

(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
2024年3月21日(21.03.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/057984 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 65/26 (2006.01) C08G 65/336 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/032165

(22) 国際出願日: 2023年9月4日(04.09.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-145555 2022年9月13日(13.09.2022) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹田 吉 (TAKEDA Hajime); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). リュウ 旭卉 (LIU Xuhui);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 高 (ITO Takashi);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 砂山 佳孝 (SUNAYAMA Yoshitaka);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 豪明 (ARAI Takeaki);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所 (OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号 虎ノ門 E Sビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYETHER POLYOL, METHOD FOR PRODUCING POLYETHER POLYOL HAVING REACTIVE SILICON GROUP, AND POLYETHER POLYOL

(54) 発明の名称: ポリエーテルポリオール製造方法、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール製造方法、及びポリエーテルポリオール

(57) Abstract: This method for producing a polyether polyol produces a polyether polyol by reacting a cyclic ether with an initiator which has a melting point of 150 ° C or less, while comprising 8 or more functional groups in the presence of a catalyst.

(57) 要約: 官能基数が8以上であり、且つ、融点が150℃以下である開始剤と、環状エーテルとを、触媒の存在下で反応させて、ポリエーテルポリオールを製造する、ポリエーテルポリオール製造方法。



WO 2024/057984 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリエーテルポリオール製造方法、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール製造方法、及びポリエーテルポリオール

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエーテルポリオール製造方法、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール製造方法、及びポリエーテルポリオールに関し、特に、ポリエーテルポリオール製造方法、該製造方法で得られたポリエーテルポリオールを用いて反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを製造する反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール製造方法、及びポリエーテルポリオールに関する。

背景技術

[0002] ポリエーテルポリオールは、ポリウレタン樹脂原料やノニオン系界面活性剤として用いられることが知られており、末端の水酸基を変性することによる硬化性材料の原料としても使用されている。反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールは、室温においても、湿分等による反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状の硬化物が得られることが知られており、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤及び塗料等の用途に広く使用されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2020-176169号公報

特許文献2：特開2009-46539号公報

特許文献3：中国特許出願公開第110922579号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール为原料として有用であるポリエーテルポリオールは、一般に、これまで使用されている官能基数が2～6の開始剤に一定の分子量に伸長させると、粘度が急激に上昇し、攪拌不可となり合成が難しいという問題がある。

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、硬化物の柔軟性及び弾性を維持しつつ、表面硬化速度及びせん断強度の発現性が向上した反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール为原料となるポリエーテルポリオールが容易に得られるポリエーテルポリオールの製造方法、該製造方法で得られたポリエーテルポリオールを用いて反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを製造する反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法、及びポリエーテルポリオールを提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の態様を有する。

[1] 官能基数が8以上であり、且つ、融点が150℃以下である開始剤と、環状エーテルとを、触媒の存在下で反応させて、ポリエーテルポリオールを製造する、ポリエーテルポリオールの製造方法。

[2] 前記ポリエーテルポリオールの水酸基価換算分子量が20,000以上500,000以下である、上記[1]に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

[3] 前記開始剤が高分岐構造を有する、上記[1]又は[2]に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

[4] 前記開始剤の開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合が50～95%である、上記[1]～[3]のいずれかに記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

[5] 前記ポリエーテルポリオールの総不飽和度が0.01meq/g以下である、上記[1]～[4]のいずれかに記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

〔６〕前記触媒が複合金属シアン化物錯体触媒である、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載のポリエーテルポリオール製造方法。

〔７〕前記環状エーテルを添加時間４～６０時間でフィードして前記開始剤と反応させる、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のポリエーテルポリオール製造方法。

〔８〕前記環状エーテルが、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの少なくともいずれかである、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載のポリエーテルポリオール製造方法。

〔９〕前記ポリエーテルポリオールの２５℃における粘度が１００，０００ｍＰａ・ｓ以下である、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載のポリエーテルポリオール製造方法。

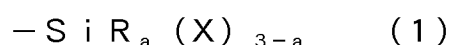
〔１０〕上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載のポリエーテルポリオール製造方法で得られたポリエーテルポリオールを用いて反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを製造する反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール製造方法であって、前記ポリエーテルポリオールにおける水酸基を、下記（方法１）又は下記（方法２）により、下記式（１）で表される反応性ケイ素基を有する基に変換する、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール製造方法。

（方法１）

前記ポリエーテルポリオールにおける水酸基を不飽和基を含む基に変換してポリエーテルポリオール（ａ）を得、前記ポリエーテルポリオール（ａ）における前記不飽和基と、前記不飽和基と反応し得る基及び下式（１）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤（Ａ）とを反応させる方法。

（方法２）

前記ポリエーテルポリオールの水酸基と、前記水酸基と反応し得る基及び下式（１）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤（Ｂ）とを反応させる方法。



(但し、式(1)中、Rは、炭素数1～20の1価の有機基であって、加水分解性基以外の有機基を示し、Xは水酸基、ハロゲン原子、又は加水分解性基を示す。aは0～2の整数である。aが2の場合、Rは、互いに同一でも異なってもよく、aが0又は1の場合、Xは、互いに同一でも異なってもよい。

[11] 前記反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの新規化率が60%以上である、上記[10]に記載の反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法。

[12] 前記反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールは、ウレタン結合を有する、上記[10]又は[11]に記載の反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法。

[13] 高分岐構造を有し、ポリオキシアルキレン鎖を有し、水酸基である分子鎖末端を8個以上有するポリエーテルポリオールであって、前記ポリエーテルポリオールの水酸基価換算分子量が20,000～500,000である、ポリエーテルポリオール。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、硬化物の柔軟性及び弾性を維持しつつ、表面硬化速度及びせん断強度の発現性が向上した反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの原料となるポリエーテルポリオールが容易に得られるポリエーテルポリオールの製造方法、該製造方法で得られたポリエーテルポリオールを用いて反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを製造する反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法、及びポリエーテルポリオールを提供できる。

発明を実施するための形態

[0008] 本明細書における用語の意味及び定義は、以下のとおりである。

「～」で表される数値範囲は、～の前後の数値を下限値及び上限値とする数値範囲を意味する。

「活性水素含有基」は、炭素原子に結合する水酸基、カルボキシ基、アミ

ノ基、第1級アミンから1個の水素原子を除去した1価の官能基及びスルファニル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基である。

「活性水素」とは、前記活性水素含有基に基づく水素原子、及び水の水酸基に基づく水素原子である。

「開始剤」は、活性水素含有基を有する化合物である。

「不飽和基」とは、不飽和性の二重結合を含む1価の基を意味する。特に断らない限り、ビニル基、アリル基、及びイソプロペニル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基である。

[0009] 「オキシアルキレン重合体」とは、環状エーテルに基づく単位から形成されるポリオキシアルキレン鎖を有する重合体を意味する。

ポリオキシアルキレン鎖を含む主鎖と前記主鎖に結合する末端基を有するポリオキシアルキレン重合体において、「末端基」は、前記ポリオキシアルキレン鎖中の酸素原子のうち、前記オキシアルキレン重合体の分子末端に最も近い酸素原子を含む原子団を意味する。

[0010] 「前駆重合体」とは、反応性ケイ素基導入前の重合体であって、開始剤の活性水素に環状エーテルを重合させた末端基が水酸基であるオキシアルキレン重合体を意味する。

「シリル化率」は、オキシアルキレン重合体の反応性ケイ素基、活性水素含有基及び不飽和基の数の合計に対する前記反応性ケイ素基の数の割合である。シリル化率の値は、NMR分析によって測定できる。また、シリル化剤により前駆重合体の誘導体の末端基に前記反応性ケイ素基を導入する際の、前駆重合体の誘導体の活性水素含有基及び不飽和基の数の合計に対する添加した前記シリル化剤のシリル基の数の割合（モル%）でもよい。

「シリル化剤」とは、活性水素含有基又は不飽和基と反応する官能基と反応性ケイ素基とを有する化合物を意味する。

「開始剤が高分岐構造を有する」とは、開始剤の官能基数が8以上であり、分岐構造を有し、開始剤全体の水酸基の50%以上が1級水酸基であることを意味する。

[0011] 「水酸基価換算分子量（OHV価換算分子量）」とは、開始剤や前駆重合体の水酸基価をJIS K 1557（2007）に基づいて算出し、「 $56,100 / (\text{水酸基価}) \times (\text{開始剤の活性水素の数、又は、前駆重合体の末端基の数})$ 」として算出した値である。

[0012] 重合体の数平均分子量（以下、「 M_n 」と記す。）及び質量平均分子量（以下、「 M_w 」と記す。）は、GPC測定によって得られるポリスチレン換算分子量である。分子量分布は、 M_w と M_n より算出した値であり、 M_n に対する M_w の比率（以下、「 M_w/M_n 」と記す。）である。

[0013] [ポリエーテルポリオールの製造方法]

本発明のポリエーテルポリオール製造方法は、官能基数が8以上であり、且つ、融点が 150°C 以下である開始剤と、環状エーテルとを、触媒の存在下で反応させて、ポリエーテルポリオールを製造する方法である。

