

(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
2021年8月12日(12.08.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/157584 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/14 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/003810
- (22) 国際出願日: 2021年2月3日(03.02.2021)
- (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 2020-017360 2020年2月4日(04.02.2020) 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: 平林 和彦(HIRABAYASHI, Kazuhiko); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP). 岡井 次郎(OKAI, Jiro); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 佐々木 太亮(SASAKI, Taisuke); 〒3140103 茨城県神栖市東深芝15 株式会社カネカ鹿島工場内 Ibaraki (JP). 吉橋 健一(YOSHIHASHI, Kenichi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T

R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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).

(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 硬化性組成物および硬化物

(57) Abstract: Provided is a curable composition the viscosity of which is lowered. A curable composition according to one mode of the present invention contains a (meth)acrylic copolymer (A) having an alkoxysilyl group and a polyoxyalkylene polymer (B) having an alkoxysilyl group. The (meth)acrylic copolymer (A) randomly includes a repeating unit derived from a (meth)acrylic acid ester monomer (α). The (meth)acrylic acid ester monomer (α) has an alkyl group forming an ester bond with a (meth)acrylic acid. Said alkyl group has an alkoxy group having 1-5 carbon atoms. The repeating unit derived from the (meth)acrylic acid ester monomer (α) accounts for 5-20 wt% with respect to the weight of all repeating units included in the (meth)acrylic copolymer (A).

(57) 要約: 粘度を低下させた硬化性組成物を提供する。本発明の一態様に係る硬化性組成物は、アルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル系共重合体(A)と、アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(B)と、を含む硬化性組成物であって; (メタ)アクリル系共重合体(A)は、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位をランダムに含んでおり; (メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)は、(メタ)アクリル酸とエステル結合しているアルキル基を有しており、かつ、上記アルキル基は炭素数が1~5のアルコキシ基を有しており; (メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位は、(メタ)アクリル系共重合体(A)に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、5~20重量%含まれている。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物および硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物および硬化物に関する。

背景技術

[0002] アルコキシシリル基を有する重合体分子は、当該アルコキシシリル基が加水分解することにより、他の重合体分子との間でシロキサン結合を形成する。そして、この架橋反応によって、ゴム状の硬化物が得られることが知られている。この特徴を利用して、アルコキシシリル基を有する重合体は、シーリング材、接着剤、塗料などの広汎な用途に使用されている。

[0003] このような重合体の一例として、アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体が挙げられる。アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体を含む硬化性組成物は、作業性が良好であり、破断伸びや破断強度などの機械的物性のバランスにも優れている。しかし、ポリオキシアルキレン系重合体は、老化防止剤を使用しないと、3級炭素に結合した水素原子が酸化されやすい。そのため、硬化性組成物の耐候性が悪くなるという問題があった。

[0004] この問題を解決するために、アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体に、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系共重合体を混合した硬化性組成物が提案されている。例えば、特許文献1には、アルコキシシリル基を有するビニル重合体（A）、末端にアルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン化合物（B）、および、特定分子量のポリプロピレングリコール（C1）またはアルコキシシリル基を有していないビニル重合体（C2）を含有するシーリング材組成物が開示されている。特許文献2には、（A）アルコキシシリル基を有するオキシアルキレン重合体、および、（B）架橋性官能基を有する特定のビニル重合体を含むシーリング材組成物が開示されている。特許文献3には、加水分解性シリル基を有する（

メタ) アクリル酸エステル単量体を構成単量体に含む特定のビニル重合体、および、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン系重合体を含んでなる硬化性樹脂組成物が開示されている。特許文献4には、数平均分子量が10000以上のポリエーテル系重合体(Ⅰ)、および、架橋性官能基を重合体末端に少なくとも1個有するビニル系重合体(Ⅱ)を含有する硬化性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2004-018748号」

特許文献2：国際公開第2008/059872号パンフレット

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2014-118502号」

特許文献4：国際公開第2005/095492号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1～4に開示されている組成物には、粘度に関して改善の余地があった。すなわち、これらの組成物の粘度をさらに低下させることにより、作業性を向上させる余地が残されていた。

[0007] 本発明の一態様は、粘度を低下させた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] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様に係る硬化性組成物は、アルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル系共重合体(A)と、アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(B)と、を含む硬化性組成物であって、

上記(メタ)アクリル系共重合体(A)は、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位をランダムに含んでおり、

上記(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)は、(メタ)アクリル

酸とエステル結合しているアルキル基を有しており、かつ、上記アルキル基は炭素数が1～5のアルコキシ基を有しており、

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）由来の繰り返し単位は、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、5～20重量%含まれている。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、粘度を低下させた硬化性組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施の形態の一例について詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されない。

[0011] 本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」および／または「メタアクリル」を意味する。

[0012] [1. アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系共重合体（A）]

本発明の一態様に係る硬化性組成物は、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系共重合体（A）を含んでいる。この（メタ）アクリル系共重合体（A）は、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）由来の繰り返し単位をランダムに含んでいる。この（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）由来の繰り返し単位は、（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、5～20重量%含まれている（この値には臨界的意義が存在する）。ここで、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）とは、（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基を有しており、かつ、上記アルキル基は炭素数が1～5のアルコキシ基を有しているモノマーのことである。好ましくは、アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数は、1～5である。

[0013] （メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）由来の繰り返し単位の含有率の下限値は、（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、6重量%以上、7重量%以上、8重量%以上

、9重量%以上または10重量%以上であることがより好ましい。(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位の含有率の上限値は、(メタ)アクリル系共重合体(A)に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、19重量%以下または18重量%以下であることがより好ましい。

[0014] (メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位がランダムに含まれており、その含有率が上述の範囲であれば、(メタ)アクリル系共重合体(A)自体の粘度、および(メタ)アクリル系共重合体(A)を含む硬化性組成物の粘度を低減させることができる。23℃において測定した(メタ)アクリル系共重合体(A)自体の粘度は、200 Pa $\cdot$ s以下が好ましく、150 Pa $\cdot$ s以下が好ましく、130 Pa $\cdot$ s以下がより好ましい。粘度は、適切な粘度計によって測定できる。また、23℃において測定した硬化性組成物の粘度は、55 Pa $\cdot$ s以下が好ましく、53 Pa $\cdot$ s以下がより好ましい。

[0015] また、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位の含有率が上記の範囲ならば、(メタ)アクリル系共重合体(A)とアルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(B)との相溶性が高くなる。したがって、良好な性質の硬化性組成物および硬化物を得ることができる。

[0016] (メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位がランダムに含まれていない場合には、(メタ)アクリル系共重合体(A)自体の粘度や、ポリオキシアルキレン系重合体(B)との相溶性に悪影響が出る場合がある。この悪影響には、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)と、その他のモノマーとの極性の違いが原因していると考えられる。(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位がランダムに含まれていない重合体の例としては、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位が主鎖の主成分である重合体、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位をブロックで有している重合体が挙げ

られる。

[0017] 一実施形態において、(メタ)アクリル系共重合体(A)の数平均分子量は、4,000~80,000が好ましく、20,000~50,000がより好ましい。数平均分子量が4,000以上ならば、(メタ)アクリル系共重合体(A)の特性を十分に発揮させられる。数平均分子量が80,000以下ならば、粘度が高くなりすぎず、十分な作業性を確保できる。数平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定できる。

[0018] 一実施形態において、(メタ)アクリル系共重合体(A)の分子量分布は、1.8以下である。(メタ)アクリル系共重合体(A)の分子量分布は、好ましくは1.7以下であり、より好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。分子量分布が大きすぎると硬化性組成物の粘度が増大し、作業性が低下する傾向にある。

[0019] 重量平均分子量および数平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により測定できる。GPC測定には、移動相としてクロロホルム、固定相としてポリスチレンゲルカラムを用いることができる。また、これらの分子量は、ポリスチレン換算で算出できる。

[0020] このように分子量分布の小さい(メタ)アクリル系共重合体(A)は、例えば、リビングラジカル重合によって好適に製造できる。

[0021] 一実施形態において、(メタ)アクリル系共重合体(A)は、分子鎖の少なくとも一方の末端のみにアルコキシシリル基が分布している。したがって、分子全体としては、1個または2個のアルコキシシリル基を有している。このような共重合体は、例えば、[3.1.]節に説明されている製造方法によって製造できる。

[0022] 一実施形態において、(メタ)アクリル系共重合体(A)は、分子鎖の少なくとも一方の末端近傍にアルコキシシリル基が分布している。したがって、分子全体としては、1個以上のアルコキシシリル基を有しており、2個超

のアルコキシシリル基を有しうる。このような共重合体は、例えば、[3. 2.] 節に説明されている製造方法によって製造できる（この製造方法によれば、後述する（メタ）アクリル系共重合体（A1）が得られる）。

[0023] （メタ）アクリル系共重合体（A）に導入されているアルコキシシリル基の数は、分子全体として、平均して1.0個以上であるか、または1.0個より多い。一実施形態において、アルコキシシリル基の数は、好ましくは1.1個以上であり、より好ましくは1.2個以上である。別の実施形態において、アルコキシシリル基の数は、好ましくは2.2個以上であり、より好ましくは2.4個以上である。（メタ）アクリル系共重合体（A）に導入されているアルコキシシリル基の数の上限は、10.0個以下が好ましく、8.0個以下がより好ましく、6.0個以下がさらに好ましく、4.0個以下が特に好ましい。アルコキシシリル基の数が上記の範囲であれば、（メタ）アクリル系共重合体（A）を用いた硬化性組成物および硬化物の物性が良好となる。また、（メタ）アクリル系共重合体（A）は、分子鎖の少なくとも一方の末端（または末端領域）にアルコキシシリル基を有していることが好ましく、両方の末端（または末端領域）にアルコキシシリル基を有していることが好ましい。

[0024] [1. 1. （メタ）アクリル酸エステルモノマー]

本発明の一実施形態に係る（メタ）アクリル系共重合体（A）は、主鎖に、（メタ）アクリル酸エステルモノマーに由来する構成単位を含んでいる。主鎖を構成する（メタ）アクリル酸エステルモノマーは、上述の要件を満たす限り、特に限定されない。1種類のための（メタ）アクリル酸エステルモノマーを用いてもよいし、2種類以上の（メタ）アクリル酸エステルモノマーを組合せて用いてもよい。

[0025] このような（メタ）アクリル酸エステルモノマーの類型として、以下のものが挙げられる。

・（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）：（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基を有しており、かつ、上記アルキル基は炭素数

が1～5のアルコキシ基を有しているモノマー。アルキル基の炭素数は、1～5が好ましく、1～3がより好ましく、2が特に好ましい。アルコキシ基の炭素数は、1～3が好ましく、1～2がさらに好ましく、1が特に好ましい。

・（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ β ）：（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が1～5であるモノマー。

・（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）：（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が6～15であるモノマー。

・（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）：（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が16～25であるモノマー。

[0026] 上述した通り、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）由来の繰り返し単位の含有率は、（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、5～20重量%であり、10～20重量%が好ましい。（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ β ）由来の繰り返し単位の含有率は、（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、45～70重量%が好ましく、50～70重量%がより好ましい。（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）由来の繰り返し単位の含有率は、（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、0～25重量%が好ましく、10～25重量%がより好ましい。（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）由来の繰り返し単位の含有率は、（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、15～25重量%が好ましく、15～20重量%がより好ましい。このような組成で各（メタ）アクリル酸エステルモノマーを含有することにより、（メタ）アクリル系共重合体（A）は、良好な作業性、機械物性および耐候性を得ることができる。

[0027] （メタ）アクリル酸エステルモノマー（ β ）由来の繰り返し単位の含有率が上記の範囲ならば、（メタ）アクリル系共重合体（A）とポリオキシアル

キレン系重合体（B）との相溶性が十分に確保できる。（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）由来の繰り返し単位の含有率が10重量%以上ならば、低温下における粘度の上昇を防ぎ、作業性の低下を防止できる。また、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）由来の繰り返し単位の含有率が25重量%以下ならば、（メタ）アクリル系共重合体（A）とポリオキシアルキレン系重合体（B）との相溶性が十分に確保できる。（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）由来の繰り返し単位の含有率が15重量%以上ならば、（メタ）アクリル系共重合体（A）とポリオキシアルキレン系重合体（B）との相溶性が十分に確保できる。また、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）由来の繰り返し単位の含有率が25重量%以下ならば、低温下における粘度の上昇を防ぎ、作業性の低下を防止できる。

[0028] （メタ）アクリル酸エステルモノマーは、特に限定されず、従来公知のものが使用できる。（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）の例としては、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸イソプロポキシエチルが挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ β ）の例としては（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-ブチルが挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）の例としては、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシルが挙げられる。（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）の例としては、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸イコシル、（メタ）アクリル酸ドコシルが挙げら

れる。

[0029] 上述したモノマーの中で、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)としては、アクリル酸2-メトキシエチルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルモノマー(β)としては、アクリル酸ブチルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルモノマー(γ)としては、アクリル酸2-エチルヘキシルおよびアクリル酸ドデシルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルモノマー(δ)としては、アクリル酸オクタデシルが好ましい。これらのモノマーを選択することにより、製造される(メタ)アクリル系共重合体(A)は、粘度、ポリオキシアリレン系重合体(B)との相溶性、耐候性、機械物性、耐久性が高水準でバランスよく達成されうる。

