-1)、及び/又は n-ブタノールを開始剤として使用し、合成例 1-1 または合成例 1-2 と同様の手順を経ることで、水酸基末端ポリオキシプロピレンまたは水酸基末端ポリオキシプロピレン混合物 (E-5) ~ (E-11) を得た。使用した開始剤や、得られた重合体 (E) の物性を表 1-1 に示す。

[0184] [表1-1]

合成例	合成重合体	開始剤		全体 Mn	両末端/片末端重量比	両末端 Mn	片末端 Mn
		重合体(E-1)	n-ブタノール				
-	E-1	-	-	4,500	両末端のみ	4,500	-
-	E-2	-	-	3,000	両末端のみ	3,000	-
1-1	E-3	使用	不使用	15,000	両末端のみ	15,000	-
1-2	E-4	使用	使用	11,000	約7/3	15,000	8,000
1-3	E-5	使用	不使用	10,500	両末端のみ	10,500	-
1-4	E-6	使用	不使用	21,000	両末端のみ	21,000	-
1-5	E-7	不使用	使用	8,000	片末端のみ	-	8,000
1-6	E-8	不使用	使用	2,000	片末端のみ	-	2,000
1-7	E-9	使用	不使用	28,000	両末端のみ	28,000	-
1-8	E-10	使用	不使用	16,000	両末端のみ	16,000	-
1-9	E-11	使用	不使用	7,500	両末端のみ	7,500	-

[0185] (合成例 2-1)

前記水酸基末端ポリオキシプロピレン (E-3) の水酸基に対して 1.1

当量のナトリウムメトキシド (SM) のメタノール溶液を添加して130°Cでメタノールを留去した。続いて、130°Cで1.3当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペン (塩化メタリル: MAC) を添加して末端の水酸基をメタリル基に変換した。さらに、(E-3) の水酸基に対して0.3当量のナトリウムメトキシド (SM) のメタノール溶液を添加して130°Cでメタノールを留去し、続いて130°Cで0.6当量の3-クロロ-1-プロペン (塩化アリル: ACL) を添加して、残存する末端の水酸基をアリル基に変換した。残存する金属塩等の不純物の除去後、得られたメタリル基/アリル基混合末端ポリオキシプロピレン混合物100重量部に対して、白金ジビニルジシロキサン錯体 (白金換算で3質量%のイソプロピルアルコール溶液) 100 ppm、2,5-ジ-t-ブチル-1,4-ベンゾキノン1000 ppm、および、メタリル基とアリル基の合計に対して1.3当量のメチルジメトキシシラン (DMS) を加え、100°Cで5時間反応させた。減圧脱揮により、余剰のメチルジメトキシシランを除くことにより、末端にメチルジメトキシシリル基を有し、両末端成分のみを含む、数平均分子量が15,000のポリオキシプロピレン系重合体 (A-1) を得た。ポリオキシプロピレン系重合体 (A-1) における分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は0.95であった。

[0186] (合成例2-2~2-8)

表1-2に記載の各重合体 (E) を用い、合成例2-1と同様の手順を経ることで、ポリオキシプロピレン系重合体 (A-3)、(A-4)、(B-1)、(B-5)、(C-9)、または、ポリオキシプロピレン系重合体混合物 (AB-1)、(AB-2) を得た。使用した重合体 (E) や、得られた各重合体または重合体混合物の物性を表1-2に示す。尚、合成例2-5では、重合体 (E) として、重合体 (E-3) と重合体 (E-7) を、重量比7:3で混合したものをを用いた。

ポリオキシプロピレン系重合体混合物 (AB-1)、(AB-2) はそれぞれ、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) とポリオキシアルキレン系重合

体（B）の双方を含むものである。当該重合体混合物に含まれる各重合体をそれぞれ重合体（A）と重合体（B）に分けて称することもできるが、同時に製造していることから、便宜上、両重合体の混合物を（A B - 1）等と称する。また、ポリオキシプロピレン系重合体混合物（A B - 1）に含まれるポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）は同時に末端変性していることから、重合体（A）と（B）の「分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数」は同一と考えることができる。重合体混合物（A B - 2）や、後に示す各重合体混合物（C B - 1）、（C B - 2）についても同様である。

[0187] [表1-2]

