

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月27日(27.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/171155 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 65/329 (2006.01) *C08G 65/336* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/006681

(22) 国際出願日: 2020年2月20日(20.02.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2019-028775 2019年2月20日(20.02.2019) 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: 春増 達郎(**HARUMASHI, Tatsuro**).

(74) 代理人: 特許業務法人 有古特許
事務所 (**PATENT CORPORATE BODY ARCO
PATENT OFFICE**); 〒6500031 兵庫県神戸
市中央区東町123番地の1 貿易
ビル3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, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** PRODUCTION METHOD FOR ORGANIC POLYMER HAVING CARBON-CARBON TRIPLE BOND

(54) 発明の名称: 炭素-炭素三重結合を有する有機重合体の製造方法

(57) **Abstract:** A production method for an organic polymer (A) having a carbon-carbon triple bond, said production method including: a step in which an organic polymer (B) having a hydroxyl group is subjected to the action of an alkali metal salt as a basic compound to form an organic polymer (C) having an alkali-metal oxy group; and a step in which a brominated hydrocarbon compound having a carbon-carbon triple bond is added to the system including the organic polymer (C) and is reacted therewith.

(57) 要約: 水酸基を有する有機重合体 (B) に対し塩基性化合物としてアルカリ金属塩を作用させて、アルカリ金属オキシ基を有する有機重合体 (C) を形成する工程、前記有機重合体 (C) を含む系に、炭素-炭素三重結合を有するブロモ化炭化水素化合物を添加し、反応させる工程、を含む、炭素-炭素三重結合を有する有機重合体 (A) の製造方法。



WO 2020/171155 A1

明 細 書

発明の名称：炭素－炭素三重結合を有する有機重合体の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 不飽和結合が主鎖に結合した有機重合体は、硬化性を示す重合体であり硬化性材料として使用することができ、また、加水分解性シリル基を有する有機重合体を製造するための前駆体としても使用することができる極めて有用な重合体である。

[0003] このような不飽和結合含有有機重合体の合成方法としては、水酸基を有する有機重合体を製造した後、該水酸基を不飽和結合含有基に変換する方法が知られている。なかでも、重合反応によって水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体を形成した後、該水酸基にアルカリ金属アルコキシドを反応させてメタルオキシ化した後、不飽和結合を有する求電子剤を反応させることで、不飽和結合を有する重合体とする方法が広く使用されている（例えば、特許文献1を参照）。

[0004] 特許文献1の実施例では、水酸基含有ポリオキシアルキレンに対してナトリウムメトキシドを添加した後、減圧下の130℃でメタノールを留去して水酸基をメタルオキシ化した後、求電子剤としてアリルクロライドを添加して水酸基をアリルエーテル化することで、アリル基を有するポリオキシアルキレンを製造したことが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7－97440号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 前記文献の実施例は、求電子剤としてアリルクロライドを用いることで、

有機重合体に不飽和結合として炭素－炭素二重結合を導入するものであった。しかし、有機重合体に炭素－炭素三重結合を導入する試みは従来行われていない。

[0007] 本発明者らは、アリルクロライドの代わりにプロパルギルクロライドを使用して、有機重合体が有する水酸基を炭素－炭素三重結合に変換する反応を試みたところ、当該反応中に、炭素－炭素三重結合含有基（例えば $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ ）がアレン基（例えば $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-$ ）に異性化する副反応が進行してしまい、重合体の炭素－炭素三重結合の含有比率が低下することが判明した。

[0008] また、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体に、異性化したアレン基を有する有機重合体が副生成物として多く含まれている場合、重合体の炭素－炭素三重結合に対して加水分解性シリル基含有ヒドロシラン化合物を反応させて加水分解性シリル基を有する有機重合体を製造した際に、得られる重合体の硬化物の物性が十分でないことが判明した。

[0009] 本発明は、上記現状に鑑み、炭素－炭素三重結合の異性化反応を抑制して、水酸基を有する有機重合体から炭素－炭素三重結合を有する有機重合体を効率良く製造することを目的とする。

[0010] また本発明は、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体から、硬化物が良好な物性を示す、加水分解性シリル基を有する有機重合体を製造することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 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、水酸基含有有機重合体に対してアルカリ金属塩を添加し、水酸基をメタルオキシ化した後、炭素－炭素三重結合を有する求電子剤を添加し反応させることで炭素－炭素三重結合を有する有機重合体を製造するにあたって、求電子剤として、炭素－炭素三重結合を有するブロモ化炭化水素化合物を使用することで、炭素－炭素三重結合の異性化反応が抑制され、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体を効率よく製造できることを見出した。

