

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



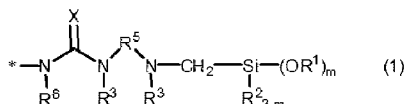
(10) 国際公開番号

WO 2018/179455 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/38 (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01) *Munena*); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
C08G 18/83 (2006.01) *C08L 101/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/018337 (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 階 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2017年5月16日(16.05.2017)
- (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 2017-067557 2017年3月30日(30.03.2017) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社(SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山田 哲郎(YAMADA Tetsuro); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 廣神 宗直(HIROKAMI
- (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, 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, SM,

(54) Title: POLYMER HAVING REACTIVE SILICON-CONTAINING GROUP AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 反応性ケイ素含有基を有するポリマーおよびその製造方法



(57) Abstract: A polymer which has a main-chain skeleton comprising a given polymer, e.g., a polyurethane, polyurea, or polyoxyalkylene, and which has, in the molecule, at least one reactive silicon-containing group represented by structural formula (1). The polymer has satisfactory rapid-curing properties regardless of whether no curing catalyst is contained or an amine-based compound is used as a curing catalyst. The polymer is highly safe. (R^1 and R^2 each independently represent a C_{1-10} alkyl, etc.; two R^3 's each independently represent a C_{1-10} alkyl, etc. or are bonded to each other to represent a C_{1-10} alkylene, etc.; R^5 represents a C_{1-10} alkylene; R^6 represents a hydrogen atom, etc.; X represents O, S, etc.; m is an integer of 1 to 3; and * indicates a linking bond.)

(57) 要約: ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン等の所定のポリマーからなる主鎖骨格を有し、かつ、1分子中に少なくとも1個の構造式(1)で表される反応性ケイ素含有基を有するポリマーは、硬化触媒を含有しない場合、およびアミン系化合物を硬化触媒として用いた場合のいずれにおいても速硬化性が良好であり、また、安全性に優れている。(R^1 、 R^2 は、互いに独立して炭素数1~10のアルキル基等を表し、 R^3 は互いに独立して炭素数1~10のアルキル基等を表すか、 R^3 同士が結合した炭素数1~10のアルキレン基等を表し、 R^5 は炭素数1~10のアルキレン基を、 R^6 は水素原子等を、XはO、S等を、mは1~3の整数を、*は結合手を表す。)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

明 細 書

発明の名称：

反応性ケイ素含有基を有するポリマーおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、反応性ケイ素含有基を有するポリマーおよびその製造方法に関し、さらに詳述すると、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素基（以下、「反応性ケイ素基」とも称す。）として、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を分子鎖末端に含有するポリマーおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 反応性ケイ素基、特にアルコキシシリル基は、水分存在下にて加水分解縮合する性質を有していることから、この反応性ケイ素基を有するポリマーは、水分または湿気の存在下で架橋硬化する硬化性組成物として用いることができる。

これらのポリマーの中でも、その主鎖がポリオキシアルキレン系重合体であるものは、一般的に変成シリコンとして知られ、その主鎖がケイ素含有化合物であるものは、一般的に末端封鎖シリコンとして知られている。また、これらに代表されるような反応性ケイ素基を有するポリマーを用いた硬化性組成物は、室温では液状であり、硬化によりゴム弾性体となる特徴を有しており、その特徴を利用してコーティング剤、接着剤、建築用シーラント等に広く用いられている。

[0003] 分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するポリマーの製造方法については、数多くの提案がなされており、既に工業的に生産されているものもある。

例えば、主鎖がポリオキシアルキレン基で、分子鎖末端がアルコキシシリル基の化合物として、主鎖がポリオキシプロピレンで、分子鎖両末端にメチルジメトキシシリル基が結合したポリマーなどが知られており、このようなポリマーの代表例として、アルコキシシリル末端封鎖ポリオキシアルキレン

系化合物を主剤（ベースポリマー）とする室温硬化性組成物が知られている（特許文献 1， 2）。

しかし、特許文献 1， 2 に開示された室温硬化性組成物は、空気中の水分との反応性が低く、硬化性が不十分であることから、室温で十分な硬化性を確保するためには一般に有機スズ系化合物等の触媒の添加が不可欠であるものの、有機スズ系化合物は、人体や環境への毒性が懸念され、近年環境規制が厳しくなっており、その使用が敬遠されている。

[0004] また、特許文献 3 では、反応性向上のために、末端に水酸基を有するポリマーとイソシアネートシラン等を反応させたアルコキシシリル末端封鎖ポリマーが開示されている。

しかし、特許文献 3 の化合物では、反応性はある程度改善されているものの、硬化触媒を含有しない場合にはその硬化性は非常に緩慢であり、室温硬化性組成物として使用するにあたっては硬化性が不十分であるのみならず、アミン系化合物を硬化触媒として用いた際の硬化性を実際に確認したところ、その硬化性は未だ満足のいくものではなく、硬化性という点で改良の余地がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：特開 2004-099908 号公報

特許文献 2：特開 2010-209205 号公報

特許文献 3：特表 2004-518801 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、硬化触媒を含有しない場合、およびアミン系化合物を硬化触媒として用いた場合のいずれにおいても速硬化性が良好であり、安全性に優れた反応性ケイ素含有基を有するポリマーおよびその製造方法を提供することを目的とする。

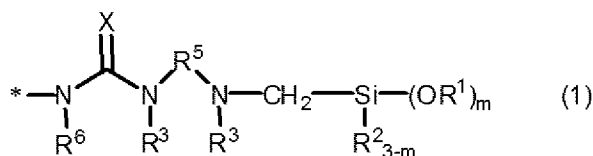
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、分子鎖末端のアルコキシシリル基と主鎖構造との連結基として特定の３級アミノメチレンシリル結合を含有する、所定のポリマーおよびその製造方法を見出すとともに、このポリマーを含む組成物が、速硬化性に優れる硬化物を与えるため、コーティング剤、接着剤、シーラント等の材料を形成する硬化性組成物として好適であることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、

１． ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ（メタ）アクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリビニルエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルファイド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリシロキサン、ポリシロキサンーポリウレタン共重合体およびポリシロキサンーポリ尿素共重合体、並びにこれらの共重合体から選ばれる主鎖骨格を有し、かつ、１分子中に少なくとも１個の下記構造式（１）で表される反応性ケイ素含有基を有するポリマー、

[化１]

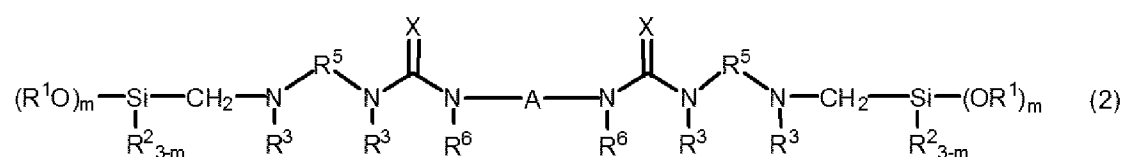


（式中、 R^1 は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数１～１０のアルキル基、または非置換もしくは置換の炭素原子数６～１０のアリール基を表し、 R^2 は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数１～１０のアルキル基、または非置換もしくは置換の炭素原子数６～１０のアリール基を表し、 R^3 は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数１～１０のアルキル基、または非置換もしくは置換の炭素原子数６～１０のアリール基を表すか、 R^3 同士が結合した、非置換もしくは置換の炭素原子数１～

10のアルキレン基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表し、 R^5 は、非置換もしくは置換の炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、 R^6 は、水素原子、または非置換もしくは置換の炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 X は、OまたはSを表し、 m は、1～3の整数を表し、 $*$ は、結合手を表す。）

2. 下記構造式(2)で表される1の反応性ケイ素含有基を有するポリマー、

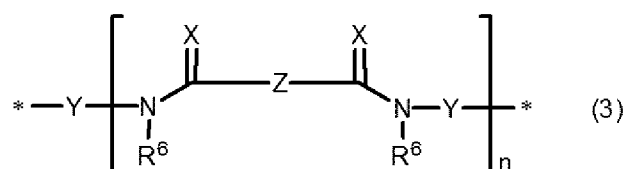
[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および m は、前記と同じ意味を表し、 R^5 は、互いに独立して前記と同じ意味を表し、 R^6 は、互いに独立して前記と同じ意味を表し、 X は、互いに独立して前記と同じ意味を表し、 A は、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリビニルエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルファイド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリシロキサン、ポリシロキサンーポリウレタン共重合体およびポリシロキサンーポリ尿素共重合体、並びにこれらの共重合体から選ばれる構造を有する二価の連結基を表す。)

3. 前記Aが、下記式(3)で表される1または2の反応性ケイ素含有基を有するポリマー、

[化3]

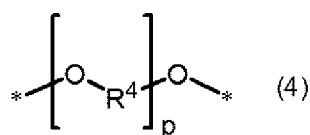


(式中、 R^6 および X は、互いに独立して前記と同じ意味を表し、 Y は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数1～20のアルキレン基、非置換もしくは置換の炭素原子数7～20のアラルキレン基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表し、 n は、1以上の整数を表し、 Z は、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリビニルエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルファイド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリシロキサン、ポリシロキサナーポリウレタン共重合体およびポリシロキサナーポリ尿素共重合体、並びにこれらの共重合体から選ばれる構造を有する二価の連結基を表し、 $*$ は結合手を表す。)

4. 前記 Z が、ポリオキシアルキレン構造を有する二価の連結基である1～3のいずれかの反応性ケイ素含有基を有するポリマー、

5. 前記ポリオキシアルキレン構造を有する二価の連結基が、下記式(4)で表される1～4のいずれかの反応性ケイ素含有基を有するポリマー、

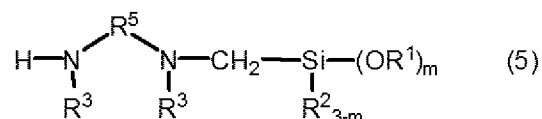
[化4]



