

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年1月6日(06.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/004511 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 211/63 (2006.01) C08K 5/31 (2006.01)
C08G 77/08 (2006.01) C08L 101/10 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01) C07F 7/28 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/023729
- (22) 国際出願日: 2021年6月23日(23.06.2021)
- (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 2020-111531 2020年6月29日(29.06.2020) JP
- (71) 出願人: 日東化成株式会社(NITTO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中川 侑哉 (NAKAGAWA, Yuya); 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内 Osaka (JP). 難波 和則(NAMBA, Kazunori); 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内 Osaka (JP). 吉山 春香(YOSHIYAMA, Haruka); 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内 Osaka (JP). 今田 裕士(IMADA, Yuji); 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内 Osaka (JP). 菊井 奈那恵(KIKUI, Nanae); 〒5330031
- (74) 代理人: S K 特許業務法人, 外 (SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-1-2-40 広尾ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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: CURING CATALYST USED FOR CURING OF POLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME, MOISTURE-CURABLE COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 重合体の硬化に用いる硬化触媒及びその製造方法、湿気硬化型組成物、硬化物の製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a curing catalyst that is highly safe and has a practical curing rate. The present invention provides a curing catalyst (B) which is used for curing of a polymer (A) that has a reactive hydrolyzable silicon-containing group, wherein: the curing catalyst (B) contains a composite body of a titanium compound (B1) and ammonium hydroxide (B2), and an amine compound (B3); the titanium compound (B1) is represented by chemical formula (1); the ammonium hydroxide (B2) is represented by chemical formula (2); and the amine compound (B3) is represented by chemical formula (3), chemical formula (4) or chemical formula (5).

(57) 要約: 安全性が高く、実用的な硬化速度を有する硬化触媒を提供する。本発明によれば、反応性加水分解性ケイ素含有基を有する重合体 [A] の硬化に用いる硬化触媒 [B] であって、前記硬化触媒 [B] は、チタン化合物 [B 1] とアンモニウムヒドロキシド [B 2] の複合体及びアミン化合物 [B 3] を含有し、前記チタン化合物 [B 1] は、化学式 (1) で表され、前記アンモニウムヒドロキシド [B 2] は、化学式 (2) で表され、前記アミン化合物 [B 3] は、化学式 (3)、化学式 (4) または化学式 (5) で表される、硬化触媒 [B] が提供される。

WO 2022/004511 A1

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：

重合体の硬化に用いる硬化触媒及びその製造方法、湿気硬化型組成物、硬化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、重合体の硬化に用いる硬化触媒及びその製造方法、湿気硬化型組成物、硬化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 1液型の湿気硬化型ゴム組成物は、一般に硬化速度が速く、また使用前にベースポリマー、架橋剤および触媒等の各種添加剤を秤量して混合する必要がないため、2液型のものに比べ作業性の点で優れている。

[0003] これらの1液型の湿気硬化型ゴム組成物としては、シリコーン系ゴム、変成シリコーン系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリサルファイド系ゴム等のものが知られている。

シリコーン系ゴムの1液型の湿気硬化型ゴム組成物として、オルガノポリシロキサン組成物が広範囲に使用されており、室温で硬化してゴム弾性体を生成する。オルガノシロキサンが架橋重合した-Si-O-結合を主鎖とするシロキサンの高分子化合物は、撥水性、耐熱性、耐候性、耐寒性、電気絶縁性等の性質に優れていることから建築、土木工業、電気、電子工業、自動車工業等の分野で広く使用されている。

[0004] 変成シリコーン系ゴムの1液型の湿気硬化型ゴム組成物としては、ポリエーテルを主鎖とする架橋可能な反応性加水分解性ケイ素官能基を有する重合体を含む組成物がある。この重合体の硬化型組成物は、ポリウレタン系ゴムのものに比べて貯蔵安定性、耐候性、耐発泡性および変色性が良好であり、ポリサルファイド系のものに比べて硬化性に優れ、周囲への汚染性が少なく毒性がない。

[0005] 前記シリコーン系ゴムおよび変成シリコーン系ゴムが、硬化物となる過程

における反応機構は、水共存下における反応性加水分解性ケイ素含有基の縮合反応もしくは付加反応によるとされており、ポリマー化が進行し3次元網目構造のポリマー硬化体が形成されるものと考えられている。この反応において硬化を速やかに進行させるために、硬化触媒が使用される（特許文献1～5）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平8-41358号公報
特許文献2：特開昭60-161457号公報
特許文献3：特公昭63-42942号公報
特許文献4：特開2003-147220号公報
特許文献5：特許5446265号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] この反応性加水分解性ケイ素含有基を有するシリコーン系ゴムおよび変成シリコーン系ゴムの硬化組成物の硬化触媒として、従来から錫カルボン酸塩化合物、アルキル錫塩化合物などが使用されてきたが、内分泌攪乱物質として生体への影響が懸念されていることから、こうした物質を使用しない湿気硬化型組成物として、カルボン酸とアミンの併用触媒（特許文献1）が提案されているが、施工時に十分な硬化速度が得られないという問題点がある。
- [0008] 特許文献2および特許文献3では、ジイソプロポキシチタンビス（アルキルアセトアセトネート）等のチタン酸エステル化合物を触媒として使用することが提案されているが、組成物中の添加剤や充填剤中に含まれる水分で分解されやすく、また、施工時の湿度により、硬化速度にばらつきが生じるため、安定した硬化物が得られない等の問題点がある。
- [0009] 特許文献4では、テトラカルボン酸チタン化合物を触媒として使用することが提案されているが、硬化速度について実用的な満足度は得られないとい

う問題点がある。

特許文献5では、第4級アンモニウム塩を触媒として使用することが提案されているが、施工時に十分な硬化速度が得られないという問題点がある。

[0010] そこで、安全性が高く（毒性、環境汚染性が低く）、実用的な硬化速度を有する硬化触媒の開発が望まれていた。

[0011] 前記従来技術に鑑みて、本発明は、安全性が高く、実用的な硬化速度を有する硬化触媒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

[0012] 本発明によれば、反応性加水分解性ケイ素含有基を有する重合体 [A] の硬化に用いる硬化触媒 [B] であって、

前記硬化触媒 [B] は、チタン化合物 [B 1] とアンモニウムヒドロキシド [B 2] の複合体及びアミン化合物 [B 3] を含有し、

前記チタン化合物 [B 1] は、化学式 (1) で表され、

前記アンモニウムヒドロキシド [B 2] は、化学式 (2) で表され、

前記アミン化合物 [B 3] は、化学式 (3)、化学式 (4) または化学式 (5) で表される、硬化触媒 [B] が提供される。

[0013] 本発明者は鋭意検討を行ったところ、チタン化合物 [B 1] とアンモニウムヒドロキシド [B 2] の複合体及びアミン化合物 [B 3] を含有する硬化触媒 [B] を用いた場合には、重合体 [A] の硬化速度が大幅に高まることを見出し、本発明の完成に到った。この触媒は、錫を含まないので、安全性が高い。また、廉価に製造が可能である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0015] 本発明の硬化触媒 [B] は、反応性加水分解性ケイ素含有基を有する重合体 [A] の硬化に用いられる。重合体 [A] は、室温で液状のものが好ましい。

[0016] 1. 重合体 [A]

重合体 [A] は、反応性加水分解性ケイ素含有基を、分子末端または側鎖

に1分子当たり少なくとも1個有する。反応性加水分解性ケイ素含有基は、重合体 [A] 分子の末端に存在していても、側鎖に存在していてもよく、さらに末端と側鎖の両方に存在していてもよい。反応性加水分解性ケイ素含有基は、重合体 [A] の1分子当たり少なくとも1個あればよいが、硬化速度、硬化物性の点からは、1分子当たり平均して1.5個以上あるのが好ましい。反応性加水分解性ケイ素含有基を前記主鎖重合体に結合させる方法としては公知の方法が採用できる。

[0017] 反応性加水分解性ケイ素含有基は、加水分解性基（例：ハロゲン、アルコキシ、アルケニルオキシ、アシロキシ、アミノ、アミノオキシ、オキシム、アミド）又は水酸基からなる反応性基と結合したケイ素原子を有する基であり、湿気や架橋剤の存在下、必要に応じて触媒などを使用することにより縮合反応を起こす性質を有する。具体的には、ハロゲン化シリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アシロキシシリル基、アミノシリル基、アミノオキシシリル基、オキシムシリル基、アミドシリル基などが挙げられる。