合成例	合成重合体	使用重合体(E)	全体 Mn	両末端/片末端重量比	両末端 Mn	片末端 Mn	末端 Si数
2-1	A-1	E-3	15,000	両末端のみ	15,000	-	0.95
2-2	A-3	E-5	11,000	両末端のみ	11,000	-	0.97
2-3	A-4	E-6	22,000	両末端のみ	22,000	-	0.90
2-4	AB-1	E-4	12,000	約7/3	16,000	8,500	0.95
2-5	AB-2	E-3/E-7=7/3	11,000	約7/3	15,000	8,000	0.95
2-6	B-1	E-7	8,000	片末端のみ	-	8,000	0.95
2-7	B-5	E-8	2,000	片末端のみ	-	2,000	0.95
2-8	C-9	E-9	28,000	両末端のみ	28,000	-	0.95

[0188] (合成例3-1)

前記水酸基末端ポリオキシプロピレン（E-7）の水酸基に対して1.2当量のナトリウムメトキシド（SM）のメタノール溶液を添加して130℃でメタノールを留去した。続いて、130℃で1.5当量の3-クロロ-1-プロペン（塩化アリル：ACL）を添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。残存する金属塩等の不純物の除去後、得られたアリル基末端ポリオキシプロピレン100重量部に対して、白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で3質量%のイソプロピルアルコール溶液）50ppmおよびメチルジメトキシシラン（DMS）1.8重量部を加え、90℃で2時間反応させることにより、末端にメチルジメトキシシリル基を有し、片末端成分のみを

含む数平均分子量が8,000のポリオキシプロピレン系重合体(B-2)を得た。ポリオキシプロピレン系重合体(B-2)における分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は0.78であった。

[0189] (合成例3-2)

前記水酸基末端ポリオキシプロピレン(E-7)の水酸基に対して1.0当量のナトリウムメトキシド(SM)のメタノール溶液を添加して140℃でメタノールを留去した。続いて、1.0当量のアリルグリシジルエーテル(AGE)を140℃で添加して2時間反応させて不飽和結合を導入し、さらに130℃で1.5当量の3-クロロ-1-プロペン(塩化アリル:ACL)を添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。残存する金属塩等の不純物の除去後、得られたアリル基末端ポリオキシプロピレン100重量部に対して、白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3質量%のイソプロピルアルコール溶液)50ppmおよびメチルジメトキシシラン(DMS)3.4重量部を加え、90℃で2時間反応させることにより、末端にメチルジメトキシシリル基を有し、片末端成分のみを含む数平均分子量が8,000のポリオキシプロピレン系重合体(B-3)を得た。ポリオキシプロピレン系重合体(B-3)における分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は0.75であった。

また、ポリオキシプロピレン系重合体(B-3)は、分子鎖末端以外の部位にもメチルジメトキシシリル基が導入されており、その個数は1つの分子鎖末端当たりに換算すると0.75であった。前記の分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数と合計すると、分子鎖末端の数に対する加水分解性シリル基の合計数の平均比率は1.50であった。

[0190] (合成例3-3~3-12)

表1-3の記載に沿って各重合体(E)及び他の原料を用い、合成例3-1(AGEを使用しないもの)または合成例3-2(AGEを使用するもの)と同様の手順を経ることで、ポリオキシプロピレン系重合体(B-6)、(C-1)~(C-8)、または、ポリオキシプロピレン系重合体混合物(

CB-1)を得た。使用した重合体(E)及び他の原料や、得られた各重合体又は重合体混合物の物性を表1-3に示す。

[0191] [表1-3]

合成例	合成重合体	使用重合体(E)	SM (当量)	AGE (当量)	ACL (当量)	DMS (phr)	全体 Mn	両末端/片末端重量比	両末端 Mn	片末端 Mn	末端 Si数	非末端 Si数
3-1	B-2	E-7	1.2	-	1.5	1.8	8,000	片末端のみ	-	8,000	0.78	-
3-2	B-3	E-7	1.0	1.0	1.5	3.4	8,000	片末端のみ	-	8,000	0.75	0.75
3-3	B-6	E-8	1.2	-	1.5	5.8	2,000	片末端のみ	-	2,000	0.78	-
3-4	C-1	E-5	1.2	-	1.5	2.4	11,000	両末端のみ	11,000	-	0.75	-
3-5	C-2	E-3	1.2	-	1.5	1.7	15,000	両末端のみ	15,000	-	0.75	-
3-6	C-3	E-5	1.2	-	1.5	2.1	11,000	両末端のみ	11,000	-	0.70	-
3-7	C-4	E-10	1.2	-	1.5	1.3	16,000	両末端のみ	16,000	-	0.65	-
3-8	C-5	E-1	1.2	-	1.5	3.7	5,000	両末端のみ	5,000	-	0.55	-
3-9	C-6	E-3	1.0	1.0	1.5	3.4	15,000	両末端のみ	15,000	-	0.78	0.78
3-10	C-7	E-11	1.2	-	1.5	3.4	8,000	両末端のみ	8,000	-	0.80	-
3-11	C-8	E-2	1.2	-	1.5	7.3	3,000	両末端のみ	3,000	-	0.70	-
3-12	CB-1	E-4	1.0	1.0	1.5	3.2	12,000	約7/3	16,000	8,500	0.75	0.75

