

(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
2023年8月31日(31.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/162782 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 3/00 (2006.01) *C08K 5/57* (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08G 77/46 (2006.01) *C08L 83/06* (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) *C08L 83/10* (2006.01)

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/005020

(22) 国際出願日: 2023年2月14日(14.02.2023)

(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 2022-029563 2022年2月28日(28.02.2022) 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 齋藤 隆博(SAITO, Takahiro).

(74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通7丁目1番1号 日本生命三宮駅前ビル5階 Hyogo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a curable resin composition, the method comprising a step for storing a starting material composition at a temperature of 40°C to 150°C inclusive under a hermetically closed state, in which the starting material composition comprises a polysilsesquioxane polymer (A) having a reactive silyl group and a hydrocarbon group that is directly bound to a silicon atom in a polysilsesquioxane backbone, a poly(alkylene oxide) polymer (B) having a reactive silyl group and having no polysilsesquioxane backbone, and a curing catalyst (C) comprising a tetravalent tin catalyst and/or a strongly basic catalyst.

(57) 要約: 反応性シリル基、及び、ポリシルセスキオキサン骨格のケイ素原子に直接結合した炭化水素基、を有するポリシルセスキオキサン重合体 (A)、反応性シリル基を有し、ポリシルセスキオキサン骨格を有さないポリアルキレンオキサイド重合体 (B)、並びに4価スズ触媒及び/又は強塩基触媒を含む硬化触媒 (C) を含有する原料組成物を、密閉下、40°C以上150°C以下の温度で貯蔵する工程を含む、硬化性樹脂組成物の製造方法。



WO 2023/162782 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリシルセスキオキサン重合体と、反応性シリル基を有するポリアルキレンオキサイド重合体とを含む硬化性樹脂組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ケイ素原子上に水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成し得るケイ素含有基（以下、「反応性シリル基」という）を有する有機重合体は、湿分反応性ポリマーとして知られており、接着剤、シーリング材、コーティング材、塗料、粘着剤などの多くの工業製品に含まれ、幅広い分野で利用されている。このような反応性シリル基含有有機重合体としては、主鎖骨格がポリアルキレンオキサイド重合体のものが広く使用されている。

[0003] このような反応性シリル基を有するポリアルキレンオキサイド重合体を硬化させた後に発現する機械的特性を改善する方法として、該ポリアルキレンオキサイド重合体にポリシルセスキオキサン系重合体を配合する技術が知られている。ポリシルセスキオキサン系重合体とは、オルガノトリアルコキシシランが加水分解・脱水縮合反応をすることで形成されたシロキサン系の重合体であり、組成式： $(R Si O_{1.5})_n$ で表される。前記式中、Rはメチル基などの一価の有機基を表す。

[0004] 例えば、特許文献1では、反応性シリル基を有する重合体と、シルセスキオキサン単位を含むシリコーン樹脂を含有する架橋組成物が開示されている。また、特許文献2では、フェニル基とアルコキシ基を含むシルセスキオキサンと、アルコキシシラン基を含むシリル化ポリマーと、炭酸塩フィラーを含む組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2014-521819号公報

特許文献2：特表2020-521034号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来、ポリシルセスキオキサン重合体と反応性シリル基含有ポリアルキレンオキサイド重合体とを含む硬化性樹脂組成物は、硬化性が十分でなく、硬化に時間を要する場合があった。

[0007] 本発明は、上記現状に鑑み、硬化性が改善された、ポリシルセスキオキサン重合体と反応性シリル基含有ポリアルキレンオキサイド重合体とを含む硬化性樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らが上記課題を解決すべく鋭意検討したところ、ポリシルセスキオキサン重合体と反応性シリル基含有ポリアルキレンオキサイド重合体とを含む硬化性樹脂組成物に対し、特定の硬化触媒を配合し、かつ、同組成物を、密閉下、加熱条件下で貯蔵することによって、前記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

[0009] すなわち本発明は、反応性シリル基、及び、ポリシルセスキオキサン骨格のケイ素原子に直接結合した炭化水素基、を有するポリシルセスキオキサン重合体（A）、反応性シリル基を有し、ポリシルセスキオキサン骨格を有さないポリアルキレンオキサイド重合体（B）、並びに4価スズ触媒及び／又は強塩基触媒を含む硬化触媒（C）を含有する原料組成物を、密閉下、40℃以上150℃以下の温度で貯蔵する工程を含む、硬化性樹脂組成物の製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、硬化性が改善された、ポリシルセスキオキサン重合体と反応性シリル基含有ポリアルキレンオキサイド重合体とを含む硬化性樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

本発明によれば、基材に塗布する時などの作業性は良好でありながら、硬化性が格段に改善された硬化性樹脂組成物を製造することができる。

また、本発明によれば、良好な強度を有する硬化物を与え得る硬化性樹脂組成物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の実施形態を具体的に説明する。

本開示に係る硬化性樹脂組成物は、少なくとも、反応性シリル基と炭化水素基とを有するポリシルセスキオキサン重合体（A）、反応性シリル基を有するポリアルキレンオキサイド重合体（B）、及び、特定の硬化触媒（C）、を含有する。該硬化性樹脂組成物では、ポリシルセスキオキサン重合体（A）が有する反応性シリル基と、ポリアルキレンオキサイド重合体（B）が有する反応性シリル基とが、加水分解・脱水縮合することで硬化し、硬化物を形成することができる。

[0012] <<ポリシルセスキオキサン重合体（A）>>

前記ポリシルセスキオキサン重合体（A）は、少なくとも、ポリシルセスキオキサン骨格と、反応性シリル基（a1）と、炭化水素基（a2）とを有する。さらに、ポリアルキレンオキサイド重合体鎖及び／又はポリ（メタ）アクリル重合体鎖（a3）を有してもよい。

[0013] 前記ポリシルセスキオキサン骨格とは、組成式が $(RSiO_{1.5})_n$ で表されるシロキサン系の重合体骨格を指し、少なくともオルガノトリアルコキシランを含むアルコキシシラン成分の加水分解縮合物から構成される。

[0014] 前記オルガノトリアルコキシシランとは、ケイ素原子に結合した1個の有機基と、ケイ素原子に結合した3個のアルコキシ基を有するシラン化合物を指し、式： $RSi(OR')_3$ で表される。式中、Rが前記有機基を表し、OR'がアルコキシ基を表す。前記有機基とは、アルコキシ基以外の有機基、例えばアルキル基、アリール基、およびアルケニル基が例示される。前記有機基は、炭素数1～10のアルキル基及び／又は炭素数6～10のアリール基を含むことが好ましい。

- [0015] ケイ素原子に結合した前記アルコキシ基：OR' は、具体的には、炭素数1～3のアルコキシ基であってよい。より具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。前記アルコキシ基は1種類のみであってもよいし、2種以上が混在していてもよい。
- [0016] 前記有機基がアルキル基であるオルガノトリアルコキシシランの具体例としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリイソプロポキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリイソプロポキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ペンチルトリイソプロポキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。なかでも、メチルトリアルコキシシランが好ましく、メチルトリメトキシシランが特に好ましい。
- [0017] 前記有機基がアリール基であるオルガノトリアルコキシシランの具体例としては特に限定されないが、例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、トリルトリメトキシシラン、トリルトリエトキシシラン、トリルトリプロポキシシラン、キシリルトリメトキシシラン、キシリルトリエトキシシラン、キシリルトリプロポキシシラン、ナフチルトリメトキシシラン、ナフチルトリエトキシシラン、ナフチルトリプロポキシシラン等が挙げられる。なかでも、フェニルトリアルコキシシランが好ましく、フェニルトリメトキシシランが特に好ましい。
- [0018] 前記アルコキシシラン成分において、有機基がアルキル基であるオルガノトリアルコキシシランと有機基がアリール基であるオルガノトリアルコキシシランの合計が占める割合は、ポリシルセスキオキサン重合体（A）が示す物性の観点から、80～100モル%が好ましく、90～100モル%がよ

り好ましく、95～100モル%がさらに好ましく、99～100モル%が特に好ましい。有機基がアルキル基であるオルガノトリアルコキシシランと有機基がアリール基であるオルガノトリアルコキシシラン以外のアルコキシシランとしては、有機基が前記アルキル基と前記アリール基のいずれにも該当しないオルガノトリアルコキシシランや、ジオルガノジアルコキシシラン、トリオルガノモノアルコキシシラン、テトラアルコキシシランが挙げられる。

