

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/189664 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 71/02 (2006.01) C08L 23/26 (2006.01)
C08K 5/57 (2006.01) C08L 33/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/013797

(22) 国際出願日: 2019年3月28日(28.03.2019)

(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 2018-062842 2018年3月28日(28.03.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 春増 達郎 (HARUMASHI, Tatsuro); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 小川 彰 (OGAWA, Akira); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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, SM, 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))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING THERMOSETTING-TYPE CURED MATERIAL, AND THERMOSETTING-TYPE CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 加熱硬化型の硬化物の製造方法、および加熱硬化型の硬化性組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a cured material in which, irrespective of the type of a hydrolyzable silyl group, swelling does not occur, and curing begins rapidly upon heating. The purpose of the present invention is achieved by a method for manufacturing a cured material obtained by heat-curing a curable composition containing: a polymer (A) having a hydrolyzable silyl group, which is at least one species selected from a polyoxyalkylene-based polymer, a (meth)acrylic-based polymer, and a hydrocarbon-based polymer; and an alkyl tin oxide compound (B).

(57) 要約: 加水分解性シリル基の種類に関係なく膨れを生じることがなく、加熱時の硬化の立ち上がりが速い硬化物を提供することを目的とする。主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体および炭化水素系重合体から選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体(A)と、アルキル錫オキサイド化合物(B)とを含有する硬化性組成物を加熱硬化させて得られる硬化物の製造方法によって達成される。



WO 2019/189664 A1

明 細 書

発明の名称：

加熱硬化型の硬化物の製造方法、および加熱硬化型の硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、加水分解性シリル基を有する重合体を含む硬化性組成物を120℃以上で加熱硬化させて得られる硬化物の製造方法、および該加熱硬化型の硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 加水分解性シリル基を有する重合体は、湿分反応性ポリマーとして知られている。加水分解性シリル基を有する重合体は、接着剤、シーリング材、コーティング材、塗料、粘着剤等の多くの工業製品に含まれ、幅広い分野（用途）で利用されている。

[0003] 上記用途は、室温で硬化させることが多いが、加水分解性シリル基を有する重合体を加熱硬化型として使用することも知られており、触媒としてはモノアルキル錫化合物のカルボン酸塩が用いられている（特許文献1）。

[0004] しかし、加水分解性シリル基を有する重合体を加熱して硬化させると、加熱硬化時に硬化物の中に気泡が発生して膨れが生じることがある。この膨れが生じない組成物としては、加水分解性シリル基としてトリエトキシシリル基を有する加水分解性シリル基を有する重合体と、4価のモノアルキル錫のカルボン酸塩触媒との組み合わせが提案されている（特許文献2）。

[0005] また、加水分解性シリル基を有する重合体の硬化触媒として、アルキル錫オキサイド化合物を用いることも知られている（特許文献3～7）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2001-031870号公報
特許文献2：WO2017/188185号公報
特許文献3：特開2011-153309号公報

特許文献4：特開2014-088481号公報

特許文献5：WO2016/027475号公報

特許文献6：特開2017-112030号公報

特許文献7：特開昭59-071364号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の一実施形態は、加水分解性シリル基を有する重合体を含有する加熱硬化型の硬化性組成物を加熱硬化させて得られる硬化物の製造方法、および該加熱硬化型の硬化性組成物であり、加水分解性シリル基の種類に関係なく膨れを生じることがなく、加熱時の硬化の立ち上がりが速い硬化物を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、以下の発明を完成させた。

[0009] すなわち本発明の一実施形態は、主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体(A)100重量部と、アルキル錫オキサイド化合物(B)0.1~10重量部とを含有する加熱硬化型の硬化性組成物を、120℃以上で加熱して硬化性組成物を硬化させる硬化工程を有する、硬化物の製造方法に関する。

[0010] また、本発明の一実施形態は、主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体(A)100重量部と、アルキル錫オキサイド化合物(B)0.1~10重量部とを含有する加熱硬化型の硬化性組成物に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の一実施形態は、加水分解性シリル基を有する重合体を含有する加

熱硬化型の硬化性組成物を加熱硬化させて得られる硬化物の製造方法、および該加熱硬化型の硬化性組成物であり、加水分解性シリル基の種類に関係なく膨れを生じることがなく、加熱時の硬化の立ち上がりが速い硬化物を提供することができるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態について以下に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。本発明は、以下に説明する各構成に限定されるものではなく、請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能である。また、異なる実施形態または実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態または実施例についても、本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。なお、本明細書中に記載された学術文献および特許文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。また、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上（Aを含みかつAより大きい）B以下（Bを含みかつBより小さい）」を意図する。

[0013] [1. 本発明の一実施形態の技術的思想]

本発明者が鋭意検討した結果、上述した先行技術文献2～7に記載の技術は、加熱硬化型の硬化性組成物を加熱硬化させて得られる硬化物として、さらなる改善の余地があった。

[0014] 例えば、特許文献2に記載の技術における組成物の組み合わせでは、加水分解性シリル基と触媒とを限定することによって、当該組成物は、硬化時の膨れが生じず、室温では硬化せず、加熱すると直ぐに硬化することを、本発明者は独自に見出した。しかし、特許文献2に記載の技術は、加水分解性シリル基が限定されており、硬化バランスの調整という点にて、改善の余地があった。