[0012] 更に、上記により得られた炭素－炭素三重結合を有する有機重合体に対して、加水分解性シリル基含有ヒドロシラン化合物を反応させることで製造した加水分解性シリル基を有する有機重合体は、硬化物が良好な物性を示すことも見出し、本発明に至った。

[0013] すなわち、本発明は、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体（A）の製造方法であって、水酸基を有する有機重合体（B）に対し塩基性化合物としてアルカリ金属塩を作用させて、アルカリ金属オキシ基を有する有機重合体（C）を形成する工程、前記有機重合体（C）を含む系に、炭素－炭素三重結合を有するブロモ化炭化水素化合物を添加し、反応させる工程、を含む、有機重合体（A）の製造方法に関する。前記製造方法は、アルカリ金属オキシ基を有する有機重合体（C）を形成した後、炭素－炭素三重結合を有するブロモ化炭化水素化合物を添加する前に、前記有機重合体（C）を含む系の温度を低下させる工程、をさらに含むことができる。好ましくは、前記有機重合体（A）は、ポリオキシアルキレン系の主鎖骨格を有する。好ましくは、前記アルカリ金属塩が、アルカリ金属アルコキシドである。

また本発明は、前記製造方法によって炭素－炭素三重結合を有する有機重合体（A）を製造した後、該有機重合体（A）に、加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させる工程を含む、加水分解性シリル基を有する有機重合体（D）の製造方法にも関する。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、炭素－炭素三重結合の異性化反応を抑制して、水酸基を有する有機重合体から炭素－炭素三重結合を有する有機重合体を効率よく製造することができる。

[0015] また、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体から、硬化物が良好な物性を示す、加水分解性シリル基を有する有機重合体を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0017] 本発明は、水酸基を有する有機重合体（B）を前駆体とし、該有機重合体

(B) が有する水酸基を、アルカリ金属オキシ基を経て、炭素－炭素三重結合含有基に変換することによる、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体 (A) を製造する方法に関する。

[0018] (炭素－炭素三重結合を有する有機重合体 (A))

炭素－炭素三重結合の構造は特に限定されず、炭素－炭素三重結合を構成する2つの炭素原子のうち、1つの炭素原子上に置換基を持たない末端アルキン基 ($\text{HC}\equiv\text{C}-$)、及び、炭素－炭素三重結合を構成する2つの炭素原子のうち、いずれの炭素原子上にも置換基を有する内部アルキン基 ($\text{RC}\equiv\text{C}-$) のいずれであってもよい。ここで、Rは、炭素数1～6の一価の炭化水素基であり、炭素数は1～4が好ましく、1～2がより好ましい。また、前記炭化水素基はアルキル基であることが好ましい。反応性の観点から、炭素－炭素三重結合は末端アルキン基であることが好ましい。

[0019] 炭素－炭素三重結合は、酸素原子に直接結合して有機重合体 (A) に含まれていてもよいが、2価の炭化水素基を介して酸素原子に結合して有機重合体 (A) に含まれていることが好ましい。前記2価の炭化水素基の炭素数は1～8が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1～2がより更に好ましく、1が特に好ましい。本発明では、特に、プロパルギル基 ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$) が酸素原子に結合して有機重合体 (A) に含まれていることが好ましい。

[0020] 有機重合体 (A) が有する炭素－炭素三重結合の個数は特に限定されないが、有機重合体 (A) の1分子あたり平均して0.1～10個の炭素－炭素三重結合を有することが好ましく、より好ましくは0.5～6個である。有機重合体 (A) における炭素－炭素三重結合の位置は特に限定されず、主鎖骨格の末端に結合していてもよいし、側鎖として主鎖骨格に結合していてもよい。

[0021] 有機重合体 (A) の主鎖骨格は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖を有していてもよい。該主鎖骨格の種類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、およびポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体などのポリオキシアルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレンなどとの共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレンなどとの共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよびスチレンなどとの共重合体、ならびにこれらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体などの飽和炭化水素系重合体；ポリエステル系重合体；エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル系モノマーをラジカル重合して得られる（メタ）アクリル酸エステル系重合体、ならびに（メタ）アクリル酸系モノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、およびスチレンなどのモノマーをラジカル重合して得られる重合体などのビニル系重合体；前述の重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリアミド系重合体；ポリカーボネート系重合体；ジアリルフタレート系重合体；などの有機重合体が挙げられる。上記各重合体はブロック状、グラフト状などのように混在していてもよい。これらの中でも、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、および（メタ）アクリル酸エステル系重合体が比較的ガラス転移温度が低いことと、得られる硬化物が耐寒性に優れることから好ましく、ポリオキシアルキレン系重合体がより好ましい。