[0019] <反応性シリル基 (a 1)>

前記ポリシルセスキオキサン重合体 (A) は、反応性シリル基 (a 1) を有し、該基は、前記ポリシルセスキオキサン骨格に結合している。

ここで、「反応性シリル基」とは、水酸基または加水分解性基をケイ素原子上に有するシリル基であって、水と、必要に応じて縮合触媒の存在下で、加水分解及び脱水縮合反応が進行し得る基のことをいう。

反応性シリル基 (a 1) としては、具体的には、アルコキシシリル基、シラノール基が挙げられる。反応性シリル基 (a 1) は、アルコキシシリル基であってもよいし、シラノール基であってもよい。また、反応性シリル基 (a 1) は、アルコキシシリル基とシラノール基を共に有してもよい。反応性シリル基 (a 1) を有することで、ポリシルセスキオキサン重合体 (A) は、加水分解及び脱水縮合反応による硬化性を示すことができる。

[0020] 前記アルコキシシリル基は、 $-SiOR'$ で表される基であり、原料たるアルコキシシランに含まれていた一部のアルコキシ基がポリシルセスキオキサン重合体 (A) の製造時に未反応で残留したものである。当該アルコキシシリル基は、例えば、炭素数1～3のアルコキシシリル基であってよい。具体的には、メトキシシリル基、エトキシシリル基、プロポキシシリル基が挙げられ、メトキシシリル基、エトキシシリル基が好ましく、メトキシシリル基がより好ましい。前記アルコキシシリル基は1種類のみであってもよいし、2種以上が混在していてもよい。

[0021] 前記シラノール基は、 $-SiOH$ で表される基であり、原料たるアルコキ

シシランに含まれていた一部のアルコキシ基がポリシルセスキオキサン重合体（A）の製造時に加水分解反応を受けた後、脱水縮合反応は進行せず、即ちシロキサン結合を形成せずに残留したものである。

[0022] <炭化水素基（a 2）>

前記ポリシルセスキオキサン重合体（A）は、炭化水素基（a 2）をさらに有する。該基は、ポリシルセスキオキサン骨格のケイ素原子に直接結合しており、ケイ素原子上の置換基である。炭化水素基（a 2）としては、炭素数 1～10 のアルキル基及び／又は炭素数 6～10 のアリール基を有することが好ましい。

[0023] 前記炭化水素基（a 2）の一例である炭素数 1～10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。前記アルキル基の炭素数は、1～4 が好ましく、1～3 がより好ましく、1～2 がさらに好ましく、1 が特に好ましい。前記アルキル基は、置換基を持たないものであっても良いし、ハロゲン原子やアルコキシ基、アシル基等のヘテロ含有基を置換基として有するものであっても良い。前記アルキル基は 1 種類のみであってもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0024] 前記炭化水素基（a 2）の別の例である炭素数 6～10 のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。前記アリール基の炭素数は、6～10 が好ましく、6～8 がより好ましく、6～7 がさらに好ましく、6 が特に好ましい。前記アリール基は、置換基を持たないものであっても良いし、ハロゲン原子やアルコキシ基、アシル基等のヘテロ含有基を置換基として有するものであっても良い。前記アリール基は 1 種類のみであってもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0025] 前記炭化水素基（a 2）に関して、前記アルキル基と前記アリール基のモル比（アルキル基：アリール基）は、0：100～100：0 であってもよいし、1：99～99：1 であってもよい。特に、硬化物の外観の観点から、45：55～99：1 が好ましい。

[0026] <重合体鎖 (a 3)>

前記ポリシルセスキオキサン重合体 (A) は、ポリアルキレンオキサイド重合体鎖及び／又はポリ (メタ) アクリル重合体鎖 (a 3) をさらに有することが好ましい。重合体鎖 (a 3) の存在によって、ポリシルセスキオキサン重合体 (A) の貯蔵安定性を改善することができる。前記ポリシルセスキオキサン重合体 (A) は、重合体鎖 (a 3) として、ポリアルキレンオキサイド重合体鎖を有し、ポリ (メタ) アクリル重合体鎖を有しないものであってもよいし、逆に、ポリ (メタ) アクリル重合体鎖を有し、ポリアルキレンオキサイド重合体鎖を有しないものであってもよい。また、ポリアルキレンオキサイド重合体鎖とポリ (メタ) アクリル重合体鎖の双方を有しても良い。

[0027] 前記ポリシルセスキオキサン重合体 (A) においては、重合体鎖 (a 3) の側鎖及び／又は末端の複数箇所で、前記ポリシルセスキオキサン骨格に結合しているが良いが、1箇所で結合しているものが好ましい。その中でも、重合体鎖 (a 3) の1つの末端のみが前記ポリシルセスキオキサン骨格に結合しているものがより好ましい。即ち、重合体鎖 (a 3) が有する複数の末端のうち、1つの特定末端のみがポリシルセスキオキサン骨格に結合しており、当該特定末端以外の末端は、ポリシルセスキオキサン骨格に結合せず、フリーの状態であることがより好ましい。この場合、重合体鎖 (a 3) は、前記ポリシルセスキオキサン重合体 (A) において、1価の置換基と言える。

[0028] また、前記ポリシルセスキオキサン重合体 (A) において、重合体鎖 (a 3) であるポリアルキレンオキサイド重合体鎖及び／又はポリ (メタ) アクリル重合体鎖は、反応性シリル基を有しないことが好ましい。

[0029] 前記ポリシルセスキオキサン骨格と重合体鎖 (a 3) が結合する方式は、特に限定されないが、安定性の観点から、シロキサン結合 ($-Si-O-$) を介して結合していることが好ましい。このようなシロキサン結合は、例えば、アルコキシシラン成分と、反応性シリル基を末端に有するポリアルキレンオキサイド重合体、及び／又は、反応性シリル基を有するポリ (メタ) ア

クリル重合体との反応によって形成することができる。この反応に関しては後述する。

[0030] 前記重合体鎖（a 3）の一例である前記ポリアルキレンオキサイド重合体鎖の重合体骨格は特に限定されず、例えば、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ーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体などが挙げられる。その中でも、ポリオキシプロピレンが好ましい。

[0031] 前記ポリアルキレンオキサイド重合体鎖は、直鎖状の重合体骨格を有するものが好ましい。また、直鎖状の重合体骨格が有する2つの末端のうち、1つの末端のみが、ポリシルセスキオキサン骨格に結合していることが好ましい。

[0032] 前記重合体鎖（a 3）の別の例である前記ポリ（メタ）アクリル重合体鎖の重合体骨格は、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーから構成されることが好ましい。このような（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されないが、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ペンチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸n-ヘプチル、（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）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸3-メトキシブチル、（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）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、

(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸 パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸 トリフルオロメチル、(メタ) アクリル酸 ビス(トリフルオロメチル)メチル、(メタ) アクリル酸 2-トリフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸 2-パーフルオロヘキサデシルエチル等が挙げられる。このうち、(メタ) アクリル酸 アルキルエステルが好ましく、アクリル酸 アルキルエステルがより好ましく、アクリル酸 ブチルが特に好ましい。

[0033] また、(メタ) アクリル酸 エステル系モノマーと、これ以外の共重合可能なモノマーとを併用しても良い。但し、前記ポリ(メタ) アクリル重合体鎖を構成するモノマー全体のうち前記(メタ) アクリル酸 エステル系モノマーが占める割合は60重量%以上100重量%以下であることが好ましく、80重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましく、95重量%以上が特に好ましい。

[0034] 前記ポリ(メタ) アクリル重合体鎖は、直鎖状の重合体骨格を有するものが好ましい。また、直鎖状の重合体骨格が有する2つの末端のうち、1つの末端のみが、ポリシルセスキオキサン骨格に結合していることが好ましい。

[0035] ポリシルセスキオキサン重合体(A)に含まれ得る重合体鎖(a3)の割合は特に限定されないが、重合体鎖(a3)により達成される効果を十分に享受することができるよう、炭化水素基(a2)の合計:重合体鎖(a3)の合計の重量比が、10:90~90:10であることが好ましい。より好ましくは、15:85~85:15である。また、20:80~80:20であってもよく、30~70:70:30であってもよい。