[0192] (合成例4-1)

前記水酸基末端ポリオキシプロピレン（E-3）の水酸基に対して1.2当量のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加して130℃でメタノールを留去した。続いて、130℃で1.5当量の3-クロロ-1-プロペン（塩化アリル）を添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。残存する金属塩等の不純物の除去後、得られたアリル基末端ポリオキシプロピレン100重量部に対して、（3-メルカプトプロピル）メチルジメトキシシラン6.7重量部と2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.1重量部を加えて90℃とし、その1時間後、2時間後、3時間後にも2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）0.1重量部ずつを加え、4時間反応を継続した。減圧脱揮により、余剰の（3-メルカプトプロピル）メチルジメトキシシラン等を除くことにより、末端にメチルジメトキシシリル基を有し、両末端成分のみを含む数平均分子量が16,000のポリオキシプロピレン系重合体（A-2）を得た。ポリオキシプロピレン系重合体（A-2）における分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は0.98であった。

[0193] （合成例5-1）

前記水酸基末端ポリオキシプロピレン重合体（E-3）100重量部に対して、メルカプト錫系触媒（日東化成製U-360）50ppm、および3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン（Momentive（株）製Silquest A-Link 35:IPTMS）4.0重量部を加え、90℃で2時間反応させることにより、末端にトリメトキシシリル基を有し、両末端成分のみを含む数平均分子量が17,000のポリオキシプロピレン系重合体（C-10）を得た。ポリオキシプロピレン系重合体（C-10）における分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数は0.90であった。

[0194] （合成例5-2～5-5）

表1-4の記載に沿って各重合体（E）及びIPTMSを用い、合成例5-1と同様の手順を経ることで、ポリオキシプロピレン系重合体（C-11

)、(B-4)、(B-7)、または、ポリオキシプロピレン系重合体混合物(CB-2)を得た。使用した重合体(E)及びIPTMSや、得られた各重合体または重合体混合物の物性を表1-4に示す。

[0195] [表1-4]

合成例	合成重合体	使用重合体(E)	IPTMS (phr)	全体 Mn	両末端/片末端重量比	両末端 Mn	片末端 Mn	末端 Si数
5-1	C-10	E-3	4.0	17,000	両末端のみ	17,000	-	0.90
5-2	C-11	E-5	3.5	13,000	両末端のみ	13,000	-	0.90
5-3	CB-2	E-3/E-7=7/3	4.0	13,000	約7/3	17,000	8,500	0.90
5-4	B-4	E-7	4.2	8,500	片末端のみ	-	8,500	0.90
5-5	B-7	E-8	13.0	2,500	片末端のみ	-	2,500	0.90

[0196] (実施例1~16、比較例1~19、及び参考例1~6)

各合成例で製造した各重合体又は各重合体混合物を用いて、以下の評価を行った。

[0197] <組成物物性の評価方法>

次に示す各種添加剤のうち可塑剤、充填剤、酸化チタン、タレ防止剤、光安定剤、及び紫外線吸収剤を十分混合して充分混練した後、3本ペイントロールに通して分散させた。この後、プラネタリーミキサーを用い120℃で2時間減圧脱水を行い、50℃以下に冷却後、脱水剤を加え、実質的に水分の存在しない状態で混練した。減圧脱泡後に防湿性の容器であるカートリッジに密封し、マスターバッチ組成物を得た。

[0198] その後、前記マスターバッチ組成物に対し、各重合体又は各重合体混合物、接着性付与剤、及びシラノール縮合触媒を添加して十分混合し、自転公転ミキサーを用いて均一に混練脱泡して、各硬化性組成物を作製した。作製した各硬化性組成物を用い、23℃、相対湿度50%の恒温恒湿雰囲気下にて各種試験体を作成し、各種評価を行った。

[0199] (組成物物性の評価で使用した各種添加剤)