[0022] 有機重合体（A）は、上記した各種主鎖骨格のうち、いずれか1種の主鎖骨格を有する重合体でもよく、異なる主鎖骨格を有する重合体の混合物でもよい。また、混合物については、それぞれ別々に製造された重合体の混合物でもよいし、任意の混合組成になるように各重合体が同時に製造された混合物でもよい。

[0023] （水酸基を有する有機重合体（B））

本発明において前駆体として用いられる、水酸基を有する有機重合体（B）

）は、有機重合体（A）と同じ主鎖骨格を有し、かつ、水酸基を有する重合体であれば特に限定されない。水酸基が結合する位置は特に限定されず、主鎖骨格の末端に結合していてもよいし、側鎖として主鎖骨格に結合していてもよい。また、有機重合体（B）が有する水酸基の個数は特に限定されず、1個でもよいし、2個以上であってもよい。

[0024] 有機重合体（B）の数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算分子量として、3,000～100,000が好ましく、3,000～50,000がより好ましく、3,000～30,000が特に好ましい。数平均分子量が上記の範囲内であると、製造コストを適度な範囲内に抑えつつ、扱いやすい粘度を有し作業性に優れる有機重合体（B）を得やすい。

[0025] 有機重合体（B）の分子量としては、JIS K 1557の水酸基価の測定方法と、JIS K 0070に規定されたよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に水酸基濃度を測定し、有機重合体の構造（使用した重合開始剤によって定まる分岐度）を考慮して求めた末端基換算分子量で示すことも出来る。有機重合体（B）の末端基換算分子量は、重合体の一般的なGPC測定により求めた数平均分子量と上記末端基換算分子量の検量線を作成し、有機重合体（B）のGPCにより求めた数平均分子量を末端基換算分子量に換算して求めることも可能である。

[0026] 有機重合体（B）の分子量分布（ M_w/M_n ）は特に限定されないが、低粘度化が可能になることから、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以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。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。有機重合体（B）の分子量分布はGPC測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量から求めることが出来る。

[0027] 有機重合体（B）の製造方法は特に限定されず、公知の合成方法を使用することができるが、有機重合体（B）の主鎖骨格が、好ましい主鎖骨格であるポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、又は（メタ）ア

クリル酸エステル系重合体である場合について、その製造方法を以下に説明する。

[0028] (ポリオキシアルキレン系重合体)

有機重合体 (B) の主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体である場合、有機重合体 (B) は、例えば、水酸基を有する開始剤と触媒の存在下、モノエポキシドを開環重合することによって得ることができる。

[0029] 水酸基を有する開始剤としては特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、低分子量のポリオキシプロピレングリコール、低分子量のポリオキシプロピレントリオール、アリルアルコール、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、低分子量のポリオキシプロピレンモノアリルエーテル、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の、水酸基を1個以上有する有機化合物が挙げられる。

[0030] モノエポキシド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、 α -ブチレンオキサイド、 β -ブチレンオキサイド、ヘキセンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルスチレンオキシド等のアルキレンオキサイド類や、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類、アリルグリシジルエーテル類、アリールグリシジルエーテル類等が挙げられる。好ましくはプロピレンオキサイドである。

[0031] 触媒としては特に限定されないが、例えば、KOH、NaOH等のアルカリ触媒、トリフルオロボラン-エーテラート等の酸性触媒、アルミノポリフィリン金属錯体やシアン化コバルト亜鉛-グライム錯体触媒等の複合金属シアン化物錯体触媒等の公知の触媒を使用することができる。なかでも、複合金属シアン化物錯体触媒は、連鎖移動反応が少なく、高分子量でかつ分子量分布の狭い重合体を得られるため好ましい。また、数平均分子量の小さいポリオキシアルキレン系重合体に対し、塩基性化合物、例えばKOH、NaO

H、 KOCH_3 、 NaOCH_3 等を作用させ、さらに2官能以上のハロゲン化アルキル、例えば CH_2BrCl 、 CH_2Cl_2 、 CH_2Br_2 等を反応させることによる鎖延長反応によっても、高分子量のポリオキシアルキレン系重合体を得ることができる。

[0032] (飽和炭化水素系重合体)

有機重合体(B)の主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体である場合、有機重合体(B)の製造方法としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどの、炭素原子数2~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させて重合体を得た後、得られた重合体の分子鎖末端に水酸基を導入する方法などが挙げられる。

[0033] ((メタ)アクリル酸エステル系重合体)