[0030] 一実施形態において、(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)は、下記(a)および/または(b)である。

[0031] (a) (メタ)アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が1~5個であるモノマー。ただし、「アルキル基の炭素数」には、当該アルキル基が有するアルコキシ基に含まれる炭素は含めない。

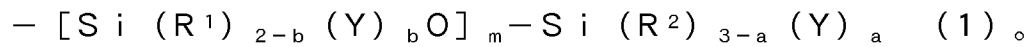
[0032] (b) (メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸イソプロポキシエチルからなる群から選ばれる1つ以上のモノマー。

[0033] (メタ)アクリル系共重合体(A)に含まれている(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、重合体(A)に含まれている全ての繰り返し単位を基準として、70重量%以上が好ましく、90%重量以上がより好ましい。(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位の含有率が70%以上であれば、製造される(メタ)アクリル系共重合体(A)は、ポリオキシアリレン系重合体(B)との相溶性が十分に確保でき、また、良好な耐候性、機械物性および耐久性が得られる。

[0034] [1. 2. アルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー]

(メタ)アクリル系共重合体(A)は、アルコキシシリル基を有する(メ

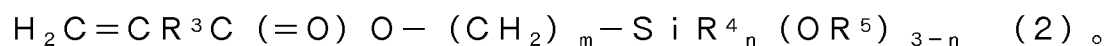
タ) アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位を含んでいる。一実施形態において、上記のアルコキシシリル基は、下記一般式(1)により表される。



[0035] 式中、 R^1 および R^2 は、独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、メトキシメチル基、または (R') ₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基である(このとき、 R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個存在する R' は同一であってもよく、異なってもよい)。 R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、当該 R^1 または R^2 は、同一であってもよく、異なってもよい。 Y は、炭素数1～20のアルコキシ基である(Y が2個以上存在するとき、当該 Y は同一であってもよく、異なってもよい)。 a は、0、1、2または3である。 b は、0、1または2である。 m は、0～19の整数である。また、 $a + mb \geq 1$ の関係を満たしている。

[0036] 一般に、アルコキシ基は、炭素数が少ない方が反応性は高い。すなわち、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基…の順に、反応性が低くなる。したがって、(メタ)アクリル系共重合体(A)の製造方法や用途に応じて、適宜アルコキシ基を選択できる。

[0037] アルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの具体的な構造は、特に制限されない。一例として、下記一般式(2)で示されるモノマーが挙げられる。



[0038] 式中、 R^3 は、水素またはメチル基である。 R^4 および R^5 は、水素、メチル基およびエチル基からなる群より選択される1種類以上である。 R^4 および/または R^5 が複数存在する場合、当該 R^4 および/または R^5 は独立に選択される。 m は、0～10の整数である。 n は、0～2の整数である。

[0039] アルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーの具体例としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタク

リロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランが挙げられる。

[0040] 〔２．（メタ）アクリル系共重合体（Ａ１）〕

一実施形態において、（メタ）アクリル系共重合体（Ａ）は、ＸブロックおよびＹブロックを有しており、分子中にＸＹジブロック構造またはＸＹＸトリブロック構造を含んでいる。このような（メタ）アクリル系共重合体を、本明細書では、（メタ）アクリル系共重合体（Ａ１）と称する。なお、（メタ）アクリル系共重合体（Ａ）の分子全体の構造は、ＸＹジブロック構造またはＸＹＸトリブロック構造を含んでいれば特に限定されず、例えば、ＸＹＸＹテトラブロック構造であってもよい。

[0041] ここで、「ＸＹＸトリブロック構造」とは、当業者間で一般に言われている「ＡＢＡトリブロック構造」を意味する。ＸＹジブロック構造およびＸＹＸトリブロック構造におけるＸ／Ｙの比は、（５／９５）～（６０／４０）が好ましく、（１５／８５）～（４０／６０）がより好ましい。

[0042] 一実施形態において、（メタ）アクリル系共重合体（Ａ１）の分子はＸＹジブロック構造である。ＸＹジブロック構造の分子において、Ｘブロックとは、分子の一方の末端から４０％以下、３０％以下または２５％以下の領域でありうる（分子に含まれる全ユニットを１００％とする）。ここで、Ｘブロックは、アルコキシシリル基が相対的に多く分布している側のブロックである。

[0043] 一実施形態において、（メタ）アクリル系共重合体（Ａ１）の分子はＸＹＸトリブロック構造である。ＸＹＸトリブロック構造の分子において、Ｘブロックとは、分子の末端から４０％以下、３０％以下または２５％以下の領域でありうる（分子に含まれる全ユニットを１００％とする）。ここで、Ｘブロックは、分子の両末端に位置しているブロックである。

[0044] （メタ）アクリル系共重合体（Ａ１）は、（メタ）アクリル酸エステルモ

ノマー (α) 由来の繰り返し単位を、(メタ) アクリル系共重合体 (A 1) に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として 5 ~ 20 重量%、ランダムに含んでいる。ここで、(メタ) アクリル酸エステルモノマー (α) 由来の繰り返し単位は、X ブロックと Y ブロックとで異なってもよい。つまり、分子全体として、(i) (メタ) アクリル酸エステルモノマー (α) 由来の繰り返し単位がランダムに分布しており、(ii) 当該繰り返し単位の含有率が 5 ~ 20 重量% (好ましくは 10 ~ 20 重量%) であれば、(メタ) アクリル系共重合体 (A 1) の範疇に含まれる。

[0045] 一実施形態において、(メタ) アクリル系共重合体 (A 1) は、アルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位を有している。このアルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、X ブロックに相対的に多く含まれている。具体的には、X ブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、平均で 1.0 個以上である。一方、Y ブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、Y ブロックに含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、0 ~ 3 重量%である。したがって、アルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、(メタ) アクリル系共重合体 (A 1) において、末端(一端または両端)に局在している。

[0046] X ブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、平均して 1.5 個以上が好ましく、1.7 個以上がより好ましい。同じく、X ブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、X ブロックに含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、3 重量%超が好ましく、4.5 重量%以上がより好ましく、5 重量%以上がさらに好ましい。Y ブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位の上限值は、Y

ブロックに含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、2重量%以下が好ましく、1重量%以下がより好ましい。Yブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位の下限値は、Yブロックに含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、0重量%超が好ましく、0重量%以上がより好ましい。

[0047] 一実施形態においては、(メタ)アクリル系共重合体(A1)に導入されているアルコキシシリル基の数は、XブロックとYブロックとで異なり、具体的には上述した通りである。(メタ)アクリル系共重合体(A1)がXYジブロック構造を取る場合、分子全体としては、平均して1個以上であり、好ましくは1.1個以上、より好ましくは1.2個以上のアルコキシシリル基が導入されている。(メタ)アクリル系共重合体(A1)がXYXトリブロック構造またはXYXYテトラブロック構造を取る場合、分子全体としては、平均して2個以上、好ましくは2.2個以上、より好ましくは2.4個以上のアルコキシシリル基が導入されている。(メタ)アクリル系共重合体(A1)に導入されているアルコキシシリル基の数の上限は、10.0個以下が好ましく、8.0個以下がより好ましく、6.0個以下がさらに好ましく、4.0個以下が特に好ましい。アルコキシシリル基の数が上記の範囲であれば、(メタ)アクリル系共重合体(A1)を用いた硬化性組成物および硬化物の物性が良好となる。

[0048] [3. (メタ)アクリル系共重合体(A)および(メタ)アクリル系共重合体(A1)の製造方法]

(メタ)アクリル系共重合体(A)の重合方法は特に限定されず、公知の重合方法を用いることができる(ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法など)。中でも、重合体分子の末端に官能基を導入でき、XYブロック重合体やXYXブロック重合体を合成できることから、リビング重合法が好ましい。リビング重合法の例としては、リビングラジカル重合法、リビングカチオン重合法、リビングアニオン重合法が挙げられ、その中でもリビングラジカル重合法がアクリル酸エステルモノマーの重合に適している。リ

リビングラジカル重合法の例としては、以下が挙げられる。

- ・原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization; ATRP (J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614; Macromolecules. 1995, 28, 1721を参照))
- ・一電子移動重合 (Single Electron Transfer Polymerization; SET-LRP (J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14156; JPSCHEM 2007, 45, 1607を参照))
- ・可逆移動触媒重合 (Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization; RTCP (「有機触媒で制御するリビングラジカル重合」『高分子論文集』68, 223-231 (2011); 特開2014-111798を参照))
- ・可逆的付加-開裂連鎖移動重合法 (RAFT重合)
- ・ニトロキシラジカル法 (NMP法)
- ・有機テルル化合物を用いる重合法 (TERP) 法
- ・有機アンチモン化合物を用いる重合法 (SBRP法)
- ・有機ビスマス化合物を用いる重合法 (BIRP)
- ・ヨウ素移動重合法。

[0049] [3. 1. 製造方法の第1の形態]

一例において、(メタ)アクリル系共重合体(A)は、特開2007-302749公報に記載の方法によって製造される。その中でも、アルケニル基を少なくとも1個有する(メタ)アクリル系重合体に、アルコキシシリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下にて付加させる方法が、制御がより容易である点において好ましい。

[0050] この方法では、以下のようにしてアルコキシシリル基を(メタ)アクリル系重合体に導入する。

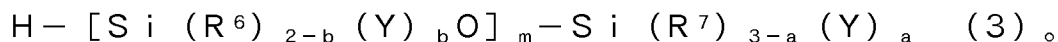
1. (メタ)アクリル酸エステル系モノマーをリビングラジカル重合し、(メタ)アクリル系重合体を得る。
2. 1で得られた(メタ)アクリル系重合体に、重合性の低いアルケニル基

を少なくとも2個有する化合物（ジエン化合物）を反応させ、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を得る。

3. 2で得られたビニル系重合体に、アルコキシシリル基を有するヒドロシラン化合物を、ヒドロシリル化触媒存在下にて付加させる。

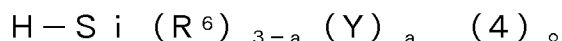
[0051] より具体的には、上記の方法は、リビングラジカル重合により（メタ）アクリル系重合体の製造において、重合反応の終期または所定モノマーの反応終了後に、ジエン化合物（1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなど）を反応させることにより実施される。

[0052] アルコキシシリル基を有するヒドロシラン化合物は、特に限定されない。代表例としては、一般式（3）で示される化合物が例示される。



[0053] 一般式（3）中、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、メトキシメチル基、または $(\text{R}^8)_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基から選択される（式中、 R^8 は炭素数1～20の1価の炭化水素基である。3個存在する R^8 は、同一であってもよく、異なってもよい）。 R^6 または R^7 が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は、炭素数1～20のアルコキシ基を表す。 Y が2個以上存在するとき、当該 Y は、同一であってもよく、異なってもよい。 a は、0、1、2または3を表す。 b は、0、1、または2を表す。 m は、0～19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足する。

[0054] これらヒドロシラン化合物の中でも、下記一般式（4）で表される化合物が、入手容易な点から好ましい。



[0055] 一般式（4）中、 R^6 および Y は上述の通りである。 a は、1～3の整数である。

[0056] アルコキシシリル基を有するヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、通常、遷移金属触媒が用いられる。遷移金属触媒の例としては

、白金系触媒が挙げられる。白金単体；担体（アルミナ、シリカ、カーボンブラックなど）に白金固体を分散させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトンなどとの錯体；白金－オレフィン錯体；白金（0）－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金系触媒以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 が挙げられる。

[0057] [3. 2. 製造方法の第2の形態]

一実施形態において、（メタ）アクリル系共重合体（A）は、下記第1 a工程および第2 a工程、または、下記第1 b工程および第2 b工程、を含む製造方法によって製造できる。この製造方法ではブロック共重合体が製造されるので、得られる（メタ）アクリル系共重合体（A）は、（メタ）アクリル系共重合体（A1）である。この製造方法により得られる（メタ）アクリル系共重合体（A1）は、重合体の粘度が低下している点において好ましい。

[0058] なお、以下の記載において、「アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを0重量%含む」とは、「アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを含まない」ことを意味する。

[0059] （第1 a工程）リビング重合開始剤によって、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを（好ましくは3重量%超）含む（メタ）アクリル酸エステルモノマー混合物を重合させる工程。

[0060] （第2 a工程）第1 a工程後の反応系に、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを0～3重量%含む（メタ）アクリル酸エステルモノマー混合物を加えて重合させる工程。

[0061] （第1 b工程）リビング重合開始剤によって、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを0～3重量%含む（メタ）アクリル酸エステルモノマー混合物を重合させる工程。

[0062] （第2 b工程）第1 b工程後の反応系に、アルコキシシリル基を有する（

メタ) アクリル酸エステルモノマーを(好ましくは3重量%超)含む(メタ) アクリル酸エステルモノマー混合物を加えて重合させる工程。

[0063] 以下、(メタ) アクリル共重合体(A 1)の構造ごとに、各工程をより具体的に説明する。

[0064] (共重合体がX Yジブロック構造である場合)

X Yジブロック構造の分子である(メタ) アクリル酸共重合体(A 1)は、上述の第1 a工程および第2 a工程によって、または第1 b工程および第2 b工程によって、製造できる。このとき、第1 a工程および第2 b工程によって、アルコキシシリル基が相対的に多く含まれるXブロックが形成される。一方、第2 a工程および第1 b工程によって、アルコキシシリル基が相対的に少なく含まれるYブロックが形成される。