(式中、 R^4 は、2価炭化水素基を表し、 p は、1以上の整数を表し、 $*$ は結合手を表す。)

6. 分子鎖末端が、イソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーと、式(5)

[化5]

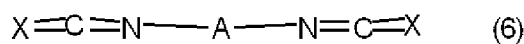


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 および m は、前記と同じ意味を表す。)

で表される、2級アミノ基、3級アミノ基およびアルコキシシリル基を有する化合物とを反応させることを特徴とする1～5のいずれかの反応性ケイ素含有基を有するポリマーの製造方法、

7. 前記分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーが、下記式(6)で表される6の反応性ケイ素含有基を有するポリマーの製造方法、

[化6]



(式中、 A は、前記と同じ意味を表す。 X は、互いに独立して O または S を表す。)

8. 前記式(6)中の A が、ポリオキシアルキレン構造を有する二価の連結基である7の反応性ケイ素含有基を有するポリマーの製造方法、

9. (A) 1～5のいずれかの反応性ケイ素含有基を有するポリマーを含む硬化性組成物、

10. 更に、(B) 硬化触媒を含有する9の硬化性組成物、

11. 前記(B) 硬化触媒が、アミン系化合物である10の硬化性組成物、

12. 9～11のいずれかの硬化性組成物からなるコーティング剤、

13. 9～11のいずれかの硬化性組成物からなる接着剤、

14. 9～11のいずれかの硬化性組成物が硬化してなる硬化物品、

15. 12のコーティング剤が硬化してなる被覆層を有する硬化物品、

16. 13の接着剤が硬化してなる接着層を有する硬化物品

を提供する。

発明の効果

[0009] 本発明の反応性ケイ素含有基を有するポリマーは、有機スズ系化合物を非含有とするためにアミン系化合物を硬化触媒として用いた場合であっても速硬化性が良好であり、さらには硬化触媒を含有しない場合であっても速硬化

性が良好である。

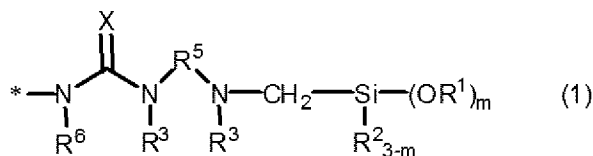
このような特性を有する本発明の化合物は、コーティング剤、接着剤、シーラント等の主剤（ベースポリマー）として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係る反応性ケイ素含有基を有するポリマーは、ポリマー主鎖と、この主鎖に結合する、1分子中に少なくとも1個の下記構造式（1）で示される反応性ケイ素含有基を有する。

[0011] [化7]



（式中、*は結合手を表す。）

[0012] 式（1）において、 R^1 は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数1～10、好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6～10のアリール基を表し、 R^2 は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数1～10、好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6～10のアリール基を表す。

[0013] 上記 R^1 および R^2 において、炭素原子数1～10のアルキル基としては、直鎖状、環状、分枝状のいずれでもよく、その具体例としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル基等の直鎖または分岐鎖アルキル基、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

また、炭素原子数6～10のアリール基の具体例としては、フェニル、トリル、キシリル、 α -ナフチル、 β -ナフチル基等が挙げられる。

なお、これらの基の水素原子の一部または全部は、アルキル基、アリール基、F、Cl、Br等のハロゲン原子やシアノ基等で置換されていてもよく、その具体例としては、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-シアノエチル基等が挙げられる。

これらの中でも、 R^1 、 R^2 としては、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面からメチル基がより好ましい。

[0014] 式(1)において、 R^3 は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数1~10、好ましくは炭素原子数1~6のアルキル基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6~10のアリール基を表すか、 R^3 同士が結合した、非置換もしくは置換の炭素原子数1~10、好ましくは炭素原子数1~4のアルキレン基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6~20のアリーレン基を表し、これらのアルキル基およびアリール基としては、上記 R^1 および R^2 で例示した基と同様のものが挙げられる。

[0015] R^3 における炭素原子数1~10のアルキレン基の具体例としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、イソブチレン、ジメチルエチレン、ペンタメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デシレン(デカメチレン)基等の直鎖または分岐鎖アルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基などが挙げられる。

また、炭素原子数6~20のアリーレン基としては、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、オキシビスフェニレン、スルホンビスフェニレン、トルエンジイル、キシレンジイル、ナフタレンジイル基等のアリーレン基などが挙げられる。

なお、これらの基の水素原子の一部または全部は、アルキル基、アリール基、F、Cl、Br等のハロゲン原子やシアノ基等で置換されていてもよく、その具体例としては、3-クロロトリメチレン基、2,3,3-トリフルオロトリメチレン基、2-クロロ-1,4-フェニレン基等が挙げられる。

[0016] これらの中でも、 R^3 が互いに結合せず環を形成しない場合の R^3 としては、メチル、エチル、*t*-ブチル、フェニル基が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面を考慮すると、メチル、*t*-ブチル基がより好ましい。

一方、 R^3 同士が互いに結合して環を形成する場合の R^3 としては、メチレン、エチレン基が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面を考慮すると、メチレン基がより好ましい。

[0017] 式(1)において、 R^5 は、非置換もしくは置換の炭素原子数1～10、好ましくは炭素原子数1～4のアルキレン基を表す。

R^5 のアルキレン基としては、上記 R^3 で例示した基と同様のものが挙げられるが、中でも、メチレン、エチレン基が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面を考慮すると、エチレン基がより好ましい。

[0018] 式(1)において、 R^6 は、水素原子、または非置換もしくは置換の炭素原子数1～10、好ましくは炭素原子数1～4のアルキル基を表し、このアルキル基としては、上記 R^1 で例示した基と同様のものが挙げられる。

中でも、 R^6 としては、水素原子、メチル基、フェニル基が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面を考慮すると、水素原子がより好ましい。

[0019] 式(1)において、 X は、O(酸素原子)またはS(硫黄原子)を表し、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面を考慮すると、Oが好ましい。

また、 m は、1～3の整数を表すが、反応性の観点から2～3が好ましく、3がより好ましい。

[0020] 本発明のポリマーは、1分子中に少なくとも1個の上記構造式(1)で示される反応性ケイ素基を有するポリマーであれば、当該反応性ケイ素基が連結する主鎖骨格の構造は特に限定されるものではなく、その主鎖骨格中に直鎖状構造、分岐状構造、または架橋構造を有していてもよい。

[0021] 本発明のポリマーの主鎖骨格の具体例としては、ポリウレタン；ポリ尿素；ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）；ポリカーボネート；ポリエチレ

ンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、非晶ポリアリレート、液晶ポリマー等のポリエステル；ポリアミド；ポリイミド；ポリアミドイミド；ポリ（メタ）アクリレート；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、環状ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、スチレンーブタジエン共重合体、ポリクロロプレン、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、イソブチレンーイソプレン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル等のポリビニルエステル；ポリテトラフルオロエチレン；ポリアセタール；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルファイド；ポリサルフォン；ポリエーテルサルフォン；ポリエーテルエーテルケトン；（ジメチル）ポリシロキサン、（ジメチル）ポリシロキサンーポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサンーポリ尿素共重合体等が挙げられ、これら単独の主鎖でも、2種以上の成分の共重合体からなる主鎖でもよい。

[0022] これらの中でも、本発明のポリマーの主鎖骨格としては、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリオレフィン、（ジメチル）ポリシロキサン、（ジメチル）ポリシロキサンーポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサンーポリ尿素共重合体が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面を考慮すると、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）、（ジメチル）ポリシロキサンーポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサンーポリ尿素共重合体がより好ましく、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）がより一層好ましい。

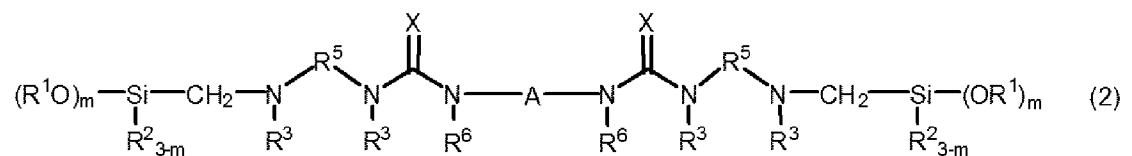
[0023] また、本発明のポリマーでは、1分子中に少なくとも1個の上記構造式（1）で示される反応性ケイ素基を分子鎖末端に含有するが、1分子中に含まれる上記構造式（1）で示される反応性ケイ素基の数が平均して1個未満で

あると、これを主剤として含有する組成物の硬化性およびその硬化物の機械特性が不十分になる。

一方、反応性ケイ素基が多すぎると架橋密度が高くなりすぎるため、得られる硬化物が良好な機械特性を示さなくなったり、組成物の保存安定性が悪化したりするおそれがある。そのため、1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数は、好ましくは1、1～5個、より好ましくは2～4個、より一層好ましくは2個（例えば、分子鎖両末端にそれぞれ1個ずつ）である。

[0024] したがって、本発明のポリマーとしては、下記構造式（2）で表されるものが好ましく、このようなポリマーを用いることで、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性がさらに良好となる。

[0025] [化8]



[0026] 式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および m は、上記と同じ意味を表し、 R^5 は、互いに独立して上記と同じ意味を表し、 R^6 は、互いに独立して上記と同じ意味を表し、 X は、互いに独立して上記と同じ意味を表す。

A は、上述したポリマー主鎖骨格に相当する構造を含有する二価の連結基であれば、その構造は特に限定されるものではなく、上記と同様、主鎖骨格中に直鎖状構造、分岐状構造、または架橋構造を有していてもよい。

