

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年12月13日 (13.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/142067 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 71/02 (2006.01) *C09J 123/28* (2006.01)
C08L 23/28 (2006.01) *C09J 171/02* (2006.01)
C08L 57/02 (2006.01) *C09J 183/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060824
- (22) 国際出願日: 2007年5月28日 (28.05.2007)
- (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:
 60/810,134 2006年6月2日 (02.06.2006) US
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP). カネカテキサスコーポレーション (KANEKA TEXAS CORPORATION) [US/US]; 77507 テキサス州パサデナ、アンダーウッドロード6161 Texas (US).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川上 敦史 (KAWAKAMI, Atsushi) [JP/US]; 77507 テキサス州パサデナ、アンダーウッドロード6161、カネカテキサスコーポレーション内 Texas (US). 中村 静悟 (NAKAMURA, Seigo) [JP/BE]; B2260 ウェステルローウーベル、ニーベルハイトストラート、16、カネカベルギーエヌ. ブイ. 内 Westerloo-Oevel (BE).
- (74) 代理人: 尾崎 雄三, 外(OZAKI, Yuzo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: Disclosed is a curable composition having good adhesion to a thermoplastic polyolefin substrate. The curable composition comprises: (A) a polyoxyalkylene polymer having a reactive silicon group; (B) a polyolefin polymer; and (C) an adhesion-imparting resin. It is possible to provide a curable resin composition having excellent adhesion to a thermoplastic polyolefin substrate by using a hydroxyl-containing hydrogenated petroleum resin as the adhesion-imparting resin (C).

(57) 要約: 特に熱可塑性ポリオレフィン基材に対する接着性が良好な硬化性組成物を提供すること。(A) 反応性ケイ素基を有するポリオキシアレン系重合体、(B) ポリオレフィン系重合体、及び(C) 粘着付与樹脂を含有する硬化性組成物を調製する。ここで、特に(C) 粘着付与樹脂として、水酸基含有水素化石油樹脂を使用することで熱可塑性ポリオレフィン基材に対し、優れた接着性を示す硬化性組成物が得られる。



WO 2007/142067 A1

明 細 書

硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、ポリオレフィン系重合体、および粘着付与樹脂を含有する硬化性組成物に関する。さらに、本発明は、このような硬化性組成物を用いてなる防水シート用接着剤および工業用接着剤に関する。特に、難接着性のポリオレフィン系熱可塑性エラストマー（以下、TPOと示す）基材に対して優れた接着性を示す硬化性組成物およびその応用に関する。

背景技術

[0002] 分子中に反応性ケイ素基を有する有機重合体は、湿分により加水分解した反応性ケイ素基がシロキサン結合を形成することにより、ゴム状硬化物になることが知られている。

[0003] このような反応性ケイ素基を有する有機重合体の中で、主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は、すでに工業的に生産されており、シーリング材、接着剤、注入材、パテ材、塗料などの用途に広く使用されている。

[0004] これらの用途では種々の材料に対する接着性が要求されるため、接着性付与のために、例えば、反応性ケイ素基を有する有機重合体にシランカップリング剤やチタンカップリング剤のような接着付与剤を添加して接着性の改善を行ってきた（例えば、特許文献1、特許文献2）。また、エポキシ樹脂の添加による接着性の改善（例えば、特許文献3）、相溶するアクリル樹脂の添加による接着性の改善（例えば、特許文献4）が行なわれてきた。

[0005] また、近年、反応性ケイ素基を有する有機重合体に熱可塑性エラストマーを添加することにより、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム）のような難接着性基材に対する接着性改善の検討が行なわれている（例えば、特許文献5）。

[0006] しかしながら、屋根用防水シートの材料として、あるいは自動車分野などへの応用に、広く使用されている難接着性基材の熱可塑性ポリオレフィン（TPO）基材に対しては、十分な接着性を有する接着剤が未だ得られていない。

- [0007] 特許文献1:特開昭57-182350号公報
 特許文献2:特開昭59-024771号公報
 特許文献3:特開昭61-268720号公報
 特許文献4:特開昭63-112642号公報
 特許文献5:特開2004-323843号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 従来、難接着性基材であるTPO基材に対して十分な接着性を有する接着剤は存在しなかった。しかしながら、TPOを含む基材は、耐熱性や耐寒性に優れ、使用温度範囲が広いことなどから、広く利用されており、このような基材に対する良好な接着性を有する材料の要求も高い。本発明の目的は、このように従来の接着技術では接着困難であった難接着性基材、特にTPO基材に対して、優れた接着性を示す硬化性組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記事情に鑑み、鋭意検討した結果、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体にポリオレフィン系重合体および粘着付与樹脂を配合した硬化性組成物を用いることで、難接着性基材への接着性を確保することができることを見出し、本発明に至った。

- [0010] すなわち、本発明は、(A)下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、(B)ポリオレフィン系重合体、及び(C)粘着付与樹脂を含有することを特徴とする硬化性組成物に関するものである。

- [0011]
$$-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-a}\text{X}_a \cdots (1)$$

(式中、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R})_3\text{SiO}-$ で表されるトリオルガノシロキシ基(ここで、 R は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の R は同一でもよく、異なってもよい。)を示し、 R^1 が2個存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。)を示し、 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は1、2または3を示す。)

- [0012] 上記硬化性組成物中、(A)成分の主鎖骨格はポリオキシプロピレンであり得る。
- [0013] 上記(A)成分は、さらに下記一般式(2)で表される基を分子中に有する成分であり得る。
- $$-NR^2-C(=O)-\dots(2)$$
- (式中、 R^2 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基を示す。)
- [0014] 上記(B)成分は、塩素化ポリオレフィン系重合体であり得る。
- [0015] 上記(B)成分の主鎖骨格の一部または全部は、ポリプロピレンであり得る。
- [0016] 上記(B)成分は、アクリル変性、マレイン酸変性、および/または、無水マレイン酸変性された重合体であり得る。
- [0017] 上記(C)成分は、水酸基含有水素化石油樹脂であり得る。
- [0018] さらに、本発明の硬化性組成物は、(D)可塑剤を含有し得る。
- [0019] 本発明はまた、上記のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる防水シート用接着剤に関する。
- [0020] 本発明はまた、上記のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる工業用接着剤に関する。

発明の効果

- [0021] 本発明の硬化性組成物は、従来から難接着基材として知られるゴム系基材やポリオレフィン系基材、特にTPO基材に対して優れた接着性を示す、難接着基材用接着剤として有用である。

発明を実施するための最良の形態

- [0022] 本発明の(A)反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体における主鎖骨格は、本質的に一般式(3)で表される繰り返し単位を有するものがあげられる。
- [0023] $-R^3-O-\dots(3)$
- (式中、 R^3 は2価の有機基であり、炭素数1~14の直鎖または分岐アルキレン基を示す。)
- [0024] 一般式(3)で表される繰り返し単位的具体例としては、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}$