[0065] 第1 a工程においては、リビング重合開始剤によって、アルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマーを重合させる。リビング重合開始剤としては、例えば、分子内にハロゲン基を1つ有する開始剤を用いることができる。アルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマーの量は、開始剤の1モル当量に対して、1~10モル当量とすることができる。また、必要に応じて、アルコキシシリル基を有さない(メタ) アクリル酸エステルモノマーを1~100モル当量、一緒に重合してもよい。好ましくは、第1 a工程において反応系に加えられるアルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマーの量は、第1 a工程において反応系に加えられるモノマー混合物の、3重量%超を占めている。

[0066] 第2 a工程においては、第1 a工程後の反応系に、アルコキシシリル基を有さない(メタ) アクリル酸エステルモノマーを加えて重合させる。アルコキシシリル基を有さない(メタ) アクリル酸エステルモノマーの投入量は、第1 a工程で得られる重合物の1モル当量に対して、2~600モル当量でありうる。第2 a工程において、アルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノマーを反応系に加えてもよい。第2 a工程において反応系に加えられるアルコキシシリル基を有する(メタ) アクリル酸エステルモノ

ノマーの量は、第2 a 工程において反応系に加えられるモノマー混合物の、0～3 重量%を占めている。

[0067] 第1 b 工程においては、リビング重合開始剤によって、アルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマーを重合させる。リビング重合開始剤としては、第1 a 工程と同じものが利用できる。アルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマーの量は、開始剤の1 モル当量に対して、2～600モル当量とすることができる。第1 b 工程において、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを反応系に加えてもよい。第1 b 工程において反応系に加えられるアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーの量は、第1 b 工程において反応系に加えられるモノマー混合物の、0～3 重量%を占めている。

[0068] 第2 b 工程においては、第1 b 工程後の反応系に、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを加えて重合させる。アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーの量は、第1 b 工程で得られる重合体1モル当量に対して、1～10モル当量とすることができる。また、必要に応じて、アルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマーを1～100モル当量、一緒に重合してもよい。好ましくは、第2 b 工程において反応系に加えられるアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーの量は、第2 b 工程において反応系に加えられるモノマー混合物の、3重量%超を占めている。

[0069] 上記の工程において、「アルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマー」の例としては、[1. 1.] 節で説明した（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）、（ β ）、（ γ ）、（ δ ）が挙げられる。これは、以下の説明でも同様である。

[0070] （共重合体がXYXトリブロック構造である場合）

XYXトリブロック構造の分子である（メタ）アクリル酸共重合体（A1）は、上述の第1 a 工程および第2 a 工程の後、追加の重合工程（a）を経

ることによって、製造できる。このとき、第1 a 工程および追加の重合工程 (a) によって、アルコキシシリル基が相対的に多く含まれるXブロックが形成される。なお、この製造方法に関しては、特開2018-162394号の記載を参照することができる。

[0071] 追加の重合工程 (a) では、第2 a 工程後の反応系に、アルコキシシリル基を有する (メタ) アクリル酸エステルモノマーを加えて重合させる。アルコキシシリル基を有する (メタ) アクリル酸エステルモノマーの投入量は、第2 a 工程で得られる重合体の1モル当量に対して、1~10モル当量でありうる。また、必要に応じて、アルコキシシリル基を有さない (メタ) アクリル酸エステルモノマーを1~100モル当量、一緒に重合してもよい。好ましくは、追加の重合工程 (a) において反応系に加えられるアルコキシシリル基を有する (メタ) アクリル酸エステルモノマーの量は、当該工程において反応系に加えられるモノマー混合物の、3重量%超を占めている。

[0072] YXYトリブロック構造の分子である (メタ) アクリル酸共重合体 (A1) は、上述の第1 b 工程および第2 b 工程の後、追加の重合工程 (b) をすることによって、製造できる。このとき、第2 b 工程によって、アルコキシシリル基が相対的に多く含まれるXブロックが形成される。

[0073] 追加の重合工程 (b) では、第2 b 工程後の反応系に、アルコキシシリル基を有さない (メタ) アクリル酸エステルモノマーを加えて重合させる。アルコキシシリル基を有さない (メタ) アクリル酸エステルモノマーの投入量は、第2 b 工程で得られる重合体の1モル当量に対して、2~600モル当量でありうる。追加の重合工程 (b) において、アルコキシシリル基を有する (メタ) アクリル酸エステルモノマーを反応系に加えてもよい。追加の重合工程 (b) において反応系に加えられるアルコキシシリル基を有する (メタ) アクリル酸エステルモノマーの量は、当該工程において反応系に加えられるモノマー混合物の、0~3重量%を占めている。

[0074] (共重合体が4つ以上のブロックを有する場合)

上述した第1 a 工程、第2 a 工程、第1 b 工程、第2 b 工程および追加の

重合工程を適宜組み合わせることによって、4つ以上のブロックを有する（メタ）アクリル系共重合体（A1）を製造できる。例えば、XYXYテトラブロック構造を有する（メタ）アクリル系共重合体（A1）を製造できる。

[0075] 上述の製造方法において、アルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマーとして加えられるアルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマーには、全てのモノマーの重量を基準として、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）が5～20重量%含まれている。

[0076] 第2の形態の製造方法を採用した場合、（メタ）アクリル系共重合体（A1）の分子の一端または両端（重合時における分子鎖の伸長末端）に、ハロゲン原子が残存している場合がある。一実施形態において、（メタ）アクリル系共重合体（A1）は、重合時における分子鎖の伸長末端1個あたり、平均して1個以上のハロゲン原子を有している。

[0077] [3. 3. リビングラジカル重合による（メタ）アクリル系重合体の製造に関する一般的な事項]

上記に例示した製造方法はいずれも、リビングラジカル重合法を採用することにより、好適に実行できる。その中でも、原子移動ラジカル重合、一電子移動重合、および可逆移動触媒重合が好ましい。

[0078] より好ましい製造方法としては、ATRPまたはSET-LRPを利用して、遷移金属または遷移金属錯体（遷移金属化合物と配位子とからなる）を触媒とする、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合方法を挙げることができる。さらに、遷移金属類を触媒としないRTCPも挙げられる。

[0079] 遷移金属錯体を触媒とするリビングラジカル重合のメカニズムには、現在のところ、ATRPおよびSET-LRPの2通りの解釈がある。ATRPに基づいて解釈すると、リビングラジカル重合は、以下の2つの反応の平衡からなる（例として、銅錯体を使用する場合で説明する）。

[0080] (a) 1価銅錯体は、重合体末端のハロゲンを引き抜いてラジカルを発生させ、2価銅錯体となる。

[0081] (b) 2価銅錯体は、重合末端のラジカルにハロゲンを付加し、1価銅錯体となる。

[0082] 一方、SET-LRPに基づいて解釈すると、リビングラジカル重合は、以下の3つの反応の平衡からなる（例として、銅錯体を使用する場合で説明する）。

[0083] (a) 0価の金属銅または銅錯体は、重合体末端のハロゲンを引き抜いてラジカルを発生させて、2価銅錯体となる。

[0084] (b) 2価銅錯体は、重合末端のラジカルにハロゲンを付加して、0価銅錯体となる。

[0085] (c) 1価銅錯体は、不均化して、0価および2価の銅錯体となる。

[0086] 上述した製造方法も、いずれかのリビングラジカル重合系として解釈されるが、本発明では両者を特に区別しない。触媒に遷移金属または遷移金属化合物と配位子とを用いたリビングラジカル重合系であれば全て、本発明の範疇に含まれる。

[0087] また、ATRPを改良した合成方法である、Activators Regenerated by Electron Transfer: ARGENTも報告されている（Macromolecules, 2006, 39, 39）。この方法は、重合の遅延または停止の原因となる高酸化遷移金属錯体を、還元剤を用いて減らすことによって、遷移金属錯体が少ない低触媒条件においても、速やかに高反応率まで重合反応を進行させることができる。このARGENTも、本発明では採用できる。

[0088] （製造方法による（メタ）アクリル系共重合体（A）の構造の特定）

一実施形態において、（メタ）アクリル系共重合体（A）は、上述の製造方法により得られる共重合体として定義される。すなわち、（メタ）アクリル系共重合体（A）は、第1a工程および第2a工程、または、第1b工程および第2b工程、を含む製造方法によって得られる共重合体でありうる。

[0089] 上述の製造方法は、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを共重合により導入する。そのため、得られる共重合体分子におけるアルコキシシリル基の位置を具体的に特定することは、およそ実際の

ではない。

[0090] また、上述の製造方法において、第1 a工程および第2 a工程（または、第1 b工程および第2 b工程）で同じ種類のアルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマーを反応系に加える場合、得られる共重合体の主鎖構造は、XブロックもYブロックも同じになる。このような共重合体において、XブロックとYブロックとの境界を具体的に特定することは、およそ实际的でない。

[0091] このような事情のため、（メタ）アクリル系共重合体（A）を、共重合体分子の具体的な構造として定義するのではなく、上述の製造方法により得られる共重合体として定義せざるをえない場合がある。

[0092] 以下、本発明の一実施形態における製造方法に使用できる各種の薬剤について、個別に説明する。これらの薬剤はいずれも、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組合せて用いてもよい。また、これらの薬剤自体を重合系に投入してもよいし、重合系内でこれらの薬剤が生成するようにしてもよい。

[0093] （a. 開始剤）

開始剤としては、分子内にハロゲン基を1つ有するラジカル開始剤を使用することができる。このような開始剤の例としては、2-ブロモイソ酪酸エチル、2-ブロモ酪酸エチル（ α -ブロモ酪酸エチルとも称する）、ブロモ酢酸エチル、ブロモ酢酸メチル、（1-ブロモエチル）ベンゼン、アリルブロミド、2-ブロモプロピオン酸メチル、クロロ酢酸メチル、2-クロロプロピオン酸メチル、（1-クロロエチル）ベンゼンが挙げられる。

[0094] 容易に入手できるという観点からは、2-ブロモ酪酸エチル、（1-ブロモエチル）ベンゼン、クロロ酢酸メチルが好ましい。反応性および安全性の観点からは、2-ブロモ酪酸エチルが好ましい。

[0095] また、開始剤として、アルコキシシリル基を有する開始剤を用いてもよい。あるいは、重合反応前または重合反応後などに、開始剤中にアルコキシシリル基を導入してもよい。このような方法によっても、アルコキシシリル基

を少なくとも末端部に有する（メタ）アクリル系共重合体（A）を製造できる。

[0096] (b. 重合触媒)

還元剤を使用する場合も還元剤を使用しない場合も、ATRP系においては、周期表の7族、8族、9族、10族または11族元素を中心金属とする金属錯体を用いることができる。その中でも、特に1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄を中心金属とする金属錯体が好適である。

[0097] 具体例を挙げると、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅などがある。銅化合物を重合触媒として用いる場合には、触媒活性を高めるために、アミン配位子を重合系に添加することが好ましい。また、二価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ）も、触媒として好適である。この触媒を使用する場合は、触媒活性を高めるために、アルミニウム化合物（トリアルコキシアルミニウムなど）を重合系に添加することが好ましい。さらに、二価の塩化鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体（ $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ）も、触媒として好適である。

[0098] 上述した中では、銅触媒が廉価で好ましい。触媒活性が高めて生産性を高めるために、多座アミンと銅触媒とを組合せて使用することがより好ましい。

[0099] (c. 多座アミン)

配位子として使用されうる多座アミンの例としては、以下が挙げられる。

- ・二座配位の多座アミン：2，2-ビピリジン、4，4'-ジー（5-ノニル）-2，2'-ビピリジン、N-（n-プロピル）ピリジルメタンイミン、N-（n-オクチル）ピリジルメタンイミン
- ・三座配位の多座アミン：N，N，N'，N'，N'-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-プロピル-N，N-ジ（2-ピリジルメチル）アミン
- ・四座配位の多座アミン：ヘキサメチルトリス（2-アミノエチル）アミン

- (Me₆TREN)、N, N-ビス(2-ジメチルアミノエチル)-N, N'-ジメチルエチレンジアミン、2, 5, 9, 12-テトラメチル-2, 5, 9, 12-テトラアザテトラデカン、2, 6, 9, 13-テトラメチル-2, 6, 9, 13-テトラアザテトラデカン、4, 11-ジメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザビシクロヘキサデカン、N', N''-ジメチル-N', N''-ビス((ピリジン-2-イル)メチル)エタン-1, 2-ジアミン、トリス[(2-ピリジル)メチル]アミン、2, 5, 8, 12-テトラメチル-2, 5, 8, 12-テトラアザテトラデカン
- ・五座配位の多座アミン：N, N, N', N'', N''', N'''' , N'''''-ヘプタメチルテトラエチレントトラミン
 - ・六座配位の多座アミン：N, N, N', N'-テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン
 - ・ポリアミン：ポリエチレンジアミン。

[0100] (d. 塩基)