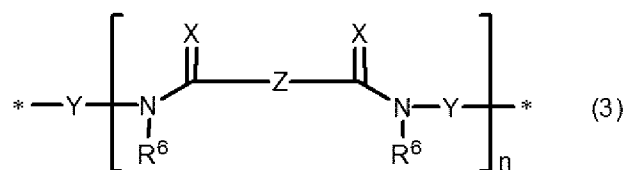
[0027] A の具体例としては、ポリウレタン；ポリ尿素；ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、非晶ポリアリレート、液晶ポリマー等のポリエステル；ポリアミド；ポリイミド；ポリアミドイミド；ポリ（メタ）アクリレート；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、環状ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、スチレンーブタジエン共重合体、ポリクロロプレン、アクリ

ロニトリル―ブタジエン共重合体、アクリロニトリル―ブタジエン―スチレン共重合体、イソブチレン―イソプレン共重合体、エチレン―プロピレン共重合体、エチレン―プロピレン―環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル等のポリビニルエステル；ポリテトラフルオロエチレン；ポリアセタール；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルファイド；ポリサルフォン；ポリエーテルサルフォン；ポリエーテルエーテルケトン；（ジメチル）ポリシロキサン、（ジメチル）ポリシロキサ―ポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサ―ポリ尿素共重合体等のポリマー構造を含有する二価の連結基が挙げられ、これらを単独で含有する二価の連結基でも、2種以上の成分の共重合体からなる二価の連結基でもよい。

[0028] これらの中でも、Aとしては、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリオレフィン、（ジメチル）ポリシロキサン、（ジメチル）ポリシロキサ―ポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサ―ポリ尿素共重合体を含有する二価の連結基が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面を考慮すると、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）、（ジメチル）ポリシロキサ―ポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサ―ポリ尿素共重合体を含有する二価の連結基がより好ましく、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）構造を含有する二価の連結基がより一層好ましい。

[0029] すなわち、本発明のポリマーとしては、上記式（2）中のAが下記構造式（3）で表されるものが好ましく、このようなポリマーを用いることで、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性がさらに良好となる。

[0030] [化9]



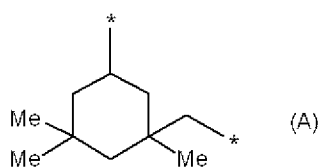
（式中、*は結合手を表す。）

[0031] 式(3)において、 R^6 およびXは、互いに独立して上記と同じ意味を表す。

Yは、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数1～20のアルキレン基、非置換もしくは置換の炭素原子数7～20のアラルキレン基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表す。

炭素原子数1～20のアルキレン基の具体例としては、上記 R^3 で例示した基と同様のものが挙げられるが、下記式(A)で表されるような鎖状部分と環状部分とが共存する2価の基であってもよい。

[0032] [化10]



(式中、Meはメチル基を、*は結合手を表す。)

[0033] 炭素原子数6～20のアリーレン基としては、上記 R^3 で例示した基と同様のものが挙げられる。

炭素数7～20のアラルキレン基の具体例としては、メチレンビスフェニレン、ジメチルメチレンビスフェニレン、エチレンビスフェニレン、テトラメチレンビスフェニレン基等が挙げられる。なお、これらの基の水素原子の一部または全部が、アルキル基、アリール基、F、Cl、Br等のハロゲン原子やシアノ基等で置換されていてもよく、その具体例としては、ジフルオロメチレンビスフェニレン基等が挙げられる。

これらの中でも、Yとしては、ヘキサメチレン、メチレンビスフェニレン、1,4-フェニレン、トルエンジイル、ナフタレンジイル、上記式(A)で表される2価の基が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コスト、環境配慮の面を考慮すると、ヘキサメチレン、メチレンビスフェニレン、トルエンジイル、上記式(A)で表される2価の基がより好ましく、上記式(A)で表される2価の基がより一層好ましい。

[0034] 式(3)におけるnは1以上の数であるが、得られる硬化物の機械特性や

組成物の作業性の観点から、1～1,000が好ましく、1～500がより好ましく、1～100がより一層好ましい。

また、Zは、上述したポリマー主鎖骨格に相当する構造を含有する二価の連結基であれば、その構造は特に限定されるものではなく、上記と同様、主鎖骨格中に直鎖状構造、分岐状構造、または架橋構造を有していてもよい。

[0035] Zの具体例としては、ポリウレタン；ポリ尿素；ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、非晶ポリアリレート、液晶ポリマー等のポリエステル；ポリアミド；ポリイミド；ポリアミドイミド；ポリ（メタ）アクリレート；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、環状ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、スチレンーブタジエン共重合体、ポリクロロプレン、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体、イソブチレンーイソプレン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンー環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル等のポリビニルエステル；ポリテトラフルオロエチレン；ポリアセタール；ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルファイド；ポリサルフォン；ポリエーテルサルフォン；ポリエーテルエーテルケトン；（ジメチル）ポリシロキサン、（ジメチル）ポリシロキサナーポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサナーポリ尿素共重合体等のポリマー構造を含有する二価の連結基が挙げられ、これらを単独で含有する二価の連結基でも、2種以上の成分の共重合体からなる二価の連結基でもよい。

[0036] これらの中でも、Zとしては、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリオレフィン、（ジメチル）ポリシロキサン、（ジメチル）ポリシロキサナーポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサナーポリ尿素共重合体を含有する二価の連結基が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コスト

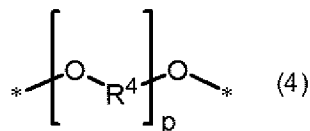
の面を考慮すると、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）、（ジメチル）ポリシロキサンーポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサンーポリ尿素共重合体を含有する二価の連結基がより好ましく、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）構造を含有する二価の連結基がより一層好ましく、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性の観点から、ポリオキシアルキレン構造を有する二価の連結基が特に好ましい。

[0037] 上記ポリオキシアルキレン構造は、直鎖状構造、分岐状構造、および架橋構造のいずれを有していてもよいが、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性の観点から、直鎖状ポリオキシアルキレン構造が好ましい。

なお、本発明においてポリオキシアルキレン構造が「直鎖状」であるとは、当該ポリオキシアルキレン構造を構成する繰り返し単位である二価のオキシアルキレン基同士が直鎖状に連結していることを意味するものであって、各オキシアルキレン基自体は直鎖状であっても分岐状（例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 等のプロピレンオキシ基）であってもよい。

[0038] したがって、本発明のポリマーとしては、上記式（3）中のZが下記構造式（4）で表される繰り返し単位を有する直鎖構造のものが好ましく、このようなポリマーを用いることで、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性がさらに良好となる。

[0039] [化11]



（式中、*は結合手を表す。）

[0040] 式（4）において、 R^4 は、二価の炭化水素基、好ましくは二価の脂肪族炭化水素基であれば特に限定されるものではないが、炭素原子数1～14の直鎖または分岐鎖のアルキレン基が好ましく、炭素原子数2～4の直鎖または分岐鎖のアルキレン基がより好ましい。なお、アルキレン基としては、上記

R³で例示した基と同様のものが挙げられる。

また、pは、1以上の整数であるが、得られる硬化物の機械特性や組成物の作業性の観点から、5～700が好ましく、10～500がより好ましく、20～300がより一層好ましい。なお、pが2以上の場合、複数存在するR⁴は互いに同一でも異なってもよい。

[0041] 上記式(4)の $\text{—OR}^4\text{—}$ で表される単位的具体例としては、 $\text{—OCH}_2\text{—}$ 、 $\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{—}$ 、 $\text{—OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{—}$ 、 $\text{—OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{—}$ 、 $\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$ 等が挙げられる。

[0042] 本発明において、上記オキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、上記式(4)で表される繰り返し単位のうち1種類からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特に、コーティング剤、接着剤、シーラント等の材料に使用される場合には、耐久性の観点からプロピレンオキシド($\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O—}$)を主成分とする重合体が好ましい。

[0043] 本発明のポリマーの数平均分子量は、特に限定されるものではないが、当該ポリマーを含む硬化性組成物の粘度等を適切な範囲として作業性を向上させるとともに、十分な硬化性を付与することを考慮すると、数平均分子量200～200,000が好ましく、1,000～100,000がより好ましい。なお、本発明における数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析におけるポリスチレン換算値である(以下、同様)。

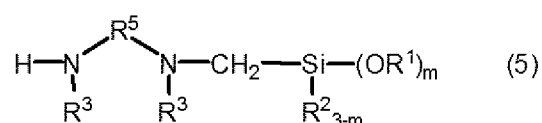
[0044] 本発明のポリマーの粘度は、特に限定されるものではないが、当該ポリマーを含む硬化性組成物の粘度等を適切な範囲として作業性を向上させるとともに、十分な硬化性を付与することを考慮すると、粘度が10～200,000 mPa・sのものが好ましく、より好ましくは50～100,000 mPa・s、特に好ましくは100～50,000 mPa・sのものである。ここで、粘度は、B型回転粘度計による25℃における測定値である。

[0045] 上述した本発明のポリマーは、分子鎖末端がイソシアネート基またはイソ

チオシアネート基で封鎖されたポリマーと、下記式（５）で表される２級アミノ基、３級アミノ基およびアルコキシシリル基を有する化合物（以下、２級－３級ジアミノシランという）とを反応させて得ることができる。

より具体的には、分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーのイソシアネート基またはイソチオシアネート基と、２級－３級ジアミノシランの２級アミノ基との間でウレア結合またはチオウレア結合を形成する反応（ウレア化反応またはチオウレア化反応）を行う。

[0046] [化12]