[0015] すなわち、本発明の一実施形態は、加水分解性シリル基の種類に関係なく膨れを生じることがなく、加熱時の硬化の立ち上がりが速い硬化物を提供し

得る、硬化物の製造方法および硬化性組成物、を提供することを目的とする。

[0016] なお、特許文献3～5に記載の技術では、硬化条件は室温での湿分硬化である。すなわち、特許文献3～5に記載の硬化性組成物は、加熱硬化型ではない。

[0017] また、特許文献6に記載の技術は、塗布厚みが100ミクロンである導電ペーストに関するものである。また、特許文献7に記載の技術は、加水分解性シリル基を有するポリエチレンを用いた加熱混練りへの添加に関するものである。特許文献7では、加熱混練り中にシランの縮合（硬化）が起るため膨れが生じない。すなわち、特許文献6および7の技術では、膨れの課題がない。

[0018] [2. 硬化物の製造方法および加熱硬化型の硬化性組成物]

本発明の一実施形態は、主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体（A）100重量部と、アルキル錫オキサイド化合物（B）0.1～10重量部とを含有する加熱硬化型の硬化性組成物を、120℃以上で加熱して硬化性組成物を硬化させる硬化工程を有する、硬化物の製造方法に関する。また、本発明の一実施形態は、主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体（A）100重量部と、アルキル錫オキサイド化合物（B）0.1～10重量部とを含有する加熱硬化型の硬化性組成物に関する。

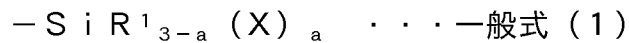
[0019] 本発明の一実施形態に係る硬化物の製造方法および本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、上記構成を有するため、加水分解性シリル基の種類に関係なく膨れを生じることがなく、加熱時の硬化の立ち上がりが速い硬化物を提供することができる。

[0020] 本明細書において、「硬化性組成物を加熱硬化する（させる）」とは、硬

化性組成物を加熱することにより硬化させることを意図する。

[0021] <加水分解性シリル基を有する重合体 (A) >

加水分解性シリル基を有する重合体 (A) の加水分解性シリル基としては、特に限定されないが、下記一般式 (1) の加水分解性シリル基であることが好ましい。



(R¹はそれぞれ独立にヘテロ原子含有基またはハロゲン原子からなる置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。X はそれぞれ独立に、水酸基又は加水分解性基である。a は 1, 2 又は 3 を示す。)

R¹は、それぞれ独立に、ヘテロ原子含有基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基、またはハロゲン原子からなる置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。

[0022] R¹としては、メチル基、エチル基などのアルキル基；シクロアルキル基；アリール基；アラルキル基；クロロメチル基などのハロゲン化メチル基；メトキシメチル基などのアルコキシメチル基、などを挙げることができる。R¹としては、好ましくは、メチル基、エチル基、クロロメチル基およびメトキシメチル基が挙げられ、さらに好ましくはメチル基およびメトキシメチル基である。

[0023] X としては、水酸基、水素、ハロゲン、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。これらの中では、加水分解性が穏やかで取扱いやすいことから、X としては、アルコキシ基がより好ましく、メトキシ基およびエトキシ基が特に好ましい。

[0024] a は 1, 2 又は 3 である。a は、2 又は 3 であることが好ましい。

[0025] 加水分解性シリル基の具体例としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリス (2-プロペニルオキシ) シリル基、トリアセトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、(クロロメチル) ジメトキシシリル基、(メトキシメチル) ジメトキシシリル基、(N, N-ジエチルアミノメ

チル)ジメトキシシリル基、などが挙げられる。加水分解性シリル基としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基およびジメトキシメチルシリル基が好ましい。

[0026] 加水分解性シリル基を有する重合体(A)1分子中に含まれる、加水分解性シリル基の数は、平均して0.5個以上であることが好ましく、1.0個以上であることがより好ましく、1.2個以上であることがさらに好ましい。加水分解性シリル基を有する重合体(A)1分子中に含まれる、加水分解性シリル基の数の上限は、4.0個以下であることが好ましく、3.0個以下であることがより好ましい。

[0027] 加水分解性シリル基を有する重合体(A)の主鎖骨格は、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体および炭化水素系重合体から選ばれる少なくとも1種である。「主鎖骨格」は「主鎖」ともいえる。用語「主鎖骨格」および用語「主鎖」は相互置換可能である。

[0028] 加水分解性シリル基を有する重合体(A)の主鎖骨格は、具体的には、(a)ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；(b)(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等のモノマーをラジカル重合して得られる(メタ)アクリル系重合体；並びに(c)エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリブタジエン、および、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体、から選ばれる少なくとも1種である。加水分解性シリル基を有する重合体(A)の主鎖は、ポリオキシアルキレン系重合体であることが好ましい。加水分解性シリル基を有する重合体(A)の主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体である場合、硬化性組成物は室温において比較的low粘度となるため取り扱い易く、また反応後に得られる硬化物も良好な弾性を示すという利点を有する。