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ などがあげられる。

- [0025] ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなっているてもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなっているてもよい。特に $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ を繰り返し単位とするポリオキシプロピレンが非晶質であり、重合体を適度に低粘度化できる点や硬化物に適度な柔軟性を付与できる点から好ましい。
- [0026] ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えばKOHのようなアルカリ触媒による重合法、例えば特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、例えば特公昭46-27250号および特公昭59-15336号などに示される複金属シアン化物錯体触媒による重合法等をあげることができるが、特に限定されるものではない。
- [0027] 本発明の(A)反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体における反応性ケイ素基は、ケイ素原子に少なくとも1つの水酸基または加水分解性基が結合しており、シラノール縮合触媒によって、触媒される反応によりシロキサン結合を形成しうる基である。反応性ケイ素基としては、下記一般式(1)で表される基があげられる。
- [0028] $-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-a}\text{X}_a \cdots (1)$
 (式中、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(\text{R})_3\text{SiO}-$ で表されるトリオルガノシロキシ基(ここで、 R は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個の R は同一でもよく、異なっているてもよい。)を示し、 R^1 が2個存在するとき、それらは同一であつてもよく、異なっているてもよい。)を示し、 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するとき、それらは同一であつてもよく、異なっているてもよい。 a は1、2または3を示す。)
- [0029] 上記一般式(1)の X が加水分解性基であるとき、特に限定されず、公知の加水分解性基であり得る。具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。これらの中では、加水分解性が穏やかで取扱い易いという点でメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基などのアルコキシ基が特に好ましい。

- [0030] 上記一般式(1)の R^1 は、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基であり得る。具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などがあげられる。これらの中では、原料入手性の点からメチル基が特に好ましい。
- [0031] 上記一般式(1)で表される反応性ケイ素基の具体的な構造としては、特に限定されず、公知のものであればよい。特に、反応性、入手性などの点から、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基が好ましい。
- [0032] また、反応性ケイ素基は1分子中に1種でも2種以上の異なる種類が含まれていてもかまわない。
- [0033] 反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造は、限定はされないが、ポリオキシアルキレン系重合体を製造した後、反応性ケイ素基を導入する公知の方法で行うことができ、例えば、以下に示す方法があげられる。
- [0034] (i) 分子中に水酸基等の官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させて、不飽和基を含有するポリオキシアルキレン系重合体を得る。もしくは、たとえばエポキシドを開環重合してポリオキシアルキレン系重合体を得る際に、不飽和基含有エポキシドを開環共重合させて、不飽和基含有ポリオキシアルキレン系重合体を得るなど、重合反応に関与しない不飽和基を有するモノマーを共重合させて不飽和基含有有機重合体を得る。ついで、得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。
- [0035] (i)の方法において、反応性ケイ素基を高い導入率で導入するためには、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)-\text{CH}_2-$ または $\text{CH}(\text{R}^4)=\text{CH}-\text{CH}_2-$ (式中、 R^4 は水素、または炭素数1~10の炭化水素基)で表される不飽和基を含有するポリオキシアルキレン系重合体にヒドロシラン化合物を付加させることが好ましい。より好ましくは、 R^4 が水素またはメチル基であり、反応性ケイ素基の導入率を85%以上にするためには R^4 がメチル基であることが特に好ましい。

- [0036] (i)の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、例えば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましく、特にアルコキシシラン類は、得られる組成物の加水分解性が穏やかで取り扱い易いために最も好ましい。
- [0037] (ii) (i)法と同様にして得られた不飽和基を含有するポリオキシアルキレン系重合体にメルカプト基と反応性ケイ素基とを有する化合物を反応させる。
- [0038] (ii)の合成法としては、たとえば、ラジカル開始剤および／またはラジカル発生源存在下で、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物をラジカル付加反応によって有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法などがあげられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。
- [0039] (iii)分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基などの官能基を有するポリオキシアルキレン系重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。ここで、化合物中に含まれる反応性を示す官能基は、限定はされないが、イソシアネート基、またはアミノ基が好ましく、反応性に優れることから特にイソシアネート基が好ましく用いられる。
- [0040] (iii)の合成法のうち、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物とを反応させる方法としては、たとえば、特開平3-47825号公報に示される方法などがあげられるが、特に限定され

るものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

[0041] 以上の方法の中では、(ii)の方法で得られるポリオキシアルキレン系重合体は、メルカプトシランに起因する臭気が強いことから、(i)の方法、または(iii)の方法が好ましい。(i)の方法で得られた反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は(iii)の方法で得られる重合体よりも低粘度で作業性の良い組成物となる点において好ましい。一方、(iii)の方法は水酸基含有重合体へのシリル基の導入が1工程で出来るので(A)成分を生産性良く製造できる点において好ましい。

[0042] さらに、(iii)の方法のうち、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法は、比較的短い反応時間で高い転化率が得られるために好ましい。このような反応で得られるポリオキシアルキレン系重合体は、反応性ケイ素基とともに、下記一般式(2)で表される基を有する重合体となる。

[0043] $-NR^2-C(=O)-\dots(2)$

(式中、 R^2 は水素原子または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基を示す。)

[0044] なお、上記一般式(2)で表される基を有する(A)成分は、上記以外の方法でも得られる。具体例をあげると、トルエン(トリレン)ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系ポリイソシアネート類などのジイソシアネート化合物と、前記一般式(3)の繰り返し単位を有するポリオールとの鎖延長反応から得られるものは、反応性ケイ素基の導入方法に係わらず一般式(2)の基を有するものとなる。

[0045] (A)成分は直鎖状、または分岐を有していてもよく、その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)によるポリスチレン換算において3,000以上が

好ましく、100,000以下が現実的である。より好ましくは10,000以上であり、50,000以下である。数平均分子量が10,000未満では、組成物の硬度が高く不都合な傾向があり、50,000を越えると高粘度となるために作業性の点で不都合な傾向があるからである。なお、測定には送液システムとして東ソー製HLC-8120GPCを用い、カラムは東ソー製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒にはTHFを用いた。

[0046] (A)成分中の反応性ケイ素基は、ポリオキシアルキレン系重合体の末端あるいは内部に結合していてもよいし、また、末端と内部の両方に結合していてもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にのみ結合しているときは、組成物に含まれる重合体成分の網目が効率的に構築されるため、高強度で、高伸びのゴム状硬化物が得られ易くなるなどの点から好ましい。