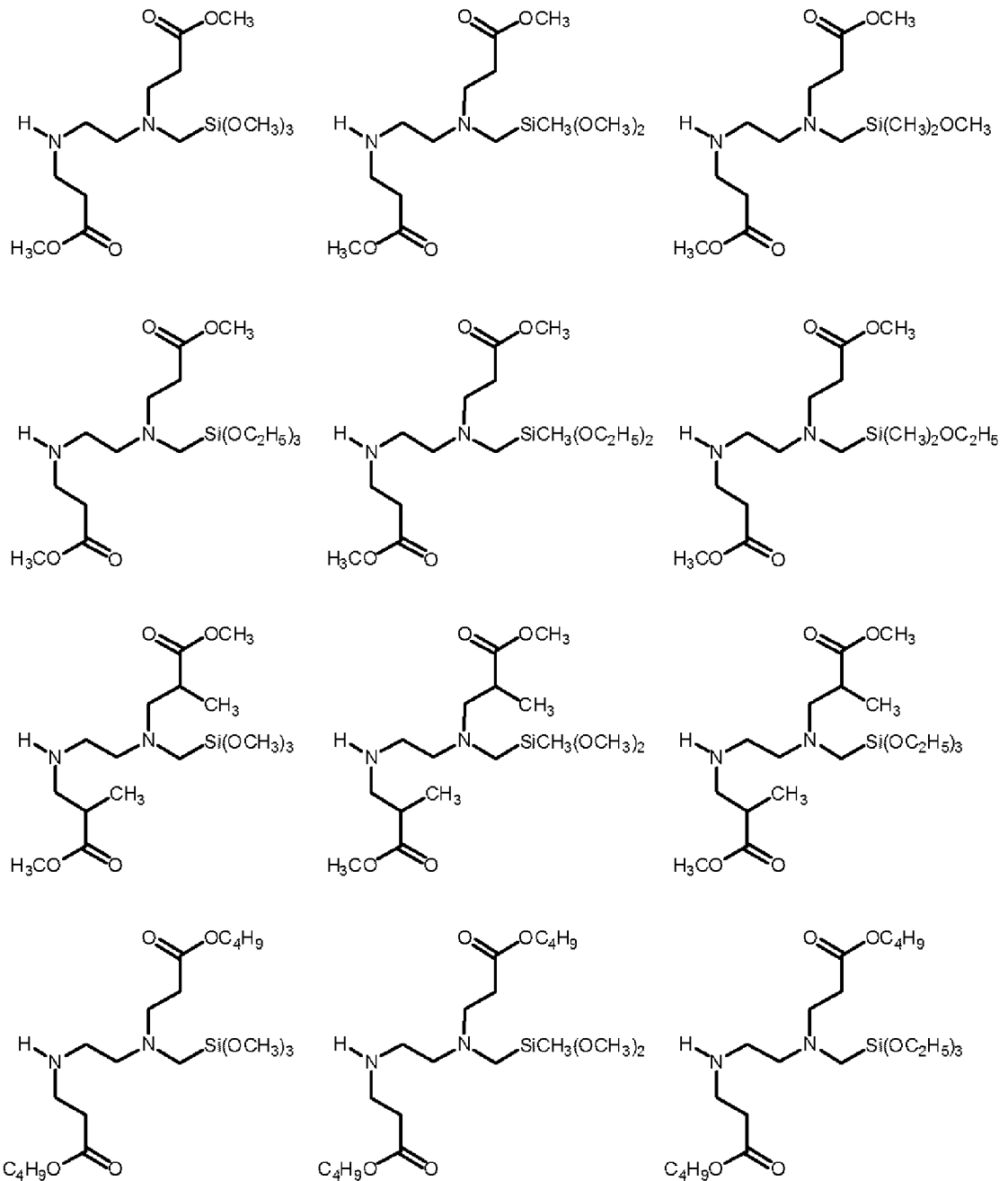
（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 および m は、上記と同じ意味を表す。）

[0047] 上記式（５）で表される２級－３級ジアミノシランの具体例としては、 N －（トリメトキシシリルメチル）ピペラジン、 N －（メチルジメトキシシリルメチル）ピペラジン、 N －（ジメチルメトキシシリルメチル）ピペラジン、 N －（トリエトキシシリルメチル）ピペラジン、 N －（メチルジエトキシシリルメチル）ピペラジン、 N －（ジメチルエトキシシリルメチル）ピペラジン、 N －（トリメトキシシリルメチル）イミダゾリジン、 N －（メチルジメトキシシリルメチル）イミダゾリジン、 N －（ジメチルメトキシシリルメチル）イミダゾリジン、 N －（トリエトキシシリルメチル）イミダゾリジン、 N －（メチルジエトキシシリルメチル）イミダゾリジン、 N －（ジメチルエトキシシリルメチル）イミダゾリジン、 N ， N' －ジメチル－ N －（トリメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、 N ， N' －ジメチル－ N －（メチルジメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、 N ， N' －ジメチル－ N －（ジメチルメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、 N ， N' －ジメチル－ N －（トリエトキシシリルメチル）エチレンジアミン、 N ， N' －ジメチル－ N －（メチルジエトキシシリルメチル）エチレンジアミン、 N ， N' －ジメチル－ N －（ジメチルエトキシシリルメチル）エチレンジアミン、 N

, N' - ジ t - ブチル - N - (トリメトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジ t - ブチル - N - (メチルジメトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジ t - ブチル - N - (ジメチルメトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジ t - ブチル - N - (トリエトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジ t - ブチル - N - (メチルジエトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジ t - ブチル - N - (ジメチルエトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジフェニル - N - (トリメトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジフェニル - N - (メチルジメトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジフェニル - N - (ジメチルメトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジフェニル - N - (トリエトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジフェニル - N - (メチルジエトキシシリルメチル) エチレンジアミン、N, N' - ジフェニル - N - (ジメチルエトキシシリルメチル) エチレンジアミンおよび下記構造式で表されるもの等が挙げられるが、これらに限定されることなく、上記式 (5) で表される 2 級 - 3 級ジアミノシランであれば用いることができる。

[0048]

[化13]



[0049] これらの中でも、加水分解性の観点から、N-（トリメトキシシリルメチル）ピペラジン、N-（メチルジメトキシシリルメチル）ピペラジン、N-（トリエトキシシリルメチル）ピペラジン、N，N'-ジメチル-N-（トリメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、N，N'-ジメチル-N-（メチルジメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、N，N'-ジ t-ブチル-N-（トリメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、N，N'-ジ t

ーブチルーNー（メチルジメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、N，N′ージフェニルーNー（トリメトキシシリルメチル）エチレンジアミンが好ましく、Nー（トリメトキシシリルメチル）ピペラジン、Nー（メチルジメトキシシリルメチル）ピペラジン、N，N′ージメチルーNー（トリメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、N，N′ージメチルーNー（メチルジメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、N，N′ージtーブチルーNー（トリメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、N，N′ージtーブチルーNー（メチルジメトキシシリルメチル）エチレンジアミンがより好ましく、Nー（トリメトキシシリルメチル）ピペラジン、N，N′ージメチルーNー（トリメトキシシリルメチル）エチレンジアミン、N，N′ージtーブチルーNー（トリメトキシシリルメチル）エチレンジアミンがより好ましい。

[0050] 上記分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーは、イソシアネート基またはイソチオシアネート基を分子鎖末端に含有するポリマーであれば、これらの基が連結する主鎖骨格の構造は特に限定されるものではなく、その主鎖骨格中に直鎖状構造、分岐状構造、または架橋構造を有していてもよい。

これらの中でも、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性の観点から、直鎖状構造が好ましい。

[0051] 分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーの主鎖骨格の具体例としては、上記式（1）で表されるポリマーの主骨格で例示したものと同様のものが挙げられるが、中でも、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、ポリオレフィン、（ジメチル）ポリシロキサン、（ジメチル）ポリシロキサナーポリウレタン共重合体、（ジメチル）ポリシロキサナーポリ尿素共重合体が好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面を考慮すると、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン（ポリエーテル）、（ジメチル）ポリシロキサナーポリウレタン共重合体、（

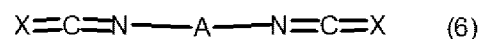
ジメチル) ポリシロキサンーポリ尿素共重合体がより好ましく、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン (ポリエーテル) がより一層好ましい。

[0052] また、分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーは、1分子中に少なくとも1個のイソシアネート基またはイソチオシアネート基を分子鎖末端に含有するが、1分子中に含まれるイソシアネート基またはイソチオシアネート基の数が平均して1個未満であると、本発明の組成物の硬化性およびその硬化物の機械特性が不十分になる。

一方、イソシアネート基またはイソチオシアネート基が多すぎると架橋密度が高くなりすぎるため、得られる硬化物が良好な機械特性を示さなくなったり、組成物の保存安定性が悪化したりするおそれがある。そのため、1分子中に含まれるイソシアネート基またはイソチオシアネート基の数は1個以上であり、好ましくは1、1～5個、より好ましくは2～4個、更に好ましくは2個 (例えば、分子鎖両末端にそれぞれ1個ずつ) である。

[0053] したがって、分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーとしては、下記構造式(6)で表されるものが好ましく、このようなポリマーを用いることで、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性がさらに良好となる。

[0054] [化14]



(式中、Aは、上記と同じ意味を表す。)

[0055] 式(6)において、Xは、互いに独立してO(酸素原子)またはS(硫黄原子)を表すが、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面からOが好ましい。

[0056] 式(6)で表される分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーとしては、市販品として入手可能なものを用いても、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物の水酸基と、ポリイソシアネート化合物またはポリイソチオシアネート化合物のイソシアネー

