

(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6月8日(08.06.2023)



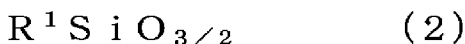
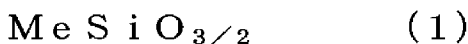
(10) 国際公開番号

WO 2023/100770 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043562
- (22) 国際出願日: 2022年11月25日(25.11.2022)
- (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 2021-194147 2021年11月30日(30.11.2021) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町2-3-23 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森 瑶子(MORI Yoko); 〒1730001 東京都板橋区本町2-3-23 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 榎尾 幹広(KASHIO Mikihiro); 〒1730001 東京都板橋区本町2-3-23 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大石 治仁, 外(OHISHI Haruhito et al.); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町二丁目7番地 協販ビル2階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, 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, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: SILANE COMPOUND POLYMER

(54) 発明の名称: シラン化合物重合体



(57) Abstract: This silane compound polymer has a repeating unit [repeating unit (1)] represented by formula (1) [Me represents a methyl group] and has or does not have a repeating unit [repeating unit (2)] represented by formula (2) [R¹ represents a group selected from the group consisting of unsubstituted alkyl groups having 2-10 carbon atoms, alkyl groups having a substituent group and having 1-10 carbon atoms, unsubstituted aryl groups having 6-12 carbon atoms, and aryl groups having a substituent group and having 6-12 carbon atoms], and satisfies specific requirements 1-4. The silane compound polymer is liquid at room temperature and has thermosetting ability.

(57) 要約: 下記式(1) [Meは、メチル基を表す。] で表される繰り返し単位 [繰り返し単位(1)] を有し、下記式(2) [R¹は、無置換の炭素数2~10のアルキル基、置換基を有する炭素数1~10のアルキル基、無置換の炭素数6~12のアリール基、及び、置換基を有する炭素数6~12のアリール基からなる群から選ばれる基を表す。] で表される繰り返し単位 [繰り返し単位(2)] を有する、又は有しないシラン化合物重合体であって、特定の要件1~4を充足するシラン化合物重合体である。このシラン化合物重合体は、室温で液体であって、かつ、熱硬化性を有する。



WO 2023/100770 A1

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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： シラン化合物重合体

技術分野

[0001] 本発明は、シラン化合物重合体に関する。

背景技術

[0002] 従来、硬化性組成物は用途に応じて様々な改良がなされ、光学部品や成形体の原料、接着剤、コーティング剤等として産業上広く利用されてきている。

また、硬化性組成物は、光素子固定材用接着剤や光素子固定材用封止材等の光素子固定材用組成物としても注目を浴びてきている。

[0003] 光素子には、半導体レーザー（LD）等の各種レーザーや発光ダイオード（LED）等の発光素子、受光素子、複合光素子、光集積回路等がある。

近年においては、発光のピーク波長がより短波長である青色光や白色光の光素子が開発され広く使用されてきている。このような発光のピーク波長の短い発光素子の高輝度化が飛躍的に進み、これに伴い、光素子の発熱量が更に大きくなっていく傾向にある。

[0004] ところが、近年における光素子の高輝度化に伴い、光素子固定材用組成物の硬化物が、より高いエネルギーの光や光素子から発生するより高温の熱に長時間さらされ、接着力が低下するという問題が生じた。

この問題を解決するべく、特許文献1～3には、ポリシルセスキオキサン化合物を主成分とする光素子固定材用組成物が提案されている。

[0005] ところで、これらの光素子固定材用組成物のような硬化性組成物において、室温で固体のポリシルセスキオキサン化合物を主成分として用いる場合、硬化性組成物の塗布性を向上させるために、通常、硬化性組成物に溶剤が添加される。

しかしながら、近年、環境負荷の低減等の観点から硬化性組成物の無溶剤化が望まれている。このため、室温で液体のポリシルセスキオキサン化合物

を合成すべく、これまでに種々の検討が行われてきた。

[0006] 例えば、特許文献4には、有機溶媒を用いずに、3官能ケイ素アルコキシドと水と酸触媒とからなる混合物を加水分解及び重縮合させた後、3官能ケイ素アルコキシドの加水分解によって生じるアルコールを除去することを含むポリシルセスキオキサン液体の製造方法が記載されている。

特許文献4の実施例においては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランを単量体として用いて、種々のポリシルセスキオキサン液体を製造している。

[0007] 特許文献5には、特定の繰り返し単位を有するポリシルセスキオキサンを主成分とするポリシルセスキオキサン液体が記載されている。

特許文献5の製造例においては、エチルトリメトキシシランを単量体として用いて、ポリシルセスキオキサン液体を製造している。

[0008] 特許文献6には、室温で液状のポリシルセスキオキサン等を含有する縮合反応型シリコーン組成物が記載されている。

特許文献6の製造例1、2においては、メチルトリメトキシシランを単量体として用いて、液状のポリシルセスキオキサンを製造している。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2004-359933号公報
特許文献2：特開2005-263869号公報
特許文献3：特開2006-328231号公報
特許文献4：特開2013-253223号公報
特許文献5：特開2016-98245号公報
特許文献6：WO2017/122762号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記のように、特許文献4～6には室温で液体のシラン化合物重合体が記載されている。

しかしながら、本発明者らの検討の結果、メチルトリアルコキシシランを単量体として用いる場合、特許文献4や5の実施例や製造例と同様の反応条件では、室温で液体のシラン化合物重合体が得られ難いことが分かった。

また、特許文献6に記載の方法によれば、メチルトリアルコキシシラン由来の繰り返し単位を有し、かつ、室温で液体のシラン化合物重合体が得られるが、このシラン化合物重合体は熱硬化性に劣るため、硬化触媒を添加しないとシラン化合物重合体が十分に硬化しないことが分かった。

本発明は、これらの問題を解決することを目的としてなされたものであり、メチルトリアルコキシシラン由来の繰り返し単位を有し、室温（25℃、以下同じ）で液体であって、かつ、熱硬化性を有するシラン化合物重合体を提供することを目的とする。

なお、本発明において、「室温で液体」とは、25℃において流動性を有するものをいう。

また、「熱硬化性」とは、硬化触媒が存在しなくても、加熱のみで硬化する性質をいう。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、メチルトリアルコキシシラン由来の繰り返し単位を有するシラン化合物重合体について鋭意検討を重ねた。

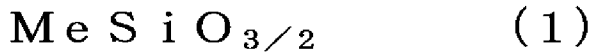
その結果、シラン化合物重合体中のアルコキシ基の量を調節することで、メチルトリアルコキシシラン由来の繰り返し単位を有し、室温で液体であって、かつ、熱硬化性を有するシラン化合物重合体が見出され、本発明を完成するに至った。

[0012] かくして本発明によれば、下記〔1〕～〔7〕のシラン化合物重合体を提供される。

[0013] 〔1〕下記式（1）

[0014]

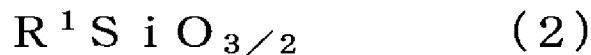
[化1]



[0015] [Meは、メチル基を表す。]

で表される繰り返し単位〔繰り返し単位(1)〕を有し、
下記式(2)

[0016] [化2]



[0017] [R¹は、無置換の炭素数2～10のアルキル基、置換基を有する炭素数1～10のアルキル基、無置換の炭素数6～12のアリール基、及び、置換基を有する炭素数6～12のアリール基からなる群から選ばれる基を表す。]