- [0029] 加水分解性シリル基を有する重合体（A）は、異なる主鎖骨格を有する重合体の混合物であってもよい。
- [0030] 加水分解性シリル基を有する重合体（A）の主鎖構造は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖を有していてもよい。上記主鎖構造とは、主鎖骨格の構造を意図する。
- [0031] 加水分解性シリル基を有する重合体（A）の数平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー（Gel permeation chromatography；GPC）におけるポリスチレン換算分子量において3,000～100,000、より好ましくは3,000～50,000であり、特に好ましくは3,000～30,000である。上記数平均分子量が、（a）3,000未満では、反応性ケイ素基の導入量が多くなり、製造コストの点で不都合になる場合があり、（b）100,000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。
- [0032] 加水分解性シリル基を有する重合体（A）の分子量としては、末端基換算分子量で示すことも出来る。末端基換算分子量は、反応性ケイ素基導入前の有機重合体前駆体について、JIS K 1557の水酸基価の測定方法と、JIS K 0070に規定されたよう素価の測定方法との原理に基づいた滴定分析を行うことにより、直接的に有機重合体前駆体の末端基濃度を測定し、得られた末端基濃度および有機重合体の構造（使用した重合開始剤によって定まる分岐度）を考慮して求めることができる。
- [0033] 加水分解性シリル基を有する重合体（A）の分子量分布（ M_w/M_n ）は特に限定されないが、狭いことが好ましく、2.0未満が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.3以下が最も好ましい。加水分解性シリル基を有する重合体（A）の分子量分布はGPC測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量とから求めることが出来る。
- [0034] <加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体>
加水分解性シリル基を有する重合体（A）の主鎖として、ポリオキシアル

キレン系重合体を用いる場合、当該加水分解性シリル基を有する重合体（A）の主鎖は、 $-R^2-O-$ （式中、 R^2 は炭素数1～14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である）で示される繰り返し単位を有し、 R^2 は炭素数2～4の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基がより好ましい。

[0035] 加水分解性シリル基を有する重合体（A）の主鎖として、ポリオキシアルキレン系重合体を用いる場合、当該加水分解性シリル基を有する重合体（A）は、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体といえる。

[0036] 加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体の合成方法としては、以下の（i）～（iii）が挙げられる：

（i）複合金属シアン化物錯体触媒を用い、水酸基を有する開始剤にエポキシ化合物を重合させる方法によって水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体を得る。その後、得られた水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体の水酸基を、炭素-炭素不飽和基に変換する。得られた重合体に、シラン化合物をヒドロシリル化反応により付加させる方法；

（ii）水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体と、水酸基と反応する基および加水分解性シリル基の両方を有する化合物と、を反応させる方法；

（iii）水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体と過剰のポリイソシアネート化合物とを反応させて、末端にイソシアネート基を有する重合体とする。その後、イソシアネート基と反応する基および加水分解性シリル基の両方を有する化合物を、上記末端にイソシアネート基を有する重合体に反応させる方法。

[0037] <加水分解性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体>

加水分解性シリル基を有する重合体（A）の主鎖として、（メタ）アクリル系重合体を用いる場合、モノマーとしては特に限定されず、各種の（メタ）アクリル酸エステル系モノマーを用いることができる。（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては、具体的には、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル

酸 n -オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、等が挙げられる。

[0038] アクリル酸系重合体は、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと、これと共重合可能なビニル系モノマーと、を共重合して得られる重合体を使用することもできる。

[0039] 加水分解性シリル基を有する重合体(A)の主鎖として、(メタ)アクリル系重合体を用いる場合、当該加水分解性シリル基を有する重合体(A)は、加水分解性シリル基を有するアクリル系重合体といえる。

[0040] 加水分解性シリル基を有するアクリル系重合体の合成方法は、以下の(i)~(iv)に示されるような方法を用いることができる。

[0041] (i) 重合性不飽和基と加水分解性シリル基とを有する化合物を、(メタ)アクリル構造を有するモノマーとともに共重合する方法。

[0042] (ii) 連鎖移動剤として、加水分解性シリル基とメルカプト基とを有する化合物の存在下、(メタ)アクリル構造を有するモノマーを共重合する方法。

[0043] (iii) 重合性不飽和基と反応性官能基とを有する化合物を、(メタ)アクリル構造を有するモノマーとともに共重合する。その後、得られた重合体に、加水分解性シリル基と反応性官能基に反応する官能基とを有する化合物(たとえば、イソシアネートシラン化合物)を反応させる方法。

[0044] (iv) 原子移動ラジカル重合等のリビングラジカル重合法によって(メタ)アクリル構造を有するモノマーを重合した後、得られた重合体の分子鎖末端に加水分解性シリル基を導入する方法。

[0045] <加水分解性シリル基を有する炭化水素系重合体>

加水分解性シリル基を有する重合体(A)の主鎖として、炭化水素系重合体を用いる場合、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない

飽和炭化水素系重合体が好ましい。

[0046] 飽和炭化水素系重合体の合成方法は、(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素原子数2から6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる方法、(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させた後、あるいは、前記ジエン系化合物と前記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加させる方法、などにより得ることができる。このなかでも、イソブチレン系重合体および水添ポリブタジエン系重合体が好ましく、イソブチレン系重合体がより好ましい。

[0047] <アルキル錫オキサイド化合物(B)>

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、アルキル錫オキサイド化合物(B)を含有する。

[0048] 本明細書において、「アルキル錫オキサイド化合物(B)」を、「アルキル錫オキサイド(B)」または「(B)成分」と称する場合もある。

[0049] アルキル錫オキサイド化合物を硬化触媒として用いることによって、これまで制約のあった加水分解性シリル基の種類に関係なく、硬化性組成物を加熱硬化させた場合でも発泡しない硬化物が得られ、さらに硬化性組成物の加熱硬化時の硬化の立ち上がりも向上する。