有機重合体(B)の主鎖骨格が(メタ)アクリル酸エステル系重合体である場合、有機重合体(B)の製造方法としては、重合性不飽和基と水酸基を有する化合物(例えば、アクリル酸2-ヒドロキシエチル)を、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとともに共重合する方法が挙げられる。他の方法として、原子移動ラジカル重合などのリビングラジカル重合法によって(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを重合して重合体を得た後、得られた重合体の分子鎖末端に水酸基を導入する方法などが挙げられる。

[0034] (メタルオキシ化反応)

本発明では、まず、水酸基($-\text{OH}$)を有する有機重合体(B)に対し、塩基性化合物としてアルカリ金属塩を作用させて、アルカリ金属オキシ基($-\text{OM}$)を有する有機重合体(C)を形成する。

[0035] 前記アルカリ金属塩としては、有機重合体(B)が有する水酸基をアルカリ金属オキシ基に変換できる作用を有する塩基性化合物であれば特に限定されないが、例えば、アルカリ金属の水酸化物またはアルカリ金属アルコキシドが挙げられる。具体的には、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、およびセシウムアルコキシドなどが挙げられる。

。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 ι -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、およびカリウム ι -ブトキシドが好ましく、ナトリウムメトキシド、およびカリウムメ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特に好ましい。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。

[0036] 前記アルカリ金属塩の使用量は特に限定されず、目的の炭素－炭素三重結合導入率を考慮して適宜決定することができるが、例えば、有機重合体（B）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2.0以下が好ましく、1.8以下がより好ましい。アルカリ金属塩の使用量が少なすぎると、反応が十分に進行しない場合がある。逆に使用量が多すぎると、アルカリ金属塩が不純物として残留してしまい、副反応が進行してしまう可能性がある。

[0037] 有機重合体（B）に対してアルカリ金属塩を作用させる際の反応温度を、第一温度とする。第一温度は、重合体の水酸基とアルカリ金属塩との反応性を考慮して当業者が適宜設定することができ、特に限定されないが、例えば100℃以上180℃以下であってよい。有機重合体（B）が有する水酸基をアルカリ金属オキシ基に変換する反応を速やかに進行させる観点から、110℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましく、125℃以上がさらに好ましく、130℃以上がより更に好ましい。また、有機重合体（B）の分解などを抑制する観点から、第一温度は170℃以下が好ましく、160℃以下がより好ましく、150℃以下がさらに好ましく、140℃以下がより更に好ましい。

[0038] 水酸基からアルカリ金属オキシ基への変換は平衡反応であるため、当該変換により生じるアルコール等の副生物を留去しながら前記変換反応を実施することが好ましい。アルコールを効率よく留去するために、減圧下で前記変換反応を実施することが好ましい。

[0039] (低温化工程)

本発明では、以上によりアルカリ金属オキシ基を有する有機重合体 (C) を形成した後、その際の系の温度を維持したまま系に求電子剤を添加して炭素－炭素三重結合導入反応を行ってもよい。しかし、本発明の好ましい態様によると、アルカリ金属オキシ基を有する有機重合体 (C) を形成した後、該有機重合体 (C) を含む系の温度を、前記第一温度から第二温度まで低下させる。第二温度は第一温度よりも低い温度であればよいが、第一温度よりも 5℃ 以上低い温度であることが好ましく、10℃ 以上低い温度がより好ましく、30℃ 以上低い温度がさらに好ましい。このように比較的低い第二温度で次の炭素－炭素三重結合導入反応を行うことで、炭素－炭素三重結合の異性化反応がより抑制されて、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体をより効率よく製造することが可能となる。

[0040] また、低温化工程における粘度上昇を緩和するために、この工程の前、または途中に溶媒を添加してもよい。溶媒については特に限定されないが、例えば、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン、*t*－ブチルアルコール、*t*－ブチルメチルエーテル、クロロホルム、シクロヘキサン、1, 2－ジクロロエタン、ジエチルエーテル、ジグライム、1, 2－ジメトキシエタン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、エチルメチルケトン、*n*－ヘキサン、*n*－ヘプタン、トルエン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これらの中では、扱いやすさから、ジエチルエーテル、*n*－ヘキサン、*n*－ヘプタン、テトラヒドロフランが特に好ましい。

[0041] 第二温度としては、メタルオキシ化反応時の第一温度よりも低く、かつ、炭素－炭素三重結合導入反応は進行しながら、副反応の異性化反応を抑制できる温度を当業者が適宜設定すればよい。具体的には、30℃ 以上 120℃ 以下の範囲が好ましい。副反応の異性化反応を抑制しつつも、炭素－炭素三重結合導入反応を効率よく進行させる観点から、第二温度は 40℃ 以上が好ましく、50℃ 以上がより好ましく、60℃ 以上がさらに好ましく、70℃ 以上がより更に好ましい。また、副反応の異性化反応を十分に抑制する観点

