

(19) 日本国特許庁(JP)

**再公表特許(A1)**

(11) 国際公開番号

**W02013/153773**

発行日 平成27年12月17日 (2015.12.17)

(43) 国際公開日 **平成25年10月17日 (2013.10.17)**

|                   |                  |            |             |
|-------------------|------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl.      |                  | F I        | テーマコード (参考) |
| <b>CO8G 77/08</b> | <b>(2006.01)</b> | CO8G 77/08 | 4J034       |
| <b>CO8G 18/22</b> | <b>(2006.01)</b> | CO8G 18/22 | 4J246       |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

|              |                              |          |  |
|--------------|------------------------------|----------|--|
| 出願番号         | 特願2014-510042 (P2014-510042) | (71) 出願人 | 304026696<br>国立大学法人三重大学<br>三重県津市栗真町屋町1577          |
| (21) 国際出願番号  | PCT/JP2013/002274            | (74) 代理人 | 100110973<br>弁理士 長谷川 洋                             |
| (22) 国際出願日   | 平成25年4月2日 (2013.4.2)         | (72) 発明者 | 中村 修平<br>三重県津市栗真町屋町1577 国立大学<br>法人三重大学 大学院工学研究科内   |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2012-88447 (P2012-88447)   | (72) 発明者 | 田中 義身<br>三重県津市栗真町屋町1577 国立大学<br>法人三重大学 大学院工学研究科内   |
| (32) 優先日     | 平成24年4月9日 (2012.4.9)         | (72) 発明者 | 狩野 幹人<br>三重県津市栗真町屋町1577 国立大学<br>法人三重大学 社会連携研究センター内 |
| (33) 優先権主張国  | 日本国 (JP)                     |          |  |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物およびそれを用いて硬化させた合成樹脂

## (57) 【要約】

## 【課題】

安定性が高く、かつ硬化特性に優れた硬化性組成物を提供する。

## 【解決手段】

本発明は、合成樹脂用の硬化触媒として機能する硬化性組成物であって、(A)チタニウムアルコキシドと、(B)チタニウムアルコキシドを安定化させる2座配位有機キレート化剤と、(C)グアニジン化合物とを含み、(A)チタニウムアルコキシド、(B)2座配位有機キレート化剤および(C)グアニジン化合物をそれぞれモル比にて1:0.5~3:0.5~2にて含む硬化性組成物およびそれを用いて硬化させた合成樹脂に関する。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

合成樹脂用の硬化触媒として機能する硬化性組成物であって、

(A) チタニウムアルコキシドと、

(B) 上記チタニウムアルコキシドを安定化させる 2 座配位有機キレート化剤と、

(C) グアニジン化合物と、

を含み、

(A) チタニウムアルコキシド、(B) 2 座配位有機キレート化剤および(C) グアニジン化合物をそれぞれモル比にて 1 : 0.5 ~ 3 : 0.5 ~ 2 にて含む硬化性組成物。

**【請求項 2】**

前記(B) 2 座配位有機キレート化剤をアセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンの内の少なくともいずれか 1 つとし、

前記(C) グアニジン化合物を 1 - フェニルグアニジンおよび 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジンの内の少なくともいずれか 1 つとすることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性組成物。

**【請求項 3】**

請求項 1 または請求項 2 に記載の硬化性組成物を用いて、反応性シラノール基を有するポリジメチルシロキサンのシラノール縮合を生ぜしめて硬化して成る合成樹脂。

**【請求項 4】**

請求項 1 または請求項 2 に記載の硬化性組成物に加えて、アルコキシランを架橋剤として加えて、反応性シラノール基を有するポリジメチルシロキサンのシロキサン結合を生ぜしめて硬化して成る合成樹脂。

**【請求項 5】**

請求項 1 または請求項 2 に記載の硬化性組成物を用いて、ポリエーテルあるいはアクリル系ポリマーを主鎖とする架橋性シリル基ポリマーのシロキサン結合を生ぜしめて硬化して成る合成樹脂。