[0050] アルキル錫オキサイド化合物(B)としては、触媒活性の観点からジアルキル錫オキサイドおよび／またはモノアルキル錫オキサイドが好適に挙げられる。アルキル錫オキサイド化合物(B)としては、触媒活性の観点からジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドおよび／またはモノブチル錫オキサイドがより好ましい。

[0051] 前記モノアルキル錫オキサイドがモノブチル錫オキサイドであることがより好ましいともいえる。前記ジアルキル錫オキサイドがジブチル錫オキサイドであることがより好ましいともいえる。

[0052] アルキル錫オキサイド(B)は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0053] アルキル錫オキサイド（B）の使用量は、加水分解性シリル基を有する重合体（A）100重量部に対し0.1～10重量部であるが、0.5～10重量部が好ましく、3～10重量部がより好ましい。

[0054] 硬化性組成物は、前記アルキル錫オキサイド化合物（B）を0.5～10重量部含有することが好ましく、3～10重量部含有することがより好ましいともいえる。上記構成によると、120℃程度の比較的低温での硬化性が良いという利点を有する。

[0055] <その他の添加剤>

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、加水分解性シリル基を有する重合体（A）、アルキル錫オキサイド（B）の他に添加剤として、充填剤、接着性付与剤、可塑剤、酸化防止剤、光安定剤および紫外線吸収剤等、を添加してもよい。さらに、硬化性組成物には、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、例えば、（B）成分以外のシラノール縮合触媒、溶剤、希釈剤、タレ防止剤、物性調整剤、粘着付与樹脂、光硬化性物質、酸素硬化性物質、表面性改良剤、エポキシ樹脂、その他の樹脂、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、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、防かび剤等が挙げられる。

[0056] <充填剤>

硬化性組成物には、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、クレー、タルク、酸化チタン、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、PVC粉末、PMMA粉末、ガラス繊維、フィラメント、有機バルーン、無機バルーン等が挙げられる。これらのなかでも、酸化カルシウムは硬化を遅延させることなく、加熱硬化時の発泡をさらに抑えることができるため、硬化性組成物に添加することが好ましい。

[0057] 充填剤の使用量は、加水分解性シリル基を有する重合体（A）100重量部に対して、1～300重量部が好ましく、特に10～250重量部が好ましい。

[0058] <接着性付与剤>

硬化性組成物には、接着性付与剤を添加することができる。

[0059] 接着性付与剤としては、シランカップリング剤および／またはシランカップリング剤の反応物を添加することができる。

[0060] シランカップリング剤の具体例としては、（a） 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-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、（2-アミノエチル）アミノメチルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；（b） 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メトキシシラン、 α -イソシアネートメチルトリメトキシシラン、 α -イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シラン類；（c） 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等のメルカプト基含有シラン類；（d） γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類、が挙げられる。

[0061] 上記接着性付与剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。また、各種シランカップリング剤の反応物も使用できる。

[0062] シランカップリング剤の使用量は、加水分解性シリル基を有する重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、特に0.5～10重量部が好ましい。

[0063] <可塑剤>

硬化性組成物には、可塑剤を添加することができる。可塑剤の具体例としては、(a) ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート (D I N P)、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート (D I D P)、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル化合物；(b) ビス(2-エチルヘキシル)-1,4-ベンゼンジカルボキシレート等のテレフタル酸エステル化合物；(c) 1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステル等の非フタル酸エステル化合物；(d) アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、コハク酸ジイソデシル、アセチルクエン酸トリブチル等の脂肪族多価カルボン酸エステル化合物；(e) オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の不飽和脂肪酸エステル化合物；(f) アルキルスルホン酸フェニルエステル(具体的には、商品名：Mesamol (LANXESS製))；(g) リン酸エステル化合物；(h) トリメリット酸エステル化合物；(i) 塩素化パラフィン；(j) アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油；(k) プロセスオイル；(l) 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系可塑剤；(m) ビニル系重合体、ポリエステル系可塑剤、ポリエーテルポリオール等の高分子可塑剤、等を挙げることができる。

[0064] 上記可塑剤の中でも、エポキシ系可塑剤が塗料密着性の点で好ましい。

[0065] 可塑剤の使用量は、加水分解性シリル基を有する重合体(A)100重量部に対して、5~150重量部が好ましく、10~120重量部がより好ましく、特に20~100重量部が好ましい。可塑剤の使用量が、(a)5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、(b)150重量部を超えると硬化物の機械強度が不足する。可塑剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0066] <酸化防止剤>

硬化性組成物には、酸化防止剤(老化防止剤)を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐候性を高めることができる。酸化防止剤

としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報および特開平9-194731号公報にも記載されている。

[0067] 酸化防止剤の使用量は、加水分解性シリル基を有する重合体(A)100重量部に対して、0.1~15重量部が好ましく、1~10重量部がより好ましい。

[0068] <光安定剤>

硬化性組成物には、光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。

[0069] 光安定剤の使用量は、加水分解性シリル基を有する重合体(A)100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、特に0.2~5重量部が好ましい。