重合系中に存在または発生する酸を中和して、酸の蓄積を防ぐために、塩基を重合系に添加してもよい。塩基の例としては、以下が挙げられる。

- ・モノアミン：モノアミンとは、塩基として作用する部位が、1分子あたり1個ある化合物を指す。モノアミンの例としては、一級アミン(メチルアミン、アニリン、リシンなど)、二級アミン(ジメチルアミン、ピペリジンなど)、三級アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミンなど)、芳香族系アミン(ピリジン、ピロールなど)、アンモニアが挙げられる。
- ・ポリアミン：ポリアミンの例としては、ジアミン(エチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミンなど)、トリアミン(ジエチレントリアミン、ペンタメチルジエチレントリアミンなど)、テトラミン(トリエチレントトラミン、ヘキサメチルトリエチレントトラミン、ヘキサメチレントトラミンなど)、ポリエチレンジアミンなどが挙げられる。
- ・無機塩基：無機塩基とは、周期表の1族および2族に属する元素の単体または化合物を指す。周期表の1族および2族に属する元素の単体の例として

は、リチウム、ナトリウム、カルシウムが挙げられる。周期表の1族および2族に属する元素の化合物の例としては、ナトリウムメトキシド、カリウムエトキシド、メチルリチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、フェノキシナトリウム、フェノキシカリウム、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウムが挙げられる。

[0101] (e. 還元剤)

銅錯体を触媒とするリビングラジカル重合においては、還元剤を併用することにより、重合活性が向上することが知られている (ARGET ATRP)。ARGET ATRPにおいては、重合反応の遅延または停止の原因となる高酸化遷移金属錯体 (ラジカル同士のカップリングなどによって生じる) を、還元して減少させることにより、重合活性が向上すると考えられている。これによって、通常ならば数百～数千 ppm 必要な遷移金属触媒を、数十～数百 ppm まで減少させることができる。本発明の一実施形態における製造方法では、還元剤を用いて、ARGET ATRP と同様の反応機構とすることができる。還元剤の例としては、以下が挙げられる。

[0102] (銅錯体を還元する際に酸を発生させない還元剤)

・金属：金属の例としては、アルカリ金属 (リチウム、ナトリウム、カリウムなど)、アルカリ土類金属 (ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウムなど)、典型金属 (アルミニウム、亜鉛など)、遷移金属 (銅、ニッケル、ルテニウム、鉄など) が挙げられる。これらの金属は、水銀との合金 (アマルガム) の形態で用いることもできる。

・金属化合物：金属化合物の例としては、金属塩、金属錯体が挙げられる。金属錯体に配位している配位子の例としては、一酸化炭素、オレフィン、含窒素化合物、含酸素化合物、含リン化合物、含硫黄化合物が挙げられる。より具体的な例としては、金属とアンモニア／アミンとの化合物、三塩化チタ

ン、チタンアルコキシド、塩化クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、塩化鉄、塩化銅、臭化銅、塩化スズ、酢酸亜鉛、水酸化亜鉛、カルボニル錯体 ($\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 Co_2CO_8 など)、オレフィン錯体 ($[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{cod})]$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$ など；codはシクロオクタジエンを表す)、ホスフィン錯体 ($[\text{RhCl}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ 、 $[\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ など) が挙げられる。

・有機スズ化合物：具体例としては、オクチル酸スズ、2-エチルヘキシル酸スズ、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズメルカプチド、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレートが挙げられる。

・リンまたはリン化合物：具体例としては、リン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ヘキサメチルホスフォラストリアミド、ヘキサエチルホスフォラストリアミドが挙げられる。

・硫黄または硫黄化合物：具体例としては、硫黄、ロンガリット類、ヒドロサルファイト類、二酸化チオ尿素が挙げられる。ロンガリットとは、スルホキシル酸塩のホルムアルデヒド誘導体のことを指し、一般式： $\text{MSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$ で表される（式中、MはNaまたはZnである）。ロンガリットの具体例としては、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート、亜鉛ホルムアルデヒドスルホキシレートが挙げられる。ヒドロサルファイトとは、次亜硫酸ナトリウムおよび次亜硫酸ナトリウムのホルムアルデヒド誘導体を指す。

[0103] （銅錯体を還元する際に酸を発生させる還元剤（水素化物還元剤））

・金属水素化物：具体例としては、水素化ナトリウム、水素化ゲルマニウム、水素化タングステン、アルミニウム水素化物（水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化アルミニウムリチウム、水素アルミニウムナトリウム、水素化トリエトキシアルミニウムナトリウム、水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウムナトリウムなど）、有機スズ水素化物（水素化トリフェニ

ルスズ、水素化トリ－n－ブチルスズ、水素化ジフェニルスズ、水素化ジ－n－ブチルスズ、水素化トリエチルスズ、水素化トリメチルスズなど）が挙げられる。

・ケイ素水素化物：具体例としては、トリクロロシラン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、ジフェニルシラン、フェニルシラン、ポリメチルヒドロシロキサンが挙げられる。

・ホウ素水素化物。具体例としては、ボラン、ジボラン、水素化ホウ素ナトリウム、水素化トリメトキシホウ酸ナトリウム、硫化水素化ホウ素ナトリウム、シアン化水素化ホウ素ナトリウム、シアン化水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素リチウム、水素化トリエチルホウ素リチウム、水素化トリ－s－ブチルホウ素リチウム、水素化トリ－t－ブチルホウ素リチウム、水素化ホウ素カルシウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素亜鉛、水素化ホウ素テトラ－n－ブチルアンモニウムが挙げられる。

・窒素水素化合物：具体例としては、ヒドラジン、ジイミドが挙げられる。

・リンまたはリン化合物：具体例としては、ホスフィン、ジアザホスホレンが挙げられる。

・硫黄または硫黄化合物：具体例としては硫化水素が挙げられる。

・還元作用を示す有機化合物：具体例としては、アルコール、アルデヒド、フェノール類、有機酸化合物が挙げられる。アルコールの例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが挙げられる。アルデヒドの例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ギ酸が挙げられる。フェノール類の例としては、フェノール、ヒドロキノン、ジブチルヒドロキシトルエン、トコフェロールが挙げられる。有機酸化合物の例としては、クエン酸、シュウ酸、アスコルビン酸、アスコルビン酸塩、アスコルビン酸エステルが挙げられる。

[0104] また、電解還元によって、還元剤を重合系中で生成させてもよい。電解還元においては、陰極で生じた電子が直接に（または、溶媒和した後で）、還元作用を示す。つまり、還元剤を、電気分解により生成させてもよい。

[0105] (f. 溶媒)

溶媒の例としては、以下が挙げられる。ただし、A T R P は、溶媒を用いない条件でも実施可能である。

- ・高極性非プロトン性溶媒：ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N－ジメチルアセトアミド（DMAc）、N－メチルピロリドン
- ・カーボネート系溶媒：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート
- ・アルコール系溶媒：メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n－ブチルアルコール、tert－ブチルアルコール
- ・ニトリル系溶媒：アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル
- ・ケトン系溶媒：アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン
- ・エーテル系溶媒：ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン
- ・ハロゲン化炭化系溶媒：塩化メチレン、クロロホルム
- ・エステル系溶媒：酢酸エチル、酢酸ブチル
- ・炭化水素系溶媒：ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン
- ・その他の溶媒：イオン性液体、水、超臨界流体。

[0106] 還元剤を用いるA T R P（A R G E T）系においては、遷移金属または遷移金属化合物、多座アミン、塩基、還元剤、モノマーおよび開始剤が重合系中で均一になっていることが、反応制御、重合反応速度、仕込みやすさおよびスケールアップリスクの点から好ましい。したがって、これらの物質を溶解させられる溶媒を選択することが好ましい。

[0107] [4. アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（B）]

本発明の一態様に係る硬化性組成物は、アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（B）を含んでいる。

[0108] [4. 1. ポリオキシアルキレン系重合体（B）の主鎖]

ポリオキシアルキレン系重合体（B）の主鎖構造は、直鎖状であってもよ

いし、分枝状であってもよい。また、これらの構造を有する分子の混合物であってもよい。これらの中でも、ポリオキシプロピレンジオールおよびポリオキシプロピレントリオールからなる群より選択される1つ以上に由来する主鎖が、特に好ましい。

[0109] ポリオキシアルキレン系重合体（B）の主鎖の例は、実質的に一般式（5）「 $-R^7-O-$ 」で示される繰り返し単位を有するものが挙げられる（式中、 R^7 は2価のアルキレン基である）。ここで、「実質的に」とは、一般式（5）で表される繰り返し単位が、ポリオキシアルキレン系重合体（B）の全重量を基準として、50重量%以上（好ましくは80重量%以上）含まれていることを指す。

[0110] 一般式（5）中にある R^7 は、2価のアルキレン基ならば特に限定されない。 R^7 は、炭素数1～14のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2～4の直鎖状または分岐状のアルキレン基であることがより好ましい。

[0111] 一般式（5）で表される繰り返し単位は、特に限定されない。具体例としては、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ が挙げられる。この中でも、ポリオキシアルキレン系重合体（B）の主鎖の主鎖は、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ からなるポリプロピレンオキシドであることが好ましい。

[0112] ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、主鎖構造中にウレタン結合またはウレア結合を含んでいてもよい。

[0113] ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量は、特に制限はされない。数平均分子量は、好ましくは5,000以上であり、より好ましくは5,000～50,000であり、さらに好ましくは5,000～25,000である。数平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィによって測定できる。

[0114] [4. 2. ポリオキシアルキレン系重合体（B）の製造方法]

ポリオキシアルキレン系重合体（B）の分子構造は、使用用途や目的とす

る特性により相違する。例えば、ポリオキシアルキレン系重合体（B）として、特開昭63-112642に記載の化合物を使用できる。このようなポリオキシアルキレン系重合体（B）は、通常の重合方法（苛性アルカリを用いるアニオン重合法）で合成することができる。さらに、セシウム金属触媒、ポルフィリン／アルミ錯体触媒（特開昭61-197631号公報、特開昭61-215622号公報、特開昭61-215623号公報および特開昭61-218632号公報などを参照）、複合金属シアン化錯体触媒（特公昭46-27250号公報、特公昭59-15336号公報などを参照）、ポリフォスファゼン塩からなる触媒（特開平10-273512号公報などを参照）を用いた方法によっても合成することができる。

[0115] ポルフィリン／アルミ錯体触媒、複合金属シアン化錯体触媒またはポリフォスファゼン塩からなる触媒を用いる方法を採用すれば、分子量分布（ M_w/M_n ）が1.6以下（好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.2以下）のポリオキシアルキレン重合体を得ることができる。分子量分布が小さいポリオキシアルキレン系重合体（B）を使用すれば、硬化物の低モジュラスおよび高伸びを維持しつつ、硬化性組成物の粘度を小さくできるので好ましい。

[0116] （アルコキシシリル基）

ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有しているアルコキシシリル基は、特に限定されない。例えば、〔1〕節で説明した、一般式（1）で表されるアルコキシシリル基であってもよい。ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有しているアルコキシシリル基は、（メタ）アクリル系共重合体（A）が有しているアルコキシシリル基と同じ構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。

[0117] ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有しているアルコキシシリル基の数は、1分子あたり、0.5個超が好ましく、1.2～6.0個がより好ましく、1.5～2.5個がさらに好ましい。アルコキシシリル基の数が上記の範囲であれば、硬化性組成物に良好な硬化性を与えることができる。

[0118] ポリオキシアルキレン系重合体（B）が有しているアルコキシシリル基は、分子の少なくとも一方の末端に位置することが好ましく、分子の両方の末端に位置することがより好まし。アルコキシシリル基が分子の末端に位置していれば、硬化物に良好なゴム弾性を与えることができる。アルコキシシリル基が分子の一方の末端に位置するポリオキシアルキレン系重合体（B）と、アルコキシシリル基が分子の両方の末端に位置するポリオキシアルキレン系重合体（B）とを併用してもよい。

[0119] （アルコキシシリル基の導入法）

ポリオキシアルキレン系重合体にアルコキシシリル基を導入する方法は、従来公知の方法を使用することができる。例えば、複合金属シアン化錯体触媒を用いて得られるオキシアルキレン重合体へのアルコキシシリル基の導入は、特開平 3－7 2 5 2 7 号公報を参照することができる。また、ポリフォスファゼン塩および活性水素を触媒として得られるオキシアルキレン重合体へのアルコキシシリル基の導入は、特開平 1 1－6 0 7 2 3 号公報を参照することができる。

[0120] その他にも、以下の導入方法が挙げられる。

・方法 1：末端に水酸基などの官能基を有するオキシアルキレン重合体と、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させて、不飽和基含有オキシアルキレン重合体を得る。あるいは、末端に水酸基などの官能基を有するオキシアルキレン重合体と、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により、不飽和基含有オキシアルキレン重合体を得る。その後、得られた反応生成物にアルコキシシリル基を有するヒドロシランを作用させて、ヒドロシリル化する。

・方法 2：方法 1 と同様にして得た不飽和基含有オキシアルキレン重合体に、メルカプト基およびアルコキシシリル基を有する化合物を反応させる。

・方法 3：末端に Y 官能基の官能基を有するオキシアルキレン重合体に、Y' 官能基およびアルコキシシリル基を有する化合物を反応させる。ここで、Y 官能基とは、水酸基、エポキシ基やイソシアネート基などである。Y' 官