から、第二温度は110℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましい。

[0042] (炭素-炭素三重結合導入反応)

本発明によると、有機重合体(C)を含む系の温度を、第一温度で維持しながら、または、前記第一温度から第二温度まで低下させた後、求電子剤として、炭素-炭素三重結合を有するブロモ化炭化水素化合物を当該系に添加し、第一温度または第二温度で、有機重合体(C)と前記ブロモ化炭化水素化合物間の反応を進行させることで、炭素-炭素三重結合を有する有機重合体(A)を形成する。

[0043] 炭素-炭素三重結合を有するブロモ化炭化水素化合物としては、特に限定されないが、例えば、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-ヘキシンなどが挙げられる。なかでも、臭化プロパルギルが好ましい。また、炭素-炭素三重結合を有するブロモ化炭化水素化合物に加えて、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の、炭素-炭素二重結合を有するハロゲン化炭化水素化合物などを添加、反応させてもよい。

[0044] 炭素-炭素三重結合を有するブロモ化炭化水素化合物の使用量は、特に限定されず、使用するブロモ化炭化水素化合物の反応性や、目的の炭素-炭素三重結合導入率を考慮して適宜決定することができる。具体的には、前記ブロモ化炭化水素化合物の使用量は、有機重合体(B)が有する水酸基に対するモル比として、0.6以上が好ましく、0.7以上がより好ましく、0.9以上がさらに好ましく、1.0以上が特に好ましい。また、前記モル比は5.0以下が好ましく、3.0以下がより好ましく、2.0以下がさらに好ましく、1.5以下がより更に好ましい。

[0045] 炭素-炭素三重結合導入反応の反応時間は特に限定されず、当業者が適宜設定することができるが、例えば、10分以上5時間以下であってよく、30分以上4時間以下が好ましく、1時間以上4時間以下がより好ましい。

[0046] 以上の反応により、有機重合体（B）が有する水酸基の水素原子が、炭素－炭素三重結合含有基に変換されて、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体（A）を製造することができる。本発明によると、炭素－炭素三重結合を有する求電子剤として、特許文献1で使用されているようなクロロ化炭化水素化合物ではなく、ブロモ化炭化水素化合物を用いることで、炭素－炭素三重結合含有基（例えば $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ ）からアレン基（例えば $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}-$ ）への異性化反応が抑制され、アレン基への異性化率が低く炭素－炭素三重結合の含有比率が高い有機重合体を取得することが可能となる。

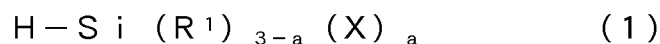
[0047] 以上により製造される炭素－炭素三重結合を有する有機重合体（A）は、硬化剤や硬化触媒と共に用いて硬化性材料として利用することができる。また、以下で説明するとおり、加水分解性シリル基を有する有機重合体を製造する際の前駆体として利用することもできる。

[0048] （加水分解性シリル基を有する有機重合体（D）の製造）

本発明の製造方法によって得られた炭素－炭素三重結合を有する有機重合体（A）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をヒドロシリル化反応させて、加水分解性シリル基を重合体に導入することで、加水分解性シリル基を有する有機重合体（D）を製造することができる。

[0049] （加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物）

加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に限定されないが、下記一般式（1）：



で表すことができる。式（1）中、 R' は、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化水素基、または、 $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を表す。前記炭化水素基は、ヘテロ含有基を有してもよい。 R' は、同一又は異なって、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 は水酸基または加水分解性基を表す。 a は1、2、または3である。

[0050] R' としては、例えば、水素原子；メチル基、エチル基などのアルキル基；

クロロメチル基、メトキシメチル基などのヘテロ含有基を有するアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基； R' がメチル基、フェニル基等である（ R' ）₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。好ましくはアルキル基であり、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、エチル基であり、特に好ましくは、メチル基である。 R^1 が複数存在する場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なるものであってもよい。

[0051] X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、およびアルケニルオキシ基などが挙げられる。加水分解性が穏やかで取扱いやすいことから、Xは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。

[0052] aは1、2、または3である。aとしては、2または3が好ましい。

[0053] 前記加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物の具体例としては、例えば、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ゲン化シラン類；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。中でも、ジメトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、又はメトキシメチルジメトキシシランが好ましい。