[0018] ここで、1つのケイ素原子に結合した反応性加水分解性基の数は1～3の範囲から選択される。また、1つのケイ素原子に結合した反応性加水分解性基は1種であってもよく、複数種であってもよい。さらに反応性加水分解性基と非反応性加水分解性基が1つのケイ素原子に結合していてもよく、加水分解性基と水酸基が1つのケイ素原子に結合していてもよい。反応性加水分解性ケイ素含有基としては、取り扱いが容易である点で、特にアルコキシシリル基（モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基を含む）が好ましい。

[0019] また上記のアルコキシシリル基のうち、トリアルコキシシリル基は、活性が高く良好な硬化性が得られること、また、得られる硬化物の還元性、耐久性、耐クリープ性に優れることから好ましい。一方、ジアルコキシシリル基、モノアルコキシシリル基は、貯蔵安定性に優れ、また、得られる硬化物が高伸び、高強度であることから好ましい。

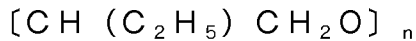
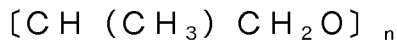
反応性加水分解性ケイ素含有基がジアルコキシシリル基である重合体 [A] と、トリアルコキシシリル基である重合体 [A] を併用すると、硬化物の物性と硬化性とのバランスが取れ好ましい。

[0020] 重合体 [A] としては、有機重合体 [A 1]、オルガノポリシロキサン [A 2] が例示される。

[0021] (有機重合体 [A 1])

本発明に用いる有機重合体 [A 1] の主鎖としては炭素原子を有するもの、例えば、アルキレンオキシド重合体、ポリエステル重合体、エーテル・エステルブロック共重合体、エチレン性不飽和化合物の重合体、ジエン系化合物の重合体などが挙げられる。

[0022] 前記アルキレンオキシド重合体としては、



などの繰り返し単位の 1 種または 2 種以上を有するものが例示される。ここで、n は同一又は異なって 2 以上の整数である。これらアルキレンオキシド重合体は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、上記の繰り返し単位を 2 種以上含む共重合体も使用できる。

[0023] ポリエステル重合体としては、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、フタル酸、クエン酸、ピルビン酸、乳酸等のカルボン酸およびその無水物ならびにそれらの分子内および／または分子間エステルおよびそれらの置換体等を繰り返し単位として有するものが例示される。

[0024] エーテル・エステルブロック共重合体としては、上述したアルキレンオキシド重合体に用いられる繰り返し単位および上述したポリエステル重合体に用いられる繰り返し単位の両方を繰り返し単位として有するものが例示される。

[0025] また、エチレン性不飽和化合物及びジエン系化合物の重合体としては、エ

チレン、プロピレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの単独重合体、またはこれらの2種以上の共重合体が挙げられる。より具体的にはポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリイソプレン、スチレン-イソプレン共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、ポリクロロプレン、スチレン-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン共重合体、ポリイソブチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種類以上を併用してもよい。

[0026] 有機重合体 [A 1] としては、分子内に含窒素特性基等の極性基を有する有機重合体を用いることもできる。上記含窒素特性基の具体例としては(チオ)ウレタン基、アロファネート基、その他のN-置換ウレタン基、N-置換アロファネート基等の(チオ)ウレタン基由来の結合基、(チオ)ウレア基、ビウレット基、それ以外のN-置換ウレア基、N, N'-置換ウレア基、N-置換ビウレット基、N, N'-置換ビウレット基等の(チオ)ウレア基由来の結合基、アミド基、N-置換アミド基等のアミド基由来の結合基、イミノ基由来の結合基に代表される含窒素特性基や、(チオ)エステル基、(チオ)エーテル基等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらのなかでは、硬化性の高さから含窒素特性基が好ましく、合成の容易さから、(チオ)ウレタン基由来の結合基、(チオ)ウレア由来の結合基がより好ましい。また、該含窒素特性基は、上記有機重合体 [A 1] 中に1個だけ含まれていてもよく、さらに1種又は2種以上の含窒素特性基が複数含まれていてもよい。ここで「(チオ)」及び「N-置換」の表記は上記と同様である。

[0027] 有機重合体 [A 1] 中に上記含窒素特性基等の極性基が含まれると、硬化

物の強靱性が向上するうえ、硬化性及び接着強さが高まる。特に、上記架橋性ケイ素基が含窒素特性基等の極性基を介して主鎖に連結されている場合、より硬化性が高まる。その理由としては、該含窒素特性基の極性基同士が、水素結合等の相互作用により強く引き合うことが挙げられる。該含窒素特性基の極性基同士が強く引き合うことにより、硬化性樹脂の分子同士も強く結びつく（ドメイン形成する）ことで硬化物に強靱性が発現すると考えられるのである。また、上記架橋性ケイ素基が含窒素特性基等の極性基を介して主鎖に連結されている場合、該含窒素特性基同士ドメイン形成に際し、それに伴って該架橋性ケイ素基同士も近接することによって、該架橋性ケイ素基同士の接触確率も向上し、さらに、該含窒素特性基中の極性基による触媒硬化によって該架橋性ケイ素基同士の縮合反応性が向上することが考えられる。

[0028] このような有機重合体 [A 1]（変成シリコン系ポリマー）は、例えば、特公昭61-18569号公報に記載されている方法等の公知の方法によって製造することができるか、或いは市販されている。市販品としては、例えば、株式会社 カネカ製のカネカMSポリマーシリーズ（MSポリマーS203、MSポリマーS303、MSポリマーS903、MSポリマーS911、MSポリマーSAX520等）、サイリルシリーズ（サイリルポリマーSAT200、サイリルポリマーMA430、サイリルポリマーMAX447等）、MAシリーズ、SAシリーズ、ORシリーズ；旭硝子株式会社製のESシリーズ（ES-GX3440ST等）、ESGXシリーズ等、が例示される。

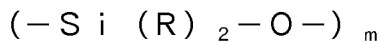
[0029] 本発明で用いる有機重合体 [A 1] の数平均分子量は、特に制限はないが、過度に高分子のものは高粘度であり、硬化性組成物とした場合、使用上困難となる為、30000以下が望ましい。このような有機重合体は、公知の方法によって製造することができるが、上記した株式会社カネカ製のカネカMSポリマー等の市販品を使用してもよい。

[0030]（オルガノポリシロキサン [A 2]）

本発明に用いるオルガノポリシロキサン [A 2] は、主鎖がSi-Oで表

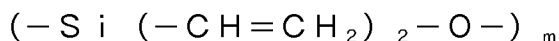
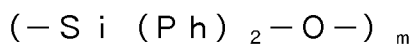
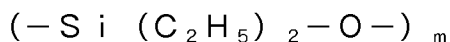
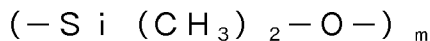
されるシロキサン結合で構成されたものであり、さらにシロキサン結合を構成するケイ素原子に有機基が結合している。このような有機基としては、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；シクロヘキシル等のシクロアルキル基；ビニル、イソプロペニル、置換ビニル等のアルケニル基；アリル基、クロチル、メタリル等の置換アリル基；フェニル、トリイル、キシリル等のアリアル基；ベンジル、フェニルエチル等のアラルキル基；及びこれら有機基の水素原子の全部もしくは一部がハロゲン原子で置換された基、例えばクロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などが挙げられる。

[0031] オルガノポリシロキサン [A 2] としては、



(式中、Rは同一又は異なって有機基、mは2以上の整数を示す。)

で表される繰り返し単位を有するものが例示される。具体例としては、



などの繰り返し単位の1種または2種以上を有するものが例示される。ここでmは同一又は異なって2以上の整数である。オルガノポリシロキサン [A 2] は単独の主鎖から構成されていてもよく、あるいは2種以上の主鎖から構成されていてもよい。

[0032] オルガノポリシロキサンは直鎖状であっても、3官能形 ($R'_3SiO_{1.5}$) または4官能形 (SiO_2) を含む分岐状のものであってもよい。また、硬化物の物性や用途により、必要に応じて2官能形 (R'_2SiO) や1官能形 ($R'_3SiO_{0.5}$) を組み合わせてもよい (ここで、 R' は有機基)。さらに加水分解性ケイ素含有基は分子末端、分子鎖の途中の何れに結合していてもよい。