能基とは、Y官能基に対して反応性を示す官能基である。

[0121] 方法3で使用できる、Y'官能基およびアルコキシシリル基を有する化合物の例としては、アミノ基含有シラン類（ γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-メチルプロピルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-メチルプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン；さらに、アミノ基含有シランと、マレイン酸エステルまたはアクリレート化合物との部分マイケル付加反応物など）、メルカプト基含有シラン類（ γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなど）、エポキシシラン類（ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなど）、ビニル型不飽和基含有シラン類（ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシランなど）、塩素原子含有シラン類（ γ -クロロプロピルトリメトキシシランなど）、イソシアネート含有シラン類（ γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランなど）、ハイドロシラン類（メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、トリエトキシシランなど）が挙げられる。

[0122] [5. 硬化性組成物]

本発明の一態様に係る硬化性組成物は、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系共重合体（A）と、アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（B）と、を含んでいる。また、上記硬化性組成物は、その他の添加剤を含んでいてもよい。上記組成物は、（メタ）アクリル系共重合体（A）と、ポリオキシアルキレン系重合体（B）とを混合することに

より、製造できる。

[0123] [5. 1. (メタ) アクリル系共重合体 (A) とポリオキシアルキレン系重合体 (B) との配合比]

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物における、(メタ) アクリル系共重合体 (A) とポリオキシアルキレン系重合体 (B) との配合比は、適宜調節できる。(メタ) アクリル系共重合体 (A) と、ポリオキシアルキレン系重合体 (B) との配合比は、重量比で、(95/5) ~ (5/95) が好ましく、(90/10) ~ (10/90) がより好ましく、(80/20) ~ (20/80) がさらに好ましい。配合比が上記の範囲であれば、硬化物の耐候性を十分に発現させることができる。

[0124] [5. 2. その他の添加剤]

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、(メタ) アクリル系共重合体 (A) およびポリオキシアルキレン系重合体 (B) 以外にも、種々の添加剤を含有させてもよい。これらの添加剤を含有させることによって、硬化性組成物および硬化物の諸物性を調節することができる。添加剤の例としては、以下が挙げられる。これらの添加剤は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組合せて用いてもよい。

[0125] (錫系硬化触媒)

本発明における硬化性組成物は、公知の縮合触媒を用いてシロキサン結合を形成することにより、架橋、硬化させることができる。このような縮合触媒の例として、錫系硬化触媒が挙げられる。錫系硬化触媒の具体例としては、ジアルキル錫カルボン酸塩類 (ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマ

レートなど）；ジアルキル錫オキサイド類（ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの混合物など）；4価錫化合物（ジアルキル錫オキサイド、ジアルキル錫ジアセテートなど）とアルコキシシリル基を有する低分子ケイ素化合物（テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、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）との反応物；2価の錫化合物類（オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫など）；モノアルキル錫類（モノブチル錫化合物（モノブチル錫トリスオクトエート、モノブチル錫トリイソプロポキシドなど）、モノオクチル錫化合物など）；アミン系化合物と有機錫化合物との反応物または混合物（ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物または混合物など）；キレート化合物（ジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジオクチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ビスエチルアセトナート、ジオクチル錫ビスエチルアセトナートなど）；錫アルコラート類（ジブチル錫ジメチラート、ジブチル錫ジエチラート、ジオクチル錫ジメチラート、ジオクチル錫ジエチラートなど）が挙げられる。

[0126] この中でも、キレート化合物（ジブチル錫ビスアセチルアセトナートなど）および錫アルコラート類は、シラノール縮合触媒としての活性が高い点が好ましい。また、ジブチル錫ジラウレートは、硬化性組成物に添加しても着色が少なく、廉価であり、入手が容易である点が好ましい。

[0127] 錫系硬化触媒の配合量は、（メタ）アクリル系共重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）の総量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。

[0128] （接着性付与剤）

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、接着性付与剤を添加してもよい。接着付与剤を添加することにより、シーリング材がサイディングボードなどの被着体から剥離する危険性を低減できる（この剥離は、外力により目地幅などが変動することによって生じる）。また、接着性を向上させるためのプライマーを使用する必要性がなくなる場合もある。この場合は、施工

作業の簡略化が期待される。

[0129] 接着性付与剤の例としては、シランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤の具体例としては、イソシアネート基含有シラン類（ γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなど）；アミノ基含有シラン類（ γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランなど）；メルカプト基含有シラン類（ γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなど）；エポキシ基含有シラン類（ γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシランなど）；カルボキシシラン類（ β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（ β -カルボキシメチル）アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなど）；ビニル型不飽和基含有シラン類（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -

アクロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシランなど) ; ハロゲン含有シラン類 (γ-クロロプロピルトリメトキシシランなど) ; イソシアヌレートシラン類 (トリス (トリメトキシシリル) イソシアヌレートなど) が挙げられる。また、シランカップリング剤を変性させた誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステルなども、シランカップリング剤として用いることができる。

[0130] 接着性付与剤の配合量は、(メタ) アクリル系共重合体 (A) およびポリオキシアルキレン系重合体 (B) の総量 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。

[0131] (可塑剤)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、可塑剤を含有させてもよい。可塑剤と充填材 (後述) とを併用すると、硬化物の伸びが大きくなったり、多量の充填材を混合できるようになったりする。

[0132] 可塑剤の例としては、フタル酸エステル類 (ジブチルフタレート、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、ブチルベンジルフタレートなど) ; 非芳香族二塩基酸エステル類 (ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシルなど) ; 脂肪族エステル類 (オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなど) ; ポリアルキレングリコールのエステル類 (ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなど) ; リン酸エステル類 (トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなど) ; トリメリット酸エステル類、ポリスチレン類 (ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレンなど) ; 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 ; ポリクロロブレン ; 塩素化パラフィン類 ; 炭化水素系油 (アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなど) ; プロセスオイル類 ; ポリエーテル類 (ポリエーテルポリオール (ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコ

ール、ポリテトラメチレングリコールなど）、および、ポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体など）；エポキシ可塑剤類（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およびそれらの混合物など）；2塩基酸と2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤類（セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などと、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などと、から得られるポリエステルなど）；ビニル系重合体類（アクリル系可塑剤などのビニル系モノマーを、種々の方法で重合して得られる）が挙げられる。

[0133] エポキシ可塑剤類の具体例としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ジー（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－P S）、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などが挙げられる。上述したエポキシ可塑剤の中では、E－P Sが好ましい。エポキシ基を有する化合物を可塑剤として使用すると、硬化物の還元性を高めることができる。

[0134] アクリル系可塑剤は、溶剤および連鎖移動剤を使用せずに、高温連続重合法にて作製できる（米国特許第4414370号明細書、特開昭59－6207号公報、特公平5－58005号公報、特開平1－313522号公報、米国特許第5010166号明細書を参照）。アクリル系可塑剤の具体例としては、ARUFON UP-1000、UP-1020、UP-1110（以上、東亜合成（株）製）、JDX-P1000、JDX-P1010、JDX-P1020（以上、ジョンソンポリマー（株）製）が挙げられる。また、アルコキシシリル基を有するアクリル系反応性可塑剤を用いてもよい。このような可塑剤の具体例としては、ARFUON US-6100が挙げられる。

[0135] 可塑剤の配合量は、（メタ）アクリル系共重合体（A）およびポリオキシアレン系重合体（B）の総量100重量部に対して、5～800重量部が好ましく、10～600重量部がより好ましく、10～500重量部がさ

らに好ましい。

[0136] (充填材)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、充填材を含有させてもよい。充填材の例としては木粉；補強性充填材（パルプ、木綿チップ、アスベスト、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、白土、シリカ（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、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸など）、カーボンブラックなど）；充填材（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、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、べんがら、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、亜鉛末、炭酸亜鉛、シラスバルーンなど）；繊維状充填材（石綿、ガラス繊維およびガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなど）が挙げられる。

[0137] 充填材の配合量は、（メタ）アクリル系共重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）の総量100重量部に対して、5～5000重量部が好ましく、10～2500重量部より好ましく、15～1500重量部が特に好ましい。

[0138] (物性調整剤)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を含有させてもよい。物性調整剤を用いることにより、硬化物の硬度を上げたり、逆に硬化物の硬度を下げて伸びを出したりすることができる。

[0139] 物性調整剤の例としては、アルキルアルコキシシラン類（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など）；アルキルイソプロペノキシシラン（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など）；官能基を有するアルコキシシラン類（γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシ

ラン、 γ -グリシドキシ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、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなど)；シリコンワニス類；ポリシロキサン類が挙げられる。

[0140] 物性調整剤の配合量は、(メタ)アクリル系共重合体(A)およびポリオキシアルキレン系重合体(B)の総量100重量部に対して、0.1~80重量部が好ましく、0.1~50重量部がより好ましい。

[0141] (チクソ性付与剤(垂れ防止剤))

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、垂れを防止し、作業性を良くするために、チクソ性付与剤(垂れ防止剤)を含有させてもよい。

[0142] チクソ性付与剤の例としては、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；金属石鹼類(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など)が挙げられる。

[0143] チクソ性付与剤の配合量は、(メタ)アクリル系共重合体(A)およびポリオキシアルキレン系重合体(B)の総量100重量部に対して、0.1~50重量部が好ましく、0.2~25重量部がより好ましい。

[0144] (光硬化性物質)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、光硬化性物質を含有させてもよい。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間で化学変化をおこし、物性的変化(硬化など)を生ずる物質である。光硬化性物質を含有させることにより、硬化物表面の粘着性(残留タック)を低減できる。典型的な光硬化性物質は、例えば室内の日の当たる位置(窓付近など)に、1日間、室温にて静置することにより硬化させることができる。光硬化性物質には、有機単量体、オリゴマー、樹脂およびこれらを含む組成物など、多くのものが知られており、その種類は特に限定されない。光硬化性物質の例としては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類、アジド化樹脂が挙げられる。

。

[0145] 不飽和アクリル系化合物の具体例としては、低分子量アルコール類（エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコールなど）の（メタ）アクリル酸エステル類；酸（ビスフェノールA、イソシアヌル酸）または低分子量アルコールなどを、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどで変性させた、アルコール類の（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリル酸エステル類（主鎖がポリエーテルであり末端に水酸基を有するポリエーテルポリオール、主鎖がポリエーテルであるポリオール中でビニル系モノマーをラジカル重合することにより得られるポリマーポリオール、主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系または（メタ）アクリル系共重合体であり主鎖中に水酸基を有するポリオールなど）；エポキシ樹脂（ビスフェノールA型やノボラック型など）と（メタ）アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類；ポリオール、ポリイソシアネート、水酸基含有（メタ）アクリレートなどを反応させることにより得られる分子鎖中に、ウレタン結合および（メタ）アクリル基を有する、ウレタンアクリレート系オリゴマーが挙げられる。

[0146] 光硬化性物質の配合量は、（メタ）アクリル系共重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）の総量100重量部に対して、0.01～30重量部が好ましい。

[0147] （空気酸化硬化性物質）

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、空気酸化硬化性物質を含有させてもよい。空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化する不飽和基を有している化合物を指す。空気酸化硬化性物質を含有させることにより、硬化物表面の粘着性（残留タック）を低減できる。典型的な空気酸化硬化性物質は、例えば空気中にて、室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

[0148] 空気酸化硬化性物質の例としては、乾性油（桐油、アマニ油など）；乾性

油を変性して得られる各種アルキッド樹脂；アクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂などを乾性油により変性させた物質；1，2-ポリブタジエン；1，4-ポリブタジエン；C5～C8ジエンの重合体または共重合体；C5～C8ジエンの重合体または共重合体の各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）が挙げられる。上述した中では、桐油、液状のジエン系重合体およびその変性物が好ましい。

[0149] 空気酸化硬化性物質の配合量は、（メタ）アクリル系共重合体（A）およびポリオキシアルキレン系重合体（B）の総量100重量部に対して、0.01～30重量部が好ましい。

[0150] （酸化防止剤および光安定剤）

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、酸化防止剤および／または光安定剤を含有させてもよい。酸化防止剤および光安定剤は、各種のものが知られている。例えば、[猿渡健市 他『酸化防止剤ハンドブック』大成社、1976年] [大沢善次郎 監『高分子材料の劣化と安定化』シーエムシー、1990年、235-242ページ] などに記載された物質が挙げられる。

[0151] 酸化防止剤の例としては、アデカスタブ PEP-36、アデカスタブ AO-23などのチオエーテル系酸化防止剤（以上、全て旭電化工業製）；Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos P-EPQ（以上、全てチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）などリン系酸化防止剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤；が挙げられる。上述した中では、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

[0152] ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2，6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（またはジもしくはトリ）（ α -メチルベンジル）フェノール、2，2'-メチレンビス（4-エチル-6-tert-ブチルフェノール）、2，2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4，4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4，4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2，5-ジ-tert-ブチル

ハイドロキノン、2, 5-ジ-*t*-アミルハイドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 2-チオージエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル)カルシウム、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]o-クレゾール、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)フォスファイト、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5

ー（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－ヒドロキシフェニル］プロピオネート－ポリエチレングリコール（分子量約３００）縮合物、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ｎ－ブチルマロン酸ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）、２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート挙げられる。