[0054] 前記加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物の使用量は、有機重合体(A)が有する炭素-炭素三重結合の量を考慮して適宜設定すればよい。具体的には、有機重合体(A)が有する炭素-炭素三重結合に対するヒドロシラン化合物のモル比は、反応性の観点から0.05以上10以下が好ましく、0.3以上2以下がより好ましい。

[0055] 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、特に限定されないが、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 $\text{Pt}\{(\text{vinyl})\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2(\text{vinyl})\}$ 、 $\text{Pt}\{\text{Me}(\text{vinyl})\text{SiO}\}_4$ 〕；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。また、白金触媒の活性を長時間維持するため、硫黄を加えることも好ましい。硫黄は、ヘキサン等の有機溶剤に溶解させた状態で添加することもできる。

[0056] ヒドロシリル化反応温度は、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、常温より高い温度が好ましく、具体的には、 $50^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $70^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。特に 70°C 以上のヒドロシリル化反応温度は、ヒドロシリル化反応の反応効率の観点から好ましい。また、白金触媒添加時の異物生成を抑制する目的で、 $40\sim 70^\circ\text{C}$ が好ましい。ヒドロシリル化反応中に温度を変化させても良い。

[0057] ヒドロシリル化反応の反応時間も適宜設定すればよいが、意図しない重合体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、30分以上15時間以下が好ましく、30分以上8時間以下がより好ましい。

[0058] 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。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。その使用量は特に限定されないが、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体

(A) 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。

[0059] 以上の工程によって、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体(A)に対するヒドロシリル化反応が進行し、1つの炭素－炭素三重結合に対して1又は2分子のヒドロシラン化合物が付加することで、加水分解性シリル基を有する有機重合体(D)を製造することができる。

[0060] 以上により製造される加水分解性シリル基を有する有機重合体(D)は、加水分解性シリル基の加水分解・縮合させる反応を利用した硬化性樹脂として利用することができる。その際には、シラノール縮合触媒等を配合することができる。本発明により製造された加水分解性シリル基を有する有機重合体(D)は、加水分解性シリル基の加水分解・縮合反応によって、靱性などの物性に優れた硬化物を与えることができる。

実施例

[0061] 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。なお、「部」は重量基準である。

[0062] 実施例中の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-8220GPC

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℃

[0063] 実施例中の末端基換算分子量は、水酸基価をJIS K 1557の測定方法により、ヨウ素価をJIS K 0070の測定方法により求め、有機重合体の構造（使用した重合開始剤によって定まる分岐度）を考慮して求めた分子量である。

[0064] (合成例1)

末端基換算分子量が約2,000のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし、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

オキサイドの重合を行い、両末端に水酸基を有する数平均分子量 27,900（末端基換算分子量 17,700）、分子量分布 $M_w/M_n = 1.21$ のポリオキシプロピレン（P-1）を得た。重合体（P-1）の粘度は、E 型粘度計（東京計器、測定コーン：3°C×R14）で測定した結果、39.3 Pa・s であった。

[0065] （実施例 1）

合成例 1 で得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン（P-1）の水酸基に対して 1.05 モル当量のナトリウムメトキシドを 28%メタノール溶液として添加した。130°C で真空脱揮によりメタノールを留去して、重合体が有する水酸基をアルカリ金属オキシ基に変換した。次いで、系の温度を 100°C に低下させ、この温度（第二温度）で、重合体（P-1）の水酸基に対して 1.16 モル当量の臭化プロパルギルを添加し、アルカリ金属オキシ基と 2 時間反応させることで、重合体にプロパルギル基を導入した。未反応の臭化プロパルギルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のプロパルギル基末端ポリオキシプロピレンに n-ヘキサンと水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、末端にプロパルギル基を有するポリオキシプロピレン（Q-1）を得た。重合体（Q-1）の粘度を E 型粘度計（東京計器、測定コーン：3°C×R14）で測定し、反応前後の粘度から増粘率を算出した。また、重合体（Q-1）の ^1H NMR 分析により、重合体中に導入されたアルキン基とアレン基のモル比を算出した。結果を表 1 に示す。

[0066] （比較例 1）

合成例 1 で得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン（P-1）の水酸基に対して 1.05 モル当量のナトリウムメトキシドを 28%メタノール溶液として添加した。130°C で真空脱揮によりメタノールを留去して、重合体が有する水酸基をアルカリ金属オキシ基に変換した。次いで、系の温度を 100°C に低下させ、この温度（第二温度）で、重合体（P-1）の水酸基に