[0047] (A)成分における反応性ケイ素基の導入率を測定する方法としては種々の方法が考えられるが、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、反応性ケイ素基の導入された末端等の積分値から算出することができる。反応性ケイ素基の導入率とは、分子中に存在する反応性ケイ素基の数を分子末端の数で除して百分率で表した数値である。つまり、1分子中に平均して2個の反応性ケイ素基を有する直鎖状の重合体(即ち分子末端数が2個の重合体)の場合の導入率は100%と計算される。このため、分子末端以外の部位に反応性ケイ素基が多数存在するような重合体では、導入率の計算値が100%を越える場合もある。本発明で特に好ましいのは両末端にのみ反応性ケイ素基がある場合である。通常用いられるのは、導入率85%未満程度の分子である。分子末端にのみケイ素基が結合していることが特に好ましく、以下のような方法で得ることができる。

(ア)分子鎖末端にのみ水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体の水酸基を、 $-\text{OM}$ 基(MはNaまたはK)に変換した後、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)-\text{CH}_2-\text{Z}$ (式中、 R^4 は上記に同じ、Zはハロゲン原子)で表される有機ハロゲン化合物と反応させることにより、分子鎖末端にのみ不飽和基を有するポリオキシアルキレン系重合体を得る。次いで、得られた重合体の不飽和基に、 $\text{H}-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-a}\text{X}_a$ (式中、 R^1 、X、aは上記に同じ)で表されるヒドロシラン化合物を付加反応させることにより、分子鎖末端にのみ反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体を得ることができる。

(イ)分子鎖末端にのみ水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体の水酸基に、イソシアネート基および $-\text{Si}(\text{R}^1_{3-a})\text{X}_a$ (式中、 R^1 、 X 、 a は上記に同じ)で表される基を有する化合物を反応させることにより、分子鎖末端にのみ反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体を得ることができる。

[0048] (A)成分の重合体1分子中の反応性ケイ素基の数は平均して1個以上が好ましく、1. 1～5個であることが好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が1個未満になると、硬化物の硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがあり、また5個を越えると硬化物が硬くもろくなり、ゴム弾性が乏しくなるため好ましくない。

[0049] (A)成分の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の具体例としては、例えば、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3,632,557、米国特許4,345,053、米国特許4,366,307、米国特許4,960,844などの各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、分子量分布(M_w/M_n)が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭い反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0050] 上記の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、1つの種類を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0051] 本発明に使用される(B)ポリオレフィン系重合体は、特に限定されず、公知の重合体を使用できる。具体的には、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレンのようなポリオレフィンのホモポリマー及びその共重合体;エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム(EPM)、及び、これらポリオレフィンの変性物;塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレンなどの塩素化ポリオレフィン、その共重合体、及び、これら塩素化ポリオレフィンのアクリル変性物、マレイン酸変性物及び/または無水マレイン酸変性物;エチレン-アクリル酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体のようなオレフィン-カルボン酸モノマーの共重合体などがあげられる。

- [0052] また、熱可塑性エラストマーとして知られている1分子中にソフトセグメントとハードセグメントをもつブロック共重合体をあげることができる。
- [0053] ハードセグメントとしては芳香族ビニル系単量体の構造単位を有しているものなどがあげられる。単量体としては、具体的には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、インデンなどがあげられる。
- [0054] ソフトセグメントとしては、具体的には、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレンなどの共役ジエン系ポリマー；エチレン／ブチレン共重合体、エチレン／プロピレン共重合体、ポリイソブテンなどのポリオレフィン系エラストマーなどがあげられる。
- [0055] このような熱可塑性エラストマーとしては、具体的には、例えば、スチレンーブタジエンーすチレンブロック重合体(SBS)、スチレンーイソプレンーすチレンブロック重合体(SIS)、スチレンーエチレン／ブチレンーすチレンブロック重合体(SEBS)、スチレンーエチレン／プロピレンーすチレンブロック重合体(SEPS)、スチレンーイソブテンーすチレンブロック重合体(SIBS)、スチレンーエチレン／プロピレンブロック重合体(SEP)などがあげられる。
- [0056] 本発明に使用される(C)粘着付与樹脂は、特に限定されないが、具体的には、例えば、脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂肪族／芳香族混合型石油樹脂、フェノール変性脂肪族／芳香族混合型石油樹脂、ジシクロペンタジエン系石油樹脂、水素化石油樹脂などの石油系樹脂；ロジン酸、不均化ロジン酸、水添ロジン酸、ロジン酸のグリセリンエステル、ロジン酸のペンタエリスリトールエステルなどのロジン酸エステル系樹脂；テルペン樹脂、水添テルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、芳香族変性水添テルペン樹脂、フェノール変性テルペン樹脂(テルペンフェノール系樹脂)、アルキルフェノール変性テルペン樹脂などのテルペン系樹脂；スチレン樹脂；キシレン樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、アルキルフェノール変性キシレン樹脂などのキシレン系樹脂；ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、アルキルフェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂などのフェノール系樹脂などをあげることができる。
- [0057] これらの粘着付与樹脂は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。
- [0058] これら粘着付与樹脂の中では、(A)成分と(B)成分との相溶性や分散安定性を向

上させるという点から、石油系樹脂が好ましく、水素化石油樹脂がより好ましく、特に水酸基含有水素化石油樹脂が好ましい。

- [0059] 本明細書で、「水酸基含有水素化石油樹脂」とは、なんらかの化学結合により、分子構造中に水酸基を含む水素化石油樹脂である。ここで、水酸基含有水素化石油樹脂は、水酸基を含有する石油樹脂を水素化することにより得られる。水酸基を含有する石油樹脂は、石油留分を主成分としてなり、樹脂中に水酸基を有するものを特に制限なく使用できる。また、水酸基を含有する石油樹脂の製法も特に制限はない。かかる水酸基を含有する石油樹脂は、たとえば、ナフサの熱分解によって得られる石油留分(C5留分、C9留分)を重合して石油樹脂を製造する際に、水酸基含有化合物により石油樹脂を変性することにより得られる。
- [0060] 石油留分中に含まれる重合性モノマーとしては、例えばイソプレン、ノルマルペンテン、メチルブテン、ペンタジエン、シクロペンテン等のC5留分；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、インデン、メチルインデン等のC9留分；シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、及びこれらの2量体、3量体さらにこれらの共2量体等のシクロペンタジエン系留分、等が挙げられる。
- [0061] 水酸基含有化合物としては、各種フェノール系化合物、各種水酸基含有オレフィンであり、例えばフェノール或いはクレゾール、キシレノール、p-tert-ブチルフェノール、p-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビニルフェノール等のアルキル置換フェノール類、アリルアルコール、クロチルアルコール、1,4-ブテンジオール、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、或いは3-メチルー2-プロペン-1-オール、2-メチルー2-プロペン-1-オール等のアルキル置換アリルアルコールなどが挙げられる。
- [0062] 水酸基を含有する石油樹脂の合成方法としては、特に限定されず、各種公知の方法を採用することができ、例えば、重合性モノマーと水酸基含有化合物の共存下にフリーデルクラフツ型触媒を用いて重合する方法、重合性モノマーと水酸基含有化合物の共存下にラジカル重合開始剤の存在下に重合する方法、重合性モノマーと水酸基含有化合物の共存下にオートクレーブ中で熱重合する方法等が挙げられる。
- [0063] 水酸基を含有する石油樹脂は、石油留分とともに(メタ)アクリル酸アルキルエステ