[0070] <紫外線吸収剤>

硬化性組成物には、紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換トリル系および金属キレート系化合物等が例示できる。紫外線吸収剤としては、特にベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。ベンゾトリアゾール系化合物としては、市販名チヌビンP、チヌビン213、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン329、チヌビン571(以上、BASF製)が挙げられる。

[0071] 紫外線吸収剤の使用量は、加水分解性シリル基を有する重合体(A)100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、特に0.2~5重量部が好ましい。

[0072] <硬化性組成物の調製>

硬化性組成物は、加熱により硬化する硬化性組成物であり、すべての配合

成分を混合した1液成分として調製することが好ましい。硬化性組成物は、室温では水分があってもすぐに硬化することはない触媒を使用しており、完全に密閉する必要はない。長期保存をする場合には、硬化性組成物は、カートリッジのような密閉容器に保存することが好ましい。

[0073] 硬化性組成物の調製において、アルキル錫オキサイド化合物（B）を固体で添加する場合、アルキル錫オキサイド化合物（B）の粒径は小さいほうが好ましい。アルキル錫オキサイド化合物（B）の粒径が大きすぎると得られる硬化性組成物の硬化が不十分となること、および、得られる硬化物の表面にアルキル錫オキサイド化合物（B）に起因するブツ（凸状部分）が出ることがある。アルキル錫オキサイド化合物（B）の粒径としては、平均粒径として $50\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0074] <硬化物の製造方法>

加水分解性シリル基を有する重合体（A）を含有する硬化性組成物は、塗布された後、 120°C 以上で加熱されることによって硬化する。加熱温度は 140°C 以上が好ましく、 160°C 以上がより好ましく、 180°C 以上がさらに好ましい。加熱温度が 160°C 以上では、より短時間で十分に硬化した硬化物を得ることができる。なお、加熱温度が 120°C 未満では、硬化が遅い場合がある。また、加熱するときの温度（すなわち加熱温度）の上限は 250°C 以下が好ましい。加熱温度が 250°C 超では、硬化物の熱劣化が進行する場合がある。

[0075] 硬化工程では、加熱硬化型の硬化性組成物を、 140°C 以上で加熱硬化させることが好ましく、 160°C 以上で加熱硬化させることがより好ましく、 180°C 以上で加熱硬化させることがさらに好ましい。上記構成によると、より短時間で十分に硬化した硬化物を得ることができる。

[0076] 加熱時間としては、特に限定されないが、1分以上5時間以下が好ましく、2分以上3時間以下がより好ましく、5分以上2時間以下がさらに好ましい。

[0077] 加熱の方法としては、熱風乾燥および赤外線加熱等の従来公知の手段が用いられ得る。

[0078] <用途>

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、シーリング材、接着剤、防水材、塗膜防水材、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。

[0079] また、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物の使用部位としては、自動車の車体・部品、トラック、バス等の大型車両の車体・部品、列車の車両・部品、航空機用部品、船舶用部品、コンテナ、電機・電子部品、家電製品、各種機械部品、サッシ等の建材等が挙げられる。

[0080] すなわち本発明の一実施形態は、

[1] 主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体(A)100重量部、アルキル錫オキサイド化合物(B)0.1~10重量部を含有する加熱硬化型の硬化性組成物を120℃以上で加熱硬化させて得られる硬化物の製造方法に関する。

[0081] [2] 前記アルキル錫オキサイド化合物(B)を3~10重量部含有する、[1]に記載の硬化物の製造方法に関する。

[0082] [3] アルキル錫オキサイド化合物(B)がモノアルキル錫オキサイドである[1]または[2]に記載の硬化物の製造方法に関する。

[0083] [4] モノアルキル錫オキサイドがモノブチル錫オキサイドである[3]に記載の硬化物の製造方法に関する。

[0084] [5] アルキル錫オキサイド化合物(B)がジアルキル錫オキサイドである[1]または[2]に記載の硬化物の製造方法に関する。

[0085] [6] ジアルキル錫オキサイドがジブチル錫オキサイドである[5]に記載の硬化物の製造方法に関する。

[0086] [7] 前記加熱硬化型の硬化性組成物を、160℃以上で加熱硬化させることを特徴とする、[1]~[6]のいずれかに記載の硬化物の製造方法に

関する。

[0087] [8] 加水分解性シリル基を有する重合体 (A) の主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体である、[1] ~ [7] のいずれかに記載の硬化物の製造方法に関する。

[0088] [9] 主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体 (A) 100重量部、アルキル錫オキサイド化合物 (B) 0.1 ~ 10重量部を含有する加熱硬化型の硬化性組成物に関する。

[0089] [10] 前記アルキル錫オキサイド化合物 (B) を3 ~ 10重量部含有する、[9] に記載の加熱硬化型の硬化性組成物に関する。

[0090] [11] アルキル錫オキサイド化合物 (B) がモノアルキル錫オキサイドである [9] または [10] に記載の加熱硬化型の硬化性組成物に関する。

[0091] [12] アルキル錫オキサイド化合物 (B) がジアルキル錫オキサイドである [9] または [10] に記載の加熱硬化型の硬化性組成物に関する。

[0092] [13] 加水分解性シリル基を有する重合体 (A) の主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体である、[9] ~ [12] のいずれかに記載の加熱硬化型の硬化性組成物に関する。