対して1.16モル当量の塩化プロパルギルを添加し、アルカリ金属オキシ基と2時間反応させることで、重合体にプロパルギル基を導入した。未反応の塩化プロパルギルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のプロパルギル基末端ポリオキシプロピレンにn-ヘキサンと水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、末端にプロパルギル基を有するポリオキシプロピレン(Q-2)を得た。重合体(Q-2)の粘度をE型粘度計(東京計器、測定コーン:3°C×R14)で測定し、反応前後の粘度から増粘率を算出した。また、重合体(Q-2)の¹H NMR分析により、重合体中に導入されたアルキン基とアレン基のモル比を算出した。結果を表1に示す。

[0067] (比較例2)

合成例1で得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン(P-1)の水酸基に対して1.05モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。130°Cで真空脱揮によりメタノールを留去して、重合体が有する水酸基をアルカリ金属オキシ基に変換した。次いで、系の温度を130°C(第二温度)に維持しつつ、重合体(P-1)の水酸基に対して1.16モル当量の塩化プロパルギルを添加し、アルカリ金属オキシ基と2時間反応させることで、重合体にプロパルギル基を導入した。未反応の塩化プロパルギルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のプロパルギル基末端ポリオキシプロピレンにn-ヘキサンと水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、末端にプロパルギル基を有するポリオキシプロピレン(Q-3)を得た。重合体(Q-3)の粘度をE型粘度計(東京計器、測定コーン:3°C×R14)で測定し、反応前後の粘度から増粘率を算出した。また、重合体(Q-3)の¹H NMR分析により、重合体中に導入されたアルキン基とアレン基のモル比を算出した。結果を表1に示す。

[0068] [表1]

		実施例1	比較例1	比較例2
求電子剤		臭化プロパルギル	塩化プロパルギル	
反応温度(第二温度)	°C	100	100	130
粘度	Pa・s	44.2	52.0	64.7
増粘率		112%	118%	165%
アルキン基のモル比		98%	93%	45%
アレン基のモル比		2%	7%	55%

[0069] 表1から明らかなように、実施例1では、比較例1及び2と比較して、アレン基のモル比が減少して、アルキン基のモル比が大幅に増加している。このことより、求電子剤として、炭素－炭素三重結合を有するクロロ化炭化水素化合物ではなく、炭素－炭素三重結合を有するブロモ化炭化水素化合物を使用して炭素－炭素三重結合導入反応を実施することで、炭素－炭素三重結合の異性化反応を抑制して、炭素－炭素三重結合を有する有機重合体を効率良く製造できることが分かる。また、実施例1は、比較例1及び2と比較して、反応後の増粘率が小さくなっており、ブロモ化炭化水素化合物を用いることで、副反応による粘度上昇を抑制できることが分かる。

[0070] (実施例2)

実施例1で得られた重合体(Q-1)500gに対して、白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液)150 μ L、およびトリメトキシシラン8.37gを添加し、ヒドロシリル化反応を実施した。90°Cで2時間反応させた後、未反応のトリメトキシシランを減圧下留去する事により、末端にトリメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(R-1)を得た。シリル化反応前後の重合体の粘度をE型粘度計(東京計器、測定コーン:3°C×R14)で測定し、増粘率を算出した。

さらに、重合体(R-1)100部に対してオクチル酸錫0.75部、ラウリルアミン0.125部、および水0.6部を混合し、ポリエチレン製の

型枠に気泡が入らないように充填し、23℃50%RHで1時間、さらに70℃で20時間養生させて厚さ約3mmのシートを作製した。シートを3号ダンベル型に打ち抜き、23℃50%RHで引っ張り強度試験を行い、100%モジュラス(M100)、および破断時の強度(TB)を測定した。引っ張り強度の測定は、(株)島津製オートグラフ(AGS-J)を用い200mm/minの引張り速度で行った。結果を表2に示す。

[0071] (比較例3)

比較例1で得られた重合体(Q-2)500gに対して、白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液)150μL、およびトリメトキシシラン8.37gを添加し、ヒドロシリル化反応を実施した。90℃で2時間反応させた後、未反応のトリメトキシシランを減圧下留去する事により、末端にトリメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(R-2)を得た。シリル化反応前後の重合体の粘度をE型粘度計(東京計器、測定コーン:3°C×R14)で測定し、増粘率を算出した。

さらに、重合体(R-2)100部に対してオクチル酸錫0.75部、ラウリルアミン0.125部、および水0.6部を混合し、ポリエチレン製の型枠に気泡が入らないように充填し、23℃50%RHで1時間、さらに70℃で20時間養生させて厚さ約3mmのシートを作製した。シートを3号ダンベル型に打ち抜き、23℃50%RHで引っ張り強度試験を行い、100%モジュラス(M100)、および破断時の強度(TB)を測定した。引っ張り強度の測定は、(株)島津製オートグラフ(AGS-J)を用い200mm/minの引張り速度で行った。結果を表2に示す。