なお、オルガノポリシロキサンは一般的に平均組成式として R_aSiO_{4-a} /

2で示される（例えば、特開2005-194399号や特開平8-151521号公報等）。上記の表記はこれに従った。

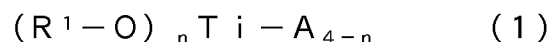
[0033] 本発明で用いるオルガノポリシロキサン [A 2] の粘度は特に制約はないが過度に高粘度のものは、作業性が低下したり、得られる硬化物の物性が損なわれたりするおそれがあるので、25℃における粘度が0.025~100 Pa・sの範囲にあるのが望ましい。このようなオルガノポリシロキサンは、公知の方法によって製造することができるが、GE東芝シリコーン（株）製のトスシールシリーズ、信越化学工業（株）製のシーラントシリーズ、東レダウコーニング（株）製のSHシリーズ等の市販品を使用することができる。

[0034] 2. 硬化触媒 [B]

硬化触媒 [B] は、チタン化合物 [B 1] とアンモニウムヒドロキシド [B 2] の複合体及びアミン化合物 [B 3] を含有する。この複合体は、チタン化合物 [B 1] とアンモニウムヒドロキシド [B 2] を反応させることによって得ることができる反応生成物である。

[0035] <チタン化合物 [B 1]>

チタン化合物 [B 1] は、化学式 (1) で表される。



(式中R¹は、置換又は非置換の炭化水素基、nは1~4であり、Aはβジケトン基である)

[0036] nは、例えば、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

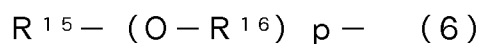
[0037] R¹で示される置換又は非置換の炭化水素基は、置換又は非置換の、脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、脂肪族炭化水素基が好ましい。

[0038] 炭化水素基としては、アルキル基（例：メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル）やオキシアルキレン基などが挙げられる。

[0039] R¹の少なくとも1つは、炭素数8以上のアルキル基、または、オキシアルキレン基であることが好ましい。R¹の少なくとも1つは、炭素数8以上のアルキル基とオキシアルキレン基のどちらでもない炭化水素基（その他炭化水素基）であることが好ましい。その他炭化水素基の炭素数は、例えば1～7であり、1～5が好ましい。この炭素数は、具体的には例えば、1、2、3、4、5、6、7であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。その他炭化水素基は、アルキル基であることが好ましく、分岐アルキル基であることがさらに好ましい。その他炭化水素基の数は、0、1、2、3又は4である。

[0040] 炭素数8以上のアルキル基の炭素数は、例えば8～20であり、8～15が好ましい。この炭素数は、具体的には例えば、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0041] オキシアルキレン基は、化学式(6)で表される。オキシアルキレン基の主鎖の原子数は、例えば、4～20であり、6～14がさらに好ましい。この原子数は、具体的には例えば、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。



(式中R¹⁵は炭素原子数1～10の置換または非置換の炭化水素基、R¹⁶は炭素原子数2～10の置換または非置換の炭化水素基、pは1～10の整数)

[0042] R¹⁵の炭素数は1～6が好ましく、1～4がより好ましく、R¹⁶の炭素数は2～6が好ましく、2～3がより好ましく、pは1～6が好ましく、1～2がより好ましい。

[0043] 前記オキシアルキレン基としては、例えば、以下に示すアルコールから末端の水酸基を除いて得られる基が挙げられる。このようなアルコールとしては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチ

ルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノペンチルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテル及びプロピレングリコールモノ t -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノペンチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル及びジプロピレングリコールモノ t -ブチルエーテル等が挙げられる。例えば、アルコールがブチルカルビトール（別名：2-（2-ブトキシエトキシ）エタノール）の場合、前記オキシアルキレン基は、2-（2-ブトキシエトキシ）エチルとなり、アルコールがブチルセロソルブ（別名：2-ブトキシエタノール）の場合、オキシアルキレン基は、2-ブトキシエチルとなる。

[0044] Aで示される β ジケトン基としては、2, 4-ペンタンジオン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ペンタデカンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、1-（4-メトキシフェニル）-1, 3-ブタンジオン等の1-アリール-1, 3-ブタンジオン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、1, 3-ビス（2-ピリジル）-1, 3-プロパンジオン、1, 3-ビス（4-メトキシフェニル）-1, 3-プロパンジオン等の1, 3-ジアリール-1

、3-プロパンジオン、3-ベンジル-2,4-ペンタンジオン等のジケトン類、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、ブチルアセトアセテート、t-ブチルアセトアセテート、エチル-3-オキソヘキサノエート等のケトエステル類、N,N-ジメチルアセトアセタミド、N,N-ジエチルアセトアセタミド、アセトアセトアニリド等のケトアミド類、ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジフェニルマロネート等のマロン酸エステル類、N,N,N',N'-テトラメチルマロンアミド、N,N,N',N'-テトラエチルマロンアミド等のマロン酸アミド類が挙げられ、2,4-ペンタンジオン、1-アリール-1,3-ブタンジオン、1,3-ジアリール-1,3-プロパンジオン等のジケトン類が特に好ましい

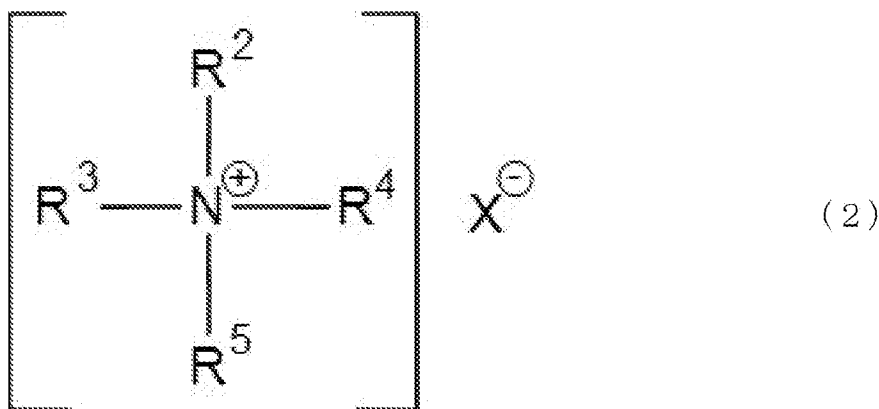
[0045] 化学式(1)で表されるチタン化合物の中でも、触媒活性、化合物の安定性、取扱い性の点から、テトライソプロポキシチタン、トリイソプロポキシ2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシチタン、トリイソプロポキシ2-ブトキシエトキシチタンが更に好ましい。

上記のチタン化合物[B1]は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0046] <アンモニウムヒドロキシド[B2]>

アンモニウムヒドロキシド[B2]は、下記式で表される。

[0047] [化2]



(式中、R²、R³、R⁴、R⁵は、相互に同一または異なって、炭素原子数1~8の置換又は非置換の炭化水素基を表す。Xは、水酸基を表す。)

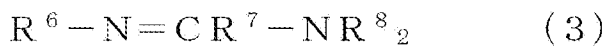
- [0048] R²、R³、R⁴、R⁵で示される置換又は非置換の炭化水素基は、置換又は非置換の、脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、脂肪族炭化水素基が好ましい。脂肪族炭化水素基としては、直鎖又は分岐アルキル基が好ましい。炭化水素基の炭素数は、1～8であり、1～6が好ましく、1～4がさらに好ましい。この炭素数は、具体的には例えば、1、2、3、4、5、6、7、8であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの飽和炭化水素基、ビニル基、アリル基、プレニル基、クロチル基、シクロペンタジエニル基などの不飽和炭化水素基が挙げられ、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましい。
- [0049] 前記芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、ベンジル基などが挙げられる。
- [0050] 炭化水素基の置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシ基、アセトキシ基などが挙げられる。置換されている、脂肪族又は芳香族の炭化水素基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基などのヒドロキシアルキル基、2-アセトキシエチル基などが挙げられる。
- [0051] 化学式(2)で表されるアンモニウムヒドロキシドの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられ、特にテトラブチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい
- [0052] <チタン化合物 [B 1] とアンモニウムヒドロキシド [B 2] の反応>

チタン化合物 [B 1] とアンモニウムヒドロキシド [B 2] の複合体は、例えば透明液体であり、両者の混合物を例えば 40～100℃で反応させることによって得ることができる。この温度は、具体的には例えば、40、50、60、70、80、90、100℃であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。混合物中での、アンモニウムヒドロキシド [B 2] に対するチタン化合物 [B 1] のモル比は、例えば0.1～100であり、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、50、100であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0053] <アミン化合物 [B 3] >