[0036] ポリシルセスキオキサン重合体(A)の数平均分子量は特に限定されないが、400~10,000であることが好ましく、500~5,000がより好ましい。ポリシルセスキオキサン重合体(A)の数平均分子量は、GP

Cによって測定することができる。

[0037] <ポリシルセスキオキサン重合体（A）の製造>

前記ポリシルセスキオキサン重合体（A）は、前述したオルガノトリアルコキシシランを含むアルコキシシラン成分を、水と、必要に応じて縮合触媒の存在下で、加水分解及び脱水縮合反応させることによって製造することができる。

前記ポリシルセスキオキサン重合体（A）が重合体鎖（a 3）をさらに含む態様では、前記加水分解及び脱水縮合反応を、反応性シリル基を末端に有するポリアルキレンオキサイド重合体、及び／又は、反応性シリル基を有するポリ（メタ）アクリル重合体の存在下で実施すればよい。

[0038] 前記ポリシルセスキオキサン重合体（A）が重合体鎖（a 3）をさらに含む態様は、前記加水分解及び脱水縮合反応を、ラジカル重合性基を有するアルコキシシランまたはメルカプト基を有するアルコキシシランの存在下で実施した後、前記（メタ）アクリル酸エステル系モノマーを添加し、ラジカル重合して製造することもできる。

前記ラジカル重合性基を有するアルコキシシランとしては特に限定されず、例えば（メタ）アクリル酸（3-トリメトキシシリル）プロピル、（メタ）アクリル酸（3-トリエトキシシリル）プロピル、（メタ）アクリル酸（3-ジメトキシメチルシリル）プロピル、ビニルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン等が挙げられる。前記メルカプト基を有するアルコキシシランとしては特に限定されず、例えば、 γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、（メルカプトメチル）ジメトキシメチルシラン、（メルカプトメチル）トリメトキシシラン等が挙げられる。

[0039] 前記アルコキシシラン成分中のアルコキシ基間で脱水縮合反応が進行することによってポリシルセスキオキサン骨格が形成される。

前述した反応性シリル基を末端に有するポリアルキレンオキサイド重合体、及び／又は、反応性シリル基を有するポリ（メタ）アクリル重合体を用い

た場合には、さらに、前記アルコキシシラン成分中のアルコキシ基と、前記ポリアルキレンオキサイド重合体又は前記ポリ（メタ）アクリル重合体が有する反応性シリル基間においても脱水縮合反応が進行することで、前記ポリシルセスキオキサン骨格に重合体鎖（a 3）が結合することになる。

[0040] また、当該反応時に、前記アルコキシシラン成分に含まれていた一部のアルコキシ基が未反応で残留し、及び／又は、該アルコキシ基が加水分解反応を受けた後、脱水縮合反応は進行せずに残留することで、製造されたポリシルセスキオキサン重合体（A）は、反応性シリル基（a 1）として、アルコキシシリル基及び／又はシラノール基を有することになる。

[0041] 前記加水分解及び脱水縮合反応は水を添加して実施することが好ましい。この時、水の使用量を調節することによって、得られるポリシルセスキオキサン重合体が有するアルコキシシリル基及び／又はシラノール基の量や、該ポリシルセスキオキサン重合体の分子量を制御することができる。この観点から、水の使用量は、アルコキシシラン成分に含まれるケイ素原子上のアルコキシ基の合計モル数100%に対して、20モル%以上80モル%以下であることが好ましく、25モル%以上70モル%以下がより好ましく、30モル%以上60モル%以下がさらに好ましく、35モル%以上50モル%以下が特に好ましい。

[0042] 前記加水分解及び脱水縮合反応は、反応促進のため、縮合触媒の存在下で行うことが好ましい。縮合触媒としては公知のものを使用することができる。具体的には、塩基性触媒、酸性触媒、中性塩等が挙げられる。得られるポリシルセスキオキサン重合体の貯蔵安定性が向上するため、縮合触媒としては、酸性触媒、中性塩が好ましく、中性塩がより好ましい。

[0043] 酸性触媒としては、アルコキシシラン成分との相溶性から、有機酸が好ましく、リン酸エステルやカルボン酸がより好ましい。有機酸の具体例としては、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルピロホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルアシッドホスフェート、イソトリデシルアシッドホスフェート、ジブチ

ルホスフェート、ビス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、ギ酸、酢酸、酪酸、イソ酪酸等が挙げられる。

[0044] 塩基性触媒としては、例えば、N－エチルモルホリン、N－メチルジエタノールアミン、N－エチルジエタノールアミン、N－n－ブチルジエタノールアミン、N－t－ブチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、n－ブチルアミン、ヘキシルアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロウンデセン、アンモニア等のアミン系化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物等が挙げられる。

[0045] 中性塩とは、強酸と強塩基からなる正塩のことであり、例えば、カチオンとして第一族元素イオン、第二族元素イオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、グアニジウムイオンよりなる群から選ばれるいずれかと、アニオンとしてフッ化物イオンを除く第十七族元素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオンよりなる群から選ばれるいずれかとの組合せからなる塩のことである。特に、アニオンとしては、求核性が高いため、第十七族元素イオンが好ましく、カチオンとしては、求核作用を阻害しないように、嵩高くないイオンとして、第一族元素イオン、第二族元素イオンが好ましい。

[0046] 中性塩の具体的な化合物は特に限定されないが、好ましい具体例として、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ラビジウム、塩化セシウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化ラビジウム、臭化セシウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、臭化ストロンチウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ラビジウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化ストロンチウム等が挙げられる。

[0047] 縮合触媒の添加量は適宜調節できるが、例えば、アルコキシシラン成分に対して50ppm～3重量%程度であってよい。しかし、ポリシルセスキオキサン重合体（A）の安定性を向上させるため、縮合触媒による反応時間短縮の効果が達成される範囲内で、縮合触媒の使用量は少ないほど好適である。

。

[0048] 前記加水分解及び脱水縮合工程を実施する際の反応温度は当業者が適宜設定できるが、例えば反応液を50～110℃の範囲に加熱することが好ましい。また、前記加水分解及び脱水縮合工程を実施する際の反応時間は、当業者が適宜設定できるが、例えば10分間～12時間程度であってよい。

[0049] ポリシルセスキオキサン重合体（A）の製造中にアルコキシシラン成分の加水分解によって発生したアルコールを除去する工程を、前記加水分解及び脱水縮合工程後に実施してもよい。これによって、ポリシルセスキオキサン重合体（A）に含まれる、アルコール等の揮発成分の含有量を低減することができる。当該アルコールの除去工程は、混合液を常圧または減圧蒸留に付してアルコールを留去することで実施できる。常圧または減圧蒸留の条件は当業者が適宜設定することが可能であるが、温度は、例えば、60～160℃程度であってよい。

[0050] <反応性シリル基を末端に有するポリアルキレンオキサイド重合体>

本開示の一態様に係るポリシルセスキオキサン重合体（A）を製造するために使用し得るポリアルキレンオキサイド重合体は、反応性シリル基を末端に有する。中でも、その重合体骨格の1つの末端にのみ反応性シリル基を有することが好ましい。当該反応性シリル基の詳細は、後述するポリアルキレンオキサイド重合体（B）が有する反応性シリル基（b1）と同じであるので、記載を省略する。

[0051] 前記ポリアルキレンオキサイド重合体の重合体骨格は、上述したポリアルキレンオキサイド重合体鎖の重合体骨格と同じであるので、説明を省略する。

[0052] 前記反応性シリル基を末端に有するポリアルキレンオキサイド重合体を製造する方法としては、水酸基を有する開始剤に対し、エポキシ化合物を重合させることで、水酸基を末端に有するポリアルキレンオキサイド重合体を製造し、その後、公知の方法を用いて、当該水酸基を、反応性シリル基含有基に変換する方法が挙げられる。

[0053] 前記水酸基を有する開始剤として、水酸基を1個有する開始剤を使用すると、好適な態様に係る1つの末端にのみ反応性シリル基を有するポリアルキレンオキサイド重合体を製造することができる。

前記水酸基を1個有する開始剤としては、1価のアルコールを使用することができ、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、n-ブタノール、i s o-ブタノール、2-ブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキサノール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデカノール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。更に、低分子量のポリオキシプロピレンモノアルキルエーテル等も挙げられる。