[0093] また、本発明の一実施形態は、以下の様な構成であってもよい。

[0094] [X1] 主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体 (A) 100重量部と、アルキル錫オキサイド化合物 (B) 0.1 ~ 10重量部とを含有する加熱硬化型の硬化性組成物を、120℃以上で加熱して硬化性組成物を硬化させる硬化工程を有する、硬化物の製造方法。

[0095] [X2] 前記硬化性組成物は、前記アルキル錫オキサイド化合物 (B) を3 ~ 10重量部含有する、[X1] に記載の硬化物の製造方法。

[0096] [X3] 前記アルキル錫オキサイド化合物 (B) がモノアルキル錫オキサ

- イドである〔X 1〕または〔X 2〕に記載の硬化物の製造方法。
- [0097] 〔X 4〕前記モノアルキル錫オキサイドがモノブチル錫オキサイドである〔X 3〕に記載の硬化物の製造方法。
- [0098] 〔X 5〕前記アルキル錫オキサイド化合物（B）がジアルキル錫オキサイドである〔X 1〕または〔X 2〕に記載の硬化物の製造方法。
- [0099] 〔X 6〕前記ジアルキル錫オキサイドがジブチル錫オキサイドである〔X 5〕に記載の硬化物の製造方法。
- [0100] 〔X 7〕前記硬化工程では、前記加熱硬化型の硬化性組成物を、160℃以上で加熱硬化させることを特徴とする、〔X 1〕～〔X 6〕のいずれか1つに記載の硬化物の製造方法。
- [0101] 〔X 8〕前記加水分解性シリル基を有する重合体（A）の主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体である、〔X 1〕～〔X 7〕のいずれか1つに記載の硬化物の製造方法。
- [0102] 〔X 9〕主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体（A）100重量部と、アルキル錫オキサイド化合物（B）0.1～10重量部とを含有する加熱硬化型の硬化性組成物。
- [0103] 〔X 10〕前記硬化性組成物は、前記アルキル錫オキサイド化合物（B）を3～10重量部含有する、〔X 9〕に記載の加熱硬化型の硬化性組成物。
- [0104] 〔X 11〕前記アルキル錫オキサイド化合物（B）がモノアルキル錫オキサイドである〔X 9〕または〔X 10〕に記載の加熱硬化型の硬化性組成物。
- [0105] 〔X 12〕前記アルキル錫オキサイド化合物（B）がジアルキル錫オキサイドである〔X 9〕または〔X 10〕に記載の加熱硬化型の硬化性組成物。
- [0106] 〔X 13〕前記加水分解性シリル基を有する重合体（A）の主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体である、〔X 9〕～〔X 12〕のいずれか1つに記載の加熱硬化型の硬化性組成物。

実施例

[0107] 以下に、本発明の一実施形態に係る方法の実施例を挙げて具体的に説明するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

[0108] 実施例中の数平均分子量および分子量分布は以下の条件で測定したGPC分子量および分子量分布である。

[0109] 送液システム：東ソー製HLC-8220GPC

カラム：東ソー製TSK-GEL Hタイプ

溶媒：THF

分子量：ポリスチレン換算

測定温度：40℃

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

[0110] （合成例1）

数平均分子量が約3,000のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、末端に水酸基を有する数平均分子量16400（末端基換算分子量12200）、分子量分布 $M_w/M_n=1.31$ のポリオキシプロピレン（P-1）を得た。得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン（P-1）の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として、水酸基末端ポリオキシプロピレン（P-1）を含む反応溶液中に添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体（P-1）の水酸基に対して、さらに1.5モル当量の塩化アリルを、前記反応溶液中に添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。その後、未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去し、未精製のポリオキシプロピレンを得た。得られた未精製のポリオキシプロピレンをn-ヘキサンおよび水と混合攪拌した後、遠心分離により水を除去した。得られたヘキサン溶液からヘキサ

ンを減圧脱揮することでポリマー（ポリオキシプロピレン）中の金属塩を除去した。以上により、末端にアシル基を有するポリオキシプロピレン（Q-1）を得た。この重合体（Q-1）500gに対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液（白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液）50 μ lを、ポリオキシプロピレン（Q-1）を含む反応溶液中に加えた。得られた反応溶液を攪拌しながら、トリエトキシシラン14.6gを当該反応溶液中にゆっくりと滴下した。100 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のトリエトキシシランを減圧下留去する事により、末端にトリエトキシシリル基を有する数平均分子量約16400のポリオキシプロピレン（A-1）を得た。重合体（A-1）はトリエトキシシリル基を1つの末端に平均0.7個、1分子中に平均2.2個有することが分かった。

[0111] （合成例2）

合成例1で得られた（Q-1）500gに対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液（白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液）50 μ lを、ポリオキシプロピレン（Q-1）を含む反応溶液中に加えた。得られた反応溶液を攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン8.9gを当該反応溶液中にゆっくりと滴下した。100 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、末端にジメトキシメチルシリル基を有する数平均分子量16400のポリオキシプロピレン（A-2）を得た。重合体（A-2）はジメトキシメチルシリル基を1つの末端に平均0.7個、1分子中に平均2.1個有することが分かった。