アミン化合物 [B 3] は、化学式 (3)、化学式 (4)、または化学式 (5) で表される。

[0054] [化3]



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、相互に同一または異なって、水素原子、または、炭素数が1～20の置換もしくは非置換の炭化水素基であって、2つの R^8 は同じであってもよく、異なってもよい。 R^6 、 R^7 、および、2つの R^8 のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

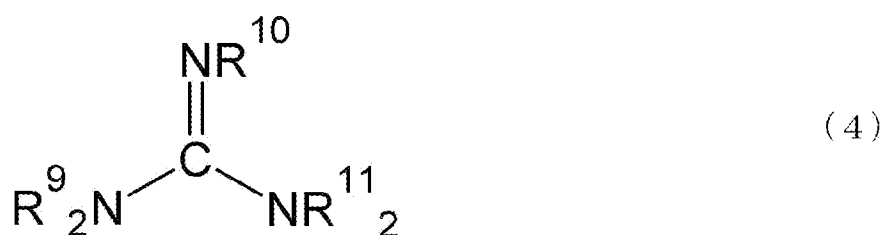
[0055] R^6 、 R^7 、 R^8 の炭化水素基は、置換又は非置換の、脂肪族又は芳香族の炭化水素基であり、脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖又は分岐アルキル基又はアルキレン基が好ましい。

[0056] 環状構造としては、 R^8 の一方と R^6 が結合して構成される第1環状構造や、 R^8 の他方と R^7 が結合して構成される第2環状構造が挙げられる。第1及び第2環状構造の少なくとも一方が形成されていることが好ましく、両方が形成されていることが好ましい。第1及び第2環状構造のそれぞれの環を構成する原子数は、4～10が好ましく、5～8がさらに好ましく、6がさらに好ましい。

[0057] R⁶、R⁷、R⁸は、互いに結合されていない場合、その炭素数は、1～8が好ましく、1～6がさらに好ましく、1～4がさらに好ましい。この炭素数は、具体的には例えば、1、2、3、4、5、6、7、8であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの飽和炭化水素基、ビニル基、アリル基、プレニル基、クロチル基、シクロペンタジエニル基などの不飽和炭化水素基が挙げられ、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましい。

[0058] 前記化学式(3)で表されるアミジン化合物としては、たとえば、8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7 (DBU)、6-(ジブチルアミノ)-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7 (DBA-DBU)、6-(2-ヒドロキシプロピル)-1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン (OH-DBU)、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5 (DBN)、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン (DABCO) が挙げられる。

[0059] [化4]



(式中、R⁹、R¹⁰、R¹¹は、相互に同一または異なって、水素原子、または、炭素数が1～20の置換もしくは非置換の炭化水素基であって、2つのR⁹及び2つのR¹¹は同じであってもよく、異なってもよい。2つのR⁹、R¹⁰、および、2つのR¹¹のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

[0060] R⁹、R¹⁰、R¹¹の炭化水素基は、置換又は非置換の、脂肪族又は芳香族の

炭化水素基であり、脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖又は分岐アルキル基又はアルキレン基が好ましい。

[0061] 環状構造としては、 R^{11} の一方と R^{10} が結合して構成される第1環状構造や、 R^{11} の他方と R^9 の一方が結合して構成される第2環状構造が挙げられる。第1及び第2環状構造の少なくとも一方が形成されていてもよく、両方が形成されていてもよい。第1及び第2環状構造のそれぞれの環を構成する原子数は、4～10が好ましく、5～8がさらに好ましく、6がさらに好ましい。

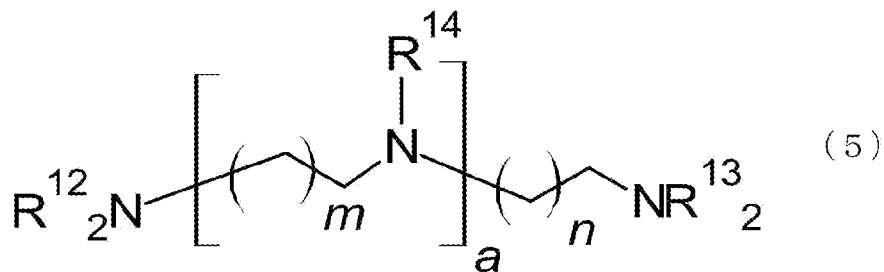
[0062] R^9 、 R^{10} 、 R^{11} が互いに結合されていない場合は、その炭素数は、1～15が好ましい、1～8が好ましく、1～6がさらに好ましく、1～4がさらに好ましい。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} のその他の説明は、 R^6 、 R^7 、 R^8 と同様である。

[0063] 前記化学式(4)で表されるグアニジン化合物としては、たとえば、1, 1, 2-トリメチルグアニジン、1, 2, 3-トリメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタメチルグアニジン、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、1-ベンジルグアニジン、1, 3-ジベンジルグアニジン、1-ベンジル-2, 3-ジメチルグアニジン、1-フェニルグアニジン、1-(*o*-トリル)グアニジン、1-(3-メチルフェニル)グアニジン、1-(4-メチルフェニル)グアニジン、1-(2-クロロフェニル)グアニジン、1-(4-クロロフェニル)グアニジン、1-(2, 3-キシリル)グアニジン、1-(2, 6-キシリル)グアニジン、1-(1-ナフチル)グアニジン、2-フェニル-1, 3-ジシクロヘキシルグアニジン、1-フェニル-1-メチルグアニジン、1-(4-クロロフェニル)-3-(1-メチルエチル)グアニジン、1-(4-メチルフェニル)-3-オクチルグアニジン、1-(4-メトキシフェニル)グアニジン、1, 1'-[4-(ドデシルオキシ)-*m*-フェニレン]ビスグアニジン、1-(4-ニトロフェニル)グアニジン、4-グアニジノ安息香酸、2-(フェニルイミノ)イミダゾリジン、2-(

5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-1-イルアミノ)-2-イミダゾリン、N-(2-イミダゾリン-2-イル)-2, 3-キシリジン、N-(2-イミダゾリン-2-イル)-1-ナフタレンアミン、1, 1'-[メチレンビス(p-フェニレン)]ビスグアニジン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]-デカ-5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]-デカ-5-エン、7-n-プロピル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]-デカ-5-エン、7-イソプロピル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]-デカ-5-エン、7-n-ブチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]-デカ-5-エン、7-n-シクロヘキシル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]-デカ-5-エン、2, 3, 5, 6-テトラヒドロ-3-フェニル-1H-イミダゾ[1, 2-a]イミダゾールなどのグアニジン化合物； 1-メチルビグアニド、1-n-ブチルビグアニド、1-(2-エチルヘキシル)ビグアニド、1-n-オクタデシルビグアニド、1, 1-ジメチルビグアニド、1, 1-ジエチルビグアニド、1-シクロヘキシルビグアニド、1-アリルビグアニド、1-フェニルビグアニド、1-(o-トリル)ビグアニド、1-(3-メチルフェニル)ビグアニド、1-(4-メチルフェニル)ビグアニド、1-(2-クロロフェニル)ビグアニド、1-(4-クロロフェニル)ビグアニド、1-(2, 3-キシリル)ビグアニド、1-(2, 6-キシリル)ビグアニド、1-(1-ナフチル)ビグアニド、1, 3-ジフェニルビグアニド、1, 5-ジフェニルビグアニド、1-フェニル-1-メチルビグアニド、1-(4-クロロフェニル)-5-(1-メチルエチル)ビグアニド、1-(4-メチルフェニル)-5-オクチルビグアニド、1-(4-メトキシフェニル)ビグアニド、1-(3, 4-ジクロロフェニル)-5-(1-メチルエチル)ビグアニド、1, 1'-ヘキサメチレンビス[5-(4-クロロフェニル)ビグアニド]、2-グアニジノ-1H-ベンゾイミダゾール、1-(4-ニトロフェニル)ビグアニド、1-ベンジルビグアニド、1-(2-フェニルエチル)ビグアニド、3-(2-フェニルエチル)ビグア