全ての実施例、比較例、及び参考例の組成物物性の評価において、次に示す添加剤を使用した。配合量は、ベースポリマーである各重合体又は各重合

体混合物100重量部に対する重量部数である。

可塑剤：フタル酸ジイソノニル（D I N P、（株）ジェイプラス製）、90重量部

充填剤：

（i） 脂肪酸処理沈降炭酸カルシウム（白艶華CCR、白石工業（株）製）、160重量部

（ii） 重質炭酸カルシウム（ホワイトンSB赤、白石カルシウム（株）製）、54重量部

酸化チタン：タイペークR-820、（株）石原産業製、5重量部

タレ防止剤：脂肪酸アמידワックス（ディスパロン#6500、楠本化成（株））、2重量部

光安定剤：ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート（チヌビン770、BASF製）、1重量部

紫外線吸収剤：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（チヌビン326、BASF製）、1重量部

脱水剤：ビニルトリメトキシシラン（A-171、Momentive（株）製）、2重量部

接着性付与剤：3-（N-2-アミノエチルアミノ）プロピルトリメトキシシラン（A-1120、Momentive（株）製）、3重量部

シラノール縮合触媒：重合体C-10，C-11，CB-2のいずれかを含む場合は（ii）のみを使用。それ以外の場合は（i）のみを使用

（i） ジブチル錫ビス（アセトアセテート）（U-220H、日東化成（株）製）、2重量部

（ii） ジオクチル錫ジラウレート（U-810、日東化成（株）製）、0.2重量部

[0200] （ダンベル物性）

23℃、相対湿度50%下で、硬化性組成物を3mm厚のシート状型枠に

充填した。23℃、相対湿度50%下で3日間硬化させた後、50℃の乾燥機内で4日間養生し、シート状硬化物を得た。得られた硬化物をJIS K 6251に従って3号ダンベル型に打ち抜き試験片を得た。得られた試験片を用い、23℃、相対湿度50%下で、オートグラフを用いて引張試験（引張速度200mm/分）を行い、100%伸長時応力、破断時応力、及び破断時伸びを測定した。

[0201] (引き裂き物性)

23℃、相対湿度50%下で、硬化性組成物を3mm厚のシート状型枠に充填した。23℃、相対湿度50%下で3日間硬化させた後、50℃の乾燥機内で4日間養生し、シート状硬化物を得た。得られた硬化物を引き裂き試験用ダンベル型（JIS A型）に打ち抜き、試験片を得た。得られた試験片を用い、23℃、相対湿度50%下で、オートグラフを用いて引き裂き試験（引張速度200mm/分）を行い、破断時応力を測定した。

[0202] [表2-1]

		実施例1	比較例1	参考例1	実施例2	比較例2	参考例2
使用重合体		(A-1) (B-1)	(C-1)	(C-2)	(A-1) (B-1)	(C-3)	(C-4)
重合体混合比(2種混合の場合のみ)		70/30	-	-	50/50	-	-
重合体(A)/(B)の含有有無		○/○	×/×	×/×	○/○	×/×	×/×
23℃での重合体又は重合体混合物の粘度(Pa.s)		3.5	3.0	5.9	2.7	3.0	7.6
組成物物性							
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	0.7	0.7	0.6	0.4	0.4	0.3
	破断時応力(MPa)	1.6	1.4	1.5	1.2	1.1	1.0
	破断時伸び(%)	560%	380%	540%	660%	440%	620%
引き裂き物性	破断時応力(N/mm)	9.3	6.5	8.4	7.3	6.4	6.3

[0203] 表2-1は、組成物の硬化物の伸長時応力が同程度の例に分けて評価結果を示したものである。まず、比較的高い伸長時応力を示す系の結果を比較したのが、実施例1、比較例1、参考例1である。分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数が少ない両末端成分のポリオキシアルキレン系重合体のみを含む参考例1の組成物の硬化物と比較して、所定の要件を満足するポリオ

キシアルキレン系重合体（A）及び（B）の混合物を含む実施例1の組成物の硬化物は、使用した重合体混合物の粘度が低いにもかかわらず、より高い引き裂き強度と伸びを示すことが分かる。更に、参考例1で使用した重合体を低分子量のものとして実施例1の重合体混合物と同程度の粘度を示すように調製した重合体を使用した比較例1の組成物の硬化物と比べて、実施例1の組成物の硬化物は、同程度の粘度ながら格段に高い引き裂き強度と伸びを示すことが分かる。

[0204] 続いて、比較的低い伸長時応力を示す系の結果を比較したのが、実施例2、比較例2、及び参考例2であるが、これらも、実施例1、比較例1、及び参考例1間の比較と同等の結果を示すことが分かる。

[0205]

[表2-2]