なお、本願明細書において、「開始剤と環状エーテルとを反応させる」とは、「開始剤（例えば、後述する合成例1におけるポリグリセリン）に対して環状エーテル（例えば、後述する合成例1におけるプロピレンオキシド）を直接反応させること」のみを意味するものではなく、「開始剤に対して環状エーテルを直接反応させること」に加えて、「開始剤と環状エーテルとの反応により生成された生成物（例えば、後述する合成例1におけるポリオール（b））に対して環状エーテルを反応させること」をも含んだ概念を意味する。

[0014] <開始剤>

開始剤としては、官能基数が8以上であり、且つ、融点が 150°C 以下である限り、特に制限はなく、例えば、ポリグリセリン、トリペンタエリスリトール、ポリビニルアルコール、ポリグリセロール、などが挙げられる。

これらの中でも、高分岐構造を有するものが好ましい。例えば、高分岐構造を有するポリグリセロールとしては、官能基数が8以上であり、直鎖状ポリグリセロール（下記構造式（a）参照）よりも枝分れした、分岐状ポリグリセロールが挙げられる。分岐状ポリグリセロールとしては、ハイパーブラ

ンチポリグリセロール（下記構造式（b）参照）、グリセロールデンドロン（下記構造式（c）参照）、及びポリグリセロールデンドリマー（下記構造式（d））参照）からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、ポリグリセロールデンドリマーがより好ましい。

ここでの「開始剤全体の水酸基における１級水酸基である割合（存在比）」（以降、「１級化率」ともいう。）は、下記の方法により測定される。１級化率は、特許文献（特開２０００－３４４８８１号公報）に記載の方法で、試料を無水トリフロロ酢酸でエステル化した後、 $^1\text{H-NMR}$ により、１級水酸基由来のピーク面積及び２級水酸基由来のピーク面積を得て、下記式（X）により算出できる。

$$\text{１級化率（％）} = [a / (a + 2 \times b)] \times 100 \quad \text{式（X）}$$

但し、式中、aは４．３ppm付近の１級水酸基由来のピーク面積値、bは５．２ppm付近の２級水酸基由来のピーク面積値である。

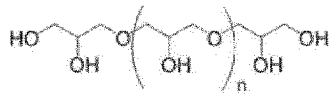
「開始剤全体の水酸基における１級水酸基である割合（存在比）」としては、特に制限はないが、末端変性しやすい点で、好ましくは５０％以上、より好ましくは５０～９５％、さらに好ましくは５５～９０％である。

なお、開始剤として常温で固体である糖類を用いることは、開始剤を含む反応液が高粘度化してしまい、溶媒や希釈剤（水、グリセリン）を用いないと重合ができないという点で、好ましくない。

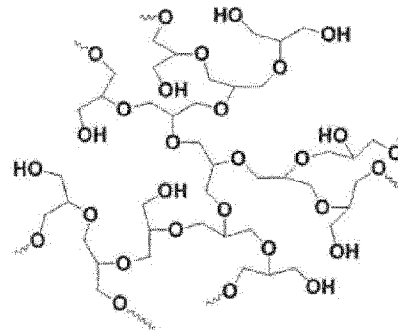
[0015]

[化1]

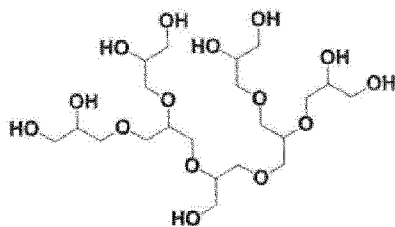
(a)



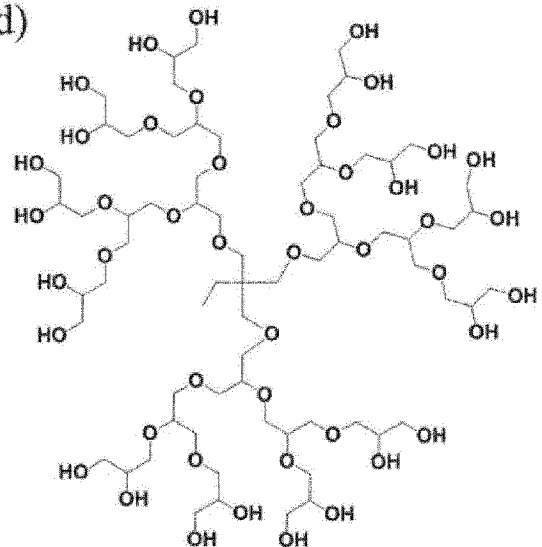
(b)



(c)



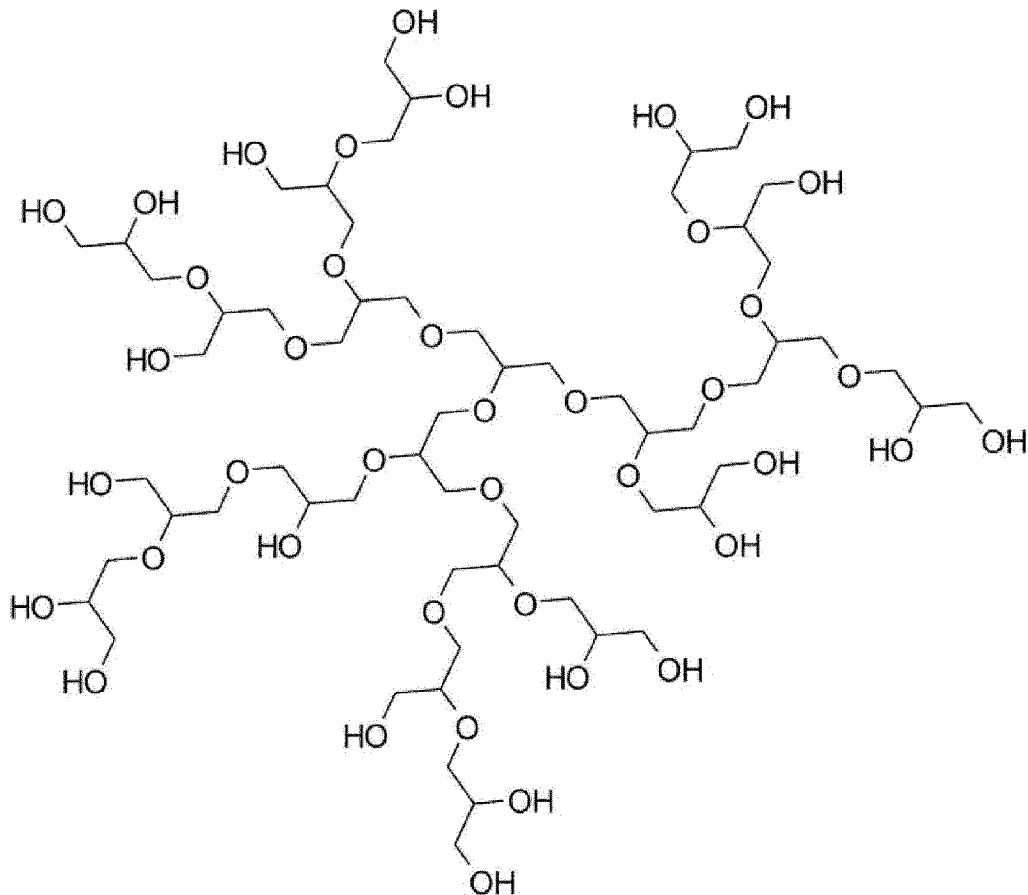
(d)



[0016] 開始剤の市販品の具体例としては、例えば、（１）株式会社ダイセル製のポリグリセリン（ハイパーブランチポリマー（下記構造式参照））（（ｉ）PGL10PSW（官能基数12、重合度10、融点：12℃、開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合（存在比）：60％）、（ii）PGL20PW（官能基数22、重合度20、融点：17℃、開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合（存在比）：65％）、（iii）PGL X（官能基数42、重合度40、融点：9℃、開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合（存在比）：62％））、（２）阪本薬品工業株式会社製のポリグリセリン（直鎖状、官能基数12、開始剤全体の水酸基における1級水

酸基の割合（存在比）：１７％）、（３）ＩＰ ＴＥＣＨ（Ｉｎｓｔｒｕｍ
e n t a l P o l y m e r T e c h n o l o g i e s）社製のデンドリ
マ－（ＱＵＩＣＫ ＳＴＡＲ）、などが挙げられる。

[化2]



[0017] 開始剤の官能基数とは、開始剤１分子あたりの水酸基の数のことである。
開始剤の官能基数としては、８以上である限り、特に制限はないが、好まし
くは８～６０であり、より好ましくは９～５０であり、さらに好ましくは１
０～４５である。

前記開始剤の官能基数を８以上とすることにより、反応性ケイ素基を有す
るポリエーテルポリオールを得た場合、上記反応性ケイ素基を有するポリエ
ーテルポリオールの硬化速度を向上でき、また、前記開始剤の官能基数を好
ましい範囲内とすることにより、上記反応性ケイ素基を有するポリエーテル
ポリオールの硬化速度をより向上できる。

[0018] 開始剤の融点としては、１５０℃以下である限り、特に制限はないが、好

ましくは $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-50\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $-20\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $5\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。

前記開始剤の融点を 150°C 以下とすることにより、開始剤の取り扱いが容易となるため、反応性を向上でき、また、前記開始剤の融点を好ましい範囲内とすることにより、得られたポリエーテルポリオールへの取り扱いが容易となりやすい。