[0112] （合成例3）

合成例1で得られた（Q-1）500gに対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液（白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液）50 μ lを、ポリオキシプロピレン（Q-1）を含む反応溶液中に加えた。得られた反応溶液を攪拌しながら、トリメトキシシラン10.2gを当該反応溶液中にゆっくりと滴下した。100 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のトリメトキシシランを減圧下留去する事により、末端にトリメトキシシリル基を有する数平

均分子量約16400のポリオキシプロピレン(A-3)を得た。重合体(A-3)はトリメトキシシリル基を1つの末端に平均0.7個、1分子中に平均2.2個有することが分かった。

[0113] 合成例1~3で得られたポリオキシプロピレン(A-1)、ポリオキシプロピレン(A-2)およびポリオキシプロピレン(A-3)は、本発明の一実施形態に係る加水分解性シリル基を有する重合体(A)である。ポリオキシプロピレン(A-1)、ポリオキシプロピレン(A-2)およびポリオキシプロピレン(A-3)は、表1において、重合体の欄に記載されている。

[0114] (実施例1~14、比較例1~3)

表1または表2に示す重合体100重量部、および当該重合体100重量部に対して、PPG3000(武田薬品(株)製、商品名:アクトコールP-23)40重量部、Saisosizer E-PS(新日本理化(株)製:4,5-エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ2-エチルヘキシル)10重量部、ネオライトSP(竹原化学工業(株)製:沈降炭酸カルシウム)160重量部、LM2200(丸尾カルシウム(株)製:重質炭酸カルシウム)54重量部、Hi-Black 10(オリオン エンジニアドカーボンス(株)製:カーボンブラック)0.2重量部、および表1または表2に記載の触媒を、自転公転ミキサーを用いて均一に混合し、硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物をカートリッジに密閉した。得られた硬化性組成物を用いて、以下の評価を行った。

[0115] ここで、PPG3000およびSaisosizer E-PS(表1および2では、E-PSと表記している。)は、可塑剤である。ネオライトSP、LM2200およびHi-Black 10は、充填剤である。

[0116] (触媒)

SCAT-24:日東化成(株)製:モノブチル錫トリス(2-エチルヘキサノエート)

ジブチル錫オキサイド:東京化成工業(株)製

モノブチル錫オキサイド:東京化成工業(株)製

ジオクチル錫オキサイド：東京化成工業（株）製。

[0117] ここで、ジブチル錫オキサイド、モノブチル錫オキサイドおよびジオクチル錫オキサイドは、本発明の一実施形態に係るアルキル錫オキサイド化合物（B）である。SCAT-24は、本発明の一実施形態に係るアルキル錫オキサイド化合物（B）ではない。

[0118] （硬化性）

カートリッジから硬化性組成物を軟膏缶（深さ4.5mm、直径46mm）に詰め、表1または表2に示す温度に調整した乾燥機内で養生して硬化の状態を硬度計（アスカーA型）により確認した。結果を表1または表2の硬度の欄に示す。

[0119] なお、「未評価」は評価していないことを示し、「未硬化」は、硬化しなかったことを示す。硬化性組成物を表1または表2に示す温度に調整した乾燥機内で養生することは、硬化性組成物を加熱硬化させる工程ともいえる。

[0120] （膨れの評価）

得られた硬化性組成物を180℃に調整した乾燥機内で1時間養生し、取り出した後10分間冷却した。硬化物の発泡状態を目視にて観察し、膨れの有無を確認した。結果を表1または表2に示す。

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	
重合体	A-1	100	100	100		100			
	A-2			100			100		
	A-3				100			100	
可塑剤	PPG3000	40	40	40	40	40	40	40	
	E-PS	10	10	10	10	10	10	10	
充填剤	ネオライト SP	160	160	160	160	160	160	160	
	LM2200	54	54	54	54	54	54	54	
	Hi-Black10	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
触媒	ジブチル錫オキサゾ	1	2	4	4				
	SCAT-24					4	4	4	
硬度	120°C	20min	34	54	47	68	未硬化	未硬化	51
		40min	48	60	54	68	未硬化	未硬化	59
		60min	51	60	54	—	未硬化	未硬化	59
		120min	57	—	—	—	14	28	63
膨れ(180°C 60min後)	180°C	20min	57	56	未評価	未評価	未評価	未評価	
		60min	57	56	無	無	無	有	

ジメトキシメチルシリル基を有する重合体（A-2）、トリメトキシシリル基を有する重合体（A-3）に触媒としてSCAT-24を用いた比較例2および3は、加熱硬化時に膨れが発生する。トリエトキシシリル基を有する重合体（A-1）に触媒としてSCAT-24を用いた比較例1は、膨れは発生しないが、120℃かつ120minでも硬度は14、180℃かつ60minでも34と硬化の立ち上がりが遅い。一方、トリエトキシシリル基を有する重合体（A-1）に触媒としてジブチル錫オキシドを用いた実施例1～3は、触媒量が4重量部で120℃かつ40min、2重量部で120℃かつ120minおよび180℃かつ20min、1重量部で180℃かつ20minで完全に硬化している。そのため、実施例1～3は、比較例1に比べて硬化の立ち上がりが速いことが分かる。同様にジメトキシメチルシリル基を有する重合体（A-2）を用いた場合もSCAT-24を用いた比較例2に比べてジブチル錫オキシドを用いた実施例4は120℃かつ40minで完全に硬化している。また、トリメトキシメチルシリル基を有する重合体（A-3）を用いた場合もSCAT-24を用いた比較例3に比べてジブチル錫オキシドを用いた実施例5は120℃かつ20minで完全に硬化している。そのため、実施例4および5は、硬化の立ち上がりが速くなっていることがわかる。また、モノブチル錫オキシド、ジオクチル錫オキシドを使用した場合でも、180℃かつ60minで完全に硬化しており、膨れがない硬化物が得られている。