[0054] 前記反応性シリル基を末端に有するポリアルキレンオキサイド重合体の数平均分子量は特に限定されないが、GPC測定によるポリスチレン換算分子量で、500～50,000が好ましく、500～30,000がより好ましく、1,000～10,000が特に好ましい。

[0055] 前記反応性シリル基を末端に有するポリアルキレンオキサイド重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、GPC測定によるポリスチレン換算分子量で、500～80,000が好ましく、3,000～70,000がより好ましく、5,000～65,000が特に好ましい。

[0056] <反応性シリル基を有するポリ(メタ)アクリル重合体>

本開示の一態様に係るポリシルセスキオキサン重合体(A)を製造するために使用し得るポリ(メタ)アクリル重合体は、反応性シリル基を有する。中でも、直鎖状の重合体骨格を有するポリ(メタ)アクリル重合体であって、その直鎖状骨格の1つの末端にのみ反応性シリル基を有することが好ましい。当該反応性シリル基の詳細は、後述するポリアルキレンオキサイド重合体(B)が有する反応性シリル基(b1)と同じであるので、記載を省略する。

[0057] 前記ポリ(メタ)アクリル重合体を構成するモノマーは、前記ポリ(メタ)アクリル重合体鎖に関して上述した(メタ)アクリル酸エステル系モノマ

ーと同じであるので、説明を省略する。

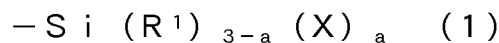
- [0058] 前記ポリ（メタ）アクリル重合体の重合体骨格に反応性シリル基を導入する方法としては、公知の方法を特に限定なく使用することができる。特に、ポリ（メタ）アクリル重合体の重合体骨格の1つの末端にのみ反応性シリル基を導入する方法の一例として、メルカプト基と反応性シリル基を有する連鎖移動剤の存在下で、モノマーを重合する方法が挙げられる。このような連鎖移動剤を使用することによって、直鎖状のポリ（メタ）アクリル重合体の重合体骨格の1つの末端にのみ、反応性シリル基を導入することができる。
- [0059] 前記連鎖移動剤としては特に限定されないが、例えば、 γ -メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、（メルカプトメチル）ジメトキシメチルシラン、（メルカプトメチル）トリメトキシシラン等が挙げられる。
- [0060] 前記連鎖移動剤の使用量は、ポリ（メタ）アクリル重合体を構成する総モノマーと連鎖移動剤の合計量のうち0.1重量%以上20重量%以下であることが好ましく、0.3重量%以上15重量%以下がより好ましく、0.5重量%以上7重量%以下がより好ましい。
- [0061] 前記反応性シリル基を有するポリ（メタ）アクリル重合体を製造するための重合方法は、特に限定されないが、一般的なフリーラジカル重合であってよい。フリーラジカル重合に際しては、アゾ系化合物や、過氧化物等の重合開始剤を使用することが好ましい。
- [0062] 前記反応性シリル基を有するポリ（メタ）アクリル重合体の数平均分子量は特に限定されないが、GPC測定によるポリスチレン換算分子量で、500～50,000が好ましく、500～30,000がより好ましく、1,000～10,000が特に好ましい。なかでも、低粘度の重合体を得られることから、数平均分子量は7,000以下であることが好ましい。
- [0063] 前記反応性シリル基を有するポリ（メタ）アクリル重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、GPC測定によるポリスチレン換算分子量で、500～80,000が好ましく、3,000～70,000がより好ましく

、5,000～65,000が特に好ましい。なかでも、低粘度の重合体を得られることから、重量平均分子量は15,000以下であることが好ましい。

[0064] <<ポリアルキレンオキサイド重合体(B)>>

本開示に係る硬化性樹脂組成物は、反応性シリル基(b1)を有するポリアルキレンオキサイド重合体(B)を含有する。ポリアルキレンオキサイド重合体(B)は、ポリシルセスキオキサン骨格を有さない重合体である。ポリシルセスキオキサン骨格を有さないことは、例えば ^{29}Si NMRで確認することができる。

当該反応性シリル基(b1)は、具体的には、下記一般式(1)で表すことができる。



式(1)中、 R^1 は、それぞれ独立に、炭素数1～20の炭化水素基を表し、前記炭化水素基は、ヘテロ含有基を有してもよい。 X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基を表す。 a は1、2、または3である。

[0065] R^1 は、炭素数1～20の炭化水素基である。前記炭素数は、1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が特に好ましい。該炭化水素基は、無置換の炭化水素基であってもよいし、置換基を有する炭化水素基であってもよい。

[0066] R^1 としての炭化水素基が置換基として有してもよいヘテロ含有基は、ヘテロ原子を含む基である。ここで、炭素原子および水素原子以外の原子をヘテロ原子とする。

[0067] ヘテロ原子の好適な例としては、N、O、S、P、Si、およびハロゲン原子が挙げられる。ヘテロ含有基について、炭素数とヘテロ原子数との合計は、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましい。

[0068] R^1 の好適な例としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基；クロロメチル基、メトキシメチル基などのヘテロ含有基を有するアルキル基

；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；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；などが挙げられる。R¹としては、メチル基、メトキシメチル基、およびクロロメチル基が好ましく、メチル基、およびメトキシメチル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0069] Xとしては、例えば、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、アルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基がより好ましい。

[0070] aは1、2、または3である。aとしては、2または3が好ましく、硬化性や硬化物の強度の観点から、2が特に好ましい。

[0071] 前記反応性シリル基（b 1）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、ジエトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、（クロロメチル）ジメトキシシリル基、（クロロメチル）ジエトキシシリル基、（メトキシメチル）ジメトキシシリル基、（メトキシメチル）ジエトキシシリル基、（N，N-ジエチルアミノメチル）ジメトキシシリル基、（N，N-ジエチルアミノメチル）ジエトキシシリル基などが挙げられるが、これらに限定されない。これらの中では、ジメトキシメチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、および（メトキシメチル）ジメトキシシリル基が良好な機械物性を有する硬化物が得られるため好ましい。活性の観点から、トリメトキシシリル基、（クロロメチル）ジメトキシシリル基、および（メトキシメチル）ジメトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基、および（メトキシメチル）ジメトキシシリル基が特に好ましい。安定性の観点から、ジメトキシメチルシリル基、およびトリエトキシシリル基がより好ましく、ジメトキシメチルシリル基が特に好ましい。

[0072] ポリアルキレンオキサイド重合体（B）1分子あたりの反応性シリル基（

b 1) の平均数は、1.0個を超えることが好ましく、1.3個以上がより好ましく、1.6個以上がさらに好ましい。また、前記平均数の上限は、特に限定されないが、6個以下が好ましく、5個以下がより好ましい。尚、重合体(B)1分子あたりの反応性シリル基(b 1)の平均数は、NMR測定の結果から算出することができる。

[0073] ポリアルキレンオキサイド重合体(B)の重合体骨格としては、例えば、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ーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体などが挙げられる。各重合体はブロック状、グラフト状などに混在していてもよい。これらの中でも、ポリオキシプロピレンが特に好ましい。ポリアルキレンオキサイド重合体(B)は、重合体骨格中に前記アルキレンオキサイドの繰り返し単位を50重量%以上含有することが好ましく、70重量%以上含有することがより好ましい。

[0074] また、ポリアルキレンオキサイド重合体(B)の重合体骨格は、直鎖状の重合体骨格であってもよいし、分岐鎖状の重合体骨格であってもよい。直鎖状の重合体骨格と分岐鎖状の重合体骨格が混在していてもよい。

[0075] ポリアルキレンオキサイド重合体(B)は、いずれか1種の重合体骨格を有する重合体であってもよいし、異なる重合体骨格を有する2種以上の重合体の混合物でもよい。また、混合物については、それぞれ別々に製造された重合体の混合物でもよいし、任意の混合組成になるように同時に製造された混合物でもよい。

[0076] ポリアルキレンオキサイド重合体(B)の数平均分子量は、特に限定されないが、GPCにおけるポリスチレン換算分子量として、3,000~100,000が好ましく、3,000~50,000がより好ましく、3,000~30,000が特に好ましい。数平均分子量が上記の範囲内であると、反応性シリル基の導入量が適度であることにより、製造コストを適度な範囲内に抑えつつ、扱いやすい粘度を有し作業性に優れるポリアルキレンオキ