ル等を熱重合して石油樹脂中にエステル基を導入した後、当該エステル基を還元する方法、石油樹脂中に二重結合を残存または導入した後、当該二重結合を水和する方法、石油留分とともに酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルを熱重合して石油樹脂中にアシルオキシ基を導入した後、当該アシルオキシ基を加水分解する方法、等によっても製造できる。

- [0064] 水酸基を含有する石油樹脂として、アルコール変性石油樹脂やフェノール変性石油樹脂が好ましい。特に、前記アルコール変性石油樹脂としては、ジシクロペンタジエンとアリルアルコール等を熱重合等により共重合して得られるアルコール変性ジシクロペンタジエン系石油樹脂を使用することが、水酸基価のコントロールが容易な点で好ましい。またフェノール変性石油樹脂としては、C9留分をフェノール化合物の存在下でカチオン重合して得られたフェノール変性C9系石油樹脂を使用することが低価格であり、また、作業性の点で好ましい。
- [0065] 水酸基を含有する石油樹脂の水酸基含有量は、特に限定されるものではないが、アルコール変性石油樹脂は、水酸基価10～300程度のものが好ましい。水酸基価が小さくなると、結果として得られる組成物に濁りが生じる場合があるため、水酸基価は50以上とすることがより好ましい。また、水酸基価が大きくなると分子量が小さくなり耐熱性が悪くなる傾向があるため水酸基価は250以下とすることがより好ましい。なお、アルコール変性ジシクロペンタジエン系石油樹脂の水酸基価を前記範囲に調製するには、ジシクロペンタジエン100重量部に対し、通常、アルコール化合物10～250重量部程度を共重合させる。
- [0066] フェノール変性石油樹脂は、水酸基価5～100程度のものが好ましい。水酸基価が小さくなると得られる組成物に濁りが生じる場合があるため、水酸基価は20以上とすることがより好ましい。また、水酸基価が大きくなると分子量が小さくなり耐熱性が悪くなるほか、水添後の色調が悪くなる傾向があるため水酸基価は90以下が好ましい。なお、フェノール変性C9系石油樹脂の水酸基価を前記範囲に調製するには、C9留分100重量部に対し、通常、フェノール化合物を5～65重量部程度、好ましくは10重量部以上、50重量部以下にするのが好ましい。
- [0067] こうして得られる水酸基を含有する石油樹脂の軟化点は、60～200°C程度が好ま

しい。軟化点の下限としては90°C、さらには120°Cとするのがより好ましい。一方、軟化点の上限は180°Cとするのがより好ましい。また、ガラス転移温度(Tg)は、30~150°C程度が好ましく、下限としては60°C、上限としては130°Cがより好ましい。

[0068] 水酸基を含有する石油樹脂の平均分子量は特に限定されないが、一般的には数平均分子量200~3,000程度が好ましい。数平均分子量が小さくなると軟化点が低くなり耐熱性が悪くなる傾向があることから、数平均分子量は300以上とするのがより好ましい。一方、数平均分子量が大きくなると軟化点が高くなるため混練が困難となる傾向があることから、数平均分子量は2,000以下とするのがより好ましい。

[0069] 本発明に用いられる水酸基含有水素化石油樹脂は、前記アルコール変性石油樹脂やフェノール変性石油樹脂等を水素化したものである。当該水素化物は、水素化率が5~100% (例えばアルコール変性ジシクロペンタジエン石油樹脂の場合にはオレフィン部位の水素化率が90~100%、フェノール変性C9石油樹脂の場合には芳香環の水素化率を5~20%とすることが好ましい) である。なお、当該水素化物の軟化点、水酸基価、平均分子量等の物性値は、未水素化物と同様のものを好ましく使用できるが、これらの物性値は水素化条件によって変わるため、水素化条件を適切に設定することにより、水酸基価等の物性値を調整する。

[0070] 水素化条件は、水素化圧力は通常1~30MPa程度(下限としては3MPa、上限として25MPaが好ましい)で、反応温度は100~400°C程度(下限としては140°C、上限としては350°Cが好ましい)である。水素化圧力が1MPaに満たない場合または反応温度が140°Cに満たない場合には、反応溶媒を添加しない場合には、水素化反応が進行し難くかつ得られた水素化物の色調も3ガードナー以上となる。また、反応温度が300°Cを超える場合には、樹脂の水素化分解反応が著しくなり、いずれの場合も好ましくない。また、水素化の反応時間は、通常10分~7時間程度、好ましくは20分~7時間である。なお、上記記載は前記範囲外の条件における水素化を排除しているものではなく、たとえば水素化圧力1MPa以下であってもかかる水素化圧力で反応を起こしうる触媒を用いれば水素化は可能である。

[0071] 水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ロジウム、ルテニウム、レニウム、等の一般に水素化能を有するとされる金属またはこれらの酸化物、硫化物

等の金属化合物等の各種公知のものを使用できる。かかる水素化触媒は多孔質で表面積の大きなアルミナ・シリカ(ケイソウ土)・カーボン・チタニア等の担体に担持して使用してもよい。これらの触媒の中でも不飽和結合の水素化効率の面からニッケル-ケイソウ土触媒が好ましい。触媒の使用量は、原料樹脂に対して、通常0.01~5重量%程度である。

[0072] 前記水素化反応は原料樹脂を溶融して、または溶剤に溶解した状態で行う。溶剤としては、反応に不活性で原料や生成物が溶解しやすい溶剤であれば特に限定されない。たとえば、シクロヘキサン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、デカリン、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン等を1種または2種以上を組み合わせ使用できる。溶剤の使用量は特に制限されないが、原料樹脂と溶剤の量に対して、固形分が、通常、10重量%以上であり、好ましくは10~70重量%の範囲である。

[0073] なお、上記では、回分式の反応形式を採用した場合の反応条件について説明したが、反応形式としては流通式(固定床式、流動床式等)を採用することもできる。

[0074] 本発明の硬化性組成物においては、接着性、相溶性、作業性などの点から、(A)成分、(B)成分、(C)成分の重量比(混合割合)は、(A)成分100重量部に対して、(B)成分1~100重量部を使用することが好ましく、特に1~50重量部使用することが好ましい。また、(A)成分100重量部に対して、(C)成分1~100重量部を使用することが好ましく、特に1~50重量部使用することが好ましい。