[0153] 市販されている酸化防止剤の例としては、ノクラック２００、ノクラックＭ－１７、ノクラックＳＰ、ノクラックＳＰ－Ｎ、ノクラックＮＳ－５、ノクラックＮＳ－６、ノクラックＮＳ－３０、ノクラック３００、ノクラックＮＳ－７、ノクラックＤＡＨ（以上、全て大内新興化学工業製）；アデカスタブＡＯ－３０、アデカスタブＡＯ－４０、アデカスタブＡＯ－５０、アデカスタブＡＯ－６０、アデカスタブＡＯ－６１６、アデカスタブＡＯ－６３５、アデカスタブＡＯ－６５８、アデカスタブＡＯ－８０、アデカスタブＡＯ－１５、アデカスタブＡＯ－１８、アデカスタブ３２８、アデカスタブＡＯ－３７（以上、全て旭電化工業製）；ＩＲＧＡＮＯＸ－２４５、ＩＲＧＡＮＯＸ－２５９、ＩＲＧＡＮＯＸ－５６５、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０１０、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０２４、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０３５、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０７６、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０８１、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０９８、ＩＲＧＡＮＯＸ－１２２２、ＩＲＧＡＮＯＸ－１３３０、ＩＲＧＡＮＯＸ－１４２５ＷＬ（以上、全てチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）；ＳｕｍｉｌｉｚｅｒＧＭ、ＳｕｍｉｌｉｚｅｒＧＡ－８０、ＳｕｍｉｌｉｚｅｒＧＳ（以上、全て住友化学製）が挙げられる。

[0154] 光安定剤の例としては、紫外線吸収剤（チヌビンＰ、チヌビン２３４、チヌビン３２０、チヌビン３２６、チヌビン３２７、チヌビン３２９、チヌビン２１３（以上、全てチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）などのベンゾトリアゾール系化合物；チヌビン１５７７などトリアジン系光安定剤；ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ８１などのベンゾフェノン系化合物；チヌビン１２０（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）などのベンゾエート系化合物；ヒンダ

ードアミン系化合物)が挙げられる。上述した中では、ヒンダードアミン系化合物が好ましい。

[0155] ヒンダードアミン系化合物の具体例としては、コハク酸ジメチルー1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} { (2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジル)イミノ}]、N,N'-ビス(3アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチルー4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ビス(2,2,6,6-テトラメチルー4-ピペリディニル)エステルが挙げられる。

[0156] 市販されている光安定剤の例としては、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL；(以上、全てチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、アデカスタブ LA-52、アデカスタブ LA-57、アデカスタブ LA-62、アデカスタブ LA-67、アデカスタブ LA-63、アデカスタブ LA-68、アデカスタブ LA-82、アデカスタブ LA-87(以上、全て旭電化工業製)；サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744、サノールLS-440(以上、全て三共製)が挙げられる。

[0157] 酸化防止剤および光安定剤を、併用してもよい。これらを併用することにより、それぞれの効果がさらに向上し、硬化物の耐熱性、耐候性などが向上することがある。例えば、耐候性を向上させるために、紫外線吸収剤とヒンダードアミン系化合物(HALS)とを組合せることができる。この組合せは、それぞれの薬剤の効果をより向上させることができ、好ましい。

[0158] 酸化防止剤および／または光安定剤の配合量は、(メタ)アクリル系共重合体(A)およびポリオキシアルキレン系重合体(B)の総量100重量部

に対して、それぞれ、0.1～20重量部が好ましい。

[0159] [5.3. 硬化性組成物の形態]

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、1成分型であってもよいし、2成分型であってもよい。1成分型の硬化性組成物とは、全ての配合成分を予め配合した後、密封保存したものである。1成分型の硬化性組成物は、使用後に空気中の湿気により硬化する。一方、2成分型の硬化性組成物においては、硬化触媒、充填材、可塑剤、水などの成分を配合した硬化剤を別途用意する。2成分型の硬化性組成物は、硬化剤と、(メタ)アクリル系共重合体(A)および/または(メタ)アクリル系共重合体(A1)を含む主剤とを混合して使用する。なお、2成分型の硬化性組成物は、主剤および硬化剤以外の剤(着色剤など)を備えていてもよい。

[0160] 硬化性組成物を2成分型として調製すると、2成分の混合時に、着色剤をさらに添加することができる。このことにより、例えば、限られた硬化性組成物の種類から、サイディングボードの色に合わせて豊富な色揃えのシーリング材を提供することができるようになる。それゆえ、2成分型の硬化性組成物は、多色化に対する市場からの要望に容易に応えることができ、低層建物用途などに好適である。着色剤は、例えば、顔料、可塑剤、必要に応じて充填材を混合し、ペースト化したものが、作業性が高く好ましい。

[0161] また、2成分型の硬化性組成物は、2成分の混合時に遅延剤を添加することができる。これにより、硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

[0162] [5.4. 硬化性組成物の用途]

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物および硬化物の用途は、特に限定はされない。一例として、建築用および工業用のシーリング材(ワーキングジョイントに用いられる高耐久性建築用弾性シーリング材に加えて、サイディングボード用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、車両用シーリング材など)、電気・電子部品材料(太陽電池裏面封止剤など)、電気絶縁材料(電線・ケーブル用絶縁被覆材など)、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、コ

ンタクト接着剤、タイル用接着剤、反応性ホットメルト接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、缶蓋などのシール材、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、注型材料、各種成形材料、人工大理石、網入りガラスや合わせガラスの切断部の防錆・防水用封止材、防振・制振・防音・免震材料（自動車、船舶、家電などに使用される）、液状シール剤（自動車部品、電機部品、各種機械部品などに使用される）、防水剤が挙げられる。

[0163] 上述した中でも、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物および硬化物は、シーリング材および接着剤として特に有用である。とりわけ、耐候性もしくは耐久性が要求される用途、または透明性が必要な用途に有用である。また、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物および硬化物、耐候性および接着性に優れるので、目地埋めのない外壁タイル接着工法に使用できる。さらに、線膨張係数の異なる材料の接着や、ヒートサイクルにより繰り返し変位を受けるような部材の接着に用いる弾性接着剤の用途に有用である。さらに、透明性を活用して、下地が見える用途でのコーティング剤、透明材料（ガラス、ポリカ、メタクリル樹脂など）の貼り合わせに用いる接着剤としても有用である。

[0164] [まとめ]

本発明には、以下の態様が含まれている。

<1>

アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系共重合体（A）と、アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（B）と、を含む硬化性組成物であって、

上記（メタ）アクリル系共重合体（A）は、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）由来の繰り返し単位をランダムに含んでおり、

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）は、（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基を有しており、かつ、上記アルキル基は炭素数が1～5のアルコキシ基を有しており、

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）由来の繰り返し単位は、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、5～20重量%含まれている、硬化性組成物。

<2>

上記（メタ）アクリル系共重合体（A）は、全ての繰り返し単位の重量を基準として、

（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ β ）由来の繰り返し単位を、45～70重量%、

（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）由来の繰り返し単位を、0～25重量%、

（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）由来の繰り返し単位を、15～25重量%、

含んでおり、

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ β ）は、（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が1～5であり、

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）は、（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が6～15であり、

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）は、（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキルの炭素数が16～25である、

<1>に記載の硬化性組成物。

<3>

上記（メタ）アクリル系共重合体（A）の分子量分布（ M_w/M_n ）は、1.8以下である、<1>または<2>に記載の硬化性組成物。

<4>

上記（メタ）アクリル系共重合体（A）の分子は、XブロックおよびYブロックを有するXYジブロック構造またはXYXトリブロック構造を分子中に含む（メタ）アクリル系共重合体（A1）であり、

上記Xブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、平均で1.0個以上であり、

上記Yブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、上記Yブロックに含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、0～3重量%である、

<1>～<3>のいずれかに記載の硬化性組成物。

<5>

上記Xブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、上記Xブロックに含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、3重量%超である、<4>に記載の硬化性組成物。

<6>

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）は、下記（a）および／または（b）である、<1>～<5>のいずれかに記載の硬化性組成物：

（a）（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が1～5個であるモノマー（ただし、アルコキシ基に含まれる炭素は含めない）；

（b）（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-エトキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ブトキシエチル、（メタ）アクリル酸イソプロポキシエチルからなる群から選ばれる1つ以上のモノマー。

<7>

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）は、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸イコシルおよび（メタ）アクリル酸ドコシルからなる群から選ばれる1つ以上である、<2>に記載の硬化性組成物。

<8>

上記（メタ）アクリル系共重合体（A）が有しているアルコキシシリル基の数は、分子全体として、平均して1.0～10.0個である、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の硬化性組成物。

＜9＞

上記ポリオキシアルキレン系重合体（B）の数平均分子量は、5,000～50,000である、＜1＞～＜8＞のいずれかに記載の硬化性組成物。

＜10＞

上記（メタ）アクリル系共重合体（A）と上記ポリオキシアルキレン系重合体（B）との配合比は、重量比で（95/5）～（5/95）である、＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の硬化性組成物。

＜11＞

下記条件（a）および／または（b）を満たしている、＜1＞～＜10＞のいずれかに記載の硬化性組成物：

条件（a）：上記（メタ）アクリル系共重合体（A）の23℃において測定した粘度が、200 Pa・s以下である；

条件（b）：上記硬化性組成物の23℃において測定した粘度が、55 Pa・s以下である。

＜12＞

＜1＞～＜11＞のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる、硬化物。

＜13＞

＜1＞～＜11＞のいずれかに記載の硬化性組成物、または、＜12＞に記載の硬化物を含む、シーリング材または接着剤。

＜14＞

＜1＞に記載の硬化性組成物の製造方法であって、

上記（メタ）アクリル系共重合体（A）を、リビング重合法により重合する工程と、

上記（メタ）アクリル系共重合体（A）と、上記ポリオキシアルキレン系

重合体（B）とを混合する工程と、
を含む、製造方法。

< 1 5 >

上記（メタ）アクリル系共重合体（A）をリビング重合法により重合する工程は、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）をリビングラジカル重合法により重合する工程を含む、< 1 4 >に記載の硬化性組成物の製造方法。

[0165] また、本発明には、以下の態様も含まれている。

< 1 a >

上記硬化性組成物において、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている（メタ）アクリル酸エステルモノマーに由来する繰返し単位の総重量は、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰返し単位の重量を基準として、90重量%以上であってもよい。

< 2 a >

上記硬化性組成物において、上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ β ）は、アクリル酸ブチルであってもよい。

< 3 a >

上記硬化性組成物において、上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）は、アクリル酸2-エチルヘキシルおよびアクリル酸ドデシルからなる群より選択される1種類以上であってもよい。

< 4 a >

上記硬化性組成物において、上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）は、アクリル酸オクタデシルであってもよい。

< 5 a >

上記硬化性組成物において、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定した数平均分子量は、30,000以上であってもよい。

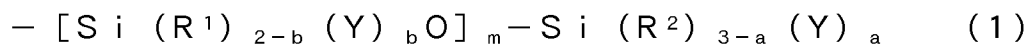
< 6 a >

上記硬化性組成物において、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）と、

上記ポリオキシアルキレン系重合体（B）との配合比は、（95／5）～（5／95）であってもよい。

<7 a>

上記硬化性組成物において、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）、および、上記ポリオキシアルキレン系重合体（B）からなる群より選択される1つ以上は、下記一般式（1）で示されるアルコキシシリル基を有していてもよい：



（式中、

R^1 および R^2 は、独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、メトキシメチル基、または、 $(R')_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基であり、

R' は、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個存在する R' は同一であってもよく、異なってもよく、

R^1 または R^2 が2個以上存在するとき、当該 R^1 または R^2 は、同一であってもよく、異なってもよく、

Y は、炭素数1～20のアルコキシ基であり、

Y が2個以上存在するとき、当該 Y は同一であってもよく、異なってもよく、

a は、0、1、2または3であり、

b は、0、1または2であり、

m は、0～19の整数であり、

$a + mb \geq 1$ である）。

[0166] さらに、本発明には、以下の態様も含まれている。

<1 b>

以下の工程を含む、原子移動ラジカル重合による（メタ）アクリル系共重合体（A）の製造方法：

(i) 分子内にハロゲン基を1つ有する開始剤の1モル当量に対して、アル

コキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーを1～10モル当量、および、アルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマーを1～100モル当量を重合させる、第1工程；

（ii）第1工程で得られる重合物の1モル当量に対して、アルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマーの2～600モル当量を反応系に加えて重合させる、第2工程；

（iii）第2工程で得られる重合物の1モル当量に対して、アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーの1～10モル当量を反応系に加えて重合させる、第3工程；

ここで、上記第1工程および上記第3工程において反応系に加えられるアルコキシシリル基を有さない（メタ）アクリル酸エステルモノマーには、全てのモノマーの重量を基準として、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）が5～20重量%含まれており、

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）は、（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基を有しており、かつ、上記アルキル基は炭素数が1～5のアルコキシ基を有している、

製造方法。

[0167] 上記各項目で記載した内容は、他の項目においても適宜援用できる。本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。したがって、異なる実施形態にそれぞれ開示されている技術的手段を適宜組合せて得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

[0168] 本明細書中に記載された学術文献および特許文献のすべてが、本明細書中において参考文献として援用される。

[0169] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例のみに限定されるものではない。

実施例

[0170] 〔製造例1〕

(準備)

(メタ) アクリル酸エステルモノマー (α)、(β)、(γ) および (δ) を、表 1 に記載の量だけ混合し、1000 g の混合物を得た。この混合物を、「(メタ) アクリル酸エステルモノマー混合物 A」と称する。

[0171] (重合)