サイド重合体（B）を比較的容易に製造することができる。

[0077] ポリアルキレンオキサイド重合体（B）の分子量としては、反応性シリル基導入前の重合体前駆体を、J I S K 1 5 5 7の水酸基価の測定方法と、J I S K 0 0 7 0に規定されたよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、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）を考慮して求めた末端基換算分子量で示すこともできる。ポリアルキレンオキサイド重合体（B）の末端基換算分子量は、重合体前駆体の一般的なG P C測定により求めた数平均分子量と上記末端基換算分子量の検量線を作成し、ポリアルキレンオキサイド重合体（B）のG P Cにより求めた数平均分子量を末端基換算分子量に換算して求めることも可能である。

[0078] ポリアルキレンオキサイド重合体（B）の分子量分布（Mw／Mn）は特に限定されないが、狭いことが好ましい。具体的には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以下がさらに特に好ましく、1.2以下が最も特に好ましい。ポリアルキレンオキサイド重合体（B）の分子量分布はG P C測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量から求めることができる。

[0079] ポリアルキレンオキサイド重合体（B）の製造方法は特に限定されず、例えば国際公開第2 0 1 6／0 3 5 7 1号で開示されているような、公知の方法によって製造することができる。

[0080] 本開示に係る硬化性樹脂組成物において、ポリシルセスキオキサン重合体（A）又はポリアルキレンオキサイド重合体（B）の配合量は、該組成物の硬化性や、得られる硬化物の強度などを考慮して適宜決定することができるが、具体的には、ポリシルセスキオキサン重合体（A）とポリアルキレンオキサイド重合体（B）の合計のうち、ポリシルセスキオキサン重合体（A）が占める割合は、1～50重量%であることが好ましく、1～30重量%がより好ましく、2～25重量%がさらに好ましく、3～20重量%が特に好ましい。また、ポリアルキレンオキサイド重合体（B）が占める割合は、5

0～99重量%であることが好ましく、70～99重量%がより好ましく、75～98重量%がさらに好ましく、80～97重量%が特に好ましい。

[0081] <<硬化触媒 (C)>>

本開示に係る硬化性樹脂組成物は、ポリシルセスキオキサン重合体 (A) が有する反応性シリル基 (a1) と、ポリアルキレンオキサイド重合体 (B) が有する反応性シリル基 (b1) とを加水分解・脱水縮合させる反応、即ち硬化反応を促進するため、硬化触媒 (C) を含有する。

[0082] 硬化触媒としては、後述する貯蔵工程によって硬化性樹脂組成物の硬化性を改善する観点から、少なくとも、4価スズ触媒、及び／又は、強塩基触媒を用いる。該硬化触媒としては1種類のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0083] 前記4価スズ触媒の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクタノエート、ジブチル錫ビス (ブチルマレエート)、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビス (アセチルアセトナート)、ジブチル錫塩と正珪酸エチルとの反応物、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ビス (エチルマレエート)、ジオクチル錫ビス (オクチルマレエート)、ジオクチル錫ビス (アセチルアセトナート)、ジオクチル錫塩と正珪酸エチルとの反応物などが挙げられる。近年の環境への関心の高まりから、ジオクチル錫化合物が好ましい。

[0084] 前記強塩基性触媒の具体例としては、複素環式アミン化合物が好ましく、アミジン骨格を有する化合物が特に好ましい。具体的には、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7 (DBU)、1, 5-ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノネン-5 (DBN)、グアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジン、ブチルビグアニド、1-オートリルビグアニドや1-フェニルビグアニド等が挙げられる。

[0085] 硬化触媒 (C) の配合量としては、硬化速度の向上と施工時の作業性を両立する観点から、ポリシルセスキオキサン重合体 (A) とポリアルキレンオ

キサイド重合体（B）の合計100重量部に対して、0.01～20重量部が好ましく、0.05～15重量部がより好ましく、0.1～10重量部がさらに好ましく、0.2～7重量部がより更に好ましく、0.5～5重量部が特に好ましい。

[0086] <<他の成分>>

本開示に係る硬化性樹脂組成物は、ポリシルセスキオキサン重合体（A）、ポリアルキレンオキサイド重合体（B）及び硬化触媒（C）以外に、必要に応じて、種々の添加剤を含んでよい。当該添加剤としては、充填剤、可塑剤、接着性付与剤、脱水剤、タレ防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、物性調整剤、エポキシ基を含有する化合物、光硬化性物質、酸素硬化性物質、および、ポリアルキレンオキサイド重合体（B）以外の有機樹脂などが挙げられる。

[0087] また、硬化性樹脂組成物または硬化物の諸物性の調整を目的として、硬化性樹脂組成物には、必要に応じて上記以外の他の添加剤が添加されてもよい。このような他の添加剤の例としては、例えば、粘着付与樹脂、溶剤、希釈剤、エポキシ樹脂、表面性改良剤、発泡剤、硬化性調整剤、難燃剤、シリケート、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、防かび剤などが挙げられる。

[0088] <接着性付与剤>

本開示に係る硬化性樹脂組成物は、接着性付与剤を含有してよい。接着性付与剤としては、シランカップリング剤、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。

[0089] シランカップリング剤の具体例としては、 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 -アミノエチルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -アミノエチルー γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニルー 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などのアミノ基含有シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリメト

キシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 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； 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； 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。また、各種シランカップリング剤の反応物も使用できる。接着性付与剤としては1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0090] 接着性付与剤の配合量は、ポリシルセスキオキサン重合体(A)とポリアルキレンオキサイド重合体(B)の合計100重量部に対して、0.1~20重量部であることが好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。

[0091] <脱水剤>

本開示に係る硬化性樹脂組成物は、脱水剤を含有してもよい。脱水剤としては、ポリシルセスキオキサン重合体(A)及びポリアルキレンオキサイド重合体(B)より優先的に水と反応し得る化合物を好適に使用することができる。

[0092] そのような脱水剤の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、1,6ビス(トリメトキシリル)ヘキサン、ビニルメチルジメトキシシラン、(メトキシメチル)トリメトキシシラン、 p -スチリ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 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシ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、ビス（3-トリメトキシシリルプロピル）アミン、およびこれらのエトキシシラン誘導体、1～8量体のメチルシリケート、1～8量体のエチルシリケート、メチルトリアセトキシシラン、及びビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シランなどのケイ素化合物またはこれらケイ素化合物の部分加水分解縮合物；オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルトギ酸トリプロピル、オルトギ酸トリブチルなどのオルトギ酸トリアルキル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル、オルト酢酸トリプロピル、オルト酢酸トリブチルなどのオルト酢酸トリアルキル等のエステル化合物；3-エチル-2-メチル-2-（3-メチルブチル）-1，3-オキサゾリジンなどのオキサゾリジン化合物；N-（トリメトキシシリルメチル）-O-メチル-カルバメート、N-ジメトキシ（メチル）シリルメチル-O-メチル-カルバメート、N-メチル〔3-（トリメトキシシリル）-プロピル〕カルバメートなどのカルバメート化合物；並びに5酸化リン等が挙げられる。n-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。このうち、トリメトキシシリル基を有するケイ素化合物がより好ましく、ビニルトリメトキシシランが特に好ましい。脱水剤としては1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

[0093] 脱水剤の配合量は、ポリシルセスキオキサン重合体（A）とポリアルキレンオキサイド重合体（B）の合計100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。

[0094] <<硬化性樹脂組成物の製造方法>>

本開示に係る硬化性樹脂組成物を製造するにあたっては、各配合成分を混合して原料組成物を得た後、該原料組成物を、密閉下、特定温度の加熱下で貯蔵する工程を実施する。貯蔵を実施する前の原料組成物は硬化性が全般に低い傾向があるものの、加熱下の貯蔵を経ることによって、基材に塗布する時などの作業性は良好に維持しながら、硬化性が顕著に改善され、硬化に要

する時間を短縮化できる。

[0095] このような加熱下の貯蔵によって硬化性が改善されるメカニズムは定かではないが、加熱下の貯蔵によって（A）成分の反応性シリル基（a 1）と（B）成分の反応性シリル基（b 1）がお互い反応することで分子同士が近づき、後の硬化工程において硬化反応が進行しやすくなることが原因と推測される。