	実施例1	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	参考例1
使用重合体	(A-1) (B-1)	(A-1) (B-2)	(A-1) (B-3)	(A-1) (B-4)	(A-1) (B-5)	(A-1) (B-6)	(A-1) (B-7)	(AB-1)	(AB-2)	(A-2) (B-1)	(C-1)	(C-2)
重合体混合比(2種混合の場合のみ)	70/30	70/30	70/30	70/30	80/20	80/20	80/20	-	-	70/30	-	-
重合体(A)/(B)の含有有無	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	×/×	×/×
23°Cでの重合体又は重合体混合物の粘度(Pa.s)	3.5	4.0	3.9	4.9	3.0	3.2	3.7	3.5	3.6	4.8	3.0	5.9
組成物物性												
ダンベル物性	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6
(3号ダンベル)	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.5	1.4	1.5
破断時伸び(%)	560%	520%	440%	480%	660%	600%	440%	560%	540%	480%	380%	540%
破断時応力(N/mm)	9.3	8.9	8.0	7.9	9.6	9.7	8.4	8.6	8.8	8.5	6.5	8.4

[0206] 表2-2は、主に重合体(B)の構造を変化させた実施例の結果をまとめたものである。参考例1で使用した重合体よりも粘度が低い重合体混合物を

使用した実施例 1 および 3～8 の組成物の硬化物は、分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数が少ない両末端成分のポリオキシアルキレン系重合体のみを含む比較例 1 の組成物の硬化物と比べて、同程度の粘度ながら高い引き裂き強度と伸びを示すことが分かる。

[0207] また、実施例 9 および 10 に示すように、「両末端成分」と「片末端成分」の混合物である重合体 (E) を使用した場合 (重合体 (E-4) を使用して重合体 (AB-1) を合成した場合) や、「両末端成分」の重合体 (E) と「片末端成分」の重合体 (E) を混合して使用した場合 (重合体 (E-3) と重合体 (E-7) の混合物を使用して重合体 (AB-2) を合成した場合) でも、実施例 1 と同等の結果を示すことが分かる。

[0208] さらに、実施例 11 に示すように、重合体 (A-1) とは異なる方法で加水分解性シリル基が導入された重合体 (A-2) を用いた場合も、実施例 1 と同等の結果を示すことが分かる。

[0209]

[表2-3]

	実施例1	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	参考例1
使用重合体	(A-1) (B-1)	(CB-1)	(C-6) (B-1)	(C-6) (B-2)	(C-6) (B-3)	(C-2) (B-1)	(C-2) (B-2)	(C-2) (B-5)	(C-2) (C-2)
重合体混合比(2種混合の場合のみ)	70/30	-	70/30	70/30	70/30	70/30	50/50	80/20	-
重合体(A)／(B)の含有有無	○／○	×／○	×／○	×／○	×／○	×／○	×／○	×／○	×／×
23℃での重合体又は重合体混合物の粘度(Pa.s)	3.5	4.4	4.5	4.8	4.5	4.1	3.8	3.4	5.9
組成物物性									
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.1	0.1	0.6
	破断時応力(MPa)	1.6	1.3	1.4	1.4	1.4	0.5	0.7	1.5
	破断時伸び(%)	560%	380%	420%	400%	340%	660%	700%	540%
引き裂き物性	破断時応力(N/mm)	9.3	5.7	6.8	6.5	6.2	3.2	4.4	8.4

[0210] 表2-3は、重合体(A)の代わりに、分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数が0.85未満と少ない両末端成分のポリオキシアルキレン系重合体を使用した比較例の結果をまとめたものである。比較例3~9は、実施

例 1 と比較して、同程度の粘度であるが、少なくとも引き裂き強度が劣り、引き裂き強度と伸びを両立していないことが分かる。

[0211] [表2-4]

		実施例1	比較例10	実施例12	比較例11	実施例13	比較例12
使用重合体		(A-1) (B-1)	(A-1) (C-7)	(A-1) (B-5)	(A-1) (C-8)	(A-3) (B-5)	(A-3) (C-8)
重合体混合比(2種混合の場合のみ)		70/30	70/30	70/30	70/30	70/30	70/30
重合体(A)/(B)の含有有無		○/○	○/×	○/○	○/×	○/○	○/×
23℃での重合体又は重合体混合物の粘度(Pa.s)		3.5	3.8	2.0	2.6	1.3	1.5
組成物物性							
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	0.7	1.0	0.3	0.9	0.5	1.1
	破断時応力(MPa)	1.6	1.5	1.1	1.5	1.3	1.5
	破断時伸び(%)	560%	280%	700%	300%	520%	220%
引き裂き物性	破断時応力(N/mm)	9.3	7.9	8.6	6.5	7.9	4.9