ニド、N，N-ジアミジノアニリン、1，5-エチレンビグアニド、1-モルホリノビグアニド、3-モルホリノビグアニド、1-(4-クロロベンジルオキシ)ビグアニド、1-n-ブチル-N2-エチルビグアニド、1，1'-エチレンビスビグアニド、1-[3-(ジエチルアミノ)プロピル]ビグアニド、1-[3-(ジブチルアミノ)プロピル]ビグアニド、N'，N''-ジヘキシル-3，12-ジイミノ-2，4，11，13-テトラアザテトラデカンジアミジン、4-[3-(アミジノ)グアニジノ]ベンゼンスルホン酸、1，2-ジイソプロピル-3-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]グアニジン、5-[3-(2，4，5-トリクロロフェノキシ)プロポキシ]-1-イソプロピルビグアニドなどのビグアニド化合物が挙げられる。

[0064] [化5]



(式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、相互に同一または異なって、水素原子、または、炭素数が1～10の置換もしくは非置換の炭化水素基である。 m は1～10であり、 n は1～10であり、 a は0～10である。

2つの R^{12} 、2つの R^{13} 、及び a 個の R^{14} のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

[0065] 環状構造としては、 R^{12} と R^{13} が結合して構成される第1環状構造、 R^{12} と R^{14} が結合して構成される第2環状構造、 R^{13} と R^{14} が結合して構成される第3環状構造、2つの R^{12} 同士が結合して構成される第4環状構造、2つの R^{13} 同士が結合して構成される第5環状構造が挙げられる、2つの R^{14} 同士が結合して構成される第6環状構造が挙げられる。第1～第6環状構造の1つが形成されていてもよく、2つ以上が形成されていてもよい。第1～第6環状構造のそれぞれの環を構成する原子数は、4～10が好ましく、5～

8がさらに好ましく、6がさらに好ましい。

[0066] R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} が互いに結合されていない場合は、その炭素数は、1～8が好ましく、1～6がさらに好ましく、1～4がさらに好ましい。 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} のその他の説明は、 R^6 、 R^7 、 R^8 と同様である。

[0067] m 、 n は、それぞれ、1～10であり、1～5が好ましい。 m 、 n は、具体的には例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

a は0～10であり、0～5が好ましい。 a は、具体的には例えば、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0068] 前記化学式(5)で表されるポリアミン化合物としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、ジヘキサメチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、 N 、 N' -ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、トリプロピレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、トリス(2-アミノエチル)アミン、トリス(3-アミノプロピル)アミン、 N 、 N -ジメチル-1,3-プロパンジアミン、 N 、 N -ジエチル-1,3-プロパンジアミンが挙げられる。

[0069] 前記化学式(5)で表され且つ環状構造を有するポリアミン化合物としては、 N -アミノエチルピペラジン、 N -2(2'-アミノエチル)アミノエチルピペラジン、 N 、 N' -ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、 N -2(2'(2''-アミノエチル)アミノエチル)アミノエチルピペラジン、 N -2(2'-アミノエチル)アミノエチル- N' -アミノエチルピペラジン、 N 、 N' -ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、 N'' -ビス(2-アミノエチル)- N -アミノエチルピペラジンが挙げられる。

[0070] アミン化合物[B3]の中でも、溶解性や高活性の観点から、DBU、2-ターシャリーブチル-1,1,3,3-テトラメチルグアニジン1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、エチレンジアミン、

ジエチレントリアミン、3、3-ジアミノプロピルアミン、トリエチレントラミンが好ましい。

[0071] チタン化合物 [B 1] とアンモニウムヒドロキシド [B 2] の複合体に対するアミン化合物 [B 3] の質量比は、例えば0.05～50であり、1～50が好ましく、5～30がさらに好ましい。この質量比は、具体的には例えば、0.05、0.1、0.5、1、5、10、20、30、40、50であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0072] 3. 湿気硬化型組成物

本発明の湿気硬化型組成物は、上記の硬化触媒 [B] と重合体 [A] を含み、必要に応じ後述する他の添加剤を含めても良い。本発明の湿気硬化型組成物の調製は、乾燥条件下で両者を混合すればよく、その混合形態は特に限定はない。通常、温度15～30℃程度、60%RH以下の雰囲気下で混合すればよい。

[0073] 本発明の湿気硬化型組成物中において、硬化触媒 [B] の含有量は、重合体 [A] 100重量部に対して0.1～20重量部、さらに0.5～10重量部、特に3～8重量部が好ましい。硬化触媒 [B] の含有量が0.1重量部未満では硬化性能が不十分であり、20重量部を超えると硬化後の硬化物の還元率、耐候性などの物性、貯蔵中の安定性が悪くなることがある。硬化触媒 [B] の含有量は、具体的には例えば、重合体 [A] 100重量部に対して、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20質量部であり、ここで例示した数値の何れか2つの間の範囲内であってもよい。

[0074] 本発明の湿気硬化型組成物には、さらに充填剤 [C] を配合しても良い。充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、クレイ、焼成クレイ、ガラス、ベントナイト、有機ベントナイト、シラスバーン、ガラス繊維、石綿、ガラスフィラメント、粉碎石英、珪藻土、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化チタン等があげられる。

充填剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。充填剤を加えることにより、湿気硬化型組成物のハンドリングが良くなる。また、硬化物のゴム補強剤としても働く。最大のメリットは、増量剤として添加することで使用する樹脂の量を減らす事が出来るためコストダウンが出来ることである。

[0075] 中でも、硬化後の硬化性組成物の優れた表面ノントック、50%モジュラス、作業性および耐候性等を維持する点から、炭酸カルシウム、酸化チタンが好ましい。炭酸カルシウムを使用する場合は、その割合を、重合体 [A] 100重量部に対して、1~200重量部とするのが好ましく、50~200質量部とするのがさらに好ましい。上記範囲であると、硬化後の特性を損なわない。

[0076] 本発明の湿気硬化型組成物には、さらに他の硬化触媒、硬化促進剤、着色剤、可塑剤、硬化遅延剤、タレ防止剤、老化防止剤、溶剤等、硬化性組成物に通常添加される添加剤を加えてもよい。

[0077] 他の硬化触媒としては、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズビス（アセチルアセトネート）等の有機スズ化合物、アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）等の有機アルミニウム化合物、ジルコニウムテトラ（アセチルアセトネート）、ジルコニウムテトラブチレート等の有機ジルコニウム化合物、等の金属硬化触媒、1-アミノ-2-エチルヘキサン、3-（トリメトキシシリル）プロピルアミン、N-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1,3-ジメチルブチリデン）プロピルアミン等のアミン化合物等が挙げられる。

[0078] 硬化促進剤としては、例えば、公知の種々のアミノ基置換アルコキシシラン化合物、またはその縮合物を使用することが出来る。具体的に例示すると、 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、N-（トリメトキシシリルプロピル）エチレンジアミン、 δ -アミノブチル（メチル）ジエトキシシラン、N,N-ビス（トリメトキシシリル）

ルプロピル) エチレンジアミンおよび、これらの部分加水分解等があげられ、これらは基材への密着性を向上させる効果もある。

[0079] 着色剤としては、具体的には、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等が使用される。

[0080] 可塑剤としては、具体的には、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、オレイン酸ブチル等の脂肪酸カルボン酸エステル類；ペンタエリスリトールエステル類等のグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が使用される。

[0081] タレ防止剤としては、具体的には、水添ヒマシ油、無水ケイ酸、有機ベントナイト、コロイド状シリカ等が使用される。

[0082] また、他の添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤、過酸化剤分解剤、各種の老化防止剤等が使用される。

[0083] 本発明の硬化型組成物は、室温で十分に安定であるため貯蔵性に優れ、かつ、湿気に接触すると配合された硬化触媒 [B] により硬化反応が自発的に進行する。また、スナップタイム（半ゲル化し流動性が無くなるまでの時間）やタックフリータイム（表面タックの無くなるまでの時間）も短く作業性に優れる。

[0084] 上記の特性から、本発明の硬化型組成物は 1 液型シーリング材として用いることができる。具体的には、建築物、船舶、自動車等の車両のシーリング材、接着剤、密封剤、防水用の目止め材等の用途に好適に用いられる。

実施例

[0085] 次に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによって限定されるものではない。

[0086] <製造例 1（複合体 1）>

窒素導入管を取り付けた500 mL 4つ口丸底フラスコに、テトライソプロポキシチタン：85.2 g (0.3 mol) を仕込み、攪拌しながら、37%テトラブチルアンモニウムヒドロキシド（以下、「TBAH」）メタノール溶液70 g (0.1 mol) を内温60°Cで30分かけて滴下し、そのまま1時間攪拌した。その後、減圧濃縮（最終減圧度10 mmHg）してイソプロパノールおよびメタノールを留出させて、チタン化合物とTBAHの複合体1を80 g得て、さらにイソプロパノールを25 g添加し透明液体を105 g得た。