[0096] 前記密閉下の貯蔵とは、前記原料組成物を充填した容器への、外部から水分の流入が抑制されている状態での貯蔵を指す。具体的には、前記原料組成物を容器に充填した後、脱気しつつ封をする方法や、窒素等の気体を封入して封をする方法が挙げられる。

[0097] 前記容器は、該容器内で（A）成分及び（B）成分が有する反応性シリル基の加水分解反応の進行が抑制されるよう、水分の透過を防止できる防湿性の容器であることが好ましい。具体的には、40℃－90％RHの雰囲気下24時間の透湿度が60mg/L以下の容器であることが好ましい。前記透湿度は低いほど好ましく、30mg/L以下であることが好ましく、10mg/L以下がより好ましく、5mg/L以下がさらに好ましい。このような容器としては、湿分硬化性樹脂組成物を格納するために使用される一般的なカートリッジ型容器を使用することができる。前記透湿度は、例えばJIS Z 0222：1959の測定方法に準じて測定し、24時間に換算した水蒸気通過量（g）を容器の容量（L）で除算することで求めることができる。

[0098] 原料組成物を密閉下で貯蔵する際には、原料組成物を攪拌や振とうしても良いが、原料組成物の攪拌などを行う必要はなく、容器内で原料組成物を静置すればよい。

[0099] 前記貯蔵時の温度は、配合成分の変性や分解を回避しつつ硬化性改善効果を達成する観点から、40℃以上150℃以下の範囲に制御される。下限は45℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましい。上限は120℃以下が好ましく、100℃以下がより好ましく、90℃以下がさらに好ましい。

[0100] 前記原料組成物を加熱下で維持する時間は、貯蔵時の温度に依存し一律に

は決定できず、硬化性改善効果を考慮して適宜設定すればよい。貯蔵時間が長時間になるほど硬化性改善効果が大きくなる傾向があり、具体的には、1時間以上であることが好ましく、5時間以上がより好ましく、12時間以上がさらに好ましく、1日間以上がより更に好ましく、2日間以上が特に好ましい。

[0101] 前記時間の上限も特に限定されず、硬化性改善効果や生産性の観点から適宜決定すればよいが、8週間以下であってよい。また、6週間以下であってよく、4週間以下であってよい。

[0102] 各配合成分を混合して原料組成物を得る際には、すべての配合成分を一度に混合して原料組成物を得てもよい。しかし、好適な態様によると、まず、(A)成分と(B)成分と任意の他の成分(例えば、可塑剤や充填剤等)を混合して加熱脱水して、(A)成分と(B)成分を含む混合物を得、その後、該混合物を冷却してから、硬化触媒(C)と任意の他の成分(例えば、脱水剤、接着性付与剤等)を添加することで、前記原料組成物を得ることが好ましい。このようにすると、各成分を十分に混合しながらも、原料組成物を調製する段階での硬化反応の進行を効果的に抑制することができる。

[0103] 前記加熱脱水は、水分を除去できる条件であれば特に限定されないが、例えば、40～150℃程度の温度に加熱して常圧下、または、好ましくは減圧下で実施すればよい。また、得られた混合物を冷却する際の温度も特に限定されないが、前記加熱脱水時の温度よりも低い温度であって、例えば常温～60℃程度の温度であればよい。

[0104] 本開示に係る方法によって製造される硬化性樹脂組成物は、すべての配合成分が予め混合された1成分型として調製される。該組成物は、施工後空気中の湿気によって硬化するものである。このような1成分型の硬化性樹脂組成物は、施工時の作業性の観点から有利である。

[0105] 前記硬化性樹脂組成物は、硬化に先だって、塗布、注型、または充填などの方法によって、所望の形状に整えられる。塗布、注型、または充填され、形状を整えられた前記硬化性樹脂組成物は、湿分が存在する条件下(一般に

は大気中)に置き、常温で、又は、加熱下で硬化させることができる。加熱下で硬化させる時の条件は特に限定されないが、温度60～220℃、時間1～120分であることが好ましく、温度100～200℃、時間5～60分がより好ましい。

[0106] 本開示に係る硬化性樹脂組成物は、接着剤、粘着剤、建造物・船舶・自動車・バス・道路・家電製品などにおけるシーリング施工用のシーリング材、型取剤、塗料、吹付剤などに使用できる。また、前記硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、防水材、塗膜防水材、防振材、制振材、防音材、発泡材料などとして好適に使用される。

[0107] 以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

[項目1]

反応性シリル基、及び、ポリシルセスキオキサン骨格のケイ素原子に直接結合した炭化水素基、を有するポリシルセスキオキサン重合体(A)、

反応性シリル基を有し、ポリシルセスキオキサン骨格を有さないポリアルキレンオキサイド重合体(B)、並びに

4価スズ触媒及び／又は強塩基触媒を含む硬化触媒(C)を含有する原料組成物を、密閉下、40℃以上150℃以下の温度で貯蔵する工程を含む、硬化性樹脂組成物の製造方法。

[項目2]

前記貯蔵は、40℃－90%RHの雰囲気下24時間の透湿度が60mg/L以下の容器内で行う、項目1に記載の製造方法。

[項目3]

貯蔵時間が1時間～8週間である、項目1又は2に記載の製造方法。

[項目4]

ポリシルセスキオキサン重合体(A)とポリアルキレンオキサイド重合体(B)を混合して加熱脱水して、混合物を得る工程、

前記混合物を冷却した後、硬化触媒(C)を添加して前記原料組成物を得

る工程、をさらに含む、項目 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[項目 5]

前記強塩基触媒は、アミジン骨格を有する化合物である、項目 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[項目 6]

ポリシルセスキオキサン重合体 (A) が、前記ポリシルセスキオキサン骨格に結合した、ポリアルキレンオキサイド重合体鎖及び／又はポリ (メタ) アクリル重合体鎖をさらに有する、項目 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[項目 7]

ポリシルセスキオキサン重合体 (A) とポリアルキレンオキサイド重合体 (B) の合計のうち、前記ポリシルセスキオキサン重合体 (A) の割合が、1 ～ 30 重量%である、項目 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

実施例

[0108] 以下に実施例を掲げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0109] 各合成例中の数平均分子量、及び重量平均分子量は、以下の条件で測定した GPC 分子量である。

送液システム：東ソー製 HLC-8420GPC

カラム：東ソー製 TSK gel SuperH シリーズ

溶媒：THF

分子量：ポリスチレン換算

測定温度：40℃

[0110] 各合成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。

各合成例に示す各重合体のシリル基の平均導入数は、NMR 測定により算

出した。

[0111] (合成例1)

ブタノールを開始剤とし、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、片方の末端に水酸基を有する数平均分子量7,800(末端基換算分子量5,000)、分子量分布 $M_w/M_n=1.48$ のポリオキシプロピレンを得た。

続いてこの水酸基末端ポリオキシプロピレンの水酸基に対して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、重合体の水酸基に対して、2.0モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換し、未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のポリオキシプロピレンをn-ヘキサンと、水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、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中の金属塩を除去した。以上により、アリル基を片末端のみに有するポリオキシプロピレンを得た。

得られた重合体500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%の2-プロパノール溶液)50 μ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン9.5gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を100℃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、片末端のみにジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシプロピレン(a3')を得た。該重合体は、ジメトキシメチルシリル基を片末端のみに平均0.8個有することが分かった。

[0112] (合成例2)

攪拌機を備えた四口フラスコに、室温で、合成例1で得た片末端のみにジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシプロピレン(a3')10.1重量部、シランモノマーとしてメチルトリメトキシシラン88.3重量部、フェニルトリメトキシシラン66.9重量部、水21.2重量部(アルコキシシラン成分中のアルコキシ基100モル%に対して40モル%)、及び、

10%LiBr水溶液0.1重量部を加えた後、加温して、発生するメタノールによる還流下で6時間反応させた。得られたメタノール溶液から加熱減圧下でメタノールを除去することにより、ポリアルキレンオキサイド重合体鎖(a3)を有するポリシルセスキオキサン重合体(A-1)を得た。該ポリシルセスキオキサン重合体(A-1)が反応性シリル基を有することを¹H NMRで確認した。該ポリアルキレンオキサイド重合体鎖(a3)は、その1つの末端のみがポリシルセスキオキサン骨格に結合している。

[0113] (合成例3)