で表される繰り返し単位〔繰り返し単位(2)〕を有する、又は有しないシラン化合物重合体であって、以下の要件1～4を充足するシラン化合物重合体。

[要件1]

シラン化合物重合体に含まれる繰り返し単位(1)の量が、繰り返し単位(1)と繰り返し単位(2)の合計量に対して70～100モル%である。

[要件2]

シラン化合物重合体の25℃における粘度が、15,000Pa・s以下である。

[要件3]

シラン化合物重合体が、熱硬化性を有する。

[要件4]

シラン化合物重合体が、アルコキシ基を有する。

[2] シラン化合物重合体中の繰り返し単位(1)と繰り返し単位(2)の合計量が、シラン化合物重合体の全繰り返し単位中80～100モル%である、[1]に記載のシラン化合物重合体。

[3] シラン化合物重合体の質量平均分子量(Mw)が500～20,000

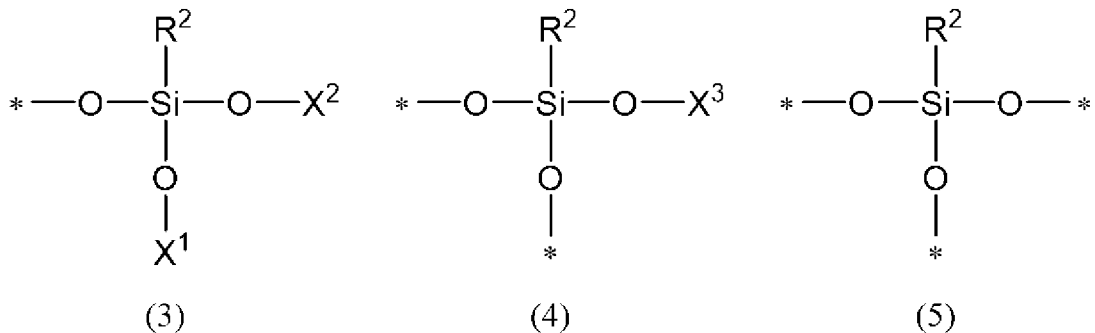
0である、〔1〕又は〔2〕に記載のシラン化合物重合体。

〔4〕シラン化合物重合体が、アルコキシシラン化合物を加水分解重縮合させることで得られるものである、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のシラン化合物重合体。

〔5〕シラン化合物重合体のアルコキシ基残存率が2.5～25%である、〔4〕に記載のシラン化合物重合体。

〔6〕シラン化合物重合体が、下記式（3）で示されるT1サイト、下記式（4）で示されるT2サイト、及び下記式（5）で示されるT3サイトを有するものであって、前記T1サイトの量が、T1サイト、T2サイト、及びT3サイトの合計量に対して2.5～25モル%である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のシラン化合物重合体。

[0018] [化3]



[0019] [R²は、無置換の炭素数1～10のアルキル基、置換基を有する炭素数1～10のアルキル基、無置換の炭素数6～12のアリール基、及び、置換基を有する炭素数6～12のアリール基からなる群から選ばれる基を表す。X¹～X³は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。*には、ケイ素原子が結合している。]

〔7〕アルコキシ基を有するT1サイトの量が、全T1サイト中20～60モル%である、〔6〕に記載のシラン化合物重合体。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、メチルトリアルコキシシラン由来の繰り返し単位を有し、室温で液体であって、かつ、熱硬化性を有するシラン化合物重合体が提供

される。

発明を実施するための形態

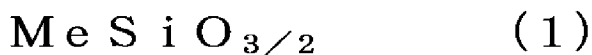
[0021] 《シラン化合物重合体》

本発明のシラン化合物重合体は、上記繰り返し単位（１）を有し、上記繰り返し単位（２）を有する、又は有しないシラン化合物重合体であって、上記要件１～４を充足するシラン化合物重合体である。

[0022] [シラン化合物重合体を構成する繰り返し単位]

本発明のシラン化合物重合体は、下記式（１）で表される繰り返し単位（１）を有するものである。

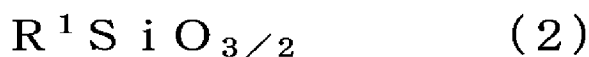
[0023] [化4]



[0024] 式（１）中、Meは、メチル基を表す。

[0025] 本発明のシラン化合物重合体は、下記式（２）で表される繰り返し単位（２）を有する、又は有しないものである。

[0026] [化5]



[0027] 式（２）中、R¹は、無置換の炭素数２～１０のアルキル基、置換基を有する炭素数１～１０のアルキル基、無置換の炭素数６～１２のアリール基、及び、置換基を有する炭素数６～１２のアリール基からなる群から選ばれる基を表す。

[0028] R¹で表される「無置換の炭素数２～１０のアルキル基」の炭素数は、２～６が好ましく、２～３がより好ましい。

「無置換の炭素数２～１０のアルキル基」としては、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等が挙げられる。

[0029] R¹で表される「置換基を有する炭素数１～１０のアルキル基」の炭素数は

、1～6が好ましく、1～3がより好ましい。なお、この炭素数は、置換基を除いた部分（アルキル基の部分）の炭素数を意味するものである。したがって、R¹が「置換基を有する炭素数1～10のアルキル基」である場合、R¹の炭素数は10を超える場合もあり得る。

「置換基を有する炭素数1～10のアルキル基」のアルキル基としては、メチル基や、「無置換の炭素数2～10のアルキル基」として示したものと同様のものが挙げられる。

[0030] 「置換基を有する炭素数1～10のアルキル基」の置換基の原子数（ただし水素原子の数を除く）は、通常1～30、好ましくは1～20である。

「置換基を有する炭素数1～10のアルキル基」の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；フェニル基等のアリール基；等が挙げられる。

[0031] R¹で表される「無置換の炭素数6～12のアリール基」の炭素数は6が好ましい。

「無置換の炭素数6～12のアリール基」としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が挙げられる。

[0032] R¹で表される「置換基を有する炭素数6～12のアリール基」の炭素数は6が好ましい。なお、この炭素数は、置換基を除いた部分（アリール基の部分）の炭素数を意味するものである。したがって、R¹が「置換基を有する炭素数6～12のアリール基」である場合、R¹の炭素数は12を超える場合もあり得る。

「置換基を有する炭素数6～12のアリール基」のアリール基としては、「無置換の炭素数6～12のアリール基」として示したものと同様のものが挙げられる。

[0033] 「置換基を有する炭素数6～12のアリール基」の置換基の原子数（ただし水素原子の数を除く）は、通常1～30、好ましくは1～20である。

「置換基を有する炭素数6～12のアリール基」の置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブ

チル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；等が挙げられる。

[0034] これらの中でも、 R^1 としては、無置換の炭素数2～10のアルキル基、又は無置換の炭素数6～12のアリール基が好ましい。

[0035] 本発明のシラン化合物重合体が繰返し単位(2)を有するとき、本発明のシラン化合物重合体は、1種の R^1 を有するものであってもよいし、2種以上の R^1 を有するものであってもよい。