**【請求項 6】**

請求項 1 または請求項 2 に記載の硬化性組成物を用いて、ポリオールとポリイソシアネートの反応によるウレタン結合を生ぜしめて硬化して成る合成樹脂。

**【発明の詳細な説明】****【クロスレファレンス】****【0001】**

本出願は、2012年4月9日に日本国において出願された特願2012-088447に基づき優先権を主張し、当該出願に記載された内容は、本明細書に援用する。また、本願において引用した特許、特許出願及び文献に記載された内容は、本明細書に援用する。

**【技術分野】****【0002】**

本発明は、硬化性組成物およびそれを用いて硬化させた合成樹脂に関する。

**【背景技術】****【0003】**

従来から、合成樹脂用の硬化性組成物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機錫化合物が広く用いられている。近年、環境面および健康面の両面で負荷の小さな化合物への転換が強く望まれるようになり、アミン化合物やカルボン酸化合物(特許文献1を参照)、安全性の問題の少ないビスマス化合物(特許文献2を参照)あるいはチタニウムアルコキシド系触媒、シラノール縮合触媒としてのグアニジン化合物(特許文献3を参照)等を使用することが提案されているが、現用の有機錫化合物系の硬化性組成物を代替するには至っていない。

**【0004】**

上記のチタニウムアルコキシドは、シリコーン系樹脂やポリウレタン樹脂の硬化性組成

10

20

30

40

50

物としての機能を有することは既に知られている。チタニウムアルコキシドの通常環境下での最終分解生成物は二酸化チタンである。二酸化チタンは、食品添加物や化粧品にも添加される安全性の高い化合物である。このような理由から、チタニウムアルコキシドは、合成樹脂の硬化性組成物の代替として、最有力視されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開平08-41358号公報

【特許文献2】特開平05-39428号公報

【特許文献3】国際公開W02007/094272号公報

10

【特許文献4】特開2005-248175号公報

【特許文献5】国際公開W02007/094276号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、チタニウムアルコキシド系の硬化性組成物は、水分に対して不安定であり、加水分解しやすいという問題がある。このような問題を解決するために、チタニウムアルコキシドにアセト酢酸エチルやヒドロキシカルボン酸エステル等を配位させ、安定性と硬化性を向上させることも可能である。しかし、それでも、チタニウムアルコキシド系の硬化性組成物は、有機錫化合物ほどの硬化特性を発揮できず、未だ、汎用性の高い硬化性組成物には至っていない。一方、強塩基性の化合物であるグアニジン化合物は、反応性ケイ素基を有する有機重合体の硬化剤として働くことは知られている。しかし、グアニジン化合物は、非常に不安定な化合物であるため、硬化触媒として適していない。例えば、ジフェニルグアニジンなどのアリール基が複数置換したグアニジン化合物は、硬化触媒としては活性が低いという報告がある（例えば、特許文献4、特許文献5を参照）。

20

【0007】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、安定性が高く、かつ硬化特性に優れた硬化性組成物およびそれを用いて硬化させた合成樹脂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】

30

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行ってきた結果、チタニウムアルコキシドを2座配位のキレート化剤で安定化させ、そこにグアニジン化合物を特定の割合で配合すると、反応性シラノール基含有または反応性シリル基含有ポリマーなどの反応性ケイ素を有する有機重合体から製造される樹脂およびポリウレタン樹脂等の硬化性組成物として現用の有機錫化合物以上の硬化特性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

上記目的を解決するための本発明の一形態は、合成樹脂用の硬化触媒として機能する硬化性組成物であって、(A)チタニウムアルコキシドと、(B)チタニウムアルコキシドを安定化させる2座配位有機キレート化剤と、(C)グアニジン化合物とを含み、(A)チタニウムアルコキシド、(B)2座配位有機キレート化剤および(C)グアニジン化合物をそれぞれモル比にて1:0.5~3:0.5~2にて含む硬化性組成物である。