攪拌機を備えた四口フラスコに、室温で、合成例1で得た片末端のみにジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシプロピレン(a3')10.1重量部、シランモノマーとしてメチルトリメトキシシラン117.7重量部、フェニルトリメトキシシラン44.6重量部、水23.5重量部(アルコキシシラン成分中のアルコキシ基100モル%に対して40モル%)、及び、10%LiBr水溶液0.1重量部を加えた後、加温して、発生するメタノールによる還流下で6時間反応させた。得られたメタノール溶液から加熱減圧下でメタノールを除去することにより、ポリアルキレンオキサイド重合体鎖(a3)を有するポリシルセスキオキサン重合体(A-2)を得た。該ポリシルセスキオキサン重合体(A-2)が反応性シリル基を有することを¹H NMRで確認した。該ポリアルキレンオキサイド重合体鎖(a3)は、その1つの末端のみがポリシルセスキオキサン骨格に結合している。

[0114] (合成例4)

数平均分子量が約4,500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24,600(末端基換算分子量17,400)、分子量分布Mw/Mn=1.31のポリオキシプロピレンを得た。

得られた水酸基末端ポリオキシプロピレンの水酸基に対して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、重合体の水酸基に対して、さらに 1.5 モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のポリオキシプロピレンを *n*-ヘキサンと、水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、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中の金属塩を除去した。以上により、末端にアリル基を有するポリオキシプロピレンを得た。

この重合体 500 g 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 を加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン 6.4 g をゆっくりと滴下した。100℃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 26,200 のポリオキシプロピレン（B-1）を得た。重合体（B-1）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 2.2 個有することが分かった。重合体（B-1）はポリシルセスキオキサン骨格を有さない。

[0115] （合成例 5）

数平均分子量が約 4,500 のポリオキシプロピレングリコールと数平均分子量が約 4,500 のポリオキシプロピレントリオールの重量比 60 : 40 の混合物を開始剤とし、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シドの重合を行い、末端に水酸基を有する数平均分子量 19,000、分子量分布 $M_w/M_n = 1.28$ のポリオキシプロピレンを得た。

得られた重合体の水酸基に対して 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、重合体の水酸基に対して、さらに 1.5 モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のアリル基末端ポリオキシプロピレンを *n*-ヘキサンと、水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、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を得た。

この重合体500gに対して、白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液）25mg、およびジメトキシメチルシラン6.8gを添加し、ヒドロシリル化反応を実施した。90℃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19,000のポリオキシプロピレン（B-2）を得た。重合体（B-2）はジメトキシメチルシリル基を1分子中に平均1.6個有することが分かった。重合体（B-2）はポリシルセスキオキサン骨格を有さない。

[0116] （実施例1）

（A）成分として合成例2で得たポリシルセスキオキサン重合体（A-1）15重量部、（B）成分として、合成例4で得たポリオキシプロピレン（B-1）85重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名：白艶華CCR）50重量部を混合して充分混練りした後、小型3本ペイントロールに1回通した。この後、120℃で2時間減圧脱水を実施し、50℃以下に冷却した後、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、商品名：Silquest A-171）3重量部、接着性付与剤としてγ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、商品名：Silquest A-1120）2重量部、硬化触媒（C）としてジブチル錫ジラウレート（日東化成工業（株）製、商品名：ネオスタンU-100）1.0重量部を加えて混練し、40℃-90%RHの雰囲気下24時間の透湿度が1mg/330ccである防湿性のカートリッジ型容器（容量330cc）に充填後密閉して、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を、表1に記載の条件（温度、時間）で静置して貯蔵し、次に記載するように、初期（貯蔵前）又は貯蔵後に粘度、硬化性、及び引張物性を測定した。

[0117] (粘度)

初期（貯蔵前）又は貯蔵後の硬化性樹脂組成物を 23℃－50%RH の恒温室に一晩置き、東機産業（株）製 TVB10U 形粘度計でローター H5 を用いて 2rpm における粘度を測定した。また、貯蔵後の 2rpm での粘度の値を、初期の 2rpm での粘度の値で割ったものを増粘率とした。

[0118] (硬化性)

各硬化性樹脂組成物をスパチュラで伸ばした時点を開始時間とし、スパチュラで該組成物の表面を触ることで確認し、スパチュラに該組成物がつかなくなるまでの時間（皮張時間）を測定した。

[0119] (引張物性)

各硬化性樹脂組成物を厚さ 3mm のシート状試験体に成形して、23℃、50%RH 条件で 3 日間、さらに 50℃ の乾燥機に 4 日間入れることで完全に硬化させた。3 号ダンベル型に打ち抜いた後、島津（株）製オートグラフを用いて引張速度 200mm/分 で引張試験を行い、破断強度（TB と示す）を測定した。

[0120] (実施例 2～9、比較例 1～5)

表 1 に示すように各成分の配合量を変更した以外は実施例 1 と同様にして、硬化性樹脂組成物を得て各評価を行った。結果を表 1 に示す。

尚、表 1 における硬化触媒は以下の通りである。

TIB KAT 223（ジオクチル錫ビスアセチルアセトネート、TIB Chemicals 社）

ネオスタン S-1（ジオクチルスズ塩と正珪酸エチルの反応物、日東化成社）

ネオスタン U-810（ジオクチル錫ジラウレート、日東化成社）

DBU（1，8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕ウンデカ-7-エン）

ネオスタン U-28（オクチル酸スズ（II）、日東化成社）

オルガチックス TC-750（チタンエチルアセトアセテート、マツモトファインケミカル社）

[0121] [表1]

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5
(A)成分	15	5	5	5	5	15	15	20							
(B)成分	85	95	95	95	95	85	85	80	95		100	100	100	95	95
増粘剤	50	50	50	50	50	50	50	50	50		50	50	50	50	50
接着性付与剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2		2	2	2	2	2
脱溶剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	3
(C)成分 (4価スズ)	1	1							1		1				
ネオスチレン U-100															
TIB KAT 223			1												
ネオスチレン S-1				1								1			
ネオスチレン U-810					1		2	3					3		
DEU														1	
硬化触媒 (2価スズ)															
硬化触媒 (チタン系) オルガチックス TC750	156	156	156	156	156	156	157	158	156		156	156	158	156	156
初期															
粘度 (Pa・s)	276	310	304	296	297	367	349	685	325		309	319	329	332	307
硬化性	8~16h	8~16h	5h3min	3h8min	27h	24h~40h	8~16h	1h52min	28h		7h04min	1h17min	4h53min	30h	>1W
貯蔵60℃2週間後															
粘度 (Pa・s)	351	392	-	-	-	-	-	-	394		-	-	-	-	-
増粘率	127	126	-	-	-	-	-	-	121		-	-	-	-	-
反張時間	54min	46min	-	-	-	-	-	-	1h4min		-	-	-	-	-
貯蔵60℃4週間後															
粘度 (Pa・s)	476	518	573	-	477	622	399	-	489		328	351	381	355	-
増粘率	172	167	188	-	161	169	114	-	150		106	110	116	107	-
反張時間	17min	17min	13min	9min	31min	56min	27min	<6min	17min		2h6min	34min	3h	7~23h	-
引張物性	2.61	2.26	2.19	2.31	2.23	3.00	2.67	2.75	2.37		1.93	2.05	2.02	2.21	-
貯蔵80℃1日間後															
粘度 (Pa・s)	-	-	-	-	-	-	-	-	337		-	-	-	-	-
増粘率	-	-	-	-	-	-	-	-	104		-	-	-	-	-
反張時間	-	-	-	-	-	-	-	-	5h25min		-	-	-	-	-
貯蔵80℃3日間後															
粘度 (Pa・s)	-	-	218	576	424	-	401	555	513		-	380	294	410	320
増粘率	-	-	0.72	1.95	1.46	-	1.15	0.61	1.58		-	1.19	0.69	1.23	1.04
反張時間	-	-	13min	9~13min	25min	-	47min	8~12min	14min		-	33min	4h	8~15h	>1W
引張物性	-	-	2.20	2.36	2.12	-	2.54	2.66	2.25		-	2.14	2.13	2.15	-

*1 硬化速度が速すぎるため測定不可。
 *2 未硬化であったため測定しなかった。

[0122] 表1より以下のことが分かる。(A)成分と(B)成分を配合し、硬化触媒として4価スズを配合した実施例1では、初期(加熱貯蔵前)の皮張時間が8~16時間であるのに対して、50℃で2週間貯蔵後の皮張時間は54分、50℃で4週間貯蔵後の皮張時間は17分であり、加熱下での貯蔵によって硬化性が大きく向上していることが分かる。同様のことが、実施例2~5及び9と、硬化触媒として強塩基を用いた実施例6~8にも言える。