[0212] 表 2 - 4 は、同等の粘度域ながら、重合体 (B) の代わりに、両末端成分のポリオキシアルキレン系重合体を使用した比較例の結果と、当該比較例に対応する実施例の結果をまとめたものである。比較例 10 は、実施例 1 と比較して同程度の粘度であるが、少なくとも伸びが大きく劣り、引き裂き強度と伸びを両立していないことが分かる。比較例 11 と実施例 12、比較例 12 と実施例 13 についても同様である。

[0213] [表2-5]

		実施例13	比較例13	比較例14	実施例14	比較例15
使用重合体		(A-3) (B-5)	(C-1) (B-5)	(C-7)	(A-3) (B-5)	(C-5)
重合体混合比(2種混合の場合のみ)		70/30	70/30	-	60/40	-
重合体(A)/(B)の含有有無		○/○	×/○	×/×	○/○	×/×
23℃での重合体又は重合体混合物の粘度(Pa.s)		1.3	1.4	1.4	0.9	0.6
組成物物性						
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	0.5	0.1	1.0	0.3	0.3
	破断時応力(MPa)	1.3	0.6	1.3	0.8	0.5
	破断時伸び(%)	520%	620%	180%	600%	260%
引き裂き物性	破断時応力(N/mm)	7.9	3.5	4.2	5.4	1.6

[0214] 表 2 - 5 は、低粘度域の重合体または重合体混合物を使用した実施例及び

比較例の結果をまとめたものである。これまでの結果と同様、実施例 13 は、同程度の粘度を示す比較例 13～14 と比べて、高い引き裂き強度と伸びを両立していることが分かる。実施例 14 と、比較例 15 についても同様である。

[0215] [表2-6]

		参考例3	実施例1	参考例4	実施例15	参考例5	比較例16
使用重合体		(A-1)	(A-1) (B-1)	(A-4)	(A-4) (B-1)	(C-9)	(C-9) (B-1)
重合体混合比(2種混合の場合のみ)		-	70/30	-	70/30	-	70/30
重合体(A)/(B)の含有有無		○/×	○/○	○/×	○/○	×/×	×/○
23℃での重合体又は重合体混合物の粘度(Pa.s)		5.3	3.5	19	10	45	19
組成物物性							
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	1.1	0.7	0.8	0.3	0.7	0.3
	破断時応力(MPa)	1.8	1.6	1.9	1.5	2.3	1.5
	破断時伸び(%)	320%	560%	580%	920%	780%	920%
引き裂き物性	破断時応力(N/mm)	8.3	9.3	12.3	12.2	15.5	11.0
重合体(B) 添加による 物性変化	ダンベル物性 100%伸張時応力	基準	65%	基準	40%	基準	45%
	ダンベル物性 破断時応力		90%		80%		65%
	ダンベル物性 破断時伸び		175%		160%		120%
	引き裂き物性 破断時応力		110%		100%		70%

[0216] 表 2-6 は、重合体 (A) の数平均分子量の上限について示すものである。実施例 1 と参考例 3、または、実施例 15 と参考例 4 に示すように、数平均分子量が 25,000 以下である重合体 (A-1) または重合体 (A-4) は、重合体 (B-1) と併用することにより、組成物の硬化物の伸びが大きく向上し、引き裂き強度は同等以上になることが分かる。一方で、比較例 16 と参考例 5 に示すように、数平均分子量が 25,000 を超える重合体 (C-9) は、重合体 (B-1) と併用すると、組成物の硬化物の伸びはやや向上するものの、引き裂き強度が大きく低下することが分かる。

[0217]

[表2-7]

		実施例1	比較例17	実施例6	比較例18	実施例13	比較例19
使用重合体		(A-1) (B-1)	(CB-2)	(A-1) (B-5)	(C-10) (B-6)	(A-3) (B-5)	(C-11) (B-7)
重合体混合比(2種混合の場合のみ)		70/30	-	80/20	80/20	70/30	70/30
重合体(A)/(B)の含有有無		○/○	×/○	○/○	×/○	○/○	×/○
23℃での重合体又は重合体混合物の粘度(Pa.s)		3.5	6.3	3.0	4.9	1.3	2.9
組成物物性							
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	0.7	0.8	0.5	0.8	0.5	0.6
	破断時応力(MPa)	1.6	1.1	1.6	1.2	1.3	0.9
	破断時伸び(%)	560%	180%	660%	200%	520%	180%
引き裂き物性	破断時応力(N/mm)	9.3	4.1	9.6	4.9	7.9	3.4