ト基またはイソチオシアネート基との間でウレタン化反応またはチオウレタン化反応を行うことにより調製したもの（一般的にイソシアネートプレポリマーとして公知である）を用いてもよい。

[0057] 上記分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物は、水酸基を分子鎖末端に含有するものであれば、水酸基が連結する主鎖骨格の構造は特に限定されるものではなく、その主鎖骨格中に直鎖状構造、分岐状構造、または架橋構造を有していてもよい。

これらの中でも、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性の観点から、直鎖状構造が好ましい。

[0058] 分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物の具体例としては、ポリオキシアルキレンポリオール（ポリエーテルポリオール）、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール、ポリオレフィンポリオール、ふっ素含有ポリオール、 α , ω -ヒドロキシアルキル（ジメチル）ポリシロキサン等が挙げられ、これらは単独の成分で用いても、2種以上の成分を組み合わせる混合物または共重合体として用いてもよい。

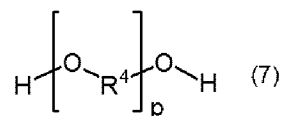
これらの中でも、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物としては、ポリオキシアルキレンポリオール（ポリエーテルポリオール）、ポリエステルポリオール、ポリオレフィンポリオール、 α , ω -ヒドロキシアルキル（ジメチル）ポリシロキサンが好ましく、硬化性や入手の容易さ、生産性、コストの面を考慮すると、ポリオキシアルキレンポリオール（ポリエーテルポリオール）、 α , ω -ヒドロキシアルキル（ジメチル）ポリシロキサンがより好ましく、ポリオキシアルキレンポリオール（ポリエーテルポリオール）がより一層好ましい。

[0059] また、上記分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物は、1分子中に少なくとも1個の水酸基を分子鎖末端に含有するが、1分子中に含まれる水酸基の数が平均して1個未満であると、これを用いて調製された本発明のポリマーを主剤として含有する組成物の硬化性およびその硬化物の機械特性が不十分になる。

一方、水酸基が多すぎると架橋密度が高くなりすぎるため、得られる硬化物が良好な機械特性を示さなくなったり、組成物の保存安定性が悪化したりするおそれがある。そのため、1分子中に含まれる水酸基の数は1個以上であり、好ましくは1、1～5個、より好ましくは2～4個、より一層好ましくは2個（例えば、分子鎖両末端にそれぞれ1個ずつ）である。

[0060] したがって、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物としては、下記構造式（7）で表されるものが好ましく、このような化合物を用いることで、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性がさらに良好となる。

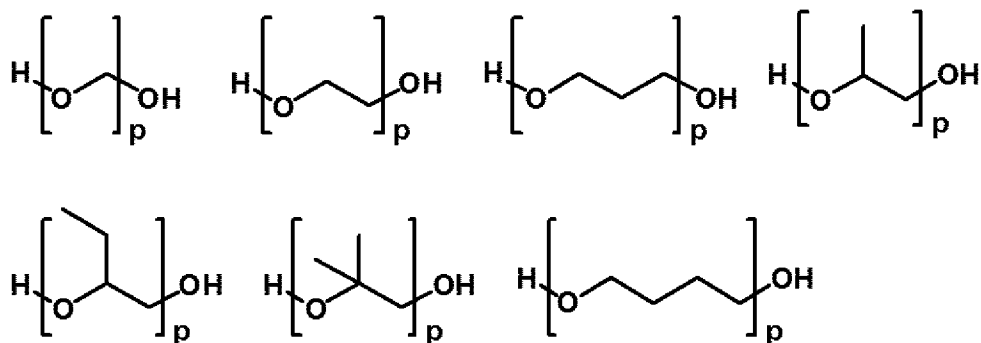
[0061] [化15]



（式中、 R^4 および p は、上記と同じ意味を表す。）

[0062] 上記分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物の具体例としては、下記構造式で表されるもの等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物であれば用いることができる。

[0063] [化16]



（式中、 p は、上記と同じ意味を表す。）

[0064] 上記分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物の数平均分子量は、特に限定されるものではないが、本発明の硬化性組成物の粘度等を適切な

範囲として作業性を向上させるとともに、十分な硬化性を付与することを考慮すると、数平均分子量 200～50,000 が好ましく、1,000～20,000 がより好ましい。

[0065] 一方、上記ポリイソシアネート化合物またはポリイソチオシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基またはイソチオシアネート基を分子鎖末端に含有するものであれば特に限定されるものではなく、主鎖骨格中に直鎖状構造、分岐状構造、または架橋構造を有していてもよい。

これらの中でも、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性の観点から、直鎖状構造および／または分岐状構造を含むものが好ましい。

[0066] また、上記ポリイソシアネート化合物またはポリイソチオシアネート化合物は、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基またはイソチオシアネート基を分子鎖末端に含有するが、1分子中に含まれるイソシアネート基またはイソチオシアネート基の数が平均して2個未満であると、これを用いて調製された本発明のポリマーを主剤として含有する組成物の硬化性およびその硬化物の機械特性が不十分になる。

一方、イソシアネート基またはイソチオシアネート基が多すぎると架橋密度が高くなりすぎるため、得られる硬化物が良好な機械特性を示さなくなったり、組成物の保存安定性が悪化したりするおそれがある。そのため、1分子中に含まれるイソシアネート基またはイソチオシアネート基の数は2個以上であり、好ましくは2～5個、より好ましくは2～4個、より一層好ましくは2個（例えば、分子鎖両末端にそれぞれ1個ずつ）である。

[0067] したがって、ポリイソシアネート化合物またはポリイソチオシアネート化合物としては、下記構造式（8）で表されるものが好ましく、このような化合物を用いることで、得られる硬化物の機械特性および組成物の保存安定性がさらに良好となる。

[0068] [化17]



(式中、XおよびYは、上記と同じ意味を表す。)

[0069] 上記ポリイソシアネート化合物またはポリイソチオシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ビス-(イソシアネートメチル)-ジフェニルメタン、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリス(6-イソシアネートヘキシル)イソシアヌレート、ヘキサメチレンジイソチオシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソチオシアネート)、シクロヘキサンジイソチオシアネート、3-イソチオシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソチオシアネート、フェニレンジイソチオシアネート、トルエンジイソチオシアネート、4, 4'-メチレンジ(フェニルイソチオシアネート)等が挙げられ、これらの中でも、これを用いて調製された本発明のポリマーを主剤として含有する組成物の粘度等を適切な範囲として作業性を向上させるとともに、十分な硬化性を付与することを考慮すると、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネートが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートがより好ましい。

[0070] 上記式(6)で表される分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーを調製する場合、その製造方法は特に限定されるものではないが、一般的にウレタン化反応またはチオウレタン化反応で使用されている公知の製造方法から適宜選択すればよい。

より具体的には、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物と、ポリイソシアネート化合物またはポリイソチオシアネート化合物との反応割合は、ウレタン化反応またはチオウレタン化反応時の副生物を抑制するとともに、得られるポリマーの保存安定性や特性を高めることを考慮すると、分

鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物中の水酸基 1 mol に対し、ポリイソシアネート化合物またはポリイソチオシアネート化合物のイソシアネート基またはイソチオシアネート基が 1 mol より大きく 100 mol 以下となる割合が好ましく、1.1～50 mol となる割合がより好ましく、1.2～10 mol となる割合がより一層好ましい。

[0071] また、上記ウレタン化反応またはチオウレタン化反応時には、触媒を使用しなくてもよいが、反応速度向上のため触媒を使用してもよい。

触媒としては、一般的にウレタン化反応またはチオウレタン化反応で使用されているものから適宜選択すればよく、その具体例としては、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、スズ(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート等が挙げられる。

触媒の使用量は触媒量であればよいが、通常、分子鎖末端が水酸基で封鎖されたポリオール化合物とポリイソシアネート化合物またはポリイソチオシアネート化合物の合計に対して 0.001～1 質量%である。

[0072] さらに、上記ウレタン化反応またはチオウレタン化反応には、反応に悪影響を及ぼさない溶媒を用いることができる。

その具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート等のエステル系溶媒；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒などが挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上組み合わせ用いてもよい。

[0073] ウレタン化反応またはチオウレタン化反応時の反応温度は、特に限定され

るものではないが、反応速度を適切にしつつ、アロファネート化等の副反応を抑制することを考慮すると、25～90℃が好ましく、40～80℃がより好ましい。

反応時間は特に制限されないが、通常10分～24時間である。

[0074] 本発明の反応性ケイ素含有基を有するポリマーは、分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーと、上記式(5)で表される2級～3級ジアミノシランとを反応させて得ることができる。

その具体的な方法は特に限定されるものではなく、一般的にウレア化反応またはチオウレア化反応で使用されている公知の製造方法から適宜選択すればよい。

より具体的には、上記式(5)で表される2級～3級ジアミノシランと、分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーとの反応割合は、ウレア化反応またはチオウレア化反応の副生物を抑制するとともに、得られるポリマーの保存安定性や特性を高めることを考慮すると、上記式(5)で表される2級～3級ジアミノシラン中の2級アミノ基1molに対し、分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマー中のイソシアネート基またはイソチオシアネート基が0.1～2.0molとなる割合が好ましく、0.4～1.5molとなる割合がより好ましく、0.8～1.2molとなる割合がより一層好ましい。

[0075] また、上記ウレア化反応またはチオウレア化反応時には、触媒を使用しなくてもよいが、反応速度向上のため触媒を使用してもよい。

触媒としては、一般的にウレア化反応またはチオウレア化反応で使用されているものから適宜選択すればよく、その具体例としては、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、スズ(II)ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート等が挙げられる。