なお、ここでの「開始剤の融点」は、後述する実施例と同様の方法で測定される。

[0019] <環状エーテル>

環状エーテルとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド等のアルキレンオキシド；テトラヒドロフラン等のアルキレンオキシド以外の環状エーテル；などが挙げられる。これらは、1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、反応性が良好である点で、エチレンオキシド（以下、「EO」とする）及びプロピレンオキシド（以下、「PO」とする）の少なくともいずれかが好ましく、POがより好ましい。

[0020] 環状エーテルをフィードして開始剤と反応させる際の添加時間（フィード時間）としては、特に制限はないが、生産が効率的となりやすい点で、好ましくは4～60時間、より好ましくは6～50時間、さらに好ましくは10～40時間である。

なお、添加時間（フィード時間）は、反応スケールによって変動しない点で、反応スケールによって変動するフィード速度と異なる。

[0021] 開始剤100質量部に対する環状エーテルの添加量としては、特に制限はないが、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを得た場合、上記反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの硬化物における引張特性が良好となりやすい点で、好ましくは1,000～10,000質量部、より好ましくは2,000～9,000質量部、さらに好ましくは2,500～8,000質量部である。

[0022] <触媒>

触媒としては、従来公知の触媒を使用でき、例えば、KOHのようなアルカリ触媒、有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、ホスファゼン化合物からなる触媒、などが挙げられる。これらは、1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、不飽和度が低いポリエーテルポリオール（前駆重合体）が得られやすい点で、複合金属シアン化物錯体触媒が好ましい。複合金属シアン化物錯体触媒は、従来公知の化合物を使用でき、複合金属シアン化物錯体を用いた重合体の製造方法も公知の方法を採用できる。例えば、国際公開第2003/062301号、国際公開第2004/067633号、特開2004-269776号公報、特開2005-15786号公報、国際公開第2013/065802号及び特開2015-010162号公報に開示される化合物及び製造方法を使用できる。

[0023] 開始剤100質量部に対する触媒の添加量としては、特に制限はないが、反応が早く進みやすい点で、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは1～10質量部、さらに好ましくは2～5質量部である。

[0024] [ポリエーテルポリオール（前駆重合体）]

本発明のポリエーテルポリオール（前駆重合体）は、高分岐構造を有し、ポリオキシアルキレン鎖を有し、水酸基である分子鎖末端を8個以上有し、水酸基価換算分子量が20,000～500,000であるポリエーテルポリオールである。

なお、ポリエーテルポリオール（前駆重合体）は、本発明のポリエーテルポリオールの製造方法により製造されたものであってもよく、本発明のポリエーテルポリオールの製造方法により製造されたものでなくてもよい。

[0025] <高分岐構造>

ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の高分岐構造は、高分岐構造を有する開始剤に由来する構造である。高分岐構造を有する開始剤における水酸

基部分から、環状エーテル由来のポリオキシアルキレン鎖が延びて形成された構造である。このような高分岐構造を有するポリエーテルポリオール（前駆重合体）は、「デンドリマー」や「多分岐ポリマー」と呼ばれることもある。「デンドリマー」や「多分岐ポリマー」は、中心点に存在する分岐点から延びた分子鎖がさらに分岐点を有し、中心点から遠くなるに従って末端数が増加していく構造である。

[0026] 「デンドリマー」は、高度に分岐したポリマー及びオリゴマーであり、いわゆる単分散集合体（*monodisperse assemblies*）と称される同じ世代の分子の集合の形態であってよく、また、多分散集合体（*polydisperse assemblies*）と称される異なる世代の集合体の形態であってもよい。

「デンドリマー」の定義には、高密星型ポリマー（*dense star polymer*）、星爆発型ポリマー（*starburst polymer*）、棒状（*rod-shaped*）デンドリマー、アーボロール（*arborols*）、カスケード分子、橋かけデンドリマー、デンドリマー集合体、などが含まれる。

[0027] 「多分岐ポリマー」は、一般的にコアの周囲に分岐構造を有する分子構造体である。その構造は一般的に対称性を欠き、「多分岐ポリマー」の構築に使用されるモノマー又はベース単位は様々な種類のもので、その分布は一樣ではない。ポリマーの分岐部は様々な種類及び長さのものとできる。ベース単位又はモノマーの数は、分岐が異なるのに応じて異なり得る。また、「多分岐ポリマー」の定義には、橋かけポリマー（*bridged polymers*）などが含まれる。

[0028] <ポリオキシアルキレン鎖>

ポリオキシアルキレン鎖としては、例えば、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシエチレン鎖、ポリ（オキシ-2-エチルエチレン）鎖、ポリ（オキシ-1, 2-ジメチルエチレン）鎖、ポリ（オキシテトラメチレン）鎖、ポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）鎖、ポリ（オキシプロピレン・オ

キシ-2-エチルエチレン)鎖、などが挙げられる。ポリオキシアルキレン鎖は2種以上のオキシアルキレン基を有する共重合鎖であってもよい。共重合鎖はブロック共重合鎖であってもよく、ランダム共重合鎖であってもよい。

これらの中でも、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを得た場合、上記反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの引張特性やせん断強度が向上しやすい点で、ポリオキシプロピレン鎖及びポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)鎖が好ましく、ポリオキシプロピレン鎖がより好ましい。

[0029] <分子鎖末端>

ポリエーテルポリオール(前駆重合体)は、水酸基である分子鎖末端を8個以上有する。ポリエーテルポリオール(前駆重合体)における水酸基である分子鎖末端は、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを得た場合、上記反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの引張特性やせん断強度が向上しやすい点で、好ましくは8~60個、より好ましくは9~50個、さらに好ましくは10~45個である。

ポリエーテルポリオール(前駆重合体)は、水酸基である分子鎖末端を8個以上有すると、硬化物のタックフリータイムが短く、深部硬化性に優れる。

ポリエーテルポリオール(前駆重合体)におけるポリオキシアルキレン鎖の末端基は水酸基である。ポリオキシアルキレン鎖がPO由来のポリオキシプロピレン鎖である場合は、ポリオキシアルキレン鎖の末端基の水酸基は2級水酸基であり、EO由来のポリオキシエチレン鎖である場合は、ポリオキシアルキレン鎖の末端基の水酸基は1級水酸基である。

[0030] ポリエーテルポリオール(前駆重合体)の水酸基価換算分子量としては、特に制限はないが、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを得た場合、上記反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの引張特性が向上しやすい点で、好ましくは20,000~500,000、より好ましく

は20,000~300,000、さらに好ましくは25,000~250,000、さらに好ましくは30,000~200,000である。

なお、ここでの「ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の水酸基価換算分子量」は、後述する実施例と同様の方法で測定される。

[0031] ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の総不飽和度（USV）としては、特に制限はないが、末端変性しやすい点で、好ましくは0.01meq/g以下、より好ましくは0.001~0.009meq/g、さらに好ましくは0.003~0.008meq/gである。

なお、ここでの「ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の総不飽和度（USV）」は、後述する実施例と同様の方法で測定される。

[0032] ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の25℃における粘度としては、特に制限はないが、取り扱いやすい点で、好ましくは100,000mPa・s以下、より好ましくは1,000~80,000mPa・s、さらに好ましくは2,000~50,000mPa・sである。

なお、ここでの「ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の25℃における粘度」は、後述する実施例と同様の方法で測定される。

[0033] [反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法]

本発明の反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法は、本発明のポリエーテルポリオールの製造方法で得られたポリエーテルポリオールを用いて反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを製造するものであって、前記ポリエーテルポリオールにおける水酸基を、下記（方法1）又は下記（方法2）により、下記式（1）で表される反応性ケイ素基を有する基に変換するものである。

本発明の反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法により製造される反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールは、ウレタン結合を有することが好ましい。

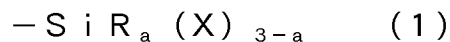
（方法1）

前記ポリエーテルポリオールにおける水酸基を不飽和基を含む基に変換し

てポリエーテルポリオール（a）を得、前記ポリエーテルポリオール（a）における前記不飽和基と、前記不飽和基と反応し得る基及び下式（1）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤（A）とを反応させる方法。

（方法2）

前記ポリエーテルポリオールの水酸基と、前記水酸基と反応し得る基及び下式（1）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤（B）とを反応させる方法。



（但し、式（1）中、Rは、炭素数1～20の1価の有機基であって、加水分解性基以外の有機基を示し、Xは水酸基、ハロゲン原子、又は加水分解性基を示す。aは0～2の整数である。aが2の場合、Rは、互いに同一でも異なってもよく、aが0又は1の場合、Xは、互いに同一でも異なってもよい。）

[0034] 前記式（1）において、Rは炭素数1～20の1価の有機基を示す。Rは加水分解性基を含まない。

Rは、炭素数1～20の炭化水素基及びトリオルガノシロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0035] Rは、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、 α -クロロアルキル基及びトリオルガノシロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。炭素数1～4の直鎖又は分岐のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、 α -クロロメチル基、トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基及びトリフェニルシロキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの硬化性と硬化性組成物の安定性が良いとの観点で、メチル基又はエチル基がさらに好ましい。硬化物の硬化速度が速い点から α -クロロメチル基がさらに好ましい。容易に入手できる点からメチル基がさらに好ましい。

[0036] 前記式（1）において、Xは水酸基、ハロゲン原子、又は加水分解性基を

示す。Xは互いに同一でも異なってもよい。

加水分解性基としては、例えば、水素原子、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、スルファニル基、アルケニルオキシ基、などが挙げられる。