40

【0010】

本発明の別の形態は、さらに、(B)2座配位有機キレート化剤をアセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンの内の少なくともいずれか1つとし、(C)グアニジン化合物を1-フェニルグアニジンおよび1,1,3,3-テトラメチルグアニジンの内の少なくともいずれか1つとする硬化性組成物である。

【0011】

本発明の一形態は、上述の硬化性組成物を用いて、反応性シラノール基を有するポリジ

50

メチルシロキサンのシラノール縮合を生ぜしめて硬化して成る合成樹脂である。

【0012】

本発明の一形態は、上述の硬化性組成物に加えて、アルコキシランを架橋剤として加えて、反応性シラノール基を有するポリジメチルシロキサンのシロキサン結合を生ぜしめて硬化して成る合成樹脂である。

【0013】

本発明の一形態は、上述の硬化性組成物を用いて、ポリエーテルあるいはアクリル系ポリマーを主鎖とする架橋性シリル基ポリマーのシロキサン結合を生ぜしめて硬化して成る合成樹脂である。

【0014】

本発明の一形態は、上述の硬化性組成物を用いて、ポリオールとポリイソシアネートの反応によるウレタン結合を生ぜしめて硬化して成る合成樹脂である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、安定性が高く、かつ硬化特性に優れた硬化性組成物およびそれを用いて硬化させた合成樹脂を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】図1は、実施例1, 2および比較例1~8の各試料の生成物の分子量分布測定結果を示す。

【図2】図2は、表3に示す各試料を用いて作製した各硬化体の引張特性を示す。

【図3】図3は、実施例4および比較例13の結果を示す。

【図4】図4は、表4に示す実施例5および比較例14~16の各試料をシャーレに展開した後の粘度の経時変化（増粘率の変化）を示す。

【図5】図5は、表4に示す実施例5, 5a, 5b, 5cの各試料をシャーレに展開した後の粘度の経時変化（増粘率の変化）を示す。

【図6】図6は、表7に示す各試料をシャーレに展開した後の粘度の経時変化を示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下に、本発明に係る硬化性組成物およびそれを用いて硬化させた合成樹脂の各実施の形態について説明する。

【0018】

< 1. 硬化性組成物 >

この実施の形態に係る硬化性組成物は、合成樹脂用の硬化触媒として機能するものであって、

(A) チタニウムアルコキシドと、

(B) チタニウムアルコキシドを安定化させる2座配位有機キレート化剤と、

(C) グアニジン化合物と、

を含み、

(A) チタニウムアルコキシド、(B) 2座配位有機キレート化剤および(C) グアニジン化合物をそれぞれモル比にて1:0.5~3:0.5~2にて含む。以下、(A)、(B)および(C)について詳述する。

【0019】

(1) 硬化性組成物の主成分

(A) チタニウムアルコキシド

この実施の形態に係る硬化性組成物中の一成分であるチタニウムアルコキシドとしては、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラアリルオキシド、チタニウムテトラ*n*-プロポキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラ*n*-ブトキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムテトラ*s*<sub>e</sub>*c*-ブトキシド、チタニウムテトラ*t*-ブトキシド、チタニウムテトラ*n*-ペンチルオ