触媒の使用量は触媒量であればよいが、通常、上記式(5)で表される2

級－３級ジアミノシランと分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーの合計に対して０．００１～１質量％である。

[0076] さらに、上記ウレア化反応またはチオウレア化反応には、反応に悪影響を及ぼさない溶媒を用いることができる。

その具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；ホルムアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N－メチルピロリドン等のアミド系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、γ－ブチロラクトン、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセタート等のエステル系溶媒；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル系溶媒などが挙げられ、これらは単独で用いても、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0077] ウレア化反応またはチオウレア化反応時の反応温度は、特に限定されるものではないが、反応速度を適切にしつつ、アロファネート化等の副反応を抑制することを考慮すると、０～９０℃が好ましく、２５～８０℃がより好ましい。

反応時間は特に制限されないが、通常１０分～２４時間である。

[0078] 本発明の第１の硬化性組成物、コーティング剤組成物および接着剤組成物（以下、まとめて第１の組成物という場合もある）は、上述した（Ａ）１分子中に少なくとも１個の上記構造式（１）で示される反応性ケイ素基を分子鎖末端に含有するポリマー、および（Ｂ）硬化触媒を含むものである。

上記（Ａ）成分のポリマーは、当該ポリマーの構造に由来し、これを含有する組成物を用いて被覆処理や接着処理してなる硬化物品の硬化性が従来の組成物に比べ優れた硬化物を与える。

[0079] 本発明の第１の組成物で用いられる硬化触媒（Ｂ）は、（Ａ）反応性ケイ

素含有基を有するポリマーに含まれる加水分解性基が空気中の水分で加水分解縮合される反応を促進し、組成物の硬化を促進させる成分であり、効率的に硬化させるために添加される。

[0080] 硬化触媒としては、一般的な湿気縮合硬化型組成物の硬化に用いられる硬化触媒であれば特に限定されるものではなく、その具体例としては、ジブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシド等のアルキル錫化合物；ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクトエート、ジオクチル錫ジオクトエート、ジオクチル錫ジバーサテート等のアルキル錫エステル化合物；テトライソプロポキシチタン、テトラ n -ブトキシチタン、テトラキス（2-エチルヘキソキシ）チタン、ジプロポキシビス（アセチルアセトナト）チタン、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコール等のチタン酸エステル、およびチタンキレート化合物並びにそれらの部分加水分解物；ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、亜鉛-2-エチルオクトエート、鉄-2-エチルヘキソエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、ナフテン酸コバルト、三水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコラート、アルミニウムアシレート、アルミニウムアシレートの塩、アルミノシロキシ化合物、アルミニウムキレート化合物等の有機金属化合物；3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-\beta$ （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N-\beta$ （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、 $N-\beta$ （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、ビス[3-（トリメトキシシリル）プロピル]アミン、ビス[3-（トリエトキシシリル）プロピル]アミン、 N, N' -ビス[3-（トリメトキシシリル）プロピル]エタン-1, 2-ジアミン、 N, N' -ビス[3-（トリエトキシシリル）プロピル]エタン-1, 2-ジ

アミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノアルキル基置換アルコキシシラン；ヘキシルアミン、リン酸ドデシルアミン等のアミン化合物およびその塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテート等の第4級アンモニウム塩；酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸塩；ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のジアルキルヒドロキシルアミン；テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルメチルジメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルトリエトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルメチルジエトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン等のグアニジル基を含有するシランおよびシロキサン；N, N, N', N', N'', N'-ヘキサメチル-N'''-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-ホスホリミディクトリアミド等のホスファゼン塩基を含有するシランおよびシロキサン等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上の組み合わせで用いてもよい。

[0081] これらの中でも、より反応性に優れることから、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジバーサテート、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）、3-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 -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エタン-1, 2-ジアミン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランが好ましく、組成物の硬化性の観点からジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジバーサテート、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランがより好ましく、有機スズ系化合物を非含有とし、より低毒性とすることから、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランがより一層好ましく、組成物の硬化性の観点からテトラメチルグアニジルプロ

ロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

[0082] (B) 硬化触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、硬化速度を適切な範囲に調整して作業性を向上させることを考慮すると、(A) 成分 100 質量部に対して、0.01～15 質量部が好ましく、0.1～5 質量部がより好ましい。

[0083] 本発明の第2の硬化性組成物、コーティング剤組成物および接着剤組成物（以下、まとめて第2の組成物という場合もある）は、(A) 成分を含有するが、(B) 硬化触媒を含有しないものである。

本発明の(A) 反応性ケイ素含有基を有するポリマーは、当該ポリマーの構造に由来し、(B) 硬化触媒を含有せずとも、(A) ポリマーを含有する組成物を用いて被覆処理や接着処理してなる硬化物品の硬化性が従来の組成物に比べ優れた硬化物を与える。

[0084] さらに、本発明の第1および第2の組成物は、溶剤を含んでいてもよい。

溶剤としては、(A) 成分の溶解能を有していれば特に限定されるものではなく、その具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；ホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1，4-ジオキサン等のエーテル系溶剤などが挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、溶解性および揮発性等の観点から、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤が好ましい。

溶剤の添加量は、(A) 成分 100 質量部に対して、10～20，000 質量部が好ましく、100～10，000 質量部がより好ましい。

[0085] なお、本発明の第1および第2の組成物には、使用目的に応じて、接着性改良剤、無機および有機の紫外線吸収剤、保存安定性改良剤、可塑剤、充填剤、顔料、香料等の各種添加剤を添加することができる。

[0086] 以上説明した本発明のコーティング組成物を固体基材の表面に塗布し、硬化させて被覆層を形成することで被覆固体基材が得られ、また、本発明の接着剤組成物を固体基材の表面に塗布し、さらにその上に他の固体基材を積層した後、組成物を硬化させて接着層を形成することで接着積層体が得られる。

各組成物の塗布方法は特に限定されず、その具体例としては、スプレーコート、スピンコート、ディップコート、ローラーコート、刷毛塗り、バーコート、フローコート等の公知の方法から適宜選択して用いることができる。

[0087] 固体基材としては特に限定されず、その具体例としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート類およびポリカーボネートブレンド等のポリカーボネート樹脂、ポリ（メタクリル酸メチル）等のアクリル系樹脂、ポリ（エチレンテレフタレート）やポリ（ブチレンテレフタレート）、不飽和ポリエステル樹脂等のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、アクリロニトリルースチレン共重合体樹脂、スチレンーアクリロニトリルブタジエン共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスチレンとポリフェニレンエーテルのブレンド、セルロースアセテートブチレート、ポリエチレン樹脂等の有機樹脂基材；鉄板、銅板、鋼板等の金属基材；塗料塗布面；ガラス；セラミック；コンクリート；スレート板；テキスタイル；木材、石材、瓦、（中空）シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナ等の無機フィラー；ガラス繊維をはじめとしたガラスクロス、ガラステープ、ガラスマット、ガラスペーパー等のガラス繊維製品などが挙げられ、基材の材質および形状については特に限定されるものではない。

[0088] 本発明の組成物は、雰囲気中の水分と接触することで、（A）反応性ケイ素含有基を有するポリマーの加水分解縮合反応が進行する。雰囲気中の水分の指標としては10～100%RHの任意の湿度でよく、一般に、湿度が高

い程早く加水分解が進行するため、所望により雰囲気中に水分を加えてもよい。

硬化反応温度および時間は、使用する基材、水分濃度、触媒濃度、および加水分解性基の種類等の因子に応じて適宜変更し得る。硬化反応温度は通常、作業性等の観点から25℃付近の常温であることが好ましいが、硬化反応を促進するために、使用する基材の耐熱温度を超えない範囲内に加熱して硬化させてもよい。硬化反応時間は通常、作業性等の観点から1分から1週間程度である。

[0089] 本発明の組成物は、常温でも良好に硬化が進行するため、特に、現場施工などで室温硬化が必須となる場合でも、数分から数時間で塗膜表面のベタツキ（タック）がなくなり、硬化性および作業性に優れているが、基材の耐熱温度を超えない範囲内に加熱処理を行っても構わない。

実施例

[0090] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、下記において、粘度は、B型回転粘度計による25℃における測定値であり、分子量及び重合度（ジメチルポリシロキサンまたはポリオキシアルキレン単位の繰り返し数）は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフ）測定により求めたポリスチレン換算の数平均分子量および数平均重合度である。

[0091] [1] 反応性ケイ素含有基を有するポリマーの合成

[実施例1-1] ポリマー1の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた200mLセパラブルフラスコに、数平均分子量7,800、重合度130の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール100g（末端水酸基の官能基換算0.039モル）を仕込み、90℃に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート17.3g（イソシアネート基の官能基量0.078モル）を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。その後、N-（トリメトキシシリルメチル）ピペラジン8

、 6 g（2級アミノ基の官能基量 0.039 モル）を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。IR測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 9,100、粘度 5,300 mPa・s であった。

[0092] [実施例 1-2] ポリマー 2 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 7,800、重合度 130 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール 100 g（末端水酸基の官能基換算 0.039 モル）を仕込み、90℃に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート 17.3 g（イソシアネート基の官能基量 0.078 モル）を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。その後、N-（メチルジメトキシシリルメチル）ピペラジン 8.0 g（2級アミノ基の官能基量 0.039 モル）を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。IR測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 9,000、粘度 5,100 mPa・s であった。

[0093] [実施例 1-3] ポリマー 3 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 7,800、重合度 130 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール 100 g（末端水酸基の官能基換算 0.039 モル）を仕込み、90℃に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート 17.3 g（イソシアネート基の官能基量 0.078 モル）を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。その後、N-（トリエトキシシリルメチル）ピペラジン 10.2 g（2級アミノ基の官能基量 0.039 モル）を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。IR測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピーク

ークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 9, 200、粘度 4, 900 mPa・s であった。

[0094] [実施例 1-4] ポリマー 4 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 5, 100、重合度 50 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール 100 g (末端水酸基の官能基換算 0.070 モル) を仕込み、90℃ に加熱した。その中に、トルエンジイソシアネート 24.3 g (イソシアネート基の官能基量 0.14 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。その後、N-(トリメトキシシリルメチル) ピペラジン 15.4 g (2 級アミノ基の官能基量 0.070 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。IR 測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 6, 500、粘度 1, 080 mPa・s であった。

[0095] [実施例 1-5] ポリマー 5 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 15, 500、重合度 250 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール 100 g (末端水酸基の官能基換算 0.025 モル) およびジオクチルスズジラウレート 0.1 g を仕込み、90℃ に加熱した。その中に、ヘキサメチレンジイソシアネート 8.4 g (イソシアネート基の官能基量 0.050 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。その後、N-(トリメトキシシリルメチル) ピペラジン 5.5 g (2 級アミノ基の官能基量 0.025 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。IR 測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し

、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 17,400、粘度 32,000 mPa・s であった。

[0096] [実施例 1-6] ポリマー 6 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 7,800、重合度 130 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール 100 g (末端水酸基の官能基換算 0.039 モル) を仕込み、90℃ に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート 17.3 g (イソシアネート基の官能基量 0.078 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。その後、N,N'-ジメチル-N-(トリメトキシシリルメチル)エチレンジアミン 8.7 g (2 級アミノ基の官能基量 0.039 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。IR 測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 8,900、粘度 4,900 mPa・s であった。

[0097] [実施例 1-7] ポリマー 7 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 7,800、重合度 130 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール 100 g (末端水酸基の官能基換算 0.039 モル) を仕込み、90℃ に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート 17.3 g (イソシアネート基の官能基量 0.078 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。その後、N,N'-ジ-t-ブチル-N-(トリメトキシシリルメチル)エチレンジアミン 12.0 g (2 級アミノ基の官能基量 0.039 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。IR 測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 9, 100、粘度 5, 100 mPa・s であった。

[0098] [実施例 1-8] ポリマー 8 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 7, 800、重合度 130 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール 100 g（末端水酸基の官能基換算 0.039 モル）を仕込み、90℃ に加熱した。その中に、フェニレンジイソチオシアネート 15.0 g（イソチオシアネート基の官能基量 0.078 モル）を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。その後、N, N'-ジフェニル-N-（トリメトキシシリルメチル）エチレンジアミン 13.5 g（2 級アミノ基の官能基量 0.039 モル）を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。IR 測定により原料のイソチオシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにチオウレア結合およびチオウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 9, 500、粘度 6, 400 mPa・s であった。

[0099] [実施例 1-9] ポリマー 9 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 5, 200、重合度 65 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール／ポリエチレングリコール共重合体 100 g（ポリプロピレングリコールの構造単位／ポリエチレングリコールの構造単位のモル比が 25／75、末端水酸基の官能基換算 0.068 モル）を仕込み、90℃ に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート 30.2 g（イソシアネート基の官能基量 0.14 モル）を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。その後、N-（トリメトキシシリルメチル）ピペラジン 15.0 g（2 級アミノ基の官能基量 0.068 モル）を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。IR 測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したこと

を確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 6,400、粘度 1,260 mPa・s であった。

[0100] [実施例 1-10] ポリマー 10 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 15,000、重合度 200 の α , ω -ヒドロキシプロピル (ジメチル) ポリシロキサン 100 g (末端水酸基の官能基換算 0.013 モル) を仕込み、90℃ に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート 5.8 g (イソシアネート基の官能基量 0.026 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。その後、N-(トリメトキシシリルメチル) ピペラジン 2.9 g (2 級アミノ基の官能基量 0.013 モル) を投入し、90℃ にて 1 時間加熱攪拌した。IR 測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、無色透明液体であり、数平均分子量 16,800、粘度 16,000 mPa・s であった。

[0101] [比較例 1-1] ポリマー 11 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 7,600 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール 100 g (末端水酸基の官能基換算 0.040 モル) およびイソシアネートメチルトリメトキシシラン 7.1 g (イソシアネート基の官能基量 0.040 モル) を仕込み、80℃ に加熱した。その中に、ジオクチルスズジラウレート 0.1 g を投入し、80℃ にて 3 時間加熱攪拌した。IR 測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 8,000、重合度 130、粘度 3,700 mPa・s であった。

[0102] [比較例 1-2] ポリマー 12 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた200 mLセパラブルフラスコに、数平均分子量7,800、重合度130の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール100 g（末端水酸基の官能基換算0.039モル）を仕込み、90℃に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート17.3 g（イソシアネート基の官能基量0.078モル）を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。その後、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン8.9 g（2級アミノ基の官能基量0.039モル）を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。IR測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量8,700、粘度5,000 mPa・sであった。

[0103] [比較例1-3] ポリマー13の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた200 mLセパラブルフラスコに、数平均分子量7,600の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール100 g（末端水酸基の官能基換算0.040モル）およびテトラメトキシシラン6.1 g（0.040モル）を仕込み、80℃にて3時間加熱攪拌した。IR測定により原料の水酸基由来の吸収ピークが完全に消失したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、無色透明液体であり、数平均分子量22,000、粘度6,800 mPa・sであった。

[0104] [比較例1-4] ポリマー14の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた200 mLセパラブルフラスコに、数平均分子量7,800、重合度130の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール100 g（末端水酸基の官能基換算0.039モル）を仕込み、90℃に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート17.3 g（イソシアネート基の官能基量0.078モル）を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。その後、N-（3-トリメトキシシリルプロピル）ピペラ

ジン 9.7 g (2級アミノ基の官能基量 0.039 モル) を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。IR測定により原料のイソシアネート基由来の吸収ピークが完全に消失し、代わりにウレア結合およびウレタン結合由来の吸収ピークが生成したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、淡黄色透明液体であり、数平均分子量 9,200、粘度 5,300 mPa・s であった。

[0105] [比較例 1-5] ポリマー 15 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 7,800 の両末端アリル基含有ポリプロピレングリコール 100 g (末端アリル基の官能基換算 0.039 モル)、トリメトキシシラン 4.8 g (Si-H 基の官能基量 0.039 モル) および白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体のトルエン溶液 0.15 g (トリメトキシシラン 1 mol に対し白金原子として 1.0×10^{-4} mol) を仕込み、80℃にて3時間加熱攪拌した。IR測定により原料の Si-H 基由来の吸収ピークが完全に消失したことを確認し、反応終了とした。

得られた反応生成物は、無色透明液体であり、数平均分子量 11,300、粘度 7,500 mm²/s であった。

[0106] [比較例 1-6] ポリマー 16 の合成

攪拌機、還流冷却器および温度計を備えた 200 mL セパラブルフラスコに、数平均分子量 7,800、重合度 130 の両末端水酸基含有ポリプロピレングリコール 100 g (末端水酸基の官能基換算 0.039 モル) を仕込み、90℃に加熱した。その中に、イソホロンジイソシアネート 17.3 g (イソシアネート基の官能基量 0.078 モル) を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌した。その後、N-2-(アミノエチル)-アミノメチルトリメトキシシラン 7.6 g (2級アミノ基の官能基量 0.039 モル) を投入し、90℃にて1時間加熱攪拌したが、反応液がゲル化し、反応生成物を得ることはできなかった。

[0107] [2] 組成物および硬化被膜の作製

[実施例 2-1]

上記実施例 1-1 で得られたポリマー 1 100 質量部と、硬化触媒であるテトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部とを攪拌機を用いて湿気遮断下で均一に混合し、組成物を調製した。

得られた組成物を、25℃、50%RHの空気下でバーコーター No. 14 を用いてガラス板に塗布し、25℃、50%RHの空気下で1日間乾燥・硬化させ、硬化被膜を作製した。

[0108] [実施例 2-2～2-10 および比較例 2-1～2-5]

実施例 2-1 のポリマー 1 を、実施例 1-2～1-10 で得られたポリマー 2～10、比較例 1-1～1-5 で得られたポリマー 11～15 にそれぞれ変更した以外は、実施例 2-1 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0109] [実施例 2-11]

テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部に代えて、3-アミノプロピルトリメトキシシラン 5 質量部を硬化触媒として用いた以外は、実施例 2-1 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0110] [実施例 2-12]

テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部に代えて、ジオクチル錫ジバーサテート 5 質量部を硬化触媒として用いた以外は、実施例 2-1 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0111] [実施例 2-13]

テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン 0.5 質量部に代えて、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）2 質量部を硬化触媒として用いた以外は、実施例 2-1 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0112] [実施例 2-14]

テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランを用いなかった以外

は、実施例 2-1 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0113] [実施例 2-15]

テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランを用いなかった以外は、実施例 2-7 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0114] [比較例 2-6]

テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランを用いなかった以外は、比較例 2-1 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0115] [比較例 2-7]

テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランを用いなかった以外は、比較例 2-2 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0116] [比較例 2-8]

テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランを用いなかった以外は、比較例 2-4 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0117] [比較例 2-9]

テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランを用いなかった以外は、比較例 2-5 と同様にして組成物および硬化被膜を作製した。

[0118] 上記実施例 2-1 ～ 2-15 および比較例 2-1 ～ 2-9 で作製した硬化膜について下記の評価を実施した。それらの結果を表 1 ～ 3 に併せて示す。