[0072]

[表2]

		実施例2	比較例3
シリル化前粘度	Pa・s	44.2	52.0
シリル化後粘度	Pa・s	64.1	107.1
増粘率		145%	206%
M100	MPa	0.45	0.23
TB	MPa	0.50	0.31

[0073] 表2から明らかなように、アルキン基含有率の高い実施例1の重合体に加水分解性シリル基を導入して得られた実施例2の重合体は、アルキン基含有率の比較的低い比較例1の重合体に加水分解性シリル基を導入して得られた比較例3の重合体と比較して、粘度が低く、硬化後に高い機械的強度を有することが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素－炭素三重結合を有する有機重合体（A）の製造方法であって、
- 水酸基を有する有機重合体（B）に対し塩基性化合物としてアルカリ金属塩を作用させて、アルカリ金属オキシ基を有する有機重合体（C）を形成する工程、
- 前記有機重合体（C）を含む系に、炭素－炭素三重結合を有するブROM化炭化水素化合物を添加し、反応させる工程、を含む、有機重合体（A）の製造方法。
- [請求項2] アルカリ金属オキシ基を有する有機重合体（C）を形成した後、炭素－炭素三重結合を有するブROM化炭化水素化合物を添加する前に、前記有機重合体（C）を含む系の温度を低下させる工程、をさらに含む、請求項1に記載の有機重合体（A）の製造方法。
- [請求項3] 前記有機重合体（A）は、ポリオキシアルキレン系の主鎖骨格を有する、請求項1又は2に記載の有機重合体（A）の製造方法。
- [請求項4] 前記アルカリ金属塩が、アルカリ金属アルコキシドである、請求項1～3のいずれか1項に記載の有機重合体（A）の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法によって炭素－炭素三重結合を有する有機重合体（A）を製造した後、該有機重合体（A）に、加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物を反応させる工程を含む、加水分解性シリル基を有する有機重合体（D）の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/006681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 65/329(2006.01) i; C08G 65/336(2006.01) i
FI: C08G65/329; 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

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

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

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-108213 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 25.04.1989 (1989-04-25) claims, page 2, example 1	1, 2, 4
X Y	CN 101798382 A (SHANGHAI UCHEM INC.) 11.08.2010 (2010-08-11) claims, example 3	1-5 2, 4
X Y	CN 102241820 A (UNIV. EAST CHINA SCIENCE & TECH.) 16.11.2011 (2011-11-16) claims, example 7	1, 3 2, 4
A	WO 2016/002907 A1 (KANEKA CORP.) 07.01.2016 (2016-01-07) entire text	1-5



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

"I" 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

07 April 2020 (07.04.2020)

Date of mailing of the international search report

21 April 2020 (21.04.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/006681

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 1-108213 A	25 Apr. 1989	(Family: none)	
CN 101798382 A	11 Aug. 2010	(Family: none)	
CN 102241820 A	16 Nov. 2011	(Family: none)	
WO 2016/002907 A1	07 Jan. 2016	US 2017/0107374 A1 whole document EP 3165572 A1 CN 106795366 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 65/329(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i FI: C08G65/329; 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		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で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	JP 1-108213 A (住友化学工業株式会社) 25.04.1989 (1989 - 04 - 25) 特許請求の範囲、2 頁、実施例 1	1, 2, 4
X	CN 101798382 A (SHANGHAI UCHEM INC.) 11.08.2010 (2010 - 08 - 11) Claims, Example 3	1-5
Y		2, 4
X	CN 102241820 A (UNIV. EAST CHINA SCIENCE & TECH.) 16.11.2011 (2011 - 11 - 16) Claims, Example 7	1, 3
Y		2, 4
A	WO 2016/002907 A1 (株式会社カネカ) 07.01.2016 (2016 - 01 - 07) 全文	1-5
☐ 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 07.04.2020		国際調査報告の発送日 21.04.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		権限のある職員（特許庁審査官） 渡辺 陽子 4J 9279 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/JP2020/006681

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	1-108213	A	25.04.1989	(ファミリーなし)	
CN	101798382	A	11.08.2010	(ファミリーなし)	
CN	102241820	A	16.11.2011	(ファミリーなし)	
WO	2016/002907	A1	07.01.2016	US 2017/0107374 A1	
				Whole document	
				EP 3165572 A1	
				CN 106795366 A	