[0218] 表2-7は、重合体(A)が有する加水分解性シリル基の構造について示すものである。重合体(A)の代わりに、シリル基上の水酸基又は加水分解性基が3個である加水分解性シリル基を有する両末端成分のポリオキシアルキレン系重合体を使用した比較例17は、実施例1と比較して、組成物の硬化物の伸びと引き裂き強度がそれぞれ大きく低下することがわかる。比較例18と実施例6、比較例19と実施例13についても同様である。

[0219]

[表2-8]

	参考例3	実施例1	実施例6	参考例1	比較例7	比較例9	参考例6	実施例16	比較例1	比較例13
使用重合体	(A-1)	(A-1) (B-1)	(A-1) (B-5)	(C-2)	(C-2) (B-1)	(C-2) (B-5)	(A-2)	(A-2) (B-5)	(C-1)	(C-1) (B-5)
重合体混合比(2種混合の場合のみ)	-	70/30	80/20	-	70/30	80/20	-	70/30	-	70/30
重合体(A)/(B)の含有有無	-	O/O	O/O	-	x/O	x/O	-	O/O	-	x/O
23°Cでの重合体又は重合体混合物の粘度(Pa.s)	5.3	3.5	3.0	5.9	4.1	3.4	2.6	1.3	3.0	1.4
組成物物性										
ダンベル物性	1.1	0.7	0.5	0.6	0.3	0.1	1.3	0.5	0.7	0.1
100%伸張時応力(MPa)										
破断時応力(MPa)	1.8	1.6	1.6	1.5	1.0	0.7	1.8	1.3	1.4	0.6
破断時伸び(%)	320%	560%	660%	540%	640%	700%	240%	520%	380%	620%
引き裂き物性	8.3	9.3	9.6	8.4	6.2	4.4	6.0	7.9	6.5	3.5
破断時応力(N/mm)										
重合体(B)	基準	65%	45%	基準	50%	15%	基準	40%	基準	15%
ダンベル物性 100%伸張時応力										
添加による		90%	90%		65%	45%		70%		45%
ダンベル物性 破断時応力										
物性変化		175%	205%		120%	130%		215%		165%
ダンベル物性 破断時伸び										
引き裂き物性 破断時応力		110%	115%		75%	50%		130%		55%

[0220] 表2-8は、重合体(A)における分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数が0.85以上であることについて示すものである。重合体(A-1

)のみを用いた参考例3、又は、重合体(A-2)のみを用いた参考例6に比べ、重合体(A-1)と重合体(B)を併用した実施例1及び6、又は、重合体(A-2)と重合体(B)を併用した実施例16は、組成物の硬化物の伸びが大きく向上し、引き裂き強度もある程度向上したことが分かる。一方で、参考例1並びに比較例7及び9、又は、比較例1及び13に示すように、重合体(A)の代わりに、分子鎖末端への加水分解性シリル基の導入数が0.85未満である重合体(C-2)又は重合体(C-1)は、重合体(B)と併用すると、組成物の硬化物の伸びはやや向上するものの、引き裂き強度が大きく低下することが分かる。

[0221] 以上の結果より、前述した要件を満足するポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)の混合物は、低粘度でありながら、これを含む硬化性組成物の硬化物が高い伸びと引き裂き強度を示すことにより、低粘度で、かつ硬化後は良好な機械的物性が求められるシーリング材や接着剤のベースポリマーとして好適に使用できることが分かる。

## 請求の範囲

### [請求項1]

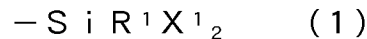
いずれも加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）の混合物であって、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、加水分解性シリル基又は加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端を1分子中に2個以上有し、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端の数に対する、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子鎖末端に位置する前記加水分解性シリル基の数の平均比率が、0.85以上1.00以下であり、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）の数平均分子量が25,000以下であり、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）が有する前記加水分解性シリル基が、一般式（1）：

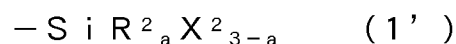


（式中、R<sup>1</sup>は、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化水素基を表す。X<sup>1</sup>は、同一又は異なって、水酸基または加水分解性基を表す。）で表され、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、加水分解性シリル基又は加水分解性シリル基を導入可能な反応基を含む分子鎖末端を1分子中に1個有し、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）の数平均分子量より小さく、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有する前記加水分解性シリル基が、一般式（1'）：



（式中、R<sup>2</sup>は、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化水素基を表す。X<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水酸基または加水分解性基

を表す。aは、0、1または2を表す。但し、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有する前記加水分解性シリル基は、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）が有する加水分解性シリル基と同一であっても異なってもよい。）で表され、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）：（B）の混合比が、重量比で95：5～30：70である、混合物。