これらの中でも、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという点で、アルコキシ基が好ましい。アルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基又はイソプロポキシ基が好ましく、メトキシ基又はエトキシ基がより好ましい。アルコキシ基がメトキシ基又はエトキシ基であると、シロキサン結合を速やかに形成し硬化物中に架橋構造を形成しやすく、硬化物の物性値が良好となりやすい。

[0037] 前記式(1)において、aは0～2の整数である。aが2の場合、Rは互いに同一でも異なってもよい。aが0又は1の場合、Xは互いに同一でも異なってもよい。硬化性が良好となるため、aは0が好ましい。

[0038] 前記式(1)で表される反応性ケイ素基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、トリス(2-プロペニルオキシ)シリル基、トリアセトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、メチルジイソプロポキシシリル基、(α -クロロメチル)ジメトキシシリル基、(α -クロロメチル)ジエトキシシリル基、などが挙げられる。

これらの中でも、活性が高く良好な硬化性が得られるという点で、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基が好ましく、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基がより好ましい。

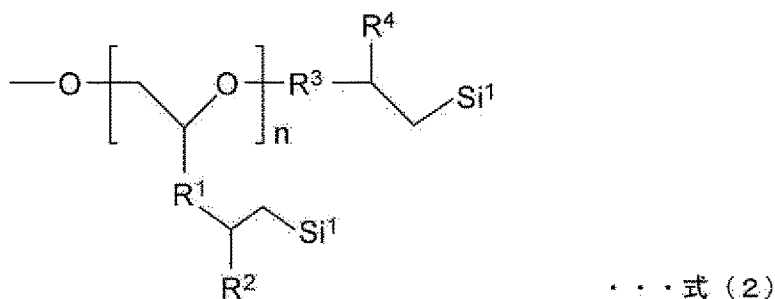
[0039] 反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールは、前記式(1)で表される反応性ケイ素基を有するため、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを含有する硬化性組成物は、硬化性に優れる。

[0040] 反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールにおける末端基は、下式(2)又は下式(3)で表される基を含んでもよい。下式(3)におけるX¹

は、下式（４）～（７）のいずれかで表される１価の基である。

下式（２）及び下式（４）～（７）における Si^1 は、前記式（１）で表される反応性ケイ素基を示す。１つの末端基に複数の Si^1 が存在する場合、それらは互いに同一でも異なってもよい。

[0041] [化3]



[0042] 式（２）において、 R^1 、 R^3 は、それぞれ独立に炭素数１～６の２価の結合基を示し、前記結合基中に存在する炭素原子に結合している原子は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子である。

R^1 、 R^3 としては、例えば、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_8-$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}=\text{C}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$ 、などが挙げられる。

これらの中でも、 R^1 は $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ が好ましく、 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ がより好ましい。また、 R^3 は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ がより好ましい。

[0043] 式（２）における R^2 、 R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数１～１０の１価の炭化水素基である。

前記炭化水素基としては、直鎖又は分岐の炭素数１～１０のアルキル基が好ましい。

直鎖のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、などが挙げられる。

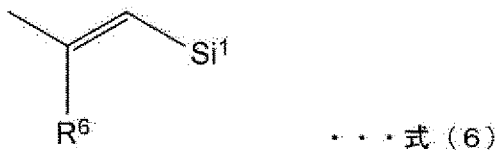
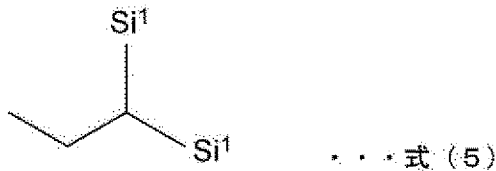
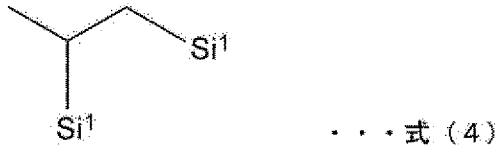
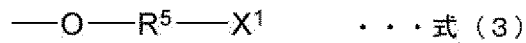
分岐のアルキル基としては、例えば、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、2-メチルブチル基、2-エチルブチル基、2-プロピルブチル基、3-メチルブチル基、3-エチルブチル基、3-プロピルブチル基、2-メチルペンチル基、2-エチルペンチル基、2-プロピルペンチル基、3-メチルペンチル基、3-エチルペンチル基、3-プロピルペンチル基、4-メチルペンチル基、4-エチルペンチル基、4-プロピルペンチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-プロピルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、3-プロピルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、4-エチルヘキシル基、4-プロピルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、5-エチルヘキシル基、5-プロピルヘキシル基、などが挙げられる。

これらの中でも、 R^2 、 R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。

[0044] 式(2)におけるnは、1～10の整数を示し、1～7が好ましく、1～5がより好ましく、1がさらに好ましい。

[0045]

[化4]



[0046] 式 (3) において、 R^5 は、単結合又は炭素数 1～6 の 2 価の結合基を示し、前記結合基中に存在する炭素原子に結合している原子は、炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子である。

R^5 における 2 価の結合基の例示は、前記 R^1 、 R^3 における 2 価の結合基の例示と同様である。

R^5 は、単結合又は炭素数 1～4 の炭化水素基が好ましく、単結合、炭素数 1～3 のアルキレン基がより好ましく、単結合又はメチレン基がさらに好ましい。

[0047] 式 (6) において、 R^6 は、水素原子又は炭素数 1～10 の 1 価の炭化水素基を示す。

R^6 における 1 価の炭化水素基の例示は、前記 R^2 、 R^4 における 1 価の炭化水素基の例示と同じである。

R^6 は、水素原子、メチル基、エチル基が好ましく、水素原子又はメチル基

がより好ましい。

[0048] 式(7)における R^7 、 R^8 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～9の1価の炭化水素基である。

前記炭化水素基としては、直鎖又は分岐の炭素数1～9のアルキル基が好ましい。 R^7 、 R^8 としてのアルキル基の例示は、前記 R^2 、 R^4 としてのアルキル基の例示と同じである。

R^7 、 R^8 は、いずれも水素原子であることが好ましい。

[0049] <シリル化剤(A)>

シリル化剤(A)としては、例えば、不飽和基と反応して結合を形成し得る基(例えばスルファニル基)及び前記反応性ケイ素基の両方を有する化合物、ヒドロシラン化合物(例えば $HSiR_a(X)_{3-a}$ 、ただし、X、R及びaは前記式(1)と同様である。)、などが挙げられる。

シリル化剤(A)の具体例としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、トリス(2-プロペニルオキシ)シラン、トリアセトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、メチルジイソプロポキシシラン、(α -クロロメチル)ジメトキシシラン、(α -クロロメチル)ジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、などが挙げられる。

これらの中でも、活性が高く良好な硬化性が得られる点で、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシランが好ましく、メチルジメトキシシラン又はトリメトキシシランがより好ましい。

[0050] シリル化剤(A)の添加量としては、特に制限はないが、シリル化剤をより効率よく反応させる点で、変換された不飽和基を含む基を有するポリエーテルポリオール(a)における不飽和基のモル数に対して、好ましくは0.5～1.5当量、より好ましくは0.7～1.3当量、さらに好ましくは0.8～1.2当量である。

[0051] <シリル化剤(B)>

シリル化剤（B）としては、特開2011-178955号公報に記載される従来公知のイソシアネートシラン化合物を使用でき、例えば、1-イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン、1-イソシアネートメチルジエトキシエチルシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イソシアネートメチルメチルジメトキシシラン、イソシアネートメチルメチルジエトキシシラン、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、などが挙げられる。

これらの中でも、反応性がより良好である点で、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0052] ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の水酸基に対するシリル化剤（B）のイソシアネート基のモル比（NCO/OHモル比）としては、特に制限はないが、末端変性の割合を制御しやすい点で、好ましくは0.5～1.5、より好ましくは0.7～1.3、さらに好ましくは0.8～1.2である。

[0053] 前駆重合体の1つの末端基に対して不飽和基を、1つの末端基あたり1.0個以下導入した後、前記不飽和基とシリル化剤（A）を反応させる方法、又は前記前駆重合体の末端基の活性水素含有基とシリル化剤（B）をウレタン化反応させる方法は、従来公知の方法を使用でき、例えば、特公昭45-36319号公報、特開昭50-156599号公報、特開昭61-197631号公報、特開平3-72527号公報、特開平8-231707号公報、特開2011-178955号公報、米国特許3632557号、米国特許4960844号の各公報に提案されている方法、などが挙げられる。

[0054] また、ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の1つの末端基に対して不飽和基を、末端基あたりの平均で1.0個より多く導入した後、前記不飽和基とシリル化剤（A）を反応させる方法は、従来公知の方法を使用できる。

例えば、国際公開第2013/180203号、国際公開第2014/1

92842号、特開2015-105293号公報、特開2015-105322号公報、特開2015-105323号公報、特開2015-105324号公報、国際公開第2015/080067号、国際公開第2015/105122号、国際公開第2015/111577号、国際公開第2016/002907号、特開2016-216633号公報、特開2017-39782号公報に記載される方法を使用できる。

[0055] ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の末端基に、1つの末端基あたり1.0個より多くの不飽和基を導入する方法としては、ポリエーテルポリオール（前駆重合体）にアルカリ金属塩を作用させた後、不飽和基を有するエポキシ化合物を反応させ、次いで不飽和基を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させる方法、又は、ポリエーテルポリオール（前駆重合体）にアルカリ金属塩を作用させた後、炭素-炭素三重結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させる方法が好ましい。