[0036] 本発明のシラン化合物重合体は、上記要件1を充足する。

すなわち、本発明のシラン化合物重合体において、繰返し単位(1)の量は、繰返し単位(1)と繰返し単位(2)の合計量に対して70～100モル%であり、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%、さらに好ましくは95～100モル%である。

従来、「メチルトリアルコキシシラン由来の繰返し単位を有するシラン化合物重合体」は、室温で固体になり易いという傾向があった。また、特許文献6に記載の方法によれば、メチルトリメトキシシランを単量体として用いて液状のポリシルセスキオキサンが得られるが、この方法で得られるポリシルセスキオキサンは熱硬化性に劣っていた。

一方、本発明のシラン化合物重合体は、繰返し単位(1)（すなわち、メチルトリアルコキシシラン由来の繰返し単位）を多く含むものであるが、要件2及び要件3を満たすもの（すなわち、室温で液体であって、かつ、熱硬化性を有するもの）である。

後述するように、シラン化合物重合体中のアルコキシ基の量を適切に調節することで、要件1、要件2、及び要件3を充足するシラン化合物重合体を得ることができる。

[0037] 本発明のシラン化合物重合体中の繰返し単位(1)と繰返し単位(2)の合計量は、全繰返し単位中、好ましくは80～100モル%、より好

ましくは85～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%である。

繰り返し単位(1)と繰り返し単位(2)の合計量が、全繰り返し単位中80モル%以上のシラン化合物重合体は、室温で液体であって、かつ、熱硬化性を有する傾向がある。

[0038] 本発明のシラン化合物重合体が繰り返し単位(1)や繰り返し単位(2)以外の繰り返し単位を有するとき、繰り返し単位(1)や繰り返し単位(2)以外の繰り返し単位としては、トリメチルメトキシシラン等の1官能シラン化合物に由来する繰り返し単位、ジメチルジメトキシシラン等の2官能シラン化合物に由来する繰り返し単位、3官能シラン化合物に由来する繰り返し単位(ただし、繰り返し単位(1)と繰り返し単位(2)を除く)、テトラメトキシシラン等の4官能シラン化合物に由来する繰り返し単位等が挙げられる。

[0039] [シラン化合物重合体の物性]

本発明のシラン化合物重合体は、上記要件2を充足する。

すなわち、本発明のシラン化合物重合体の25℃における粘度は、15,000 Pa・s以下であり、好ましくは4,000 Pa・s以下、より好ましくは2,000 Pa・s以下である。

本発明のシラン化合物重合体の25℃における粘度が15,000 Pa・s以下であるため、本発明のシラン化合物重合体は室温で十分な流動性を有する。したがって、本発明のシラン化合物重合体は、有機溶媒を含まない硬化性組成物の硬化性成分として適している。

本発明のシラン化合物重合体の25℃における粘度の下限値は特にはないが、通常0.3 Pa・s以上である。

したがって、本発明のシラン化合物重合体は、25℃における粘度が0.3～15,000 Pa・sのものが好ましい。

[0040] 本明細書において、「25℃における粘度」とは、コーン半径(円錐底面の半径)12.5 mm、コーン角度0.5度のコーンプレートを用いた、セ

ん断速度 2.2 s^{-1} に対する粘度をいう。ただし、この測定で $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超える場合、「 25°C における粘度」とは、半径 12.5 mm の平行プレートを用いた、角周波数 2.0 rad/s に対する粘度をいう。

[0041] 本発明のシラン化合物重合体は、上記要件3を充足する。

すなわち、本発明のシラン化合物重合体は、硬化触媒が存在しなくても、加熱のみで十分硬化する。したがって、本発明のシラン化合物重合体は、硬化触媒を含まない硬化性組成物の硬化性成分として適している。

[0042] 本発明のシラン化合物重合体を試料として用いて、実施例に記載の熱硬化性試験を行った場合、撹拌トルクが 0.049 N/cm になるまでの時間は、好ましくは $1,500$ 秒以下、より好ましくは $1,000$ 秒以下である。

撹拌トルクが 0.049 N/cm になるまでの時間が $1,500$ 秒以下のシラン化合物重合体は、熱硬化性に優れる硬化性組成物の硬化性成分としてより適している。

撹拌トルクが 0.049 N/cm になるまでの時間の下限値は特にないが、通常 100 秒以上である。

したがって、本発明のシラン化合物重合体は、実施例に記載の熱硬化性試験を行ったときに、撹拌トルクが 0.049 N/cm になるまでの時間が、 $100 \sim 1,500$ 秒のものが好ましい。

[0043] 本発明のシラン化合物重合体は、上記要件4を充足する。

すなわち、本発明のシラン化合物重合体は、アルコキシ基を有するものである。

要件4を満たすことで、要件1、要件2、及び要件3をいずれも満たすシラン化合物重合体を得られ易くなる。

すなわち、シラン化合物重合体は、メチルトリアルコキシシラン由来の繰り返し単位を多く含むものであっても、アルコキシ基を多く含むことで、室温で液体になる傾向がある。

一方、アルコキシ基が多すぎるシラン化合物重合体は、熱硬化性に劣る傾向がある。

このため、シラン化合物重合体中のアルコキシ基の量を適切に調節することで、要件1、要件2、及び要件3を充足するシラン化合物重合体を得ることができる。

[0044] 後述するように、本発明のシラン化合物重合体は、アルコキシシラン化合物を加水分解重縮合させることで効率よく製造することができる。以下において、本発明のシラン化合物重合体の中で、アルコキシシラン化合物を加水分解重縮合させることで得られるものを、「シラン化合物重合体(A)」と記載することがある。

[0045] シラン化合物重合体(A)のアルコキシ基残存率は、2.5~25%が好ましく、3.0~20%がより好ましい。

シラン化合物重合体(A)のアルコキシ基残存率は、単量体として用いたアルコキシシラン化合物に含まれていたアルコキシ基が、シラン化合物重合体(A)にどの程度残存しているかを表すものである。

アルコキシ基残存率が2.5%以上のシラン化合物重合体(A)は、室温で液体になる傾向がある。

アルコキシ基残存率が25%以下のシラン化合物重合体(A)は、十分な熱硬化性を有する傾向がある。

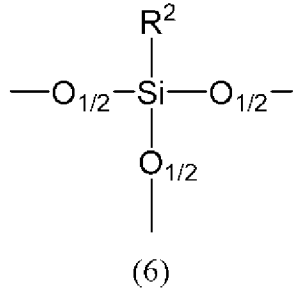
[0046] アルコキシ基残存率は、シラン化合物重合体(A)の¹H-NMRを測定することで算出することができる。例えば、メチルトリエトキシシランを用いてシラン化合物重合体(A)を製造した場合、シラン化合物重合体(A)の¹H-NMRを測定し、メチル基とエトキシ基の割合をピークの面積比に基づいて求めることで、シラン化合物重合体(A)のアルコキシ基残存率を算出することができる。

なお、本発明のシラン化合物重合体は、アセトン等のケトン系溶媒；ベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジメチルスルホキシド等の含硫黄系溶媒；テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；酢酸エチル等のエステル系溶媒；クロロホルム等の含ハロゲン系溶媒；及びこれらの2種以上からなる混合溶媒；等の各種有機溶媒に可溶であるため、これらの溶媒を用いて、本発明の