〔指触乾燥時間〕

上記塗布方法にて組成物をガラス板に塗布して得た試験片を 25℃、50%RH の空気下に放置し、湿気硬化が進行することによって、塗布表面を指で圧しても塗膜が指に付着しなくなるまでの時間を示した。値が小さいほど硬化性は良好であることを示す。

[0119] [表1]

	実施例								
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
ポリマー	1	2	3	4	5	6	7	8	9
指触乾燥時間	10min	30min	30min	7min	30min	10min	30min	20min	10min

[0120] [表2]

	実施例					
	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15
ポリマー	10	1	1	1	1	7
指触乾燥時間	30min	30min	10min	10min	1hr	1hr

[0121] [表3]

	比較例								
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
ポリマー	11	12	13	14	15	11	12	14	15
指触乾燥時間	2hr	5hr	24hr	1week	硬化せず	硬化せず	硬化せず	硬化せず	硬化せず

[0122] 表1～3に示されるように、実施例1-1～1-10で得られたポリマー1～10を用いた実施例2-1～2-15で作製した硬化被膜は、比較例2-1～2-9で作製した硬化被膜に比べ硬化性に優れており、さらには硬化触媒を含有しない場合であっても硬化性が良好であることがわかる。

一方、比較例2-1～2-9で作製した硬化被膜は、十分な硬化性を確保することができていない。また、比較例2-5～2-9では、塗膜の硬化性が悪く、全く硬化が進行しなかった。

また、比較例1-6では、反応液がゲル化し、反応生成物を得ることはできなかった。

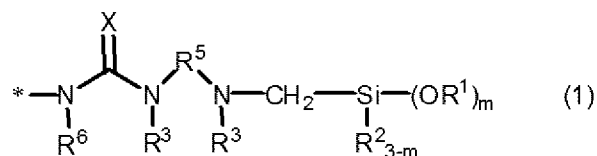
[0123] 以上説明したとおり、本発明の反応性ケイ素含有基を有するポリマーを用いれば、硬化性に優れた硬化被膜を得ることができる。また、毒性の高い有機スズ系化合物を非含有とするためにアミン系化合物を硬化触媒として用いた場合であっても、従来技術では困難であった硬化性が良好な硬化性組成物を得ることができ、さらには、硬化触媒を含有しない場合であっても硬化性が良好な硬化性組成物を得ることができる。

請求の範囲

[請求項1]

ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ（メタ）アクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリビニルエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルファイド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリシロキサン、ポリシロキサンーポリウレタン共重合体およびポリシロキサンーポリ尿素共重合体、並びにこれらの共重合体から選ばれる主鎖骨格を有し、かつ、1分子中に少なくとも1個の下記構造式（1）で表される反応性ケイ素含有基を有するポリマー。

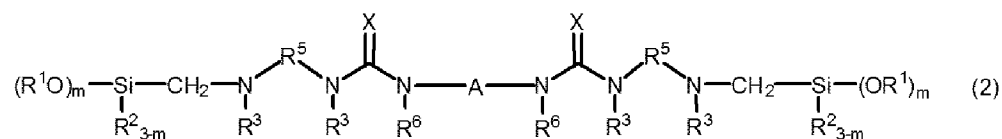
[化1]



（式中、 R^1 は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数1～10のアルキル基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6～10のアリール基を表し、 R^2 は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数1～10のアルキル基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6～10のアリール基を表し、 R^3 は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数1～10のアルキル基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6～10のアリール基を表すか、 R^3 同士が結合した、非置換もしくは置換の炭素原子数1～10のアルキレン基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表し、 R^5 は、非置換もしくは置換の炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、 R^6 は、水素原子、または非置換もしくは置換の炭素原子数1～10のアルキル基を表し、 X は、 O または S を表し、 m は、1～3の整数を表し、 $*$ は、結合手を表す。）

[請求項2] 下記構造式(2)で表される請求項1記載の反応性ケイ素含有基を有するポリマー。

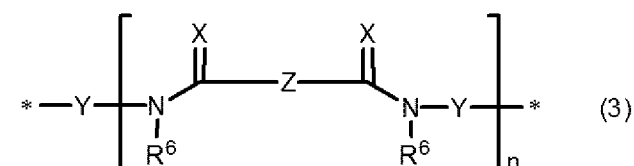
[化2]



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および m は前記と同じ意味を表し、 R^5 は、互いに独立して前記と同じ意味を表し、 R^6 は、互いに独立して前記と同じ意味を表し、 X は、互いに独立して前記と同じ意味を表し、 A は、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリビニルエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルファイド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリシロキサン、ポリシロキサン-ポリウレタン共重合体およびポリシロキサン-ポリ尿素共重合体、並びにこれらの共重合体から選ばれる構造を有する二価の連結基を表す。)

[請求項3] 前記Aが、下記式(3)で表される請求項1または2記載の反応性ケイ素含有基を有するポリマー。

[化3]



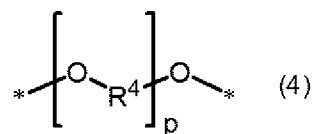
(式中、 R^6 および X は、互いに独立して前記と同じ意味を表し、 Y は、互いに独立して、非置換もしくは置換の炭素原子数1~20のアルキレン基、非置換もしくは置換の炭素原子数7~20のアラルキレン基、または非置換もしくは置換の炭素原子数6~20のアリーレン

基を表し、 n は、1以上の整数を表し、 Z は、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリオキシアルキレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリビニルエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルファイド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリシロキサン、ポリシロキサナーポリウレタン共重合体およびポリシロキサナーポリ尿素共重合体、並びにこれらの共重合体から選ばれる構造を有する二価の連結基を表し、 $*$ は結合手を表す。)

[請求項4] 前記 Z が、ポリオキシアルキレン構造を有する二価の連結基である請求項1～3のいずれか1項記載の反応性ケイ素含有基を有するポリマー。

[請求項5] 前記ポリオキシアルキレン構造を有する二価の連結基が、下記式(4)で表される請求項1～4のいずれか1項記載の反応性ケイ素含有基を有するポリマー。

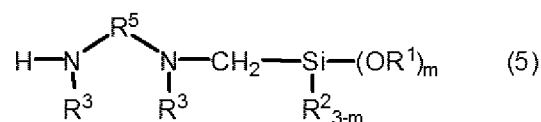
[化4]



(式中、 R^4 は、2価炭化水素基を表し、 p は、1以上の整数を表し、 $*$ は結合手を表す。)

[請求項6] 分子鎖末端が、イソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーと、式(5)

[化5]

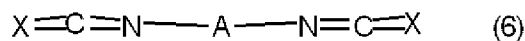


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 および m は、前記と同じ意味を表す。)

で表される、2級アミノ基、3級アミノ基およびアルコキシシリル基を有する化合物とを反応させることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の反応性ケイ素含有基を有するポリマーの製造方法。

[請求項7] 前記分子鎖末端がイソシアネート基またはイソチオシアネート基で封鎖されたポリマーが、下記式(6)で表される請求項6記載の反応性ケイ素含有基を有するポリマーの製造方法。

[化6]



(式中、Aは、前記と同じ意味を表す。Xは、互いに独立してOまたはSを表す。)

[請求項8] 前記式(6)中のAが、ポリオキシアルキレン構造を有する二価の連結基である請求項7記載の反応性ケイ素含有基を有するポリマーの製造方法。

[請求項9] (A) 請求項1～5のいずれか1項記載の反応性ケイ素含有基を有するポリマーを含む硬化性組成物。

[請求項10] 更に、(B) 硬化触媒を含有する請求項9記載の硬化性組成物。

[請求項11] 前記(B) 硬化触媒が、アミン系化合物である請求項10記載の硬化性組成物。

[請求項12] 請求項9～11のいずれか1項記載の硬化性組成物からなるコーティング剤。

[請求項13] 請求項9～11のいずれか1項記載の硬化性組成物からなる接着剤。

[請求項14] 請求項9～11のいずれか1項記載の硬化性組成物が硬化してなる硬化物品。

[請求項15] 請求項12のコーティング剤が硬化してなる被覆層を有する硬化物品。

[請求項16] 請求項13の接着剤が硬化してなる接着層を有する硬化物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/018337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/38(2006.01)i, C08G18/83(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08L101/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/38, C08G18/83, C08K5/17, C08L101/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-523177 A (Wacker Chemie AG), 03 July 2008 (03.07.2008), claims 1 to 10; paragraphs [0059], [0072], [0080] to [0091] & US 2009/0264612 A1 claims 11 to 23; paragraphs [0076], [0091], [0098] to [0107] & EP 1824904 A1 & CN 101072814 A	1-16
A	JP 10-168302 A (Sunstar Engineering Inc.), 23 June 1998 (23.06.1998), claims 1 to 11; paragraph [0016] (Family: none)	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 July 2017 (06.07.17)

Date of mailing of the international search report
18 July 2017 (18.07.17)

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

International application No.

PCT/JP2017/018337

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-176028 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 June 1998 (30.06.1998), claim 1; paragraph [0021] (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/38(2006.01)i, C08G18/83(2006.01)i, C08K5/17(2006.01)i, C08L101/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G18/38, C08G18/83, C08K5/17, C08L101/10

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-523177 A (ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト) 2008.07.03, [請求項1]-[請求項10], 段落[0059], [0072], [0080]-[0091] & US 2009/0264612 A1, 請求項11-23, 段落[0076], [0091], [0098]- [0107] & EP 1824904 A1 & CN 101072814 A	1-16
A	JP 10-168302 A (サンスター技研株式会社) 1998.06.23, [請求項1]-[請求項11], 段落[0016] (ファミリーなし)	1-16

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.07.2017

国際調査報告の発送日

18.07.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-176028 A (旭化成工業株式会社) 1998. 06. 30, [請求項 1], 段落[0021] (ファミリーなし)	1-16