[0056] アルカリ金属塩としては、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、などが挙げられる。

これらの中でも、取り扱い容易性と溶解性の観点で、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドが好ましく、ナトリウムメトキシド、カリウムエトキシドがより好ましく、入手容易性の観点で、ナトリウムメトキシドがさらに好ましい。

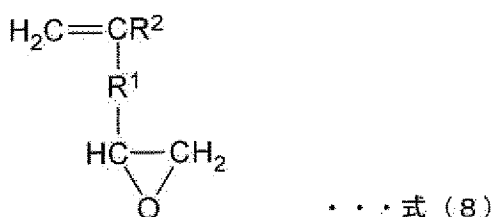
アルカリ金属塩は、溶剤に溶解した状態で使用してもよい。

[0057] 不飽和基を有するエポキシ化合物としては、例えば、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、などが挙げられる。

これらの中でも、アリルグリシジルエーテルが好ましい。

[0058] 不飽和基を有するエポキシ化合物としては、下式（８）で表される化合物が好ましい。

[0059] [化5]



[0060] 式（８）において、 R^1 、 R^2 は、前記式（２）の R^1 、 R^2 と同じである。

[0061] 不飽和基を有するハロゲン化炭化水素化合物として、炭素－炭素二重結合を含むハロゲン化炭化水素化合物、及び炭素－炭素三重結合を含むハロゲン化炭化水素化合物の一方又は両方を使用できる。

炭素－炭素二重結合を含むハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、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、などが挙げられる。

これらの中でも、塩化アリル、塩化メタリルが好ましい。

炭素－炭素三重結合を含むハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、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、６－ヨード－１－ヘキシン、などが挙げられる。

これらの中でも、塩化プロパルギル、臭化プロパルギル、ヨウ化プロパル

ギルが好ましい。

不飽和基を有するハロゲン化炭化水素化合物は、2種以上を併用してもよい。

[0062] 前記反応により、ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の1つの末端基あたり1.0個より多くの不飽和基が導入された誘導体を得られる。ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の誘導体は、末端基に未反応の活性水素含有基を含んでいてもよい。

ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の誘導体に含まれる活性水素含有基の数は、貯蔵安定性の点から、1分子あたり0.3個以下が好ましく、0.1個以下がより好ましい。

[0063] 反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールのシリル化率としては、特に制限はないが、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの硬化性が良好となる点で、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80～98%である。

[0064] なお、シリル化率は、下記のように算出される。

（反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールのシリル化率の算出）

前駆重合体の末端基に塩化アリルを用いて不飽和基を導入し、シリル化剤を前記不飽和基と反応させて反応性ケイ素基を導入する方法において、前記末端基に導入された不飽和基に対する、シリル化剤の反応性ケイ素基の仕込み当量をシリル化率（モル%）とする。

前駆重合体の末端基に塩化アリルを用いて導入された不飽和基とシリル化剤の反応において、副反応によりシリル化剤と反応しない不飽和基はおよそ15モル%である。したがって前記不飽和基の85モル%未満をシリル化剤と反応させる場合には、前記仕込み当量とシリル化率とは等しくなる。

前駆重合体の水酸基とイソシアネートシラン化合物をウレタン化反応させる方法において、前駆重合体の水酸基に対する、イソシアネートシラン化合物のイソシアネート基の仕込み当量をシリル化率（モル%）とする。

[0065] <硬化性組成物>

硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールとその他の必要な成分とを混合して得られる。

硬化性組成物の総質量に対する反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの割合としては、特に制限はないが、好ましくは1～50質量%、より好ましくは2～45質量%、さらに好ましくは4～40質量%である。前記好ましい範囲内であると、硬化性組成物による硬化物が伸びに優れる。

[0066] 硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール及びその他の成分のすべてを予め配合し密封保存して、施工後に空気中の湿気により硬化させる1液型でもよく、少なくとも反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを含む主剤組成物と、少なくとも硬化触媒を含む硬化剤組成物とを別々に保存し、使用前に硬化剤組成物と主剤組成物を混合する2液型でもよい。施工が容易であるため、1液型の硬化性組成物が好ましい。

[0067] 1液型の硬化性組成物は、水分を含まないことが好ましい。水分を含む配合成分を予め脱水乾燥するか、また、配合混練中に減圧して脱水することが好ましい。

2液型の硬化性組成物において、硬化剤組成物は水を含んでもよい、主剤組成物は、少量の水分を含んでもゲル化し難いが、貯蔵安定性の点からは配合成分を予め脱水乾燥することが好ましい。

貯蔵安定性を向上させるために、1液型の硬化性組成物又は2液型的主剤組成物に脱水剤を添加してもよい。

[0068] (その他の成分)

上記その他の成分としては、例えば、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール以外の重合体、アクリルシリコン、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、硬化性化合物、硬化触媒（シラノール縮合触媒）、充填剤、可塑剤、チクソ性付与剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、脱水剤、接着性付与剤、物性調整剤、粘着性付与樹脂、フィラーなどの補強材、表面改質剤、難燃剤、発泡剤、溶剤、シリケート、などが挙げられる。

その他の成分は、国際公開第2013/180203号、国際公開第20

14／192842号、国際公開第2016／002907号、特開2014－88481号公報、特開2015－10162号公報、特開2015－105293号公報、特開2017－039728号公報、特開2017－214541号公報などに記載される従来公知のものを、制限なく組み合わせて使用できる。各成分は2種類以上を併用してもよい。

実施例

[0069] 以下、実施例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例により限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の変形が可能である。

合成例1～13のうち、合成例1～8が合成実施例であり、合成例9～13が合成比較例である。

合成例14～19のうち、合成例14～16が合成実施例であり、合成例17～19が合成比較例である。

例1～例6のうち、例1～例3が実施例であり、例4～例6が比較例である。

[0070] <ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の不飽和度の測定>

JIS K-1557-3（2007）記載の方法により、ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の不飽和度を算出した。結果を表1に示す。

[0071] <ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の水酸基価換算分子量（OHV価換算分子量）の測定>

「水酸基価換算分子量（OHV価換算分子量）」とは、アルキレンオキシド単量体に基づく繰り返し単位を含むポリエーテルポリオール（前駆重合体）において、JIS K 1557-1（2007）に基づいて算出した水酸基価を、「 $[56, 100 / (\text{水酸基価})] \times \text{開始剤の活性水素の数}$ 」の式に当てはめて得られる値を用いて算出される分子量である。結果を表1に示す。

[0072] <開始剤の融点の測定>

開始剤の融点を下記の方法により測定した。

ー ー 開始剤の融点の測定方法 ー ー

融点は、示差走査熱量測定（以下、DSCと記載する。）において、測定サンプルを $11^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で -70°C に冷却し、等温で10分間保持後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の加熱温度で 180°C に加熱するという操作を2回繰り返し、冷却及び2回目加熱曲線を記録したDSC融解曲線から、吸熱ピークの温度を読み取ることで、算出した。測定装置は、液体窒素冷却システム及びNetzsch社製 DSC 3500 Siriusを用い、測定は、終始、窒素ガスを流量 $40\text{ ml}/\text{min}$ で流した窒素雰囲気下で行った。測定サンプルは、試料を軽アルミニウムパンに約 40 mg 入れ、蓋を圧着し閉鎖したものとした。

[0073] <ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の粘度の測定>

JIS K 1557-5（2007）記載の方法により、E型粘度計（東機産業（株）社製 TV-22H型）を用いて、測定温度 25°C でポリエーテルポリオール（前駆重合体）の粘度を算出した。

[0074] <反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールのシリル化率の算出>

前駆重合体の水酸基とイソシアネートシラン化合物をウレタン化反応させる方法において、前駆重合体の水酸基に対する、イソシアネートシラン化合物のイソシアネート基の仕込み当量をシリル化率（モル%）とした。

[0075] <ポリエーテルポリオール（前駆重合体）の合成>

（合成例1）

ポリグリセリン（製品名：PGL10PSW、株式会社ダイセル製、水酸基価： $823\text{ mg KOH}/\text{g}$ 、官能基数：12、融点： 12°C 、開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合：60%）を予め 120°C 、 5 mmHg 以下の条件で3時間脱水し、開始剤として用いた。

200 mLオートクレーブで200 gのポリマーが得られるように、この開始剤100質量部に対して、KOH触媒2.6質量部を開環重合触媒として使用してPO730質量部を 120°C で、添加時間16時間で開環付加重合して、ポリオール（b）の830質量部を得た。得られたポリオール（b

）の水酸基価は112.0 mg KOH/gであった。

さらに、得られたポリオール（b）の100質量部に対して、配位子がターブチルアルコールである亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体（TBADMC触媒）0.2質量部を開環重合触媒として使用して、PO408質量部を130℃で、添加時間5時間で開環付加重合して、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-1））の508質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-1））の水酸基価換算分子量は36,000、粘度は5,100 mPa・s、総不飽和度（USV）は、0.006 meq/gであった。

[0076]（合成例2）

ポリオール（b）に対して添加するPOの量を860質量部として、このPOを8時間かけて投入した以外は、合成例1と同様に重合し、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-2））960質量部を得た。ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-2））の水酸基価換算分子量は68,000、粘度は30,000 mPa・s、USVは0.006 meq/gであった。