シラン化合物重合体の溶液状態でのNMRを測定することができる。

[0047] 先に説明した繰り返し単位（１）や繰り返し単位（２）は、下記式（６）で示されるものである。

[0048] [化6]

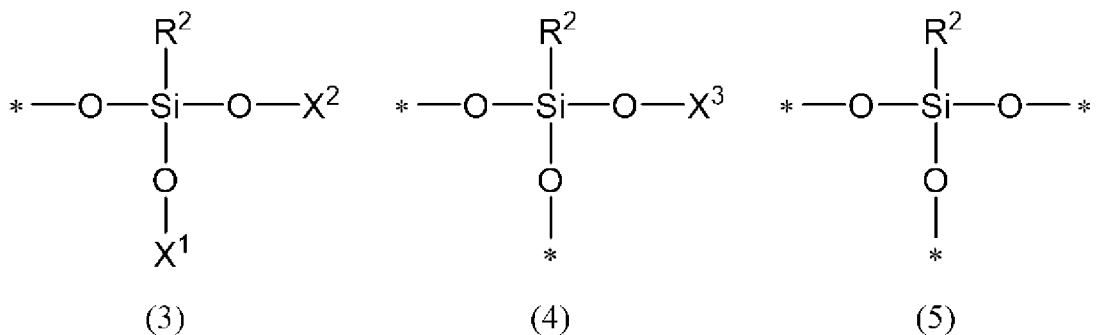


[0049] 式（６）中、 R^2 は、メチル基又は R^1 で表される基を表す。 $\text{O}_{1/2}$ は、酸素原子が隣の繰り返し単位と共有されていることを表す。

[0050] 式（６）で示されるように、本発明のシラン化合物重合体は、一般にTサイトと総称される、ケイ素原子に酸素原子が３つ結合し、それ以外の基（ R^2 で表される基）が１つ結合してなる部分構造を有する。

本発明のシラン化合物重合体に含まれるTサイトとしては、下記式（３）で示されるT1サイト、下記式（４）で示されるT2サイト、下記式（５）で示されるT3サイトが挙げられる。

[0051] [化7]



[0052] 式（３）～（５）中、 R^2 は、前記と同じ意味を表す。 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。 $\text{X}^1 \sim \text{X}^3$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。上記式（３）～（５）中、*には、Si原子が結合している。

[0053] 前記式(3)で示されるT1サイト、式(4)で示されるT2サイト、式(5)で示されるT3サイトの含有割合は、特許文献6に記載されるように、常法に従って、本発明のシラン化合物重合体の溶液状態での $^{29}\text{Si-NMR}$ を測定することにより求めることができる。

式(3)～(5)で示されるように、T3サイトは隣接する3つのSi原子を有し、T2サイトは隣接する2つのSi原子を有するのに対し、T1サイトは、隣接するSi原子は1つだけである。したがって、T1サイトは、シラン化合物重合体の末端部を構成する傾向があり、他の分子と相互作用をする際に重要なサイトである。

シラン化合物重合体の状態(液体又は固体)や熱硬化性は、他の分子との相互作用の結果として表される性質である。したがって、T1サイトの含有量や、T1サイト全体に対する、アルコキシ基含有T1サイトの割合は、前記アルコキシ基残存率と同様、室温で液体であって、かつ、熱硬化性を有するシラン化合物重合体の指標となり得るものである。

[0054] 本発明のシラン化合物重合体に含まれるT1サイトの量は、T1サイト、T2サイト、T3サイトの合計量に対して2.5～25モル%が好ましく、2.5～15モル%がより好ましい。

本発明のシラン化合物重合体において、T1サイト全体に対する、アルコキシ基含有T1サイトの割合は、全T1サイト中20～60モル%が好ましく、25～50%がより好ましい。

T1サイト全体に対する、アルコキシ基含有T1サイトの割合は、実施例に記載の方法にしたがって算出することができる。

[0055] 本発明のシラン化合物重合体の質量平均分子量(Mw)は、好ましくは500～20,000、より好ましくは600～10,000、さらに好ましくは700～5,000である。

本発明のシラン化合物重合体の分子量分布(Mw/Mn)は特に限定されないが、通常1.00～10.00、好ましくは1.10～6.00、より好ましくは1.15～4.00である。

質量平均分子量や分子量分布 (M_w/M_n) が上記範囲内にあるシラン化合物重合体は、硬化性組成物の硬化性成分として好適に用いられる。

質量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、例えば、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算値として求めることができる。

[0056] 本発明のシラン化合物重合体が共重合体である場合、本発明のシラン化合物重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、交互共重合体等のいずれであってもよいが、製造容易性等の観点からは、ランダム共重合体が好ましい。

また、本発明のシラン化合物重合体の構造は、ラダー型構造、ダブルデッカー型構造、籠型構造、部分開裂籠型構造、環状型構造、ランダム型構造のいずれの構造であってもよい。

[0057] 《シラン化合物重合体の製造方法》

本発明のシラン化合物重合体の製造方法は特に限定されない。

本発明のシラン化合物重合体の製造方法としては、例えば、メチルトリアルコキシシランを水、及び酸触媒の存在下で加水分解重縮合させる工程 (工程 P O) と、工程 P O で得られたシラン化合物重合体を精製する工程 (工程 P U) を有するものが挙げられる。

[0058] [工程 P O]

工程 P O は、メチルトリアルコキシシランを水、及び酸触媒の存在下で加水分解重縮合させる工程である。

[0059] 工程 P O においては、必須の単量体としてメチルトリアルコキシシランが用いられる。メチルトリアルコキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン等が挙げられる。

[0060] 工程 P O においては、上記要件 1 を満たすシラン化合物重合体を得られる限り、メチルトリアルコキシシラン以外の 3 官能アルコキシシラン化合物を

単量体として用いてもよい。

メチルトリアルコキシシラン以外の3官能アルコキシシラン化合物としては、下記式(7)で表される3官能アルコキシシラン化合物が挙げられる。

[0061] [化8]



[0062] 式(7)中、 R^1 は前記と同じ意味を表す。ORは、アルコキシ基を表す。ORは、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0063] ORで表されるアルコキシ基の炭素数は、1~6が好ましく、1~3がより好ましい。

ORで表されるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

[0064] 式(7)で表される3官能アルコキシシラン化合物の具体例としては、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリプロポキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン化合物類；

3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリプロポキシシラン等の置換アルキルトリアルコキシシラン化合物類；

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等のアリールトリアルコキシシラン化合物類；

4-メトキシフェニルトリメトキシシラン、4-メトキシフェニルトリエトキシシラン、4-メトキシフェニルトリプロポキシシラン等の置換アリールトリアルコキシシラン化合物類；等が挙げられる。

これらの3官能アルコキシシラン化合物は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0065] メチルトリアルコキシシランの量は、3官能アルコキシシラン化合物の全

量に対して、通常70～100モル%、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%、さらに好ましくは95～100モル%である。

[0066] 工程P0においては、3官能アルコキシシラン化合物に加えて、トリメチルメトキシシラン等の1官能アルコキシシラン化合物、ジメチルジメトキシシラン等の2官能アルコキシシラン化合物、テトラメトキシシラン等の4官能アルコキシシラン化合物を単量体として使用してもよい。