10

20

30

40

50

キシド、チタニウムテトラシクロペンチルオキシド、チタニウムテトラヘキシルオキシド、チタニウムテトラシクロヘキシルオキシド、チタニウムテトラベンジルオキシド、チタニウムテトラオクチルオキシド、チタニウムテトラキス(2-エチルヘキシルオキシド)、チタニウムテトラデシルオキシド、チタニウムテトラドデシルオキシド、チタニウムテトラステアリルオキシド、チタニウムテトラプトキシドダイマー、チタニウムテトラキス(8-ヒドロキシオクチルオキシド)、チタニウムジイソプロポキシドビス(2-エチル-1,3-ヘキサジオラト)、チタニウムビス(2-エチルヘキシルオキシ)ビス(2-エチル-1,3-ヘキサジオラト)、チタニウムテトラキス(2-クロロエトキシド)、チタニウムテトラキス(2-プロモエトキシド)、チタニウムテトラキス(2-メトキシエトキシド)、チタニウムテトラキス(2-エトキシエトキシド)、チタニウムプトキシドトリメトキシド、チタニウムジプトキシドジメトキシド、チタニウムプトキシドトリイソプロポキシド、チタニウムジプトキシドジイソプロポキシド、チタニウムテトラフェノキシド、チタニウムテトラキス(o-クロロフェノキシド)、チタニウムテトラキス(m-ニトロフェノキシド)、チタニウムテトラキス(p-メチルフェノキシド)、チタニウムテトラキス(トリメチルシリルオキシド)等を好適に例示できる。

10

#### 【0020】

これらのチタニウムアルコキシドは、単独で用いてもよいし、複数用いても構わない。これらの中でも、炭素数1~12のアルコキシド基を含むチタニウムアルコキシドがより好ましく、炭素数1~6のアルコキシド基を含むチタニウムアルコキシドがさらに好ましい。また、これらのオリゴマーも使用することができる。チタニウムアルコキシドのより好ましい例は、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラオルソエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、またはチタニウムテトラプトキシドである。取り扱い容易さ、入手容易さおよび硬化性の観点からは、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラn-プトキシド、チタニウムテトラt-プトキシドが好ましい。また、チタニウムアルコキシドの効果を阻害しない範囲で、チタニウムアルコキシド以外に、アルミニウムあるいはジルコニウムアルコキシド等のチタニウム以外の金属アルコキシドを併用しても良い。

20

#### 【0021】

##### (B) 2座配位有機キレート化剤

チタニウムアルコキシドを安定化するための2座配位有機キレート化剤(単に、「キレート化剤」と称する)として、一般式： $R(CO)-CH_2-X$ (R;アルキル基、アリール基、またはベンジル基、X;電子吸引性基)で表される活性メチレン化合物を好適に用いることができる。活性メチレン化合物として、例えば、アセチルアセトン、マロン酸ジエステル、アセト酢酸エステル、シアノ酢酸エステル、メルドラム酸などを例示できる。マロン酸ジエステルとして、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジn-プロピル、マロン酸ジn-ブチル、マロン酸ジ2-エチルヘキシル、マロン酸エチルn-ブチル、マロン酸メチルn-ブチル、マロン酸エチルト-ブチル、マロン酸メチルト-ブチル、メチルマロン酸ジエチル、マロン酸ジベンジル、マロン酸ジフェニル、マロン酸ベンジルメチル、マロン酸エチルフェニル、マロン酸t-ブチルフェニル、イソプロピリデンマロネート等を例示できる。また、アセト酢酸エステルとしては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸n-プロピル、アセト酢酸t-ブチル、アセト酢酸n-ブチル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸フェニル等を例示できる。シアノ酢酸エステルとしては、例えば、シアノ酢酸メチル、シアノ酢酸エチル、シアノ酢酸n-プロピル、シアノ酢酸i-プロピル、シアノ酢酸n-ブチル、シアノ酢酸i-ブチル、シアノ酢酸t-ブチル、シアノ酢酸ベンジル、ジフェニルシアノ酢酸メチル、ジフェニルシアノ酢酸エチル、2-メチルフェニルシアノ酢酸メチル、2-メチルフェニルシアノ酢酸エチル等が例示できる。これらの活性メチレン化合物のうち、特に好ましいのは、アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトンである。