[0077]（合成例3）

ポリグリセリン（製品名：PGL20PW、株式会社ダイセル製、水酸基価：724 mg KOH/g、官能基数：22、融点：17℃、開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合：65%）を予め120℃、5 mmHg以下の条件で3時間脱水し、開始剤として用いた。

200 mLオートクレーブで200 gのポリマーが得られるように、この開始剤100質量部に対して、KOH触媒2.4質量部を開環重合触媒として使用して環状エーテルとしてのPO508質量部を120℃で、添加時間12時間で開環付加重合して、ポリオール（c）の598質量部を得た。得られたポリオール（c）の水酸基価は120.8 mg KOH/gであった。

さらに、200 mLオートクレーブで200 gのポリマーが得られるように、ポリオール（c）100質量部に対して、TBADMC触媒0.26

質量部を開環重合触媒として使用してPO378質量部を130℃で、添加時間16時間で開環付加重合して、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-3））408質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-3））の水酸基価換算分子量は40,000、粘度は3,000 mPa・s、USVは0.006 meq/gであった。

[0078]（合成例4）

ポリオール（c）に対して添加するPO量を586質量部として、このPOを5時間かけて投入した以外は、合成例3と同様に重合し、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-4））634質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-4））の水酸基価換算分子量は62,000、粘度は5,400 mPa・s、USVは0.006 meq/gであった。

[0079]（合成例5）

ポリオール（c）に対して添加するPO量を945質量部として、このPOを8時間かけて投入した以外は、合成例3と同様に重合し、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-5））1022質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-5））の水酸基価換算分子量は100,000、粘度は12,000 mPa・s、USVは0.006 meq/gであった。

[0080]（合成例6）

ポリオール（c）に対して添加するPO量を1229質量部として、このPOを10時間かけて投入した以外は、合成例3と同様に重合し、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-6））1329質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-6））の水酸基価換算分子量は130,000、粘度は28,000 mPa・s、USVは0.006 meq/gであった。

[0081]（合成例7）

ポリグリセリン（製品名：PGL X、株式会社ダイセル製、水酸基価：

682 mg KOH/g、官能基数：42、融点：9℃、開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合：62%)を予め120℃、5 mmHg以下の条件で3時間脱水し、開始剤として用いた。

200 mLオートクレーブで200 gのポリマーが得られるように、この開始剤100質量部に対して、KOH触媒1.5質量部を開環重合触媒として使用して環状エーテルとしてのPO361質量部を120℃で、添加時間12時間で開環付加重合開環付加重合して、ポリオール(d)452質量部を得た。得られたポリオール(d)の水酸基価は160.2 mg KOH/gであった。

200 mLオートクレーブで200 gのポリマーが得られるように、ポリオール(d)100質量部に対して、TBA-DMC触媒0.24質量部を開環重合触媒として使用して環状エーテルとしてのPO794質量部を130℃で、添加時間16時間で開環付加重合開環付加重合して、ポリエーテルポリオール(前駆重合体(A-7))866質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール(前駆重合体(A-7))の水酸基価換算分子量は130,000、粘度は5,600 mPa·s、USVは0.006 meq/gであった。

[0082] (合成例8)

ポリオール(d)に対して添加するPO量を1,100質量部として、このPOを11時間かけて投入した以外は、合成例7と同様に重合し、ポリエーテルポリオール(前駆重合体(A-8))1,200質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール(前駆重合体(A-8))の水酸基価換算分子量は180,000、粘度は9,200 mPa·s、USVは0.006 meq/gであった。

[0083] (合成例9)

200 mLオートクレーブで200 gのポリマーが得られるように、ソルビトール(官能基数：6、融点：95℃、開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合：33%)を開始剤とし、ソルビトール100質量部に対して

、TBA-DMC触媒4.6質量部を開環重合触媒として使用して環状エーテルとしてのPO20,800質量部を130℃で、添加時間16時間で開環付加重合して、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-9））20,900質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-9））の水酸基価換算分子量は38,000、粘度は19,000 mPa・s、USVは0.007 meq/gであった。

[0084]（合成例10）

水酸基換算分子量が700であるポリオキシプロピレンジオール（開始剤：プロピレングリコール、開始剤の官能基数：2、融点：-50℃、開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合：50%）を前駆重合体として、開始剤100部に対して、TBA-DMC触媒0.1質量部を開環重合触媒として使用して環状エーテルとしてのPO1,600質量部を130℃で、添加時間10時間で開環付加重合して、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-10））1700質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-10））の水酸基価換算分子量は12,000、粘度は7,000 mPa・s、USVは0.006 meq/gであった。

[0085]（合成例11）

開始剤100部に対して、TBA-DMC触媒0.15質量部を開環重合触媒として使用し、環状エーテルとしてのPO2760質量部を開環付加重合したこと以外は、合成例10と同様にポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-11））を合成した。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-11））の水酸基価換算分子量は20,000、粘度は30,000 mPa・s、USVは0.008 meq/gであった。

[0086]（合成例12）

水酸基換算分子量が1,000であるポリオキシプロピレントリオール（開始剤：グリセリン、開始剤の官能基数：3、融点：18℃、開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合：66%）を重合前駆体として、開始剤100部に対して、TBA-DMC触媒0.05質量部を開環重合触媒として

使用して環状エーテルとしてのPO900質量部を130℃で、添加時間6時間で開環付加重合して、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-12））1700質量部を得た。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-12））の水酸基価換算分子量は10,000、粘度は3,000 mPa・s、USVは0.006 meq/gであった。

[0087]（合成例13）

開始剤100部に対して、TBA-DMC触媒0.12質量部を開環重合触媒として使用し、環状エーテルとしてのPO2,300質量部を開環付加重合したこと以外は、合成例12と同様にポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-13））を合成した。得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-13））の水酸基価換算分子量は24,000、粘度は24,000 mPa・s、USVは0.008 meq/gであった。

[0088] <反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの合成及び組成物の調製>

（合成例14）

合成例2で得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-2））をベースポリマーとして用いた。ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-2））を入れた反応器内を窒素ガスで置換し、内温を50℃に保持しながら、ポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-2））の水酸基1モルに対してイソシアネート基が0.97（NCO/OHモル比）となるように、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを投入し、触媒としてジ-n-オクチルスズビス（メルカプト酢酸イソオクチルエステル）（ネオスタンU-860、日東化成株式会社製）を投入した。液温を80℃に昇温して保持し攪拌した。フーリエ変換赤外分光光度計にて分析し、水酸基とイソシアネート基の反応の終結を確認できるまで反応させて、主鎖にウレタン結合及び末端基にトリメトキシシリル基が導入されたポリエーテルポリオール（重合体（B-2））を得た。貯蔵安定剤として3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（KBM-803、信越化学工業株式会社製）を重合体（B-2

）１００質量部に対して０．０６質量部加え、重合体（Ｂ－２）を含む組成物を得た。

[0089]（合成例１５）

合成例６で得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（Ａ－６））をベースポリマーとして使用した以外は、合成例１４と同様の方法で、主鎖にウレタン結合及び末端基にトリメトキシシリル基が導入されたポリエーテルポリオール（重合体（Ｂ－６））を得た。貯蔵安定剤として３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－８０３、信越化学工業株式会社製）を重合体（Ｂ－６）の１００質量部に対して０．０６質量部加え、重合体（Ｂ－６）を含む組成物を得た。

[0090]（合成例１６）

合成例８で得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（Ａ－８））をベースポリマーとして使用した以外は、合成例１４と同様の方法で、主鎖にウレタン結合及び末端基にトリメトキシシリル基が導入された重合体（Ｂ－８）を得た。貯蔵安定剤として３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－８０３、信越化学工業株式会社製）を重合体（Ｂ－８）の１００質量部に対して０．０６質量部加え、重合体（Ｂ－８）を含む組成物を得た。

[0091]（合成例１７）

合成例９で得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（Ａ－９））をベースポリマーとして使用した以外は、合成例１４と同様の方法で、主鎖にウレタン結合及び末端基にトリメトキシシリル基が導入された重合体（Ｂ－９）を得た。貯蔵安定剤として３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（ＫＢＭ－８０３、信越化学工業株式会社製）を重合体（Ｂ－９）の１００質量部に対して０．０６質量部加え、重合体（Ｂ－９）を含む組成物を得た。

[0092]（合成例１８）

合成例１０で得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（Ａ－１０）

）をベースポリマーとして使用した以外は、合成例 14 と同様の方法で、主鎖にウレタン結合及び末端基にトリメトキシシリル基が導入された重合体（B-10）を得た。貯蔵安定剤として 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（KBM-803、信越化学工業株式会社製）を重合体（B-10）の 100 質量部に対して 0.06 質量部加え、重合体（B-10）を含む組成物を得た。

[0093]（合成例 19）

合成例 12 で得られたポリエーテルポリオール（前駆重合体（A-12））をベースポリマーとして使用した以外は、合成例 14 と同様の方法で、主鎖にウレタン結合及び末端基にトリメトキシシリル基が導入された重合体（B-12）を得た。貯蔵安定剤として 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（KBM-803、信越化学工業株式会社製）を重合体（B-12）の 100 質量部に対して 0.06 質量部加え、重合体（B-12）を含む組成物を得た。

[0094] [硬化性組成物の調製]