攪拌機付ステンレス製反応容器の内部を脱酸素した。この反応容器に、臭化第一銅 7.41 g および (メタ) アクリル酸エステルモノマー混合物 A 200 g を仕込み、加熱攪拌した。次に、アセトニトリル 88.73 g および開始剤 (ジエチル 2,5-ジブロモアジペート) 10.79 g を添加し、混合した。混合液の温度を約 65℃ に調節した後、ペンタメチルジエチレントリアミン 0.15 g を添加して、重合反応を開始させた。その後、(メタ) アクリル酸エステルモノマー混合物 A の残部 800 g を逐次投入し、重合反応を進行させた。重合反応中には、ペンタメチルジエチレントリアミンを適宜追加し、重合速度を調整した。重合反応の全体で使用したペンタメチルジエチレントリアミンの総量は、1.49 g であった。重合が進行すると反応熱により反応系の温度は上昇傾向を示すが、反応系の温度は約 80℃～約 90℃ に調整した。モノマー転化率 (重合反応率) が 95% となった時点で、揮発分を減圧脱揮して除去し、重合体濃縮物を得た。この段階までに要した時間は、5 時間であった。

[0172] 得られた重合体濃縮物に、1,7-オクタジエン 189.85 g、アセトニトリル 354.94 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 2.99 g を加えた。次に、反応系の温度を約 80℃～約 90℃ に調節しながら 4 時間加熱攪拌することにより、重合体の末端に 1,7-オクタジエンを反応させた。

[0173] (精製)

反応終了時点で、反応容器内の気相部に酸素-窒素混合ガスを導入した。次に、反応系の温度を約 80℃～約 90℃ に保ちながら、反応液を 4 時間加熱攪拌することにより、反応液中に含まれる重合触媒と酸素とを接触させた。

。次に、アセトニトリルおよび未反応の 1, 7-オクタジエンを減圧脱揮して除去し、重合体濃縮物を得た。ここまでの工程に要した時間は、6 時間であった。

[0174] 重合体濃縮物に酢酸ブチル 1000 g を加えて希釈した後、濾過助剤を添加して攪拌した。次に、不溶な触媒成分を濾過除去した。

[0175] 濾液を攪拌機付ステンレス製反応容器に仕込み、吸着剤（キョーワード 700SEN-S およびキョーワード 500SH）を添加した。次に、反応容器内の気相部に酸素-窒素混合ガスを導入して、約 100℃ で 1 時間加熱攪拌した。次に、不溶成分（吸着剤など）を濾過除去し、清澄な濾液を得た。この操作を 2 回繰り返した後、濾液を濃縮して、重合体粗精製物を得た。

[0176] 重合体粗精製物に、熱安定剤（スミライザー GS：住友化学（株）製）および吸着剤（キョーワード 700SEN-S、キョーワード 500SH）を添加した。系を昇温して、約 170℃～約 200℃ の高温下にて 2 時間程度、加熱攪拌および減圧脱揮を施すことにより、重合体粗生成物を吸着精製した。次に、重合体に対して 10 倍量の酢酸ブチルを加えて希釈し、吸着剤（キョーワード 700SEN およびキョーワード 500SH）を追加した。次に、反応容器内の気相部を酸素-窒素混合ガス雰囲気とし、約 170℃～約 200℃ の高温下にて 4 時間程度加熱攪拌することにより、吸着精製を続行した。次に、重合体を 90 倍量の酢酸ブチルで希釈した後、濾過して吸着剤を除去した。濾液を濃縮して、両末端にアルケニル基を有する重合体を得た。

[0177] （アルコキシシリル基の導入）

得られた重合体 1000 g に対し、メチルジメトキシシラン（DMS）19.1 g、オルト蟻酸メチル 5.4 g、ビス（1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒のイソプロパノール溶液（ $1.32 \times 10^{-4} \text{ mmol} / \mu\text{L}$ ）0.388 mL を混合し、約 115℃ にて加熱攪拌した。1 時間程度経過した後、揮発分（未反応の DMS など）を減圧留去して、（メタ）アクリル系共重合体（A）を得た。この（メタ）

アクリル系共重合体（A）は、分子の両末端にジメトキシシリル基を有する重合体である。

[0178] 〔製造例2〕

（準備）

2000 mL の3つ口フラスコを用意した。この中に、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）、（ β ）、（ γ ）および（ δ ）を、表1に記載の重量だけ入れて混合した（合計975 g）。この混合物を、「（メタ）アクリル酸エステルモノマー混合物B」と称する。

[0179] 次に、別の攪拌容器を用意した。この中に、第二臭化銅（ CuBr_2 ）52.7 mg、ヘキサメチルトリス（2-アミノエチル）アミン（ Me_6TREN ）54.4 mg、メタノール1.82 gを仕込み、窒素気流下にて、均一溶液になるまで攪拌を行った。この均一溶液を「銅溶液」と称する。なお、銅溶液中に含まれている銅は、（メタ）アクリル酸エステルモノマー混合物Bの全量に対して、15 ppmに相当する。

[0180] さらに、別の攪拌容器を用意した。この中に、メタノール40.4 mL、アスコルビン酸0.5 g、トリエチルアミン0.79 mLを仕込み、窒素気流下にて30分間攪拌して均一溶液とした。この均一溶液を、「アスコルビン酸溶液」と称する。

[0181] （第1工程）

攪拌機に、 α -ブロモ酪酸エチル5.24 g（開始剤）、（メタ）アクリル酸エステルモノマー混合物Bを全量の20重量%、メタクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピル12.48 g、メタノール151.76 g（和光純薬化学工業株式会社製）、銅溶液の全量を投入し、窒素気流下にて30分間攪拌して、均一溶液とした。このとき使用した攪拌機は、ジャケット温調付き攪拌装置であった。

[0182] 次に、重合系内の温度が50℃以上になった時点で、アスコルビン酸溶液を連続滴下することにより、重合反応を開始させた。このときのアスコルビン酸溶液の滴下速度は、1時間あたり3 mgのアスコルビン酸が重合系に投

入される速度とした。

[0183] 重合系内の温度をモニターしたところ、アスコルビン酸の滴下開始と同時に温度が上昇し、最大温度に到達した後、徐々に温度が低下していった。重合系内の温度からジャケット温度を減じた温度差が2℃になった時点で、重合系内の反応溶液を少量サンプリングし、ガスクロマトグラフで分析した。その結果、最初に投入した（メタ）アクリル酸エステルモノマー混合物Bのうち、81重量%が消費されていた。

[0184] （第2工程）

次に、第1工程で投入しなかった（メタ）アクリル酸エステルモノマー混合物Bの残り（全量の80重量%）を、90分間かけて、重合系に連続的に滴下した。また、逐次的にサンプリングを行い、ガスクロマトグラフで分析した。そして、重合系に投入した（メタ）アクリル酸エステルモノマー混合物Bの全量のうち、98重量%が消費されるまで重合させた。

[0185] （第3工程）

次に、この重合系に、メタクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピル13.73gを投入した。アスコルビン酸溶液の連続滴下を1.5時間継続した後、アスコルビン酸溶液の滴下を停止して、重合を終了させた。

[0186] ジャケット温度を80℃に変更してから、溶媒を脱揮した。脱揮には、最初はダイヤフラムポンプを用い、次いで真空ポンプを用いた。脱揮終了後に、ジャケット温度が60℃以下になるまで冷却した。

[0187] （精製）

ジャケット温調付き攪拌装置に、酢酸ブチル1000gを投入して、脱揮を終えたポリマーと均一溶液になるまで混合攪拌した。この均一溶液に、吸着剤を加えて、1時間攪拌した。吸着剤としては、20gのキョーワード500SH（協和化学工業株式会社製）、および、20gのキョーワード700SEN-S（協和化学工業株式会社製）を用いた。

[0188] 攪拌終了後、得られた混合物を、バグフィルター濾布を敷いた濾過器によって濾過した。これによって、清澄なポリマー溶液を得た。この溶液に、約

20 g の酢酸ブチルに溶解させた 1.5 g の酸化防止剤 (Sumilizer GS; 住友化学製) 加え、均一になるまで混合した。その後、溶液から溶媒を脱揮して、(メタ) アクリル系共重合体 (A1) を得た。脱揮には、最初はダイヤフラムポンプを用い、次いで真空ポンプを用いた。この (メタ) アクリル系共重合体 (A1) は、XYXトリブロック構造をとる重合体である。

[0189] 〔製造例 3、4〕

(メタ) アクリル系モノマー混合物 B の組成を、表 1 に記載の通り変更した。それ以外は製造例 2 と同様にして、(メタ) アクリル系共重合体 (A1) を製造した。

[0190] 〔製造例 5〕

(メタ) アクリル系モノマー混合物 A の組成を、表 1 に記載の通り変更した。それ以外は製造例 1 と同様にして、(メタ) アクリル系共重合体を製造した。この共重合体は、(メタ) アクリル酸エステルモノマー (α) に由来するユニットを含んでいない。

[0191] 〔製造例 6〕

(メタ) アクリル系モノマー混合物 B の組成を、表 1 に記載の通り変更した。それ以外は製造例 2 と同様にして、(メタ) アクリル系共重合体を製造した。この共重合体は、(メタ) アクリル酸エステルモノマー (α) に由来するユニットを含んでいない。

[0192]

[表1]

表 1

	モノマー種 (炭素数)	単位	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(β)	g	510	497	497	679	707	687
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(β)						107	104
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(α)		180	127	175	109		
モノマー 組成	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(γ)		70	118	68			
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(γ)		70	68	68			
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(δ)		170	165	166	185	186	181
	アルコキシシリル基を 有する(メタ)アクリルモノマー		—	26	26	27	—	28
	—		1000	1001	1000	1000	1000	1000
合計								

* アルコキシ基含有

〔実施例 1 ～ 4、比較例 1、2〕

製造例 1 ～ 6 で得られた (メタ) アクリル系共重合体の物性を評価した。また、(メタ) アクリル系共重合体とポリオキシアルキレン系重合体 (B) とを含む硬化性組成物、および当該硬化性組成物を硬化させてなる硬化物の物性も評価した。なお、実施例 1 ～ 4 で評価した (メタ) アクリル系共重合体 (A) は、それぞれ、製造例 1 ～ 4 で製造したものである。また、比較例 1、2 で評価した (メタ) アクリル系共重合体は、それぞれ、製造例 5、6

で製造したものである。

[0193] [モノマー分布]

(アルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位の分布)

全ての(メタ)アクリル酸エステルモノマーが同じ反応率でポリマーブロックに取り込まれると仮定して、アルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位(メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル由来の繰り返し単位)の分布を導出した。具体的には、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル由来の繰り返し単位に関して、以下の3つのパラメータを算出した。結果を表2に示す。(a) Xブロックに含まれている上記繰り返し単位の平均個数。

[0194] (b) Xブロックに含まれている上記繰り返し単位が、重合体分子全体に占める重量比(重量%)。

[0195] (c) Yブロックに含まれている上記繰り返し単位が、重合体分子全体に占める重量比(重量%)。

[0196] ((メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位の分布)

(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位(アクリル酸2-メトキシエチル由来の繰り返し単位)が、重合体分子全体に占める重量比(重量%)は、仕込んだモノマーの重量および当該モノマーの消費率から算出した(結果を表2に示す)。また、上述の製造例によれば、アクリル酸2-メトキシエチル由来の繰り返し単位は、(メタ)アクリル系共重合体(A)中にランダムに分布することになる。

[0197] [(メタ)アクリル系共重合体の評価]

(分子量および分子量分布)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)を用いた、標準ポリスチレン換算法により、(メタ)アクリル系共重合体の数平均分子量(M_n)、重量平均分子量(M_w)および分子量分布(M_w/M_n)を算出した。G

P Cのカラムには、ポリスチレン架橋ゲルを充填したカラム (shodex GPC K-804 ; 昭和電工 (株) 製) を使用した。G P Cの溶媒には、クロロホルムを使用した。結果を表2に示す。

[0198] (粘度)

(メタ) アクリル系共重合体の粘度を、粘度計 (東機産業製VISCOMETER TV-25、 $3^{\circ} \times R 14$ コーンローター、1 r p m) を用いて、 $23^{\circ}C$ にて測定した。測定は、J I S K

7 1 1 7 - 2 に準拠して行った。測定に用いたサンプルの量は、0.4 m Lであった。結果を表2に示す。

[0199] [硬化性組成物の評価]

(メタ) アクリル系共重合体とポリオキシアルキレン系重合体 (B) とを混合して、硬化性組成物を調製した。ポリオキシアルキレン系重合体 (B) としては、S A X 2 2 0 (株式会社カネカ製) を使用した。両者の混合比は、重量比で50 : 50とした。

[0200] (相溶性の評価)

(メタ) アクリル系共重合体とポリオキシアルキレン系重合体 (B) とを、攪拌および混合した。その後、遊星式の攪拌混合装置 (シンキー製 あわとり鍊太郎) を用いて、硬化性組成物を混合および脱泡した。混合時における装置の動作パラメータは、公転 : 1 6 0 0 r p m、自転 : 6 4 0 r p m、攪拌時間 : 1.3 分間とした。脱泡時における装置の動作パラメータは、公転 : 2 2 0 0 r p m、自転 : 6 0 r p m、攪拌時間 : 3 分間とした。得られた混合物をサンプル瓶に入れて、 $60^{\circ}C$ のオーブン中にて2時間放置した後、相溶状態を確認した。その後、混合物を室温にてさらに1週間放置した後にも、相溶状態を確認した。結果を表2に示す。表2中、「○」はいずれの条件でも相溶であったことを表し、「×」は少なくとも一方の条件で非相溶であったことを表す。