[0075] 本発明においては、硬化性組成物の作業性を改善し、(A)成分と(B)成分の分散安定性を向上させる目的などから、さらに(D)可塑剤を添加することが好ましい。

[0076] 可塑剤は、特に限定されず、公知のものが使用できる。具体的には、例えば、メサモール(Mesamoll、バイエル製)、メサモールII(MesamollII、バイエル製)などのアルキルスルホン酸フェニルエステル;ビフェニル、トリフェニルなどの芳香族系オリゴマーおよびその完全または部分水添物;ポリブテン、水添ポリブテンなどのポリビニル系オリゴマー;水添液状ポリブタジエンなどの水添ポリエン系オリゴマー;パラフィン油、塩化パラフィン油などのパラフィン;ナフテン油などのシクロパラフィン;ジブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジ-*n*-オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレートなどのフタル酸エステル;ジ(2-エチルヘキシル)

アジペート、ジ-n-オクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジ(2-エチルヘキシル)セバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル; 亜麻仁油、大豆油、桐油などの脂肪酸油; トリメリット酸トリ2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリイソデシルなどの芳香族系エステル; オレイン酸ブチルなどの脂肪酸エステルなどを用いることができる。これらの可塑剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0077] これら可塑剤の中では、(A)成分と(B)成分との分散安定性を向上させるという点から、アルキルスルホン酸フェニルエステルと、芳香族系オリゴマーおよびその完全または部分水添物を併用して用いることがより好ましい。さらに、アルキルスルホン酸フェニルエステルの添加量は芳香族系オリゴマーおよびその完全または部分水添物の添加量を超えないことが特に好ましい。

[0078] 芳香族系オリゴマーおよびその完全または部分水添物の添加量が他の可塑剤の添加量を下回ると、TPO基材に対する接着性が低下するので好ましくない。

[0079] 本発明において、(A)成分である反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体に、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドしたものと(B)および(C)成分を混合して硬化性組成物を調製することもできる。

[0080] 反応性ケイ素基を有するビニル系重合体と反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体とをブレンドする方法は、特開昭59-122541号、同63-112642号、特開平6-172631号などに提案されている。

[0081] 好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し、分子鎖が実質的に、下記一般式(6)で表される炭素数1~8のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位および/またはメタクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(7)で表される炭素数10以上のアルキル基を有するアクリル酸エステル単量体単位および/またはメタクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体をブレンドして製造する方法である。

[0082] $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{COOR}^6)-\dots(6)$

(式中、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6 は炭素数1~8のアルキル基を示す)

[0083] $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{COOR}^7)-\dots(7)$

(式中、 R^5 は上記に同じ、 R^7 は炭素数10以上のアルキル基を示す)

前記一般式(6)の R^6 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数1~8、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~2のアルキル基があげられる。なお、 R^6 のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

[0084] 前記一般式(7)の R^7 としては、例えば、ラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基などの炭素数10以上、通常は10~30、好ましくは10~20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 R^7 のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

[0085] 該ビニル系共重合体の分子鎖は実質的に一般式(6)及び一般式(7)の単量体単位からなるが、ここでいう実質的とは該共重合体中に存在する一般式(6)及び一般式(7)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。好ましくは、一般式(6)及び一般式(7)の単量体単位の合計は70重量%以上である。

[0086] また一般式(6)の単量体単位と一般式(7)の単量体単位の存在比は、重量比で95:5~40:60が好ましく、90:10~60:40がさらに好ましい。

[0087] 該共重合体に含有されていてもよい一般式(6)及び一般式(7)以外の単量体単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸;アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含む単量体;その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどに起因する単量体単位があげられる。

[0088] 該共重合体は、数平均分子量で500~100,000のものが取扱いの容易さの点から好ましい。

[0089] 該共重合体が有する反応性ケイ素基としては、一般式(8)で表わされる基があげられる。

[0090] $-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-a}\text{X}_a \cdots (8)$

(式中、 R^1 , X, aは上記に同じ)

- [0091] 該共重合体の反応性ケイ素基の個数は十分な硬化性を得る点から1分子当たり平均1個以上、さらには1.1個以上、特には1.5個以上が好ましい。
- [0092] 上記一般式(8)における加水分解性基の具体例としては、例えば、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。
- [0093] さらに、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体をブレンドした有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の存在下でアクリル酸エステル単量体および/またはメタクリル酸エステル単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号などの各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。
- [0094] 本発明の硬化性組成物には必要に応じて、エポキシ樹脂を添加してもよい。エポキシ樹脂としては、特に限定されず、公知のものが使用できる。具体的には、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノールAのジグリシジルエーテルのような難燃型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジグリシジルエーテルなどがあげられる。
- [0095] これらエポキシ樹脂の中では、エポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化時の反応性が高く、また硬化物が3次元網目をつくりやすいなどの点から好ましい。特にビスフェノールA型エポキシ樹脂またはノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。
- [0096] 本発明の硬化性組成物にエポキシ樹脂を添加する場合には、エポキシ樹脂を硬化させるための硬化剤を併用してもよい。使用できるエポキシ樹脂硬化剤としては、特に限定はなく、公知のエポキシ樹脂硬化剤が使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミ

ノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテルなどの一級、二級アミン；2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリプロピルアミンなど三級アミン、及び、これら三級アミンの塩；ポリアミド樹脂；イミダゾール化合物；ジシアンジアミド化合物；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸などの無水カルボン酸；アルコール化合物；フェノール化合物；カルボン酸化合物などを例示することができる。これら硬化剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0097] また、エポキシ樹脂硬化剤として、ケチミン化合物を用いることができる。ケチミン化合物は、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の硬化剤となる。ケチミン化合物を用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミン化合物は、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

[0098] 本発明の硬化性組成物には、さらに必要に応じて、シラノール縮合触媒、接着性付与剤、充填材、揺変剤、老化防止剤、その他各種添加剤などを添加することができる。

[0099] シラノール縮合触媒としては、特に限定されず、公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのチタン化合物；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズフタレート、ジブチルスズジオクテート、ジブチルスズジエチルヘキサノレート、ジブチルスズジメチルマレエート、ジブチルスズジエチルマレエート、ジブチルスズジブチルマレエート、ジブチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジトリデシルマレエート、ジブチルスズジベンジルマレエート、ジブチルスズジアセテート、ジオクチルスズジエチルマレエート、ジオクチルスズジオクチルマレエート、ジブチルスズジメトキサイド、ジブチルスズジニルフェノキサイド、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズジエチルアセトアセトナート、ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物等の4価のスズ化合物；オクチル酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズなどの2価のスズ化合物；アルミニ

ウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類;ジルコニウムテトラアセチルアセトナートなどのジルコニウム化合物類;オクチル酸鉛;ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)などのアミン系化合物、あるいはこれらアミン系化合物のカルボン酸などとの塩;過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂;過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物; γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノ基を有するシランカップリング剤;などのシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒などがあげられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

[0100] これらの硬化触媒の使用量は、(A)成分100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、1~10重量部が特に好ましい。硬化触媒の使用量が少なすぎると、硬化速度が遅くなり、また硬化反応が十分に進行しなくなるので好ましくない。一方、硬化触媒の使用量が多すぎると、硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られにくくなるので好ましくない。

[0101] 接着性付与剤としては、特に限定されず、シランカップリング剤などの公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン; γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(

β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノ基含有シラン； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなどのメルカプト基含有シラン； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランなどのエポキシ基含有シラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシランなどのビニル型不飽和基含有シラン；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレートなどのイソシアヌレート型シランをあげることができる。また、これらを変性した誘導体も接着性付与剤として用いることができる。

[0102] 本発明に用いる接着性付与剤は、(A)成分100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で使用される。特に、0.5~10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

[0103] 充填剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、表面処理炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、水酸化カルシウム、珪藻土、焼成クレー、クレー、タルクなどの無機充填剤；PVC粉末、アクリル樹脂粉末などの有機充填剤；ガラス繊維のような繊維状充填剤；シラスバルーン、ガラスバルーンなどの無機質バルーン；フェノールバルーンなどの有機質バルーンがあげられる。これら充填剤は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

[0104] 充填剤は、(A)成分100重量部に対し、50~500重量部使用することが好ましく、特に60~300重量部使用することがより好ましい。充填材の使用量が50重量部未

満では充填剤としての効果が発現し難く、500重量部を超えると粘度が上がり作業性が低下することがある。

[0105] 揺変剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、水添ヒマシ油、有機アミドワックス、有機ベントナイト、ステアリン酸カルシウムなどがあげられる。これらの揺変剤は、単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

[0106] 揺変剤は、(A)成分100重量部に対して0.1～50重量部使用することが好ましく、特に1～30重量部使用することがより好ましい。揺変剤の使用量が0.1重量部未満の場合は十分な揺変性が得られない場合があり、また50重量部を越える場合はコストが上昇するなどの点で好ましくない。

[0107] 老化防止剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、フェノール系酸化防止剤、芳香族アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ニッケル系光安定剤などがあげられる。

[0108] 老化防止剤は、(A)成分100重量部に対して0.01～20重量部使用することが好ましく、特に0.1～10重量部使用することが好ましい。

[0109] これらの老化防止剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。単独で使用した場合と比較して、併用することによってより有効に機能することがある。

[0110] 本発明の硬化性組成物には、諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加剤の例としては、例えば、保存安定性改良剤、難燃剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、燐系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、防カビ剤などがあげられる。これらの添加剤は単独でもちいてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0111] 本発明の硬化性組成物の製造方法は特に限定されず、公知の方法で製造することができる。例えば、上記で示した各成分を配合し、プラネタリーミキサー、ペイントロール、ニーダーなどを用いて混練する方法、溶剤を用いて各成分を溶解させて混合する方法などを用いることができる。また、本発明の硬化性組成物は1成分型あるいは

は2成分型のいずれの硬化性組成物とすることも可能である。

- [0112] 本発明の硬化性組成物は、土木、建築、工業用途などの幅広い範囲でシーリング材、接着剤、粘着剤、注入材、防水材、制振材、防音材などとして使用することができる。

実施例

- [0113] 本発明の硬化性組成物を以下に示す実施例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

- [0114] (合成例1)

数平均分子量5200のポリオキシプロピレングリコール800g、イソホロンジイソシアネート50.2gを攪拌機付耐圧反応容器に入れて混合した後、錫触媒(ジブチル錫ジラウレートの10%DOP溶液)0.8gを添加した。80°Cで4時間攪拌することにより、分子量約15000のイソシアネート基末端重合体を得た(分子量はイソシアネート基の滴定値(0.579%)より算出)。60°Cまで冷却した後、 γ -アミノプロピルトリメキシシラン1.0[eq/NCO基]を加えて約30分間攪拌することにより、分子末端にトリメキシシリル基を有する数平均分子量17000(GPCより求めたポリスチレン換算分子量)のポリオキシプロピレン系重合体を得た(ポリマー1)。

- [0115] (合成例2)

数平均分子量2000のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒を用いてプロピレンオキシドを重合することにより、数平均分子量25500(GPCより求めたポリスチレン換算分子量)のポリオキシプロピレングリコールを得た。得られたポリオキシプロピレングリコール100重量部に対し、 γ -イソシアネートプロピルトリメキシシラン1.8重量部を加え、90°Cで5時間反応させることにより、トリメキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体を得た(ポリマー2)。

- [0116] (実施例1~11、比較例1~4)

表1~3に示す組成の各種配合剤を、5リットルプラネタリーミキサーにより混練した後、カートリッジに充填して、実施例1~11、比較例1~4の1液型硬化性組成物を作製した。

[0117] 得られたこれらの1液型硬化性組成物を用いて、下記の評価を行なった。

[0118] (接着性試験)

各種TPO基材へ組成物をビード状に塗布し、23°C、50%R. H. 下で7日間養生した。それから、ナイフを使って、ビード状の硬化物の端部とTPO基材の界面に少し切れ込みを入れた後、基材から離れた端部を手で持って硬化物全体をTPO基材から引き剥がした。そして、硬化物が手で引き剥がされた部分のTPO基材の表面状態を観察した。硬化物が引き剥がされた部分全体に硬化物が残っていた場合を○、硬化物が引き剥がされた部分の面積の半分以上に硬化物が残っていた場合を△、硬化物が残った部分の面積が、引き剥がされた部分の面積の半分より少ないか、または硬化物が全く残らなかった場合を×とした。

[0119] (皮張り時間)

組成物を塗布した後、経時で表面をスパチュラで触り、組成物がスパチュラに付着しなくなるまでの時間を測定した。(23°C、50%R. H.)。

[0120] (硬度)

ASTM C 661に準拠して、硬化物の硬度を測定した。(23°C、50%R. H.)。

[0121] (粘度)

HB形粘度計を用いて組成物の粘度を測定した。(ローター:No. 7、回転数:2、10rpm、温度:23°C)。

[0122] (引張物性)