上記合成例 14～19 で製造した重合体（B-2）、重合体（B-6）、重合体（B-8）、重合体（B-9）、重合体（B-10）又は重合体（B-12）を含む組成物 100 質量部に対して、表 4 の添加剤 1～3 のいずれかの配合を添加して、硬化性組成物を調製した。

使用した添加剤を以下に示す。

充填剤：ホワイトン SB：重質炭酸カルシウム、白石工業株式会社製

充填剤：白艶華 CCR：膠質炭酸カルシウム、白石工業株式会社製

可塑剤：DINP：ビニサイザー 90、ジイソニルフタレート、花王株式会社製

チクソ性付与剤：ディスパロン 6500：脂肪酸アמידワックス、楠本化成株式会社製

ヒンダードフェノール系酸化防止剤：IRGANOX 1010：BASF ジャパン株式会社製

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤：T I N U V I N 3 2 6：B A S F ジ
ャパン株式会社製

脱水剤：K B M－1 0 0 3：ビニルトリメトキシシラン、信越化学工業株
式会社製

接着性付与剤：K B M－6 0 3：3－（2－アミノエチルアミノ）プロピ
ルトリメトキシシラン、信越化学工業株式会社製

接着性付与剤：K B M－4 0 3：3－グリシジルオキシプロピルトリメト
キシシラン、信越化学工業株式会社製

錫触媒：U－8 6 0：ジー n－オクチルスズビス（メルカプト酢酸イソオ
クチルエステル）、日東化成株式会社製

錫触媒：U－8 1 0：ジオクチル錫ラウレート、日東化成株式会社製

錫触媒：S－1：ジオクチル錫化合物（4 価錫化合物）、ジオクチルスズ
塩と正ケイ酸エチルとの反応混合物、日東化成株式会社製

[0095] [引張特性（ダンベル）試験]

合成例 1 4～1 9 で得られた重合体（B－2）、重合体（B－6）、重合
体（B－8）、重合体（B－9）、重合体（B－1 0）及び重合体（B－1
2）のそれぞれに、表 4 における添加剤 1 を配合した硬化性組成物を厚み 2
mm のポリエチレン製の型枠に気泡が入らないようにそれぞれ充填した。温
度 2 3℃、相対湿度 5 0 % の雰囲気中で 7 日間養生した後、スペーサーを外
し、さらに、温度 5 0℃、相対湿度 6 5 % の雰囲気中で 7 日間養生して硬化
物を得た。得られた硬化物から、J I S K 6 2 5 1 に準拠して 3 号ダン
ベル形の試験片を打ち抜いた。得られた試験片について、テンシロン試験機
（温度 2 3℃、引張速度 5 0 0 mm / 分）にて引張試験を行い、5 0 % 伸張
時のモジュラス（M 5 0、単位：N / mm²）、破断時強度（T m a x、単位
：N / mm²）、破断時伸び率（E、単位：%）を測定した。結果を表 3 に示
す。

[0096] [引張せん断特性試験]

表面をアセトンで拭いて乾燥させた、長さ 1 0 0 mm × 幅 2 5 mm × 厚さ

2 mmのアルミニウム試験片（株式会社エンジニアリングテストサービス製）、及び長さ100 mm×幅25 mm×厚さ5 mmのカバ材試験片（株式会社エンジニアリングテストサービス製）を用意し、JIS K 6850：1999に準拠して、2枚の試験片の間に厚さ1 mmのスペーサーを配置し、長さ25 mm×幅25 mm×厚さ1 mmとなるように、表4における添加剤2を配合した硬化性組成物を一方の試験片表面に塗布し、他方の試験片表面と張り合わせ、圧着させて試験体を作製した。作製した試験体について、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気中で7日間養生した後、スペーサーを外し、さらに、温度50℃、相対湿度65%の雰囲気中で7日間養生して硬化させて試験片を得た。

各試験片について、テンシロン試験機（温度23℃、引張速度5 mm/分）にて、引張せん断試験を行った。このときの引張りせん断応力の最大値として最大点応力（ T_{max} 、単位：N/mm²）、および最大応力時の伸び（ E_{max} 、単位：mm）を測定した。「せん断特性 E_{max} 」は、柔軟性及び弾性を表す指標である。用途にもよるが、1.0（mm）以上であれば使用できるレベルである。

せん断試験後の試験片の剥離面を目視で観察し、剥離面全体における硬化物の層（接着剤層）が凝集破壊して剥離した面積の比率を算出して凝集破壊率（%）とした。また、剥離面全体に対し、接着剤層が界面で剥離して試験片に樹脂が残っていない面積の比率を算出して界面剥離率（%）とした。凝集破壊率が高いほど、接着性に優れていることを示す。結果を表3に示す。

「凝集破壊率（%）」は、100（%）が最も好ましい。また、「界面剥離率（%）」は、より小さいことが好ましく、0（%）が最も好ましい。

[0097] [10分後のせん断強度発現性]

実用的な引張速度での強度発現の指標として、引張せん断特性試験と同様に試験片を作製し、10分後の試験片を長手方向に約5 cm、約2秒で手で引っ張った。「○」は十分に強度が発現し剥がれないことを示し、「×」は未硬化ですぐに剥がれる状態であったことを示し、「△」は一部硬化が不十

分であり、抵抗はあったものの、引張ると剥がれたことを示す。結果を表3に示す。「10分後のせん断強度発現性」は、硬化物が実用上問題のない強度に達しやすいかを表す指標である。

[0098] [タックフリータイム測定]

一般的な処方（添加剤2）と、瞬間接着剤用途を想定した接着時間が1分間以内となる処方（添加剤3）でそれぞれの試験片を作製し、JIS A 1439（2016）の5.19「指触乾燥時間試験」に記載の方法に準拠して評価した。時間が短いほど「表面硬化速度」が速いことを示す。結果を表3に示す。

[0099] [表1]

表1

	開始剤の 官能基数	開始剤 の融点 [℃]	開始剤における 1級水酸基 の存在比 [%]	使用触媒	ポリエーテルポリオール	ポリエーテルポリオール の水酸基価換算分子数	ポリエーテルポリオール の粘度 [mPa・s]	ポリエーテルポリオール の不飽和度 [meq/g]
合成例1	12	12	60	TBA-DMC	前駆重合体(A-1)	36,000	5,100	0.006
合成例2	12	12	60	TBA-DMC	前駆重合体(A-2)	68,000	30,000	0.006
合成例3	22	17	65	TBA-DMC	前駆重合体(A-3)	40,000	3,000	0.006
合成例4	22	17	65	TBA-DMC	前駆重合体(A-4)	62,000	5,400	0.006
合成例5	22	17	65	TBA-DMC	前駆重合体(A-5)	100,000	12,000	0.006
合成例6	22	17	65	TBA-DMC	前駆重合体(A-6)	130,000	28,000	0.006
合成例7	42	9	62	TBA-DMC	前駆重合体(A-7)	130,000	5,600	0.006
合成例8	42	9	62	TBA-DMC	前駆重合体(A-8)	180,000	9,200	0.006
合成例9	6	95	33	TBA-DMC	前駆重合体(A-9)	28,000	19,000	0.007
合成例10	2	-50	50	TBA-DMC	前駆重合体(A-10)	12,000	7,000	0.006
合成例11	2	-50	50	TBA-DMC	前駆重合体(A-11)	20,000	30,000	0.008
合成例12	3	18	66	TBA-DMC	前駆重合体(A-12)	10,000	3,000	0.006
合成例13	3	18	66	TBA-DMC	前駆重合体(A-13)	24,000	24,000	0.008

[0100] [表2]

表2

	ベースポリマー	開始剤の 官能基数	反応性ケイ素基を有する ポリエーテルポリオール	シリル化率 [モル%]
合成例14	前駆重合体(A-2)	12	重合体(B-2)	97
合成例15	前駆重合体(A-6)	22	重合体(B-6)	97
合成例16	前駆重合体(A-8)	42	重合体(B-8)	97
合成例17	前駆重合体(A-9)	6	重合体(B-9)	97
合成例18	前駆重合体(A-10)	2	重合体(B-10)	97
合成例19	前駆重合体(A-12)	3	重合体(B-12)	97

[0101]

[表3]

表3

		添加剤 表4	例1	例2	例3	例4	例5	例6
引張特性	M50 (N/mm ²)	添加剤1	重合体(B-2)	重合体(B-6)	重合体(B-8)	重合体(B-9)	重合体(B-10)	重合体(B-12)
	Tmax (N/mm ²)		1.51	1.48	2.03	1.17	1.01	1.68
	E (%)		2.09	2.08	2.26	1.80	1.75	1.94
せん断特性	Tmax (N/mm ²)	添加剤2	91	78	62	120	161	68
	Emax (mm)		1.25	1.20	1.25	0.99	1.03	1.15
	延伸破壊率 (%)		2.01	1.92	1.69	2.04	2.43	1.59
	界面剥離率 (%)		100	100	100	100	100	100
	10分後のせん断強度発現性		○	○	○	△	×	×
タックフリータイム	通常処方(min)	添加剤2	15	13	8	30	125	65
	瞬間接着剤向け処方(min)	添加剤3	0.6	0.5	0.3	1.2	5	未測定

[0102] [表4]