30

40

50

## 【 0 0 2 2 】

## ( C ) グアニジン化合物

グアニジン化合物は、一般式： $R^1 N = C ( N R^1 )_2$  ( 5 個の  $R^1$  の内の任意の 1 個は有機基であり、残り 4 個の  $R^1$  は、それぞれ独立に、水素原子、飽和炭化水素基、 $- C ( = N R^2 ) - N R^2$  ( 3 個の  $R^2$  はそれぞれ独立に水素原子または有機基 )、または、 $= C ( - N R^2 )_2$  ( 4 個の  $R^2$  はそれぞれ独立に水素原子または有機基 ) で、表される。

## 【 0 0 2 3 】

グアニジン化合物としては、たとえば、1, 1, 2 - トリメチルグアニジン、1, 2, 3 - トリメチルグアニジン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 1, 2, 2, 3 - ペンタメチルグアニジン、2 - エチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1 - ベンジルグアニジン、1, 3 - ジベンジルグアニジン、1 - ベンジル - 2, 3 - ジメチルグアニジン、1 - フェニルグアニジン、1 - ( o - トリル ) グアニジン、1 - ( 3 - メチルフェニル ) グアニジン、1 - ( 4 - メチルフェニル ) グアニジン、1 - ( 2 - クロロフェニル ) グアニジン、1 - ( 4 - クロロフェニル ) グアニジン、1 - ( 2, 3 - キシリル ) グアニジン、1 - ( 2, 6 - キシリル ) グアニジン、1 - ( 1 - ナフチル ) グアニジン、2 - フェニル - 1, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - フェニル - 1 - メチルグアニジン、1 - ( 4 - クロロフェニル ) - 3 - ( 1 - メチルエチル ) グアニジン、1 - ( 4 - メチルフェニル ) - 3 - オクチルグアニジン、1 - ( 4 - メトキシフェニル ) グアニジン、1, 1' - [ 4 - ( ドデシルオキシ ) - m - フェニレン ] ビスグアニジン、1 - ( 4 - ニトロフェニル ) グアニジン、4 - グアニジノ安息香酸、2 - ( フェニルイミノ ) イミダゾリジン、2 - ( 5, 6, 7, 8 - テトラヒドロナフタレン - 1 - イルアミノ ) - 2 - イミダゾリン、N - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) - 2, 3 - キシリジン、N - ( 2 - イミダゾリン - 2 - イル ) - 1 - ナフタレンアミン、1, 1' - [ メチレンビス ( p - フェニレン ) ] ビスグアニジン、1, 5, 7 - トリアザピシクロ [ 4 . 4 . 0 ] - 5 - デセン、7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザピシクロ [ 4 . 4 . 0 ] - 5 - デセン、7 - n - プロピル - 1, 5, 7 - トリアザピシクロ [ 4 . 4 . 0 ] - 5 - デセン、7 - イソプロピル - 1, 5, 7 - トリアザピシクロ [ 4 . 4 . 0 ] - 5 - デセン、7 - n - ブチル - 1, 5, 7 - トリアザピシクロ [ 4 . 4 . 0 ] - 5 - デセン、7 - n - シクロヘキシル - 1, 5, 7 - トリアザピシクロ [ 4 . 4 . 0 ] - 5 - デセン、2, 3, 5, 6 - テトラヒドロ - 3 - フェニル - 1H - イミダゾ [ 1, 2 - a ] イミダゾールなどのグアニジン化合物； 1 - メチルピグアニド、1 - n - ブチルピグアニド、1 - ( 2 - エチルヘキシル ) ピグアニド、1 - n - オクタデシルピグアニド、1, 1 - ジメチルピグアニド、1, 1 - ジエチルピグアニド、1 - シクロヘキシルピグアニド、1 - アリルピグアニド、1 - フェニルピグアニド、1 - ( o - トリル ) ピグアニド、1 - ( 3 - メチルフェニル ) ピグアニド、1 - ( 4 - メチルフェニル ) ピグアニド、1 - ( 2 - クロロフェニル ) ピグアニド、1 - ( 4 - クロロフェニル ) ピグアニド、1 - ( 2, 3 - キシリル ) ピグアニド、1 - ( 2, 6 - キシリル ) ピグアニド、1 - ( 1 - ナフチル ) ピグアニド、1, 3 - ジフェニルピグアニド、1, 5 - ジフェニルピグアニド、1 - フェニル - 1 - メチルピグアニド、1 - ( 4 - クロロフェニル ) - 5 - ( 1 - メチルエチル ) ピグアニド、1 - ( 4 - メチルフェニル ) - 5 - オクチルピグアニド、1 - ( 4 - メトキシフェニル ) ピグアニド、1 - ( 3, 4 - ジクロロフェニル ) - 5 - ( 1 - メチルエチル ) ピグアニド、1, 1' - ヘキサメチレンビス [ 5 - ( 4 - クロロフェニル ) ピグアニド ]、2 - グアニジノ - 1H - ベンゾイミダゾール、1 - ( 4 - ニトロフェニル ) ピグアニド、1 - ベンジルピグアニド、1 - ( 2 - フェニルエチル ) ピグアニド、3 - ( 2 - フェニルエチル ) ピグアニド、N, N - ジアミジノアニリン、1, 5 - エチレンピグアニド、1 - モルホリノピグアニド、3 - モルホリノピグアニド、1 - ( 4 - クロロベンジルオキシ ) ピグアニド、1 - n - ブチル - N2 - エチルピグアニド、1, 1' - エチレンビスピグアニド、1 - [ 3 - ( ジエチルアミノ ) プロピル ] ピグアニド、1 - [ 3 - ( ジブチルアミノ ) プロピル ] ピグアニド、N', N' - ジヘキシル - 3, 12 - ジイミノ - 2, 4, 11, 13 - テトラアザテ