[0201] (粘度の評価)

硬化性組成物の粘度を、粘度計 (東機産業製VISCOMETER TV-25、 $3^{\circ} \times R$

14 コーンローター、1 rpm) を用いて、23℃にて測定した。測定は、JIS K 7117-2 に準拠して行った。測定に用いたサンプルの量は、0.4 mL であった。結果を表 2 に示す。

[0202] [硬化物の評価]

硬化性組成物 100 重量部に、オクチル酸スズ 2 重量部とラウリルアミン 0.5 重量部との反応物を加えてよく混合した。得られた混合物を型枠に流し込み、減圧脱気した。その後、50℃にて 20 時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。

[0203] (機械物性の評価)

得られたシート硬化物から、JIS K 7113 に規定されている 3 号形ダンベル型試験片を打抜いた。この試験片を引張試験に供して、機械物性を測定した。具体的には、50%伸張時の応力、破断時の応力、および破断時の伸び（チャック間距離に対する伸び）を測定した。結果を表 2 に示す。なお、測定にはオートグラフ（島津製作所製）を使用し、測定温度：23℃、引張速度：200 mm/min とした。

[0204]

[表2]

表 2

	備考	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
(メタ)アクリル系 共重合体(A) のモマー分布	ブロック構造	-	-	XYX	XYX	XYX	-	XYX
	アルコキシシリル基を有する (メタ)アクリル酸エステルモノマー 由来の繰り返し単位の 平均含有数・含有率	個/重量%	-	3.3/9.40	3.3/9.40	3.3/9.40	-	-
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(α)由来の 繰り返し単位の含有率	重量%	-	0.17	0.17	0.17	-	-
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(α)由来の 繰り返し単位の分布	重量%	18.0	12.7	17.5	10.9	-	-
		-	ランダム	ランダム	ランダム	ランダム	-	-
評価結果	分子量	Mn	39,000	38,000	38,000	40,000	42,000	45,000
	分子量分布	Mw	52,000	43,000	46,000	47,500	52,000	57,000
		Mw/Mn	1.3	1.1	1.2	1.2	1.2	1.3
	粘度	(メタ)アクリル系 共重合体 Pa·s(23°C)	160	100	120	140	315	290
		硬化性組成物 Pa·s(23°C)	50	50	50	50	60	60
	硬化物の機械物性	50%伸長時の応力 MPa	0.12	0.13	0.13	0.14	0.13	0.15
		破断時応力 MPa	0.37	0.38	0.43	0.37	0.46	0.38
ポリオキシアクリル系重合体(B) との相溶性	破断時伸び %		215	198	229	177	271	170
		-	○	○	○	○	○	○

[結果]

実施例 1～4 に係る (メタ) アクリル系共重合体 (A) は、比較例 1、2 に係る (メタ) アクリル系共重合体と比較して、共重合体自体の粘度が大幅に低下しており、硬化性組成物の粘度も低下していた。このことから、(メ

タ) アクリル酸エステルモノマー (α) 由来の繰り返し単位を所定の割合だけランダムに含ませることによって、共重合体自体の粘度および硬化性組成物の粘度を低減できることが示唆される。また、実施例 1～4 に係る (メタ) アクリル系共重合体 (A) は、ポリオキシアルキレン系重合体 (B) との相溶性や、硬化物の機械物性も良好であった。

[0205] [製造例 7、8]

アルコキシシリル基含有モノマーとして、メタクリル酸 3- (ジメトキシメチルシリル) プロピルを使用した以外は、製造例 2 と同様の方法により共重合体を製造した。このうち、製造例 7 に係る共重合体は、(メタ) アクリル酸エステルモノマー (α) に由来するユニットを含んでいるので、(メタ) アクリル系共重合体 (A 1) に該当する。製造例 8 に係る共重合体は、(メタ) アクリル酸エステルモノマー (α) に由来するユニットを含んでいない。(メタ) アクリル系モノマー混合物 B の具体的な組成は、表 3 に示す通りである。

[0206] [表 3]

表 3

		モノマー種 (炭素数)	単位	製造例 7	製造例 8
モノマー 組成	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(α)	アクリル酸 2-メトキシエチル (C3*)	重量部	10.7	—
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(β)	アクリル酸 n-ブチル (C4)		68.0	68.7
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(β)	アクリル酸エチル		—	10.4
	(メタ)アクリル酸エステル モノマー(δ)	アクリル酸オクタデシル (C18)		18.5	18.1
	アルコキシシリル基を有する (メタ)アクリル酸エステルモノマー	メタクリル酸 3- (ジメトキシメチルシリル)プロピル		2.8	2.8
合計	—			100	100

* アルコキシ基含有

[実施例 5、比較例 3]

製造例 7、8 で得られた (メタ) アクリル系共重合体の物性を評価した。また、(メタ) アクリル共重合体を硬化させてなる硬化物の物性も評価した (この硬化物には、ポリオキシアルキレン系共重合体 (B) は含まれていないことに注意されたい)。結果を表 4 に示す。なお、実施例 5 で評価した (

メタ) アクリル系共重合体 (A) は、製造例 7 で製造したものである。また、比較例 3 で評価した (メタ) アクリル系共重合体は、製造例 8 で製造したものである。

[0207] [表4]

表 4

		備考	単位	実施例 5	比較例 3
モノマー分布	ブロック構造	-	-	XYX	XYX
	アルコキシシリル基を有する (メタ)アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位の平均含有数・含有率	X ブロック	個/重量%	3. 3/9. 40	3. 3/9. 40
		Y ブロック	重量%	0. 17	0. 17
	(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位の含有率	-	重量%	10. 70	-
	(メタ)アクリル酸エステルモノマー(α)由来の繰り返し単位の分布	-	-	ランダム	-
評価結果	分子量	-	Mn	45000	43000
		-	Mw	51000	52000
	分子量分布	-	Mw/Mn	1. 13	1. 21
	粘度	(メタ)アクリル系共重合体	Pa・s(23°C)	160	280
	硬化物の機械物性	50%伸長時の応力	MPa	0. 070	0. 076
		破断時応力	MPa	0. 20	0. 25
		破断時伸び	%	160	170
	ポリオキシアルキレン系重合体(B)との相溶性	-	-	○	○

[結果]

実施例 5 に係る (メタ) アクリル系共重合体 (A) は、比較例 3 に係る (メタ) アクリル系共重合体と比較して、共重合体自体の粘度が大幅に低下していた。このことから、アルコキシシリル基を有するモノマーの種類を変更したとしても、(メタ) アクリル酸エステルモノマー (α) 由来の繰り返し単位を所定の割合だけランダムに含ませることによって、共重合体自体の粘度を低減できることが示唆される。また、実施例 5 に係る (メタ) アクリル系共重合体 (A) は、ポリオキシアルキレン系重合体 (B) との相溶性や、硬化物の機械物性も良好であった。

産業上の利用可能性

[0208] 本発明は、シーリング材、接着剤などに利用することができる。

請求の範囲

[請求項1] アルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル系共重合体（A）と、アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（B）と、を含む硬化性組成物であって、

 上記（メタ）アクリル系共重合体（A）は、（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）由来の繰り返し単位をランダムに含んでおり、

 上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）は、（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基を有しており、かつ、上記アルキル基は炭素数が1～5のアルコキシ基を有しており、

 上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）由来の繰り返し単位は、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）に含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、5～20重量%含まれている、硬化性組成物。

[請求項2] 上記（メタ）アクリル系共重合体（A）は、全ての繰り返し単位の重量を基準として、

 （メタ）アクリル酸エステルモノマー（ β ）由来の繰り返し単位を、45～70重量%、

 （メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）由来の繰り返し単位を、0～25重量%、

 （メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）由来の繰り返し単位を、15～25重量%、含んでおり、

 上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ β ）は、（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が1～5であり、

 上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ γ ）は、（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が6～15であり、

 上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ δ ）は、（メタ）アク

リル酸とエステル結合しているアルキルの炭素数が16～25である

、

請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 上記（メタ）アクリル系共重合体（A）は、
 数平均分子量が4,000～80,000であり、
 分子量分布（ M_w/M_n ）が1.8以下である、
請求項1または2に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 上記（メタ）アクリル系共重合体（A）の分子は、XブロックおよびYブロックを有するXYジブロック構造またはXYXトリブロック構造を分子中に含む（メタ）アクリル系共重合体（A1）であり、
 上記Xブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、平均で1.0個以上であり、
 上記Yブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、上記Yブロックに含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、0～3重量%である、
請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 上記Xブロックに含まれているアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルモノマー由来の繰り返し単位は、上記Xブロックに含まれている全ての繰り返し単位の重量を基準として、3重量%超である、請求項4に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 上記（メタ）アクリル酸エステルモノマー（ α ）は、下記（a）および／または（b）である、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物：

 （a）（メタ）アクリル酸とエステル結合しているアルキル基の炭素数が1～5個であるモノマー（ただし、アルコキシ基に含まれる炭素は含めない）；

(b) (メタ) アクリル酸 2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ブトキシエチル、(メタ) アクリル酸 イソプロポキシエチルからなる群から選ばれる 1 つ以上のモノマー。

[請求項7] 上記(メタ) アクリル酸エステルモノマー(δ)は、(メタ) アクリル酸ペンタデシル、(メタ) アクリル酸ヘキサデシル、(メタ) アクリル酸ヘプタデシル、(メタ) アクリル酸オクタデシル、(メタ) アクリル酸イコシルおよび(メタ) アクリル酸ドコシルからなる群から選ばれる 1 つ以上である、請求項 2 に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 上記(メタ) アクリル系共重合体(A)が有しているアルコキシシリル基の数は、分子全体として、平均して 1.0~10.0 個である、請求項 1~7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 上記ポリオキシアルキレン系重合体(B)の数平均分子量は、5,000~50,000 である、請求項 1~8 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 上記(メタ) アクリル系共重合体(A)と上記ポリオキシアルキレン系重合体(B)との配合比は、重量比で(95/5)~(5/95)である、請求項 1~9 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

[請求項11] 下記条件(a)および/または(b)を満たしている、請求項 1~10 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物：

条件(a)：上記(メタ) アクリル系共重合体(A)の 23℃において測定した粘度が、200 Pa・s 以下である；

条件(b)：上記硬化性組成物の 23℃において測定した粘度が、55 Pa・s 以下である。

[請求項12] 請求項 1~11 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化させる、硬化物。

[請求項13] 請求項 1~11 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物、または、請求項 12 に記載の硬化物を含む、シーリング材または接着剤。

- [請求項14] 請求項1に記載の硬化性組成物の製造方法であって、
 上記（メタ）アクリル系共重合体（A）を、リビング重合法により重合する工程と、
 上記（メタ）アクリル系共重合体（A）と、上記ポリオキシアルキレン系重合体（B）とを混合する工程と、
 を含む、製造方法。
- [請求項15] 上記（メタ）アクリル系共重合体（A）をリビング重合法により重合する工程は、上記（メタ）アクリル系共重合体（A）をリビングラジカル重合法により重合する工程を含む、請求項14に記載の硬化性組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/003810

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 33/14(2006.01)i; C08L 53/00(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i
FI: C08L33/14; C08L53/00; C08L71/02

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)

C08L33/14; C08L53/00; 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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
Y	JP 2004-124092 A (CEMEDINE CO., LTD.) 22 April 2004 (2004-04-22) claims, paragraphs [0005], [0076]-[0079], synthesis example 1, example 1	1-15
Y	JP 2006-199725 A (KONISHI CO., LTD.) 03 August 2006 (2006-08-03) claims, paragraph [0001]	1-15
Y	JP 2008-163182 A (SEKISUI FULLER COMPANY, LTD.) 17 July 2008 (2008-07-17) claims	1-15



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

19 March 2021 (19.03.2021)

Date of mailing of the international search report

30 March 2021 (30.03.2021)

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/JP2021/003810

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-124092 A	22 Apr. 2004	(Family: none)	
JP 2006-199725 A	03 Aug. 2006	(Family: none)	
JP 2008-163182 A	17 Jul. 2008	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 33/14(2006.01)i; C08L 53/00(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i FI: C08L33/14; C08L53/00; C08L71/02														
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）） C08L33/14; C08L53/00; 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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年													
国際調査で利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												
Y	JP 2004-124092 A (セメダイン株式会社) 22.04.2004 (2004 - 04 - 22) 特許請求の範囲, 段落 [0005]、[0076] - [0079] の合成例 1、 実施例 1	1-15												
Y	JP 2006-199725 A (コニシ株式会社) 03.08.2006 (2006 - 08 - 03) 特許請求の範囲, 段落 [0001]	1-15												
Y	JP 2008-163182 A (積水フーラー株式会社) 17.07.2008 (2008 - 07 - 17) 特許請求の範囲	1-15												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 19.03.2021	国際調査報告の発送日 30.03.2021													
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） 齋藤 光介 4J 5577 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/JP2021/003810

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-124092	A	22.04.2004	(ファミリーなし)	
JP	2006-199725	A	03.08.2006	(ファミリーなし)	
JP	2008-163182	A	17.07.2008	(ファミリーなし)	