表4

		添加剤1	添加剤2	添加剤3
充填剤	ホワイトンSB	75	75	75
	白艶華CCR	75	75	75
可塑剤	DINP	40	40	40
チクソ性付与剤	ディスパロン 6500	3	3	3
酸化防止剤	IRGANOX1010	1	1	1
紫外線吸収剤	TINUVIN326	1	1	1
脱水剤	KBM-1003	3	5	5
接着性付与剤	KBM-603	1	3	3
	KBM-403	1	1	1
触媒	U-860	0.5	—	—
	U-810	—	1	—
	S-1	—	—	3

[0103] 以上より、例1～例3では、硬化物の柔軟性及び弾性を維持しつつ、表面硬化速度及びせん断強度発現性が向上した反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールが得られたことが分かった。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明のポリエーテルポリオールの製造方法により得られるポリエーテルポリオールは、シリル化ウレタン、変成シリコンポリマー等のシーリング剤又は接着剤の原料、ウレタンフォーム（硬質ウレタンフォーム、軟質ウレタンフォーム）、ウレタンプレポリマー、ウレタンエラストマー、ウレタン樹脂系接着剤などのポリウレタンの原料として使用できる。

本発明の反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法により得られる反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールは、シーラント用又は接着剤用の硬化性組成物に使用できる。硬化性組成物の具体的な用途

としては、シーリング材（例えば建築用弾性シーリング材、複層ガラス用シーリング材、ガラス端部の防錆・防水用封止材、太陽電池裏面封止材、建造物用密封材、船舶用密封材、自動車用密封材、道路用密封材）、電気絶縁材料（電線・ケーブル用絶縁被覆材）、接着剤、コーティング材及びポッティング材が好適であり、特に、速硬化性が求められる用途に最適である。

請求の範囲

- [請求項1] 官能基数が8以上であり、且つ、融点が150℃以下である開始剤と、
環状エーテルとを、
触媒の存在下で反応させて、ポリエーテルポリオールを製造する、
ポリエーテルポリオールの製造方法。
- [請求項2] 前記ポリエーテルポリオールの水酸基価換算分子量が20,000以上500,000以下である、請求項1に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。
- [請求項3] 前記開始剤が高分岐構造を有する、請求項1に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。
- [請求項4] 前記開始剤の開始剤全体の水酸基における1級水酸基の割合が50～95%である、請求項1に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。
- [請求項5] 前記ポリエーテルポリオールの総不飽和度が0.01 meq/g以下である、請求項1又は2に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。
- [請求項6] 前記触媒が複合金属シアン化物錯体触媒である、請求項1又は2に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。
- [請求項7] 前記環状エーテルを添加時間4～60時間でフィードして前記開始剤と反応させる、請求項1又は2に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。
- [請求項8] 前記環状エーテルが、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドの少なくともいずれかである、請求項1又は2に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。
- [請求項9] 前記ポリエーテルポリオールの25℃における粘度が100,000 mPa・s以下である、請求項1又は2に記載のポリエーテルポリオールの製造方法。

[請求項10] 請求項1又は2に記載のポリエーテルポリオールを製造方法で得られたポリエーテルポリオールを用いて反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールを製造する反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法であって、

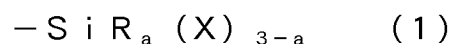
前記ポリエーテルポリオールにおける水酸基を、下記（方法1）又は下記（方法2）により、下記式（1）で表される反応性ケイ素基を有する基に変換する、反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法。

（方法1）

前記ポリエーテルポリオールにおける水酸基を不飽和基を含む基に変換してポリエーテルポリオール（a）を得、前記ポリエーテルポリオール（a）における前記不飽和基と、前記不飽和基と反応し得る基及び下式（1）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤（A）とを反応させる方法。

（方法2）

前記ポリエーテルポリオールの水酸基と、前記水酸基と反応し得る基及び下式（1）で表される反応性ケイ素基とを有するシリル化剤（B）とを反応させる方法。



（但し、式（1）中、Rは、炭素数1～20の1価の有機基であって、加水分解性基以外の有機基を示し、Xは水酸基、ハロゲン原子、又は加水分解性基を示す。aは0～2の整数である。aが2の場合、Rは、互いに同一でも異なってもよく、aが0又は1の場合、Xは、互いに同一でも異なってもよい。）

[請求項11] 前記反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールのシリル化率が60モル%以上である、請求項10に記載の反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールの製造方法。

[請求項12] 前記反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオールはウレタン結

合を有する、請求項 10 又は 11 に記載の反応性ケイ素基を有するポリエーテルポリオール製造方法。

[請求項13] 高分岐構造を有し、ポリオキシアルキレン鎖を有し、水酸基である分子鎖末端を 8 個以上有するポリエーテルポリオールであって、前記ポリエーテルポリオールの水酸基価換算分子量が 20,000～500,000 である、ポリエーテルポリオール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/032165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08G 65/26*(2006.01)i; *C08G 65/336*(2006.01)i

FI: C08G65/26; C08G65/336

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)

C08G65/26; C08G65/336

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2016/136437 A1 (SAN NOPCO LTD.) 01 September 2016 (2016-09-01)	1-5, 7-9, 13
Y	claims, example 1	6
X	JP 2011-102202 A (HOKKAIDO UNIVERSITY) 26 May 2011 (2011-05-26)	1-5, 7-9, 13
Y	claims, manufacturing example 6	6
X	JP 60-71634 A (DKS CO., LTD.) 23 April 1985 (1985-04-23)	1-5, 7-9, 13
Y	claims, example 4	6
X	CN 101376089 A (YABANG (FUJIAN) BIOCHEMICAL CO., LTD.) 04 March 2009 (2009-03-04)	1-5, 7-9, 13
Y	claims, example 4	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

01 November 2023

Date of mailing of the international search report

21 November 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/032165**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4265774 A (BASF WYANDOTTE CORP.) 05 May 1981 (1981-05-05) claims, example 2	1-5, 7-9, 13
Y		6
X	JP 2020-41139 A (KOBE UNIVERSITY) 19 March 2020 (2020-03-19) claims, example 2	1-5, 7-9, 13
Y	WO 2020/066551 A1 (AGC INC.) 02 April 2020 (2020-04-02) paragraph [0026]	6
A	WO 2014/073580 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15 May 2014 (2014-05-15)	1-13
P, X	WO 2022/244859 A1 (SAKAMOTO YAKUHHIN KOGYO CO., LTD.) 24 November 2022 (2022-11-24) claims, examples	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/032165

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2016/136437	A1	01 September 2016	CN	107106940	A	
JP	2011-102202	A	26 May 2011	(Family: none)			
JP	60-71634	A	23 April 1985	(Family: none)			
CN	101376089	A	04 March 2009	(Family: none)			
US	4265774	A	05 May 1981	DE	2746903	A1	
				CA	1116638	A	
JP	2020-41139	A	19 March 2020	WO	2020/054761	A1	
				CN	112513138	A	
WO	2020/066551	A1	02 April 2020	(Family: none)			
WO	2014/073580	A1	15 May 2014	(Family: none)			
WO	2022/244859	A1	24 November 2022	TW	202311357	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 65/26(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i FI: C08G65/26; 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）） C08G65/26; C08G65/336		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2016/136437 A1 (サンノプロ株式会社) 01.09.2016 (2016-09-01)	1-5, 7-9, 13
Y	請求の範囲, 実施例 1	6
X	JP 2011-102202 A (国立大学法人北海道大学) 26.05.2011 (2011-05-26)	1-5, 7-9, 13
Y	特許請求の範囲, 製造例 6	6
X	JP 60-71634 A (第一工業製薬株式会社) 23.04.1985 (1985-04-23)	1-5, 7-9, 13
Y	特許請求の範囲, 実施例 4	6
X	CN 101376089 A (YABANG (FUJIAN) BIOCHEMICAL CO., LTD.) 04.03.2009 (2009-03-04)	1-5, 7-9, 13
Y	特許請求の範囲, 実施例 4	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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.11.2023		国際調査報告の発送日 21.11.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 前田 直樹 4J 4804 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 4265774 A (BASF WYANDOTTE CORPORATION) 05.05.1981 (1981 - 05 - 05) 特許請求の範囲, 実施例 2	1-5, 7-9, 13
Y		6
X	JP 2020-41139 A (国立大学法人神戸大学) 19.03.2020 (2020 - 03 - 19) 特許請求の範囲, 実施例 2	1-5, 7-9, 13
Y	WO 2020/066551 A1 (A G C株式会社) 02.04.2020 (2020 - 04 - 02) [0026]	6
A	WO 2014/073580 A1 (旭硝子株式会社) 15.05.2014 (2014 - 05 - 15)	1-13
P, X	WO 2022/244859 A1 (阪本薬品工業株式会社) 24.11.2022 (2022 - 11 - 24) 請求の範囲, 実施例	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/032165

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/136437	A1	01.09.2016	CN	107106940	A	
JP	2011-102202	A	26.05.2011	(ファミリーなし)			
JP	60-71634	A	23.04.1985	(ファミリーなし)			
CN	101376089	A	04.03.2009	(ファミリーなし)			
US	4265774	A	05.05.1981	DE	2746903	A1	
				CA	1116638	A	
JP	2020-41139	A	19.03.2020	WO	2020/054761	A1	
				CN	112513138	A	
WO	2020/066551	A1	02.04.2020	(ファミリーなし)			
WO	2014/073580	A1	15.05.2014	(ファミリーなし)			
WO	2022/244859	A1	24.11.2022	TW	202311357	A	