トラデカンジアミジン、4 - [ 3 - (アミジノ) グアニジノ ] ベンゼンスルホン酸、1 , 2 - ジイソプロピル - 3 - [ ビス (ジメチルアミノ) メチレン ] グアニジン、5 - [ 3 - ( 2 , 4 , 5 - トリクロロフェノキシ ) プロポキシ ] - 1 - イソプロピルビグアニドなどのビグアニド化合物 ; などを例示できる。これらのグアニジン化合物のうち、特に好ましいのは、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルグアニジンおよび1 - フェニルグアニジンである。

#### 【 0 0 2 4 】

( 2 ) 硬化性組成物中の主要成分の比率

この実施の形態に係る硬化性組成物は、好適には、( A ) チタニウムアルコキシド、( B ) キレート化剤および( C ) グアニジン化合物を、それぞれ、モル比にて、1 : 0 . 5 ~ 3 : 0 . 5 ~ 2 にて含み、さらに好適には、1 : 1 . 5 ~ 2 . 5 : 0 . 7 5 ~ 2 . 0 にて含む。( B ) キレート化剤を( A ) チタニウムアルコキシド1モルに対して0 . 5モル以上(より好ましくは1 . 5モル以上)含めることにより( A ) チタニウムアルコキシドの安定化を高めることができる一方、3モル以下(より好ましくは2 . 5モル以下)含めることにより余剰の( B ) キレート化剤を残存させにくくことができ、接着特性や硬化特性を十分に発揮できる。( C ) グアニジン化合物は、( A ) チタニウムアルコキシド( A ) 1モルに対して0 . 5モル以上(より好ましくは0 . 7 5モル以上)とし、2モル以下とすることにより、硬化助剤としての機能を効果的に発揮できる。ここで、「硬化特性」とは、高分子化速度が大きいこと(粘度の増加速度が大きいことにつながる)、硬化後の破断強度が大きいこと、硬化後の破断点伸びが大きいこと、硬化後の耐熱水性が高いことの少なくともいずれか1つを意味する。