[0087] TBAHのNMR測定を行ったところ、以下の結果が得られた。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3): δ = 3.35–3.31 (m, 8H), δ = 1.70–1.64 (m, 8H), δ = 1.46 (q, 7.4 Hz, 8H), δ = 1.02 (t, 7.4 Hz, 12H), δ = 0 (TMS)

[0088] 複合体1のNMR測定を行ったところ、以下の結果が得られた。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3): δ 3.41–3.37 (m, 8H), 1.73–1.65 (m, 8H), 1.47 (q, 7.4 Hz, 8H), 1.01 (t, 7.3 Hz, 12H) δ = 0 (TMS)

[0089] TBAHの3.35–3.31の化学シフト、及び複合体1の3.41–3.37の化学シフトは、それぞれ、TBAHのブチル基の α 水素原子(N-CH₂の水素原子)に帰属する。このため、複合体1では、TBAHと比較して、 α 水素原子の化学シフトが+0.06 ppmシフトしていることが確認された。

[0090] <製造例2（複合体2）>

窒素導入管を取り付けた200 mL 4つ口丸底フラスコに、テトライソプロポキシチタン：48.26 g (0.17 mol)、ブチルカルビトール：27.55 g (0.17 mol) の順に仕込み、油浴で加熱し内温80°Cになるまで攪拌した。その後、減圧濃縮（最終減圧度12 mmHg）してイソプロパノール10.2 g (0.17 mol) を留出させて200 mL 4つ口丸底フラスコ内に無色液体65.10 gを得た。

[0091] そこに35%テトラブチルアンモニウムヒドロキシドメタノール溶液41.5 g (0.056 mol) を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温80°Cになるまで加熱し、減圧濃縮（最終減圧度10 mmHg）でイソプロ

パノールおよびメタノールを留去させて、チタン化合物とTB AHの複合体2を65.44g得た。

[0092] 複合体2のNMR測定を行ったところ、以下の結果が得られた。

¹H NMR (400 MHz CDCl₃): 3.41-3.37 (m, 8H), 1.74-1.66 (m, 8H), 1.47 (td, J = 14.8, 7.4 Hz, 8H), 1.02 (t, J = 7.3 Hz, 12H), δ=0 (TMS)

[0093] TB AHの3.35-3.31の化学シフト、及び複合体2の3.41-3.37の化学シフトは、それぞれ、TB AHのブチル基のα水素原子(N-CH₂の水素原子)に帰属する。このため、複合体2では、TB AHと比較して、α水素原子の化学シフトが+0.06 ppmシフトしていることが確認された。

[0094] <製造例3 (複合体3) >

窒素導入管を取り付けた200 mL 4つ口丸底フラスコに、テトライソプロポキシチタン: 58.0 g (0.20 mol)、ブチルカルビトール: 15.0 g (0.092 mol)の順に仕込み、油浴で加熱し内温80°Cになるまで攪拌した。その後、減圧濃縮(最終減圧度7 mmHg)してイソプロパノール5.5 g (0.092 mol)を留去させて200 mL 4つ口丸底フラスコ内に無色液体66.84 gを得た。

そこに35%テトラブチルアンモニウムヒドロキシドメタノール溶液50.0 g (0.067 mol)を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温80°Cになるまで加熱し、減圧濃縮(最終減圧度7 mmHg)でイソプロパノールおよびメタノールを留去させて、チタン化合物とTB AHの複合体3を62.96 g得た。

[0095] 複合体3のNMR測定を行ったところ、以下の結果が得られた。

¹H NMR (400 MHz CDCl₃): 3.42-3.37 (m, 8H), 1.73-1.65 (m, 8H), 1.47 (td, J = 14.8, 7.5 Hz, 8H), 1.01 (t, J = 7.4 Hz, 12H),

[0096] TB AHの3.35-3.31の化学シフト、及び複合体3の3.42-3.37の化学シフトは、それぞれ、TB AHのブチル基のα水素原子(N-CH₂の水素原子)に帰属する。このため、複合体3では、TB AHと比較して、α水素原子の化学シフトが+0.07 ppmシフトしていることが確認された。

[0097] <製造例4 (複合体4)>

窒素導入管を取り付けた200mL4つ口丸底フラスコに、テトライソプロポキシチタン：38.7g (0.136mol)、ブチルカルビトール：10.0g (0.062mol)の順に仕込み、油浴で加熱し内温80℃になるまで攪拌した。その後、減圧濃縮(最終減圧度7mmHg)してイソプロパノール3.7g (0.062mol)を留出させて200mL4つ口丸底フラスコ内に無色液体44.56gを得た。

そこに35%テトラブチルアンモニウムヒドロキシドメタノール溶液40.0g (0.054mol)を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温80℃になるまで加熱し、減圧濃縮(最終減圧度16mmHg)でイソプロパノールおよびメタノールを留去させて、チタン化合物とTB AHの複合体4を44.12g得た。

[0098] 複合体4のNMR測定を行ったところ、以下の結果が得られた。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz CDCl_3): 3.41-3.37 (m, 8H), 1.73-1.65 (m, 8H), 1.47 (q, $J = 7.3$ Hz, 8H), 1.01 (t, $J = 7.3$ Hz, 12H), $\delta = 0$ (TMS)

[0099] TB AHの3.35-3.31の化学シフト、及び複合体4の3.41-3.37の化学シフトは、それぞれ、TB AHのブチル基の α 水素原子(N-CH₂の水素原子)に帰属する。このため、複合体4では、TB AHと比較して、 α 水素原子の化学シフトが+0.06ppmシフトしていることが確認された。

[0100] (湿気硬化型組成物の調製)

上記製造例で得た各成分及び市販の成分を用い、表1～表4に示す配合割合(質量部)で配合し、混練して湿気硬化型組成物を調製した。なお、材料の配合、混練、硬化までの操作は 25 ± 1 ℃、50～60%RHの雰囲気下で行った。

[0101] <タックフリータイムの測定>

得られた湿気硬化型組成物について、タックフリータイム(エチルアルコールで清浄した指先で、表面の3箇所軽く触れ、混練終了時から試料が指先に付着しなくなるまでに要した時間)を測定した。タックフリータイムの

測定の結果を表 1～表 4 に示す。

[0102] 実施例と比較例のタックフリータイムを比較すると、全ての実施例では、比較例よりもタックフリータイムが短くなっており、複合体と、特定のアミン化合物 [B 3] の併用によって、高い触媒性能が発揮されることが確認された。

[0103]

[表1]

表1		実施例											
重合体[A]	[A1]	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
硬化触媒[B]	MSM TM - SAX520	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	複合体1	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6						
	複合体2							3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	DBU	0.4						0.4					
	1,1,3,3-テトラヒドロフラン		0.4						0.4				
[B3]	2-tert-ブチル-1,3,3-トリフルオロアセトン			0.4						0.4			
	1,5,7-トリメチル[4,4,0]フルカン-5-IL				0.4						0.4		
	1,5,7-トリメチルフルカン					0.4						0.4	
	3,3-ジメチルフルカン						0.4						0.4
充填剤	炭酸カルシウム	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122
	酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
その他 添加剤	可塑剤	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
	劣止め剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	光安定化剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	脱水剤	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
	接着付与剤	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
999999-999999(min)		15	25	20	20	35	45	20	30	25	25	40	50

[0104] [表2]

表2		実施例												
重合体[A]	[A1]	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
硬化触媒[B]	MSM TM - SAX520	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	複合体3	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6							
	複合体4							3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	
	DBU	0.4						0.4						
	1,1,3,3-テトラヒドロイミダゾリン		0.4						0.4					
	2-tert-ブチル-1,3,3-トリフルオロイミダゾリン			0.4						0.4				
	1,5,7-トリアゾ[4,4,0]デカ-5-エン				0.4							0.4		
	1,5,7-トリアゾ[4,4,0]デカ-5-エン												0.4	
	3,3'-ジシアニジン						0.4						0.4	
	3,3'-ジシアニジン							0.4					0.4	
充填剤	炭酸カルシウム	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	122	
	酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
その他 添加剤	可塑剤	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
	劣止め剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	紫外線吸収剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	光安定化剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	脱水剤	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	
	接着付与剤	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	
	999999-999999	15	25	20	20	35	45	10	20	15	15	25	35	

[0105] [表3]