硬化物を厚さ3mmのシート状試験体にして23°C×3日、50°C×4日の養生を行って硬化させた後、ASTM D 412に準拠したダンベル試験片を打ち抜いた。島津(株)製オートグラフを用いて引張速度500mm/分で引張試験(23°C、50%R. H.)を行い、破断時の強度、破断時の伸びを測定した。

評価に用いた各種配合剤を以下に示す。

[0123] (A)成分

- ・S227:カネカ製、カネカMSポリマー(メチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体)
- ・ポリマー1:合成例1記載の重合体

- ・ポリマー2:合成例2記載の重合体

[0124] (B)成分

- ・14-WLP:東洋化成工業製、塩素化ポリオレフィン(塩素化率=27%、樹脂分=100%)
- ・DX-523P:東洋化成工業製、塩素化ポリオレフィン(塩素化率=23%、樹脂分=100%)
- ・TY AC-CPO:東洋化成工業製、マレイン酸/アクリル変性塩素化ポリオレフィン(塩素化率 \leq 5%、樹脂分=40%)
- ・NS-2003:東洋化成工業製、非塩素化ポリオレフィン(塩素化率=0%、樹脂分=20%)
- ・P-628:東洋化成工業製、マレイン酸/アクリル変性塩素化ポリオレフィン(塩素化率 \leq 5%、樹脂分=40%)
- ・KRATON G1702:クレイトン製、スチレン-エチレン/プロピレンブロック重合体(スチレン=28%)

[0125] (C)成分

- ・KR-1840:荒川化学工業製、水酸基含有水素化石油樹脂

(D)成分

- ・HB-40:ソルチア(Solutia)製、部分水添ターフェニル
- ・Mesamoll:Bayer製、アルキルスルホン酸フェニルエステル
- その他の添加剤
- ・Hi-Pflex:スペシャルティミネラルズ製、膠質炭酸カルシウム
- ・HUBERCARB Q2T:フーバー(HUBER)製、表面処理炭酸カルシウム
- ・Ultra Talc 609:スペシャルティミネラルズ製、タルク
- ・Ti-Pure R902:デュポン製、二酸化チタン
- ・Disparlon #6500:楠本化成製、アミドワックス(揺変剤)
- ・Tinuvin 327:チバ スペシャルティ ケミカルズ製、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤
- ・Tinuvin 770:チバ スペシャルティ ケミカルズ製、ヒンダードアミン系光安定剤

- A-171:オーエスアイ スペシャルティズ製、ビニルトリメトキシシラン(脱水剤)
 - A-1100:オーエスアイ スペシャルティズ製、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン(接着性付与剤)
 - SUL-11A:オーエスアイ スペシャルティズ製、有機錫化合物(硬化触媒)
- 評価に用いた各種基材を以下に示す。

- GAF製TPO基材
- Carlisle製TPO基材
- Alpha-system製TPO基材

結果を表1～3に示す。

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
(A)成分	S227	70	70	70	70	70	70
	ポリマー 1						
	ポリマー 2						
(B)成分	14WLP	15	10	10	5		10
	P-628		13				
	TY AG-CPO						
	DX-523P						
	NS-2003						
	G1702(25%) + HB-40(75%)			20	40		
(C)成分	KR-1840	20	20	20	20		
(D)成分	Mesamoll	10	10	10	10	10	10
	HB-40	20	20	20	20	20	20
炭酸カルシウム	Hi-Pflex	80	80	80	80	80	80
	Q2T	50	50	50	50	50	50
タルク	Ultra Tab 609						
酸化チタン	Ti-Pure R902	10	10	10	10	10	10
揺動剤	Disparlon #6500	2	2	2	2	5	5
紫外線吸収剤	Tinuvin 327	1	1	1	1	1	1
光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1	1
脱水剤	A-171	2	2	2	2	2	2
接着付与剤	A1100	3	3	3	3	3	3
硬化触媒	SUL-11A	2	2	2	2	2	2
接着性 (TPO基材)	GAF製	○	○	○	△	×	×
	Carlisle製	○	○	○	△	×	×
	Alpha-system製	○	○	○	○	×	×
皮張り時間	(分)	73	90	70	60	34	35
硬度	Shore A	18	17	13	15	16	25
粘度	2rpm (Pa·s)	1200	1520	580	600	900	600
	10rpm (Pa·s)	510	640	280	300	290	200
	粘度比 2/10	2.35	2.38	2.07	2.00	3.10	3.00
引張り物性	100%伸張時 強度(MPa)	0.21	0.11	0.112	0.054	0.20	0.36
	破断時強度(MPa)	0.63	0.64	0.611	0.409	0.53	0.88
	破断時伸び(%)	801	830	747	700	713	520

[表2]

		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
(A)成分	S227	70	70	70	70	70
	ポリマー 1					
	ポリマー 2					
(B)成分	14WLP	15	10	10	7	12
	P-628		13			
	TY AC-GPO			13		
	DX-623P				8	
	NS-2003					15
	G1702(25%) + HB-40(75%)					
(C)成分	KR-1840	20	20	20	20	20
(D)成分	Mesamoll	10	10	10	10	10
	HB-40	20	20	20	20	20
炭酸カルシウム	Hi-P flex	80	80	80	80	80
	Q2T	30	30	30	30	30
タルク	Ultra Talc 609	20	20	20	20	20
酸化チタン	Ti-Pure R902	10	10	10	10	10
揺麥剤	Disparlon #6500	2	2	2	2	2
紫外線吸収剤	Tinuvin 327	1	1	1	1	1
光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1
脱水剤	A-171	2	2	2	2	2
接着付与剤	A1100	3	3	3	3	3
硬化触媒	SUL-11A	2	2	2	2	2
接着性 (TPO基材)	GAF製	○	○	○	○	△
	Carlisle製	○	○	○	○	○
	Alpha-system製	○	○	○	○	○
皮張り時間	(分)	80	130	90	105	73
硬度	Shore A	21	20	21	20	21
粘度	2rpm (Pa·s)	1100	2800	2600	2100	2400
	10rpm (Pa·s)	500	1230	1100	900	920
	粘度比 (2/10)	2.20	2.28	2.36	2.33	2.61
引張り物性	100%伸張時 強度(MPa)	0.20	0.20	0.20	0.21	0.21
	破断時強度(MPa)	0.76	0.62	0.65	0.71	0.62
	破断時伸び(%)	540	584	667	567	579

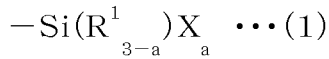
[表3]