10

20

#### 【 0 0 2 5 】

この実施の形態に係る硬化性組成物は、( A ) チタニウムアルコキシド、( B ) キレート化剤および( C ) グアニジン化合物の内の( A ) チタニウムアルコキシドおよび( B ) キレート化剤の一部若しくは全部がキレートを形成しているもの、( A ) チタニウムアルコキシド、( B ) キレート化剤および( C ) グアニジン化合物が単純に混合しているものを含む。すなわち、( A ) チタニウムアルコキシドと( B ) キレート化剤とは、必ずしもキレートを形成していなくても良い。硬化性組成物は、原料に由来する残留溶剤、添加量調整および触媒固化防止等の目的で加えられる溶剤、例えばアルコール類、炭化水素系溶剤等、さらにはフィラー等を、硬化性を阻害しない限りにおいて含んでも良い。また、硬化性組成物は、それを混ぜる樹脂が複数成分からなる場合において、硬化性組成物の一部を樹脂成分の一方に含め、硬化性組成物の残りを樹脂成分の他方に含めても良い。その場合、樹脂成分を混ぜた段階で、その混合物中にて硬化性組成物が瞬間的に存在することになる。反応性シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを主剤とする樹脂、アクリル系ポリマーを主鎖とする架橋性シリル基ポリマーを主剤とする樹脂、あるいはポリオールとポリイソシアネートの反応により合成されるポリウレタン樹脂を硬化させる硬化性組成物としては、チタニウムアルコキシドと、アセト酢酸エチルと、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルグアニジンとの組み合わせが好ましく、特に、チタニウムアルコキシドとしてチタニウムテトライソプロポキシドを用いた系( T T i P - E A c A c - T M G系)が好ましい。また、ポリエーテルを主鎖とする架橋性シリル基ポリマーを主剤とする樹脂を硬化させる硬化性組成物としては、チタニウムアルコキシドと、アセト酢酸エチルと、1 - フェニルグアニジンとの組み合わせが好ましく、特に、チタニウムアルコキシドとしてチタニウムテトライソプロポキシドを用いた系( T T i P - E A c A c - P h G系)が好ましい。

30

40

#### 【 0 0 2 6 】

< 2 . 合成樹脂 >

( 1 ) 反応性シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを主剤とする樹脂

反応性シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを主剤とする樹脂は、ポリオルガノシロキサンのシラノールの反応によってシロキサン結合を生成して硬化する樹脂と、反応性ケイ素基を有する化合物を架橋剤として、反応性シラノール基を有するポリオルガノ

50

シロキサンのシロキサン結合を生成して硬化する樹脂とに大別できる。両種の樹脂とも、(a)末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンを必須の主剤とし、後者の樹脂の場合、それに加えて、架橋剤として(b)アルコキシシランを要する。以下、反応性シラノール基を有するポリオルガノシロキサンを主剤とする樹脂の成分となる(a)末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンと、(b)アルコキシシランと、(c)硬化性組成物について、それぞれ詳述する。

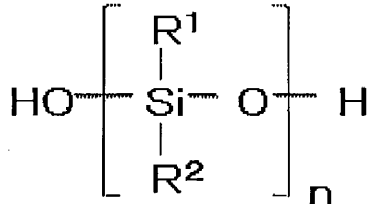
【0027】

(a)末端シラノール変性ポリオルガノシロキサン

末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンの好適な例は、次の一般式(「化1」)で表わされる。ただし、両末端をシラノール変性するのみならず、一末端のみをシラノール変性したポリオルガノシロキサンでも良い。式(「化1」)中、 $n > 1$ 、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数1~20の直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、炭素数4~10のシクロアルキル基または炭素数6~10のアリール若しくはアリール置換炭化水素基である。上記炭素数1~20の直鎖若しくは分岐鎖アルキル基としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $i$ -プロピル、 $n$ -ブチル、 $i$ -ブチル、 $s$ -ブチル、 $t$ -ブチル、ペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシルなどの各官能基を好適な例としてあげることができる。また、炭素数4~10のシクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシルなどの各官能基を好適な例としてあげることができる。さらに、炭素数6~10のアリール基若しくはアリール置換炭化水素基としては、フェニル、トルイル、キシリル、エチルフェニル、ベンジル、フェネチルなどの各官能基を好適な例としてあげることができる。特に好ましい末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンは、両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサンである。