[0067] 3官能アルコキシシラン化合物の量は、アルコキシシラン化合物全体中、好ましくは80～100モル%、より好ましくは85～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%である。

3官能アルコキシシラン化合物の量が、アルコキシシラン化合物全体中80モル%以上であることで、室温で液体であって、かつ、熱硬化性を有するシラン化合物重合体が得られ易くなる。

[0068] 工程P0において反応系内に添加する水の量は、下記式(F1)で導かれる水とアルコキシ基のモル比Mが、0.46～0.86となる量が好ましく、0.48～0.80となる量がより好ましく、0.50～0.70となる量がさらに好ましい。

[0069] [数1]

$$M = M_{H_2O} / M_{OR} \quad (F1)$$

[0070] 式(F1)中、 M_{H_2O} は、反応系内に添加する水の物質質量(モル数)であり、 M_{OR} は、アルコキシシラン化合物中のアルコキシ基の総数(総モル数)である。

例えば、メチルトリアルコキシシラン1モルに対して、水を1モル添加した場合、モル比Mの値は、 $1/3$ (0.33)である。

[0071] モル比Mが0.46～0.86であることで、アルコキシ基を適量含み、上記要件2及び要件3を満たすシラン化合物重合体を効率よく得ることができる。

[0072] 工程（P O）において用いられる酸触媒としては、リン酸、塩酸、ホウ酸、硫酸、硝酸等の無機酸；クエン酸、酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸；等が挙げられる。これらの中でも、リン酸、塩酸、ホウ酸、硫酸、クエン酸、酢酸、及びメタンスルホン酸から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0073] 酸触媒の使用量は、アルコキシシラン化合物の総量に対して、通常0.05～10モル%、好ましくは0.1～5モル%である。

[0074] 工程P Oは、例えば、反応容器に、アルコキシシラン化合物、水、及び、酸触媒を入れ、得られた混合物を攪拌することにより行うことができる。また、反応容器内には、これらの成分の他に有機溶媒が存在していてもよい。

有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類；等が挙げられる。これらの溶媒は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

工程P Oにおいて有機溶媒を使用する場合、アルコキシシラン化合物に対して、体積基準で、好ましくは0.05～3倍、より好ましくは0.1～1.5倍の有機溶媒が用いられる。

[0075] 工程P Oの反応条件は特に限定されない。

工程P Oの反応温度は、通常0～85℃、好ましくは15～75℃である。

工程P Oの反応時間は、通常30分から50時間、好ましくは1～24時間である。

[0076] 工程P Oは、開始から終了まで一定の条件で行うものであってもよいし（

すなわち、1つのステップを有するものであってもよいし）、反応条件が異なる複数のステップを有するものであってもよい。

目的の分子量のシラン化合物重合体を効率よく製造し得ることから、工程P Oは、水、及び酸触媒の存在下で、アルコキシシラン化合物の加水分解を進行させるステップ（ステップP O- I）と、シラン化合物重合体の分子量を調整するステップ（ステップP O- I I）を含むものが好ましい。

[0077] ステップP O- Iは、水、及び酸触媒の存在下で、アルコキシシラン化合物の加水分解を進行させるステップである。

ステップP O- Iは、例えば、反応容器に、アルコキシシラン化合物、水、及び、酸触媒を入れ、得られた混合物を攪拌することにより行うことができる。また、反応容器内には、これらの成分の他に有機溶媒が存在していてもよい。

有機溶媒としては、工程P Oの有機溶媒として先に例示したものが挙げられる。

ステップP O- Iにおいて有機溶媒を使用する場合、アルコキシシラン化合物に対して、体積基準で、好ましくは0.05~1倍、より好ましくは0.1~0.5倍の有機溶媒が用いられる。

[0078] ステップP O- Iの反応条件は特に限定されない。

ステップP O- Iの反応温度は、通常0~50℃、好ましくは15~35℃である。

ステップP O- Iの反応時間は、通常10分から2時間、好ましくは15~90分である。

[0079] アルコキシシラン化合物の加水分解用に添加した水は、ステップP O- Iの終了時において十分に消費されていることが好ましい。水の消費量は、例えば、単量体として、メチルトリエトキシシランを使用する場合、反応生成物について¹H-NMRを測定し、「Si-Me」の量と「Si-OEt」の量とを対比することにより推測することができる。

なお、ステップP O- Iにおいては、アルコキシシラン化合物の加水分解

反応だけでなく、重縮合反応が進行していてもよい。

[0080] ステップP O - I Iは、シラン化合物重合体の分子量を調整するステップである。

すなわち、ステップP O - I Iは、目的の分子量を有するシラン化合物重合体を生成させるために、ステップP O - Iの反応生成物の重縮合反応を進行させるステップである。

[0081] シラン化合物重合体の分子量を調整するために、必要に応じて、ステップP O - I Iを行う際に、反応系内に塩基を添加することが好ましい。

塩基を比較的多めに添加したり、ステップP O - I Iを比較的高い温度で行ったり、ステップP O - I Iの反応時間を長くしたりすることにより、室温で液体であり、熱硬化性を有し、かつ、比較的分子量が大きシラン化合物重合体を得られる傾向がある。また、ステップP O - Iにおいて、酸触媒の量や反応温度を調整して、アルコキシシラン化合物の加水分解反応を促進させることにより、分子量が大きシラン化合物重合体を得られる傾向がある。

一方、塩基を比較的少なめに添加したり、ステップP O - I Iを比較的低い温度で行ったり、ステップP O - I Iの反応時間を短くしたりすることにより、室温で液体であり、熱硬化性を有し、かつ、比較的分子量が小シラン化合物重合体を得られる傾向がある。また、ステップP O - Iにおいて、酸触媒の量や反応温度を調整して、アルコキシシラン化合物の加水分解反応を抑制気味に進行させることにより、分子量が小シラン化合物重合体を得られる傾向がある。

[0082] ステップP O - I Iを行う際に反応系内に塩基を添加する場合、その添加量は、ステップP O - Iにおいて用いた酸触媒に対して、好ましくは0.1～20当量、より好ましくは0.5～8当量である。

反応系内に上記の量の塩基を添加することで、目的の分子量を有するシラン化合物重合体を効率よく製造することができる。

[0083] 塩基としては、アンモニア水；トリメチルアミン、トリエチルアミン、リ

チウムジイソプロピルアミド、リチウムビス（トリメチルシリル）アミド、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、アニリン、ピコリン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、イミダゾール等の有機塩基；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等の有機水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムt-ブトキシド等の金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩；等が挙げられる。

[0084] ステップP0-11の反応条件は特に限定されない。

ステップP0-11の反応温度は、通常20～85℃、好ましくは24～70℃である。

ステップP0-11の反応時間は、通常20分から48時間、好ましくは1～24時間である。

[0085] 従来、シラン化合物重合体を製造する場合、重縮合反応を十分に進行させるために「熟成工程」を設けることがあった。この熟成工程に関しては、例えば、前記特許文献4の段落（0020）には、「3官能ケイ素アルコキシドと水と酸触媒とからなる混合物を好ましくは20～60℃程度の温度で24時間保持し、加水分解及び重縮合を行う。」と記載されている。実際に、特許文献4の実施例では、密閉容器中で、3官能ケイ素アルコキシドと水と酸触媒とからなる混合物を20℃で3時間攪拌した後、60℃で24時間熟成させて（静置して）、シラン化合物重合体を製造している。