		実施例10	実施例11	比較例3	比較例4
(A)成分	S227				
	ポリマー 1	70		70	
	ポリマー 2		70		70
(B)成分	14WLP	15	15		
	P-628				
	TY AC-CPO				
	DX-523P				
	NS-2003				
	G1702(25%) + HB-40(75%)				
(C)成分	KR-1840	20	20		
(D)成分	Mesamoll	10	10	10	10
	HB-40	20	20	20	20
炭酸カルシウム	Hi-Pflex	80	80	80	80
	Q2T	50	50	50	50
タルク	Ultra Tab 609				
酸化チタン	Ti-Pure R902	10	10	10	10
撹拌剤	Disparlon #6500	2	2	2	2
紫外線吸収剤	Tinuvin 327	1	1	1	1
光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1
脱水剤	A-171	2	2	2	2
接着付与剤	A1100	3	3	3	3
硬化触媒	SUL-11A	2	2	2	2
接着性 (TPO基材)	GAF製	○	○	×	×
	Carlisle製	○	○	×	×
	Alpha-system製	○	○	×	×

表1～3から明らかなように、実施例1～11は比較例1～4と比較して、難接着性基材(TPO基材)に対して優れた接着性を有していることがわかる。

請求の範囲

- [1] 下記一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)、ポリオレフィン系重合体(B)、及び粘着付与樹脂(C)を含有する硬化性組成物：



(式中、 R^1 は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R})_3\text{SiO}-$ で表されるトリオルガノシロキシ基(ここで、 R は炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、3個の R は同一でもよく、異なってもよい。)を示し、 R^1 が2個存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよく、 a は1、2または3を示す)。

- [2] 前記(A)成分の主鎖骨格が、ポリオキシプロピレンである、請求項1記載の硬化性組成物。
- [3] 前記(A)成分が、さらに下記一般式(2)で表される基を分子中に有する成分である、請求項1または2記載の硬化性組成物：
- $$-\text{NR}^2-\text{C}(=\text{O})- \cdots (2)$$
- (式中、 R^2 は水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基を示す)。
- [4] 前記(B)成分が、塩素化ポリオレフィン系重合体である、請求項1から3までのいずれかに記載の硬化性組成物。
- [5] 前記(B)成分の主鎖骨格の一部または全部が、ポリプロピレンである、請求項1から4までのいずれかに記載の硬化性組成物。
- [6] 前記(B)成分が、アクリル変性、マレイン酸変性、および/または、無水マレイン酸変性された重合体である請求項1から5までのいずれかに記載の硬化性組成物。
- [7] 前記(C)成分が、水酸基含有水素化石油樹脂である、請求項1から6までのいずれかに記載の硬化性組成物。
- [8] さらに、可塑剤(D)を含有する請求項1から7までのいずれかに記載の硬化性組成物。

- [9] 請求項1から8までのいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる防水シート用接着剤。
- [10] 請求項1から8までのいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる工業用接着剤。
- 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L71/02(2006.01)i, C08L23/28(2006.01)i, C08L57/02(2006.01)i, C09J123/28(2006.01)i, C09J171/02(2006.01)i, C09J183/04(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)

C08L71/02, C08L23/28, C08L57/02, C09J123/28, C09J171/02, C09J183/04

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
Y A	JP 2005-206791 A (Kaneka Corp.), 04 August, 2005 (04.08.05), Claims; Par. Nos. [0010] to [0033], [0040], [0047], [0048], [0060] (Family: none)	1-6, 8-10 7
Y A	WO 2005/073333 A1 (Kaneka Corp.), 11 August, 2005 (11.08.05), Claims; Par. Nos. [0004], [0007] to [0028], [0032], [0037], [0042] & EP 1715015 A1	1-6, 8-10 7

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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
04 July, 2007 (04.07.07)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2007 (17.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 02-111542 A (Sankei Giken Kogyo Co., Ltd.), 24 April, 1990 (24.04.90), Claims; page 2, lower left column, line 5 to page 3, upper left column, line 14; page 3, lower right column, line 8 to page 4, upper right column, line 9 (Family: none)	1-6,8-10 7
Y A	JP 11-504367 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims; page 5, line 19 to the last line; page 7, line 11 to page 8, line 19 & WO 96/034066 A1 & US 5840783 A & EP 822967 B1	1-6,8-10 7
A	JP 2003-105303 A (Dia Bond Kogyo Kabushiki Kaisha), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims; Par. Nos. [0006] to [0008], [0013] (Family: none)	1-10
A	JP 2001-192547 A (Bridgestone Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims; Par. Nos. [0013], [0014], [0022] (Family: none)	1-10
A	JP 08-151562 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11.06.96), Claims; Par. Nos. [0008] to [0014], [0023] (Family: none)	1-10
P,A	JP 2006-291021 A (Kaneka Corp.), 26 October, 2006 (26.10.06), Claims; full text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L71/02(2006.01)i, C08L23/28(2006.01)i, C08L57/02(2006.01)i, C09J123/28(2006.01)i, C09J171/02(2006.01)i, C09J183/04(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. C08L71/02, C08L23/28, C08L57/02, C09J123/28, C09J171/02, C09J183/04		
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
Y A	JP 2005-206791 A (株式会社カネカ) 2005.08.04, 特許請求の範囲、段落番号【0010】～【0033】、【0040】、 【0047】、【0048】、【0060】 (ファミリーなし)	1-6, 8-10 7
Y A	WO 2005/073333 A1 (株式会社カネカ) 2005.08.11, 特許請求の範囲、段落番号【0004】、【0007】～【0028】、 【0032】、【0037】、【0042】 & EP 1715015 A1	1-6, 8-10 7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 04.07.2007		国際調査報告の発送日 17.07.2007
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) 大▲わき▼ 弘子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457
		4 J 3 3 4 6

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 請求の範囲の番号
Y A	JP 02-111542 A (三恵技研工業株式会社) 1990. 04. 24, 特許請求の範囲、第2頁左下欄5行～第3頁左上欄14行、第3頁 右下欄8行～第4頁右上欄9行 (ファミリーなし)	1-6, 8-10 7
Y A	JP 11-504367 A (ミネソタ・マイニング・アンド・マニュファクチュ ャリング・カンパニー) 1999. 04. 20, 特許請求の範囲、第5頁19行～最終行、第7頁11行～第8頁1 9行 & WO 96/034066 A1 & US 5840783 A & EP 822967 B1	1-6, 8-10 7
A	JP 2003-105303 A (ダイアボンド工業株式会社) 2003. 04. 09, 特許請求の範囲、段落番号【0006】～【0008】、【0013】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-192547 A (株式会社ブリヂストン) 2001. 07. 17, 特許請求の範囲、段落番号【0013】、【0014】、【0022】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 08-151562 A (積水化学工業株式会社) 1996. 06. 11, 特許請求の範囲、段落番号【0008】～【0014】、【0023】、 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2006-291021 A (株式会社カネカ) 2006. 10. 26, 特許請求の範囲及び全文 (ファミリーなし)	1-10