【0028】

【化1】



【0029】

末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンの23における粘度は、10~100, 000 mPa·s、好ましくは20~50, 000 mPa·s、さらに好ましくは30~10, 000 mPa·sである。

【0030】

(b)アルコキシシラン

アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類；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、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、メチルトリブトキシシラン、 $n$ -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、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン、 $n$ -ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルトリプロポキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、オクチルトリプロポキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシル



トリエトキシシラン、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、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、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、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、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン類等を例示できる。

10

## 【0031】

上記例示のアルコキシシランの中で、テトラアルコキシシラン類およびトリアルコキシシラン類が好ましく、さらにはテトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランがより好ましく、特にメチルトリメトキシシランがより好ましい。アルコキシシランの添加量は、好ましくはポリオルガノシロキサン1モルに対して0.6 ~ 20モルの範囲である。

## 【0032】

## (c) 硬化性組成物

前述の(A)チタニウムアルコキシド、(B)キレート化剤および(C)グアニジン化合物を含む硬化性組成物は、それを含む樹脂全質量に対して0.1 ~ 10質量%の範囲で加えるのが好ましい。硬化性組成物は、如何なる方法にて、末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンと混合し、あるいは末端シラノール変性ポリオルガノシロキサンとアルコキシシランとの混合物に混合しても良い。

20

## 【0033】

(2) ポリエーテルあるいはアクリル系ポリマー等を主鎖とする架橋性シリル基ポリマーを主剤とする樹脂

## 【0034】

以下、ポリエーテルあるいはアクリル系ポリマー等を主鎖とする架橋性シリル基ポリマーを主剤とする樹脂の成分となる(a)ポリエーテルあるいはアクリル系ポリマー等を主鎖とする架橋性シリル基ポリマーと、(b)硬化性組成物について、それぞれ詳述する。

30

## 【0035】

(a) ポリエーテルあるいはアクリル系ポリマー等を主鎖とする架橋性シリル基ポリマー

主鎖となり得るポリエーテルは、一般式： $-O-R$  (R：アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基若しくはアリール置換炭化水素等の有機基) で表される繰り返し単位を含むポリマーであり、Rは、「化1」のR<sup>1</sup>と同様に例示できる。主鎖となり得るアクリル系ポリマーは、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド等のアクリル系単量体の1種以上を重合して得られる重合体である。アクリル系単量体としては、(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとしては、(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-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s-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸ネオペンチル、(メタ)アクリル酸-n-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)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシルおよび(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸アルキル；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニルおよび(メタ)アクリル酸トリシクロデシニル等のアクリル酸脂環式アルキル；(メタ)アクリル酸フェ

40

50

ニル、(メタ)アクリル酸トルイルおよび(メタ)アクリル酸ベンジル等の芳香族アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルおよび(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルの - カプロラクトン付加反応物等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル；(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 - アミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸クロロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、および(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル等のヘテロ原子含有アクリル酸エステル類が挙げられる。架橋性シリル基は、シリコン原子と、それに結合した水酸基および/または加水分解性官能基とを有し、硬化性組成物によってシロキサン結合を形成するとともに架橋構造を形成し得る基である。架橋性シリル基としては、一般式： $\text{Si}(\text{R}^1)_n\text{X}_{3-n}$ で表される基である(式中、 $\text{R}^1$ は、それぞれ、独立に、炭化水素基であり、 $\text{X}$ は、それぞれ、独立に、ハロゲン原子、水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