[0086] ステップP0-11は、前記熟成工程と同様に重縮合反応を十分に進行させるものではあるが、前記熟成工程とは異なり、攪拌しながら行うことが好ましい。

すなわち、加水分解反応後の混合物を静置するという熟成工程は、特許文献4の実施例のように十分な量の水（3官能ケイ素アルコキシドに対して3

当量の水)を添加し、ほぼ全てのアルコキシ基をヒドロキシ基に置換させた後の重縮合反応に適した工程であると考えられる。一方、本発明のシラン化合物重合体を製造する際は、水とアルコキシ基のモル比Mが0.46~0.86の範囲になる条件で行うことが好ましいため、添加した水が加水分解によって完全に消費された場合であっても、ステップP0-Iの反応生成物にはアルコキシ基が残存している。

このように、ステップP0-Iの反応生成物には、Si-OHとSi-ORが混在しているため、この反応生成物の重縮合反応を効率よく行い、目的の分子量のシラン化合物重合体を得るためには、反応系内を攪拌することが好ましい。

[0087] ステップP0-IIは有機溶媒存在下で行うことが好ましい。ステップP0-IIを有機溶媒存在下で行うことで、反応系内を十分に攪拌することができ、ステップP0-Iの反応生成物の重縮合反応を十分に進行させることができる。

また、ステップP0-Iの反応生成物の重縮合反応を希釈条件下で行うことができるため、分子量の調整を再現性よく行うことができる。

[0088] 有機溶媒としては、工程P0における有機溶媒として先に例示したものが挙げられる。

したがって、ステップP0-Iを有機溶媒の存在下で行った場合、その有機溶媒をそのまま利用してステップP0-IIを行うことができる。

一方、ステップP0-Iを有機溶媒が存在しない状態で行った場合、ステップP0-Iで得られた反応混合物に有機溶媒を加えることで、ステップP0-IIを有機溶媒存在下で行うことができる。

ステップP0-IIにおいて有機溶媒を使用する場合、ステップP0-Iにおいて用いたアルコキシシラン化合物に対して、体積基準で、好ましくは0.05~3倍、より好ましくは0.1~1.5倍の有機溶媒が用いられる。

[0089] ステップP0-IIは開放系で行うことが好ましい。ステップP0-II

を開放系で行うことで、工程P Oにおける生成物である水やアルコールが反応系外に放出され易くなるため、水やアルコールにより重縮合反応が阻害されるのを回避することができる。また、ステップP O- I Iを有機溶剤の存在下で行う場合、過度な加圧状態になることを抑制し得るため、重縮合反応を安全に進行させることができる。

開放系とは、反応系と、その周囲の系が完全に遮断されておらず、互いに分子の移動が可能な状態にある系をいう。

[0090] [工程P U]

工程P Uは、得られたシラン化合物重合体を精製する工程である。

工程P Uを行うことで、高純度のシラン化合物重合体を得ることができる。そのようなシラン化合物重合体は、光素子固定材用組成物等の硬化性組成物の硬化性成分としてより適している。

[0091] 工程P Uとしては、溶媒抽出法による精製工程が挙げられる。

溶媒抽出法による精製工程としては、例えば、以下のステップを有するものが挙げられる。

(ステップP U- I) 工程P Oで得られた反応混合物に、必要に応じて水非混和性の有機溶媒や水を加え、これを攪拌した後、静置して、有機相と水相に分離させるステップ

(ステップP U- I I) ステップP U- Iで生じた有機相を分取し、必要に応じて有機相を水で洗浄するステップ

(ステップP U- I I I) ステップP U- I Iで分取した有機相を乾燥させるステップ

(ステップP U- I V) ステップP U- I I Iで乾燥させた有機相から溶媒を除去するステップ

[0092] ステップP U- Iにおいては、工程P Oで得られた反応混合物が有機相と水相に分離するように、必要に応じて、前記反応混合物に、水非混和性の有機溶媒や水等の溶媒を加える。加える溶媒の量や、有機溶媒の種類は工程P Oで得られた反応混合物が有機相と水相に分離する限り、特に限定されない

。

[0093] シラン化合物重合体は、通常、有機相に含まれる。したがって、ステップPU-IIIにおいては、ステップPU-Iで生じた有機相を分取する。この後、常法に従って、有機相を水で洗浄してもよい。

[0094] ステップPU-IIIにおいては、硫酸マグネシウムの添加等、常法に従って、有機相を乾燥させる。

[0095] ステップPU-IVにおいては、有機相から溶媒を除去する。溶媒の除去は、エバポレーターによる濃縮処理や、真空乾燥処理等、常法に従って行うことができる。

実施例

[0096] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例になんら限定されるものではない。

[0097] [実施例1]

300mlのナス型フラスコに、メチルトリエトキシシラン47.41g (266mmol)を仕込んだ後、これを攪拌しながら、蒸留水9.576g (531mmol)に35質量%塩酸0.0693g (HCl:0.665mmol、メチルトリエトキシシランに対して0.250mol%)を溶解した水溶液を加え、全容を30℃にて1時間攪拌した。系を70℃へ昇温し、そこへ酢酸プロピル11.9gと28%アンモニア水溶液0.040g (NH₃:0.658mmol、HClに対して0.99当量)を加え、2時間攪拌した。

反応液を室温(25℃)まで放冷した後、そこに、酢酸プロピル100g及び水200gを加えて分液処理を行い、反応生成物を含む有機相を分取した。この有機相に硫酸マグネシウムを加えて乾燥処理を行った。硫酸マグネシウムを濾別除去した後、有機相をエバポレーターで濃縮し、次いで、得られた濃縮物を真空乾燥することにより、シラン化合物重合体を得た。

[0098] [実施例2~4、比較例1~3]

第1表に記載の条件に変更したことを除き、実施例1と同様にしてシラン

化合物重合体を得た。

[0099] [表1]

第1表

	ステップPO-I				ステップPO-II							
	モノマー		H ₂ O	M _{PO-I} /M _{PO-II}	HCl		反応条件	反応条件				
	MeSi(OEt) ₃	PhSi(OMe) ₃			添加量	モノマーに対する割合			酢酸プロピル	NH ₃		
実施例1	47.41g (266mmol)	-	9.576g (531mmol)	0.666	0.665mmol	0.250mol%	30°C 1時間	11.9%	0.658mmol	0.99当量	70°C 2時間	
実施例2	23.70g (133mmol)	-	4.785g (266mmol)	0.666	0.665mmol	0.500mol%	30°C 15分	28.3%	1.50mmol	2.2当量	70°C 6時間	
実施例3	47.41g (266mmol)	-	7.182g (399mmol)	0.500	0.664mmol	0.250mol%	30°C 1時間	13.6%	0.658mmol	0.99当量	70°C 2時間	
比較例1	23.70g (133mmol)	-	7.182g (399mmol)	0.999	0.332mmol	0.250mol%	30°C 1時間	13.3g	0.329mmol	0.99当量	70°C 2時間	
比較例2	23.70g (133mmol)	-	2.394g (133mmol)	0.333	0.332mmol	0.250mol%	30°C 1時間	13.3g	0.986mmol	3.0当量	70°C 2時間	
実施例4	14.60g (81.9mmol)	6.96g (35.1mmol)	4.21g (234mmol)	0.666	0.293mmol	0.250mol%	30°C 1時間	6.44g	0.293mmol	1.0当量	70°C 2時間	
比較例3	14.60g (81.9mmol)	6.96g (35.1mmol)	6.32g (351mmol)	0.999	0.293mmol	0.250mol%	30°C 1時間	6.97g	0.293mmol	1.0当量	70°C 2時間	