表3		実施例														
		25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
重合体[A]	[A1]	MS林®R-SAX520														
	[A2]	MS林®R-S303 KE-66														
硬化触媒[B]	[B3]	複合体3														
		DBU														
		1,1,3,3-テトラフルオロアミン														
		2-tert-ブチル-1,1,3,3-テトラフルオロアミン														
		1,5,7-トリアザビシコ[4.4.0]ヘプタ-5-エン イソシアミン														
充填剤	炭酸カルシウム	3,3-ジブチルアミノプロピル														
	酸化チタン	カーボナク300 FR-41														
その他 添加剤	可塑剤	DINP														
	外止め剤	水添ひまし油														
		テイル®D6500														
	紫外線吸収剤	Songsorb 3250P														
	光安定化剤	Sabostab UV70														
	酸化防止剤	Irganox245														
	脱水剤	KBM-1003														
		KBM-903														
	接着付与剤	KBM603														
	老化防止剤	ノクラックNS-6														
流動パラフィン	アセLP-350															
		タックグリータイム(min)														
		20	30	25	30	55	60	5	10	5	10	10	10	10		

[0106] [表4]

表4		実施例										比較例					
		37	38	39	40	41	42	1	2	3	4	5					
重合体[A]	[A1]	MS社 JV- SAX520										100	100	100	100	100	100
		STP-E15															
		重合体1										4					
		重合体2											4				
硬化触媒[B]		1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8							4			
		重合体3															
		重合体4													4	3.6	
		DBU										0.2					
		1,1,3,3-テトラフルオロブタン-2										0.2					
		2-tert-ブチル-1,1,3,3-テトラフルオロブタン-2										0.2					
		1,5,7-トリオキサビニル[4,4,0]ヘキサ-5-エン											0.2				
		IPLONアミン												0.2			
		3,3'-ジアミノジプロピルアミン													0.2		
		イソプロピルアミン															0.4
その他の触媒																	
充壊剤	炭酸カルシウム	175	175	175	175	175	175	175	175	175	175	122	122	122	122	122	
	酸化チタン											20	20	20	20	20	
	ヒトキシシカ	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12						
	可塑剤											42	42	42	42	42	
その他 添加剤	外止め剤											1	1	1	1	1	
	紫外線吸収剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	1	1	1	1	1	
	光安定化剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	1	1	1	1	1	
	酸化防止剤											1	1	1	1	1	
	脱水剤	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	
	接着付与剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	
		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	70	70	70	70	70	

ゲル化時間(min)

[0107] 表中の材料の詳細は次のとおりである。

[0108] (重合体 [A])

MSポリマー SAX520 : シリル基含有有機重合体 ((株) カネカ製)

MSポリマー S303 : シリル基含有有機重合体 ((株) カネカ製)

KE-66 : オルガノポリシロキサン (信越化学工業 (株) 製)

STP-E15 : シリル基含有有機重合体 (WACKER Chemical Corporation 製)

[0109] (硬化触媒 [B])

複合体 1~4 : 製造例 1~4 で製造したもの

DBU : 東京化成工業 (株) 製

1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン : 東京化成工業 (株) 製

2-tert-ブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン : アルドリッチ製

1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エン : 東京化成工業 (株) 製

エチレンジアミン : 東京化成工業 (株) 製

3, 3-ジアミノプロピルアミン : 東京化成工業 (株) 製

[0110] (その他の触媒)

オクチルアミン : 東京化成工業 (株) 製

[0111] (充填剤)

カーレックス 300 : 炭酸カルシウム (丸尾カルシウム (株) 製)

FR-41 : 酸化チタン (古河ケミカルズ (株) 製)

[0112] (その他添加剤)

DINP : 可塑剤 (ジェイプラス (株))

PPG1000 : 可塑剤 (キシダ化学 (株))

ディスパロン 6500 : タレ止め剤 (楠本化学 (株) 製)

水添ひまし油 : タレ止め剤 (伊藤製油 (株) 製)

Songsorb 3260P : 紫外線吸収剤 (SONGWON製)

Sabostab UV70 : 光安定化剤 (SONGWON製)

Irganox 245 : 酸化防止剤 (BASFジャパン (株) 製)

KBM-1003 : 脱水剤 (信越シリコーン工業 (株) 製)

KBM-903 : 接着付与剤 (信越シリコーン工業 (株) 製)

KBM-603 : 接着付与剤 (信越シリコーン工業 (株) 製)

ノクラックNS-6 : 老化防止剤 (大内新興化学工業 (株) 製)

スモイルP-350 : 流動パラフィン (村松石油 (株) 製)

請求の範囲

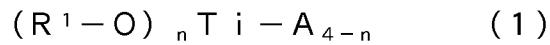
[請求項1] 反応性加水分解性ケイ素含有基を有する重合体 [A] の硬化に用いる硬化触媒 [B] であって、

前記硬化触媒 [B] は、チタン化合物 [B 1] とアンモニウムヒドロキシド [B 2] の複合体及びアミン化合物 [B 3] を含有し、

前記チタン化合物 [B 1] は、化学式 (1) で表され、

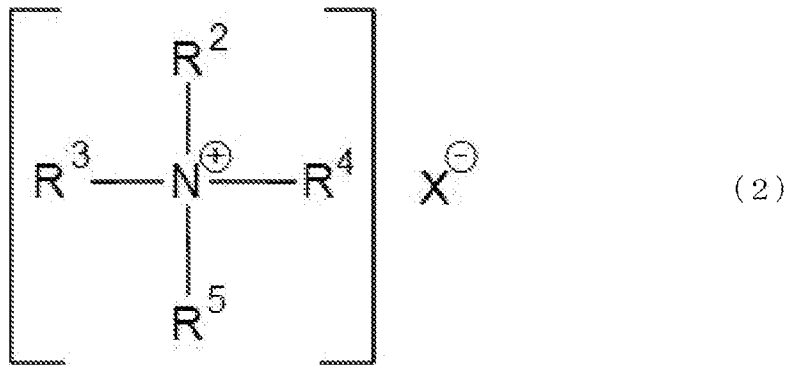
前記アンモニウムヒドロキシド [B 2] は、化学式 (2) で表され、

前記アミン化合物 [B 3] は、化学式 (3)、化学式 (4) または化学式 (5) で表される、硬化触媒 [B] 。



(式中 R¹ は、置換又は非置換の炭化水素基、n は 1～4 であり、A は β ジケトン基である)

[化2]



(式中、R²、R³、R⁴、R⁵ は、相互に同一または異なって、炭素原子数 1～8 の置換又は非置換の炭化水素基を表す。X は、水酸基を表す。)

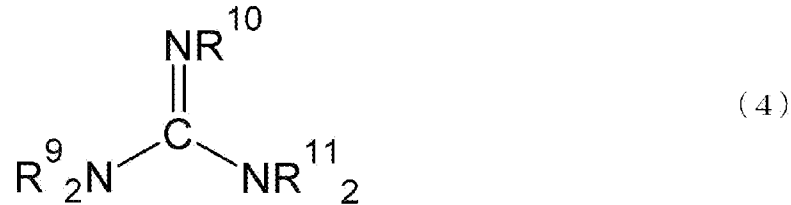
[化3]



(式中、R⁶、R⁷、R⁸ は、相互に同一または異なって、水素原子、

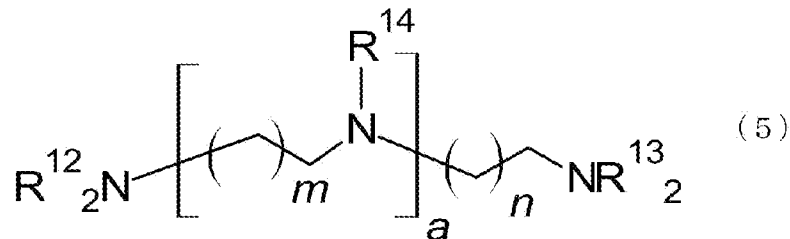
または、炭素数が1～20の置換もしくは非置換の炭化水素基であって、2つのR⁸は同じであってもよく、異なってもよい。R⁶、R⁷、および、2つのR⁸のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

[化4]



(式中、R⁹、R¹⁰、R¹¹は、相互に同一または異なって、水素原子、または、炭素数が1～20の置換もしくは非置換の炭化水素基であって、2つのR⁹及び2つのR¹¹は同じであってもよく、異なってもよい。2つのR⁹、R¹⁰、および、2つのR¹¹のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