請求の範囲

- [請求項1] 主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体(A)100重量部と、アルキル錫オキサイド化合物(B)0.1~10重量部とを含有する加熱硬化型の硬化性組成物を、120℃以上で加熱して硬化性組成物を硬化させる硬化工程を有する、硬化物の製造方法。
- [請求項2] 前記硬化性組成物は、前記アルキル錫オキサイド化合物(B)を3~10重量部含有する、請求項1に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項3] 前記アルキル錫オキサイド化合物(B)がモノアルキル錫オキサイドである請求項1または2に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項4] 前記モノアルキル錫オキサイドがモノブチル錫オキサイドである請求項3に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項5] 前記アルキル錫オキサイド化合物(B)がジアルキル錫オキサイドである請求項1または2に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項6] 前記ジアルキル錫オキサイドがジブチル錫オキサイドである請求項5に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項7] 前記硬化工程では、前記加熱硬化型の硬化性組成物を、160℃以上で加熱硬化させることを特徴とする、請求項1~6のいずれか1項に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項8] 前記加水分解性シリル基を有する重合体(A)の主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体である、請求項1~7のいずれか1項に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項9] 主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体および炭化水素系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種である加水分解性シリル基を有する重合体(A)100重量部と、アルキル錫オキサイド化合物(B)0.1~10重量部とを含有する加熱硬化型の硬化性組成物。

- [請求項10] 前記硬化性組成物は、前記アルキル錫オキサイド化合物（B）を3～10重量部含有する、請求項9に記載の加熱硬化型の硬化性組成物。
- [請求項11] 前記アルキル錫オキサイド化合物（B）がモノアルキル錫オキサイドである請求項9または10に記載の加熱硬化型の硬化性組成物。
- [請求項12] 前記アルキル錫オキサイド化合物（B）がジアルキル錫オキサイドである請求項9または10に記載の加熱硬化型の硬化性組成物。
- [請求項13] 前記加水分解性シリル基を有する重合体（A）の主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体である、請求項9～12のいずれか1項に記載の加熱硬化型の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/013797

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C08L71/02 (2006.01) i, C08K5/57 (2006.01) i, C08L23/26 (2006.01) i, C08L33/14 (2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08L71/02, C08K5/57, C08L23/26, C08L33/14</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2019</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2019</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2019</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019	Registered utility model specifications of Japan	1996-2019	Published registered utility model applications of Japan	1994-2019	
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996										
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019										
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019										
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 03-021667 A (UNION CARBIDE CHEMICALS AND PLASTICS COMPANY INC.) 30 January 1991 & US 5047476 A & TW 201778 B & EP 401540 A2 & CN 1048858 A</td> <td align="center">1-13</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 08-503727 A (AMERON INC.) 23 April 1996 & US 5275645 A & WO 1994/012586 A1 & EP 670870 A1 & TW 294711 B & KR 10-0206169 B</td> <td align="center">1-13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 03-021667 A (UNION CARBIDE CHEMICALS AND PLASTICS COMPANY INC.) 30 January 1991 & US 5047476 A & TW 201778 B & EP 401540 A2 & CN 1048858 A	1-13	A	JP 08-503727 A (AMERON INC.) 23 April 1996 & US 5275645 A & WO 1994/012586 A1 & EP 670870 A1 & TW 294711 B & KR 10-0206169 B	1-13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	JP 03-021667 A (UNION CARBIDE CHEMICALS AND PLASTICS COMPANY INC.) 30 January 1991 & US 5047476 A & TW 201778 B & EP 401540 A2 & CN 1048858 A	1-13									
A	JP 08-503727 A (AMERON INC.) 23 April 1996 & US 5275645 A & WO 1994/012586 A1 & EP 670870 A1 & TW 294711 B & KR 10-0206169 B	1-13									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>							
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 06.06.2019</p>		<p>Date of mailing of the international search report 18.06.2019</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/013797

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 59-071364 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 23 April 1984 (Family: none)	1-13
A	WO 2017/188185 A1 (KANEKA CORPORATION) 02 November 2017 & EP 3450502 A1 & CN 109071934 A	1-13

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, C08K5/57(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, C08L33/14(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, C08K5/57, C08L23/26, C08L33/14

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 03-021667 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスチック・カンパニー・インコーポレイテッド) 1991.01.30, & US 5047476 A & TW 201778 B & EP 401540 A2 & CN 1048858 A	1-13
A	JP 08-503727 A (アメロン, インコーポレイテッド) 1996.04.23, & US 5275645 A & WO 1994/012586 A1 & EP 670870 A1 & TW 294711 B & KR 10-0206169 B	1-13

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

06.06.2019

国際調査報告の発送日

18.06.2019

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)

横山 法緒

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

6 1 9 1

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 59-071364 A (積水化学工業株式会社) 1984.04.23, (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2017/188185 A1 (株式会社カネカ) 2017.11.02, & EP 3450502 A1 & CN 109071934 A	1-13