[0100] 実施例1～4、比較例1～3で得られたシラン化合物重合体について、それぞれ以下の測定、試験を行った。結果を第2表に示す。

[0101] [粘度測定]

実施例 1、3、比較例 2 においては、レオメーター（装置名「MCR 301」、Anton Paar 社製）にて、コーン半径が 12.5 mm、コーン角度が 0.5° のコーンプレートを用い、25°C で 2.2 s⁻¹ の粘度を測定した。

実施例 2、4 においては、半径が 12.5 mm の平行プレートを用い、25°C で 2.0 rad/s の粘度を測定した。

[0102] [熱硬化性試験]

自動硬化時間測定装置「まどか」（株式会社サイバー製）を用いて、以下の条件で硬化時間を測定した。

170°C に加熱されたステンレス板上に、0.20 mL のサンプルを投入し、攪拌した。経時的に攪拌トルクが上昇するため、0.049 N·cm となるまでの時間（秒）を測定した。

この時間に基づき、以下の基準でシラン化合物重合体の熱硬化性を評価した。

なお、比較例 1、比較例 3 で得られたシラン化合物重合体は固体であったため、参考実験として、混合溶媒〔ブチルジグリコールアセテート：トリプロピレングリコールモノブチルエーテル（4：6）〕で希釈したもの（比較例 1 は固形分濃度 90 重量%、比較例 3 は固形分濃度 80 重量%）を試料として用いて、熱硬化性試験を行った。

○：1000 秒以下

△：1000 秒超 1500 秒以下

×：1500 秒超

なお、攪拌条件は以下のとおりである。

・攪拌翼の自転回転数： 200 rpm

・攪拌翼の公転回転数： 80 rpm

・ギャップ（加熱板と攪拌翼間の距離）： 0.2 mm

[0103] [¹H-NMR 測定]

装置名：ブルカー・バイオスピン社製 AV-500

^1H -NMR 共鳴周波数：500 MHz

プローブ：5 mm ϕ 溶液プローブ

測定温度：室温 (25°C)

繰り返し時間：1 s

積算回数：16回

[0104] 〈 ^1H -NMR 試料作製方法〉

シラン化合物重合体濃度：3%

測定溶媒：アセトン- d_6

内部標準：TMS

[0105] [アルコキシ基残存率]

^1H -NMR 測定結果に基づき、メチル基に対するアルコキシ基の割合を求め、シラン化合物重合体のアルコキシ基残存率を算出した。

[0106] [^{29}Si -NMR 測定]

装置名：ブルカー・バイオスピン社製 AV-500

^{29}Si -NMR 共鳴周波数：99.352 MHz

プローブ：5 mm ϕ 溶液プローブ

測定温度：室温 (25°C)

試料回転数：20 kHz

測定法：インバースゲートデカップリング法

^{29}Si フリップ角：90°

^{29}Si 90° パルス幅：8.0 μs

繰り返し時間：5 s

積算回数：9200回

観測幅：30 kHz

[0107] 〈 ^{29}Si -NMR 試料作製方法〉

緩和時間短縮のため、緩和試薬として $\text{Fe}(\text{acac})_3$ を添加し測定した。

シラン化合物重合体濃度：15%

Fe(acac)₃濃度：0.6%

測定溶媒：アセトン-d₆

内部標準：TMS

[0108] 〈波形処理解析〉

フーリエ変換後のスペクトルの各ピークについて、ピークトップの位置によりケミカルシフトを求め、積分を行った。

[0109] なお、メチルトリエトキシシランの単独重合体においては、以下の範囲の積分値に基づき、T1サイト、T2サイト、T3サイトの量をそれぞれ求めた。

T1サイト：-52.0~-45.0 ppm

T2サイト：-60.7~-52.0 ppm

T3サイト：-71.5~-60.7 ppm

また、メチルトリエトキシシランとフェニルトリメトキシシランの共重合体においては、以下の範囲の積分値に基づき、T1サイト、T2サイト、T3サイトの量をそれぞれ求めた。

T1サイト：-51.0~-46.0 ppm

T2サイト：-74.0~-68.5 ppm、-60.5~-51.0 ppm

T3サイト：-83.0~-74.0 ppm、-68.5~-60.5 ppm

[0110] [T1サイト全体に対する、アルコキシ基含有T1サイトの割合]

²⁹Si-NMR測定を行い、以下の範囲の積分値に基づいて、アルコキシ基を1つ又は2つ有するT1サイトの量を求めた。

メチルトリエトキシシランの単独重合体：-52.0~-50.0 ppm

メチルトリエトキシシランとフェニルトリメトキシシランの共重合体：-50.3~-49.0 ppm

次いで、これらの領域の積分値を基に、T1サイト全体に対する、アルコ

キシ基含有T1サイトの割合 (T1 (OR) / T1 (total)) を算出した。

[0111] [平均分子量測定]

シラン化合物重合体の質量平均分子量 (Mw) は、以下の装置及び条件にて測定した。

装置名：HLC-8220GPC、東ソー株式会社製

カラム：「TSK guard column SuperH-H」「TSK gel SuperHM-H」「TSK gel SuperHM-H」「TSK gel SuperH2000」を順次連結したもの

溶媒：テトラヒドロフラン

標準物質：ポリスチレン

注入量：20 μ l

測定温度：40℃

流速：0.6 ml / 分

検出器：示差屈折計

[0112]

[表2]

第2表

	M _w /M _n	状態 (25℃)	粘度 (25℃) [Pa·s]	熱硬化性試験		アルコキシ基 残存率 [%]	²⁹ Si-NMR				質量 平均 分子量
				硬化 時間 [秒]	評価		T1 [%]	T2 [%]	T3 [%]	T1(OR)/T1(total) [%]	
実施例1	0.666	液体	32.24	734	○	4.2	2.9	37.8	59.3	34.0	2,000
実施例2	0.666	液体	758	585	○	6.2	8.0	46.7	45.3	33.0	3,600
実施例3	0.500	液体	0.31	1400	△	11.5	4.5	51.6	44.0	48.4	1,300
比較例1	0.999	固体	-	597	○	2.2	2.0	40.4	57.6	18.8	1,600
比較例2	0.333	液体	0.03	3600超	×	32.0	26.2	41.1	32.7	83.9	1,800
実施例4	0.666	液体	159.8	664	○	7.6	4.7	46.7	48.6	25.0	1,300
比較例3	0.999	固体	-	311	○	2.6	0.9	44.4	54.7	23.2	1,300

[0113] 第1表及び第2表から以下のことが分かる。

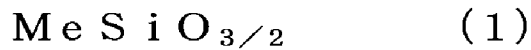
実施例1～4で得られたシラン化合物重合体は、メチルトリアルコキシシラン由来の繰り返し単位を含むものであるが、室温で液体であって、かつ、熱硬化性を有するものである。