[化5]



(式中、R¹²、R¹³、R¹⁴は、相互に同一または異なって、水素原子、または、炭素数が1～10の置換もしくは非置換の炭化水素基である。mは1～10であり、nは1～10であり、aは0～10である。2つのR¹²、2つのR¹³、及びa個のR¹⁴のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

[請求項2]

請求項1に記載の硬化触媒[B]であって、

前記複合体は、前記チタン化合物[B1]と前記アンモニウムヒドロキシド[B2]の混合物を40～100℃で反応させて得られる反

応生成物である、硬化触媒 [B]。

[請求項3]

請求項2に記載の硬化触媒 [B] であって、

前記混合物中での、前記アンモニウムヒドロキシド [B2] に対する前記チタン化合物 [B1] のモル比は、0.1～100である、硬化触媒 [B]。

[請求項4]

請求項1～請求項3の何れか1つに記載の硬化触媒 [B3] であって、

前記複合体に対する前記アミン化合物 [B3] の質量比が0.05～50である、硬化触媒 [B]。

[請求項5]

請求項1～請求項4の何れか1つに記載の硬化触媒 [B] と、前記重合体 [A] を含む湿気硬化型組成物。

[請求項6]

請求項5に記載の湿気硬化型組成物を湿気と接触させる工程を備える、硬化物の製造方法。

[請求項7]

反応性加水分解性ケイ素含有基を有する重合体 [A] の硬化に用いる硬化触媒 [B] の製造方法であって、

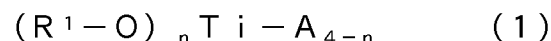
チタン化合物 [B1] とアンモニウムヒドロキシド [B2] の複合体とアミン化合物 [B3] を混合して前記硬化触媒 [B] を得る工程を備え、

前記チタン化合物 [B1] は、化学式 (1) で表され、

前記アンモニウムヒドロキシド [B2] は、化学式 (2) で表され、

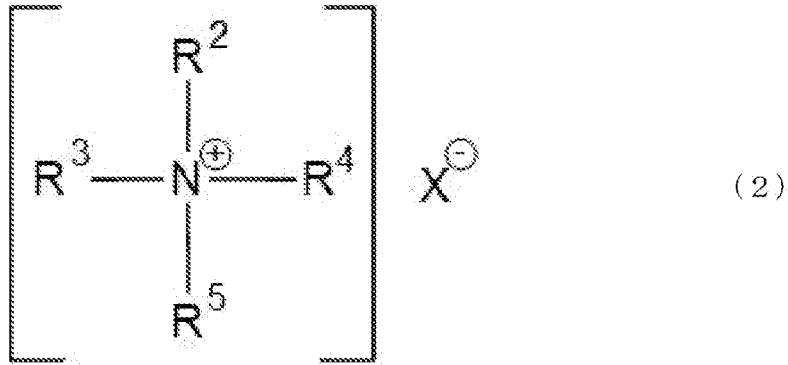
、

前記アミン化合物 [B3] は、化学式 (3) または化学式 (4) または化学式 (5) で表される、硬化触媒 [B] の製造方法。



(式中R¹は、置換又は非置換の炭化水素基、nは1～4であり、Aはβジケトン基である)

[化2]



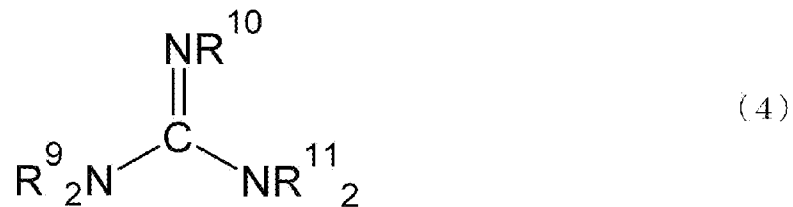
(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 は、相互に同一または異なって、炭素原子数1～8の置換又は非置換の炭化水素基を表す。 X は、水酸基を表す。)

[化3]



(式中、 R^6 、 R^7 、 R^8 は、相互に同一または異なって、水素原子、または、炭素数が1～20の置換もしくは非置換の炭化水素基であって、2つの R^8 は同じであってもよく、異なってもよい。 R^6 、 R^7 、および、2つの R^8 のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

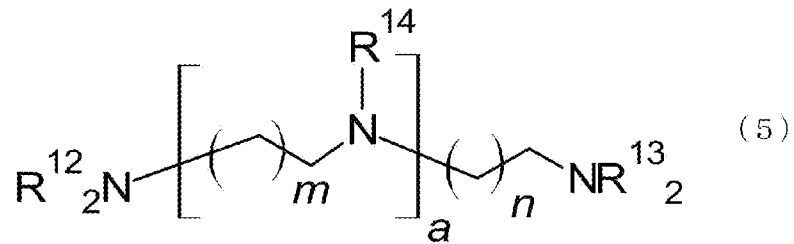
[化4]



(式中、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、相互に同一または異なって、水素原子、または、炭素数が1～20の置換もしくは非置換の炭化水素基であって、2つの R^{11} は同じであってもよく、異なってもよい。 R^9 、 R^{10} 、および、 R^{11} のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成

していてもよい。)

[化5]



(式中、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} は、相互に同一または異なって、水素原子、または、炭素数が1～10の置換もしくは非置換の炭化水素基である。mは1～10であり、nは1～10であり、aは0～10である。2つの R^{12} 、2つの R^{13} 、及びa個の R^{14} のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/023729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 211/63(2006.01)i; C08G 77/08(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08K 5/29(2006.01)i; C08K 5/31(2006.01)i; C08L 101/10(2006.01)i; C07F 7/28(2006.01)i

FI: C08L101/10; C08K5/29; C08K5/31; C08G77/08; C08K5/17; C07C211/63; C07F7/28 B; C07F7/28 F

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)

C07C211/63; C08G77/08; C08K5/17; C08K5/29; C08K5/31; C08L101/10; C07F7/28

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/098112 A1 (NITTO KASEI CO., LTD.) 23 May 2019 (2019-05-23) entire text	1-7
A	JP 2014-114434 A (KANEKA CORP.) 26 June 2014 (2014-06-26) entire text	1-7
A	WO 2008/023713 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 28 February 2008 (2008-02-28) entire text	1-7
P, A	WO 2021/106943 A1 (NITTO KASEI CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) entire text	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 August 2021 (03.08.2021)	Date of mailing of the international search report 17 August 2021 (17.08.2021)
--	---

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/JP2021/023729

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2019/098112 A1	23 May 2019	CN 111344357 A	
JP 2014-114434 A	26 Jun. 2014	(Family: none)	
WO 2008/023713 A1	28 Feb. 2008	US 2009/0163662 A1 entire text	
		EP 2055741 A1	
		KR 10-2009-0040339 A	
		CN 101506306 A	
WO 2021/106943 A1	03 Jun. 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 211/63(2006.01)i; C08G 77/08(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08K 5/29(2006.01)i; C08K 5/31(2006.01)i; C08L 101/10(2006.01)i; C07F 7/28(2006.01)i FI: C08L101/10; C08K5/29; C08K5/31; C08G77/08; C08K5/17; C07C211/63; C07F7/28 B; C07F7/28 F</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p>														
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C211/63; C08G77/08; C08K5/17; C08K5/29; C08K5/31; C08L101/10; C07F7/28</p>														
<p>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</p> <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													
<p>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）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p>														
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	WO 2019/098112 A1（日東化成株式会社）23.05.2019（2019 - 05 - 23） 全文	1-7												
A	JP 2014-114434 A（株式会社カネカ）26.06.2014（2014 - 06 - 26） 全文	1-7												
A	WO 2008/023713 A1（旭硝子株式会社）28.02.2008（2008 - 02 - 28） 全文	1-7												
P, A	WO 2021/106943 A1（日東化成株式会社）03.06.2021（2021 - 06 - 03） 全文	1-7												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<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	国際調査報告の発送日													
03.08.2021	17.08.2021													
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）													
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	櫛引 智子 4J 3235													
	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/JP2021/023729

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/098112	A1	23.05.2019	CN	111344357	A	

JP	2014-114434	A	26.06.2014	(ファミリーなし)			

WO	2008/023713	A1	28.02.2008	US	2009/0163662	A1	
				全文			
				EP	2055741	A1	
				KR	10-2009-0040339	A	
				CN	101506306	A	

WO	2021/106943	A1	03.06.2021	(ファミリーなし)			