[0123] 一方、(A)成分を配合せずに、(B)成分と4価スズを配合した比較例

1では、初期の皮張時間がおよそ7時間であるのに対して、50℃で4週間貯蔵後の皮張時間はおよそ2時間であり、加熱貯蔵によって硬化性は向上しているものの、実施例1～9と比較するとその向上度は低いことが分かる。同様のことが、比較例2と、硬化触媒として強塩基を用いた比較例3にも言える。

[0124] また、硬化触媒として2価スズを用いた比較例4では加熱貯蔵後の皮張時間が7時間以上であり、加熱貯蔵による硬化性改善効果は低く、チタン系の硬化触媒を用いた比較例5では、硬化性が極めて低く、加熱貯蔵後ですら、1週間以上経過しても硬化しなかった。

[0125] また、実施例1～9のいずれでも加熱貯蔵による大きな増粘は見られず、良好な作業性を維持していることが分かる。つまり、各実施例では、加熱貯蔵によって大きな増粘は見られないにも関わらず、硬化性は格段に改善されている。

さらに、実施例1～9において得られた硬化物の破断強度は、比較例1～3よりも良好であることが分かる。

[0126] (実施例10)

(A)成分として合成例2で得たポリシルセスキオキサン重合体(A-1)15重量部、(B)成分として、合成例5で得たポリオキシプロピレン(B-2)85重量部、ポリオキシプロピレングリコール(三井化学SKCポリウレタン(株)製、商品名:アクトコールP-23)50重量部、表面処理重質炭酸カルシウム(Imerys製、商品名:Carbital 110S)250重量部を混合して充分混練りした後、小型3本ペイントロールに1回通した。この後、120℃で2時間減圧脱水を実施し、50℃以下に冷却した後、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、商品名:Silquest A-171)5重量部、接着性付与剤としてγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製、商品名:Silquest A-1120)3重量部、硬化触媒(C)として

ジブチル錫ジラウレート（日東化成工業（株）製、商品名：ネオスタンＵ－１００）１．０重量部を加えて混練し、４０℃－９０％ＲＨの雰囲気下２４時間の透湿度が１ｍｇ／３３０ｃｃである防湿性のカートリッジ型容器（容量３３０ｃｃ）に充填後密閉して、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を、表２に記載の条件（温度、時間）で静置して貯蔵し、上述したように、初期（貯蔵前）又は貯蔵後に粘度および硬化性を測定した。

[0127] （実施例１１、比較例６）

表２に示すように各成分の配合量を変更した以外は実施例１０と同様にし、硬化性樹脂組成物を得て各評価を行った。尚、表２におけるＴＩＢ ＫＡＴ Ｋ２５はネオデカン酸カリウム（ＴＩＢ Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ製）である。

[0128] [表２]

		実施例		比較例
		10	11	6
(A)成分	A-1	15	15	15
(B)成分	B-2	85	85	85
可塑剤	アクトコールP-23	50	50	50
重質炭カル	Carbital 110S	250	250	250
接着性付与剤	A-1120	3	3	3
脱水剤	A-171	5	5	5
(C)成分(4価スズ)	ネオスタン U-100	1		
(C)成分(強塩基)	DBU		0.5	
硬化触媒(カリウム系)	TIB KAT K25			2
合計		394	393.5	395
初期				
粘度	(Pa・s)	172	167	208
硬化性	皮張時間	8～16h	8～16h	2h36min
貯蔵(50℃4週間)後				
粘度	(Pa・s)	263	218	261
	増粘率	1.53	1.31	1.25
硬化性	皮張時間	48min	3h24min	2h2min
貯蔵(80℃3日間)後				
粘度	(Pa・s)	232	189	238
	増粘率	1.35	1.13	1.14
硬化性	皮張時間	26min	3h10min	2h5min

[0129] 表２から、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を配合し、硬化触媒として４価スズ触媒又は強塩基触媒を用いた実施例１０及び１１では、加熱下での貯蔵によって硬化性の顕著な向上が見られたことが分かる。一方、カリウム系硬化触媒

を用いた比較例 6 では同貯蔵による硬化性の向上はほぼ見られなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 反応性シリル基、及び、ポリシルセスキオキサン骨格のケイ素原子に直接結合した炭化水素基、を有するポリシルセスキオキサン重合体（A）、
- 反応性シリル基を有し、ポリシルセスキオキサン骨格を有さないポリアルキレンオキサイド重合体（B）、並びに
- 4価スズ触媒及び／又は強塩基触媒を含む硬化触媒（C）を含有する原料組成物を、密閉下、40℃以上150℃以下の温度で貯蔵する工程を含む、硬化性樹脂組成物の製造方法。
- [請求項2] 前記貯蔵は、40℃－90％RHの雰囲気下24時間の透湿度が60mg／L以下の容器内で行う、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 貯蔵時間が1時間～8週間である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] ポリシルセスキオキサン重合体（A）とポリアルキレンオキサイド重合体（B）を混合して加熱脱水して、混合物を得る工程、
- 前記混合物を冷却した後、硬化触媒（C）を添加して前記原料組成物を得る工程、をさらに含む、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記強塩基触媒が、アミジン骨格を有する化合物である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項6] ポリシルセスキオキサン重合体（A）が、前記ポリシルセスキオキサン骨格に結合した、ポリアルキレンオキサイド重合体鎖及び／又はポリ（メタ）アクリル重合体鎖をさらに有する、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項7] ポリシルセスキオキサン重合体（A）とポリアルキレンオキサイド重合体（B）の合計のうち、前記ポリシルセスキオキサン重合体（A）の割合が、1～30重量％である、請求項1又は2に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/005020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/00(2006.01)i; *C08G 65/336*(2006.01)i; *C08G 77/46*(2006.01)i; *C08K 5/29*(2006.01)i; *C08K 5/57*(2006.01)i;
C08L 71/02(2006.01)i; *C08L 83/06*(2006.01)i; *C08L 83/10*(2006.01)i
 FI: C08J3/00; C08L83/06; C08L83/10; C08K5/29; C08K5/57; C08G65/336; C08G77/46; C08L71/02

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/00; C08G65/336; C08G77/46; C08K5/29; C08K5/57; C08L71/02; C08L83/06; C08L83/10

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-076420 A (KRI INC) 17 May 2018 (2018-05-17) claims, paragraphs [0032]-[0052], examples	1-3, 6-7
A		4-5
A	JP 2001-506283 A (HITCO CARBON COMPOSITES, INC) 15 May 2001 (2001-05-15) entire text	1-7
A	JP 2011-215205 A (TORAY IND INC) 27 October 2011 (2011-10-27) entire text	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 April 2023

Date of mailing of the international search report

25 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 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/JP2023/005020

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-076420	A	17 May 2018	(Family: none)	
JP	2001-506283	A	15 May 2001	US 5552466 A entire text	
JP	2011-215205	A	27 October 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/00(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i; C08G 77/46(2006.01)i; C08K 5/29(2006.01)i; C08K 5/57(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C08L 83/06(2006.01)i; C08L 83/10(2006.01)i FI: C08J3/00; C08L83/06; C08L83/10; C08K5/29; C08K5/57; C08G65/336; C08G77/46; C08L71/02		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J3/00; C08G65/336; C08G77/46; C08K5/29; C08K5/57; C08L71/02; C08L83/06; C08L83/10 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2018-076420 A（株式会社KR I）17.05.2018（2018-05-17） 請求の範囲,段落0032-0052,実施例	1-3, 6-7
A		4-5
A	JP 2001-506283 A（ハイトコ カーボン コンポジット インコーポレイテッド） 15.05.2001（2001-05-15） 全文	1-7
A	JP 2011-215205 A（東レ株式会社）27.10.2011（2011-10-27） 全文	1-7
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 “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 11.04.2023		国際調査報告の発送日 25.04.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 加賀 直人 4F 9843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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/JP2023/005020

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-076420	A	17.05.2018	(ファミリーなし)	
JP	2001-506283	A	15.05.2001	US 5552466 A	
				全文	
JP	2011-215205	A	27.10.2011	(ファミリーなし)	