一方、比較例 1、3 で得られたシラン化合物重合体は室温で固体である。
また、比較例 2 で得られたシラン化合物重合体は室温で液体であるが、熱硬化性に劣っている。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1)

[化1]

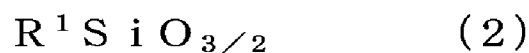


[Meは、メチル基を表す。]

で表される繰り返し単位〔繰り返し単位 (1)〕を有し、

下記式 (2)

[化2]



[R¹は、無置換の炭素数2～10のアルキル基、置換基を有する炭素数1～10のアルキル基、無置換の炭素数6～12のアリール基、及び、置換基を有する炭素数6～12のアリール基からなる群から選ばれる基を表す。]

で表される繰り返し単位〔繰り返し単位 (2)〕を有する、又は有しないシラン化合物重合体であって、以下の要件1～4を充足するシラン化合物重合体。

[要件1]

シラン化合物重合体に含まれる繰り返し単位 (1) の量が、繰り返し単位 (1) と繰り返し単位 (2) の合計量に対して70～100モル%である。

[要件2]

シラン化合物重合体の25℃における粘度が、15,000Pa・s以下である。

[要件3]

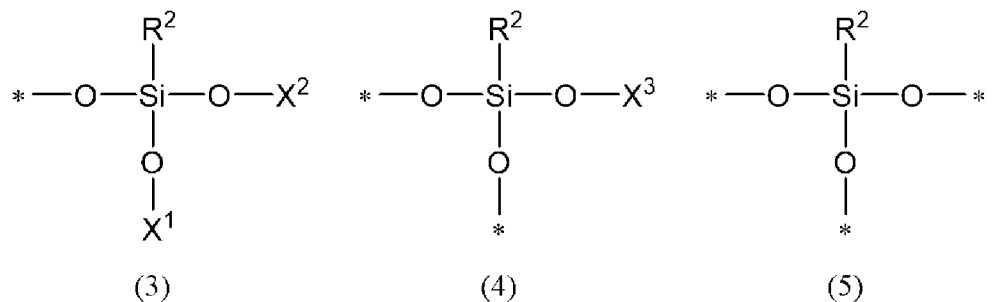
シラン化合物重合体が、熱硬化性を有する。

[要件4]

シラン化合物重合体が、アルコキシ基を有する。

- [請求項2] シラン化合物重合体中の繰り返し単位（１）と繰り返し単位（２）の合計量が、シラン化合物重合体の全繰り返し単位中８０～１００モル％である、請求項１に記載のシラン化合物重合体。
- [請求項3] シラン化合物重合体の質量平均分子量（Mw）が５００～２０，０００である、請求項１に記載のシラン化合物重合体。
- [請求項4] シラン化合物重合体が、アルコキシシラン化合物を加水分解重縮合させることで得られるものである、請求項１に記載のシラン化合物重合体。
- [請求項5] シラン化合物重合体のアルコキシ基残存率が２．５～２５％である、請求項４に記載のシラン化合物重合体。
- [請求項6] シラン化合物重合体が、下記式（３）で示されるＴ１サイト、下記式（４）で示されるＴ２サイト、及び下記式（５）で示されるＴ３サイトを有するものであって、前記Ｔ１サイトの量が、Ｔ１サイト、Ｔ２サイト、及びＴ３サイトの合計量に対して２．５～２５モル％である、請求項１に記載のシラン化合物重合体。

[化3]



〔R²は、無置換の炭素数１～１０のアルキル基、置換基を有する炭素数１～１０のアルキル基、無置換の炭素数６～１２のアリール基、及び、置換基を有する炭素数６～１２のアリール基からなる群から選ばれる基を表す。X¹～X³は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。*には、ケイ素原子が結合している。〕

- [請求項7] アルコキシ基を有するＴ１サイトの量が、全Ｔ１サイト中２０～６０モル％である、請求項６に記載のシラン化合物重合体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C08G 77/06(2006.01) FI: C08G77/06		
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) C08G77/06		
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) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2017/122796 A1 (CITIZEN WATCH CO LTD) 20 July 2017 (2017-07-20) production examples 2, 3, paragraphs [0088]-[0089]	1-7
X	WO 2017/122762 A1 (PELNOX LTD) 20 July 2017 (2017-07-20) production examples 2, 3, paragraphs [0080]-[0081]	1-7
X	JP 2000-281971 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 10 October 2000 (2000-10-10) comparative example 2, paragraphs [0137]-[0139], table 2	1-7
A	JP 2014-171974 A (ASAHI GLASS CO LTD) 22 September 2014 (2014-09-22)	1-7
A	JP 2016-146434 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 12 August 2016 (2016-08-12)	1-7
A	ABE, Y. et al. Preparation and properties of flexible thin films by acid-catalyzed hydrolytic polycondensation of methyltrimethoxysilane, Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. 1995, vol. 33, no. 4, pp. 751-754, https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330416 Results and Discussion	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 24 January 2023		Date of mailing of the international search report 14 February 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/JP2022/043562

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2017/122796	A1	20 July 2017	US 2018/0323355 A1 production examples 2, 3, paragraphs [0100]-[0101]	
				CN 108475713 A	
				KR 10-2018-0103852 A	
				TW 201801351 A	
WO	2017/122762	A1	20 July 2017	CN 108463508 A	
				KR 10-2018-0103115 A	
				TW 201736515 A	
JP	2000-281971	A	10 October 2000	(Family: none)	
JP	2014-171974	A	22 September 2014	(Family: none)	
JP	2016-146434	A	12 August 2016	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 77/06(2006.01)i FI: C08G77/06		
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）） C08G77/06 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） 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
X	WO 2017/122796 A1 (シチズン時計株式会社) 20.07.2017 (2017-07-20) 製造例2, 3, [0088]-[0089]	1-7
X	WO 2017/122762 A1 (ペルノックス株式会社) 20.07.2017 (2017-07-20) 製造例2, 3, [0080]-[0081]	1-7
X	JP 2000-281971 A (信越化学工業株式会社) 10.10.2000 (2000-10-10) 比較調製例2, [0137]-[0139], 表2	1-7
A	JP 2014-171974 A (旭硝子株式会社) 22.09.2014 (2014-09-22)	1-7
A	JP 2016-146434 A (住友化学株式会社) 12.08.2016 (2016-08-12)	1-7
A	ABE Y., et al., Preparation and properties of flexible thin films by acid-catalyzed hydrolytic polycondensation of methyltrimethoxysilane, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1995, vol. 33, no. 4, pages 751-754, https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330416 RESULTS AND DISCUSSIONS	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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	24.01.2023	国際調査報告の発送日 14.02.2023
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） 今井 督 4J 5812 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/043562

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2017/122796	A1	20.07.2017	US 2018/0323355 A1 製造例2, 3, [0100]-[0101]	
				CN 108475713 A	
				KR 10-2018-0103852 A	
				TW 201801351 A	
WO	2017/122762	A1	20.07.2017	CN 108463508 A	
				KR 10-2018-0103115 A	
				TW 201736515 A	
JP	2000-281971	A	10.10.2000	(ファミリーなし)	
JP	2014-171974	A	22.09.2014	(ファミリーなし)	
JP	2016-146434	A	12.08.2016	(ファミリーなし)	