[請求項2] 前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は直鎖状の重合体骨格を有する、請求項1に記載の混合物。

[請求項3] 前記混合物の23℃における粘度が15Pa・s未満である、請求項1又は2に記載の混合物。

[請求項4] 前記一般式（1'）中のaが1を表す、請求項1～3のいずれか1項に記載の混合物。

[請求項5] 前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量が10,000以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の混合物。

[請求項6] 前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の前記分子鎖末端の数に対する、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の分子鎖末端に位置する前記加水分解性シリル基の数の平均比率が、0.50以上1.00以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の混合物。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の混合物を含有する、硬化性組成物。

[請求項8] 請求項7に記載の硬化性組成物の硬化物。

[請求項9] 請求項1～6のいずれか1項に記載の混合物を製造する方法であって、

1分子中に水酸基を2個以上有する開始剤と、1分子中に水酸基を1個有する開始剤の混合物の存在下で、エポキシ化合物を重合させることで、分子鎖末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体の混合物を形成する工程と、

前記ポリオキシアルキレン系重合体の分子鎖末端に、加水分解性シ

リル基を導入する工程を含む、製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002345

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 65/336</i> (2006.01)i; <i>C08L 71/02</i> (2006.01)i FI: C08L71/02; C08G65/336		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G65/336; C08L71/02		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/031913 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 03 March 2016 (2016-03-03) claims, paragraphs [0107], [0113]-[0117], [0123]-[0127], preparation examples 2, 11, comparative preparation example 13, examples 3, 5, 14, 17, tables 1, 2, 3	1-9
A	WO 2012/057092 A1 (KANEKA CORP.) 03 May 2012 (2012-05-03) claims, synthesis examples 6, 7, examples 1-7, table 1	1-8
A	WO 2013/180203 A1 (KANEKA CORP.) 05 December 2013 (2013-12-05) claims, example 7, table 4	1-9
A	WO 2015/105122 A1 (KANEKA CORP.) 16 July 2015 (2015-07-16) claims, example 3, table 1	1-9
A	JP 2011-202157 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 13 October 2011 (2011-10-13) claims, examples 8-11, 26-30, tables 4, 5	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>23 March 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>12 April 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2022/002345**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/031913	A1	03 March 2016	(Family: none)	
WO	2012/057092	A1	03 May 2012	US 2013/0281632	A1
				claims, synthesis examples 6, 7, examples 1-7, table 1	
				EP 2634222	A1
				CN 103180395	A
WO	2013/180203	A1	05 December 2013	US 2015/0133622	A1
				claims, example 7, table 4	
				EP 2857436	A1
				CN 104350084	A
WO	2015/105122	A1	16 July 2015	JP 2017-39782	A
JP	2011-202157	A	13 October 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 65/336(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i FI: C08L71/02; C08G65/336		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G65/336; C08L71/02 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/031913 A1 (旭硝子株式会社) 03.03.2016 (2016-03-03) 特許請求の範囲, [0107], [0113]-[0117], [0123]-[0127], 製造例2, 11, 比較製造例 13, 例3, 5, 14, 17, 表1, 2, 3	1-9
A	WO 2012/057092 A1 (株式会社カネカ) 03.05.2012 (2012-05-03) 請求の範囲, 合成例6, 7, 実施例1-7, 表1	1-8
A	WO 2013/180203 A1 (株式会社カネカ) 05.12.2013 (2013-12-05) 請求の範囲, 実施例7, 表4	1-9
A	WO 2015/105122 A1 (株式会社カネカ) 16.07.2015 (2015-07-16) 請求の範囲, 実施例3, 表1	1-9
A	JP 2011-202157 A (旭硝子株式会社) 13.10.2011 (2011-10-13) 特許請求の範囲, 実施例8-11, 26-30, 表4, 5	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的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 23.03.2022	国際調査報告の発送日 12.04.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 今井 督 4J 5812 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/002345

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2016/031913 A1	03.03.2016	(ファミリーなし)	
WO 2012/057092 A1	03.05.2012	US 2013/0281632 A1 請求の範囲, 合成例6, 7, 実施例1-7, 表1 EP 2634222 A1 CN 103180395 A	
WO 2013/180203 A1	05.12.2013	US 2015/0133622 A1 請求の範囲, 実施例7, 表4 EP 2857436 A1 CN 104350084 A	
WO 2015/105122 A1	16.07.2015	JP 2017-39782 A	
JP 2011-202157 A	13.10.2011	(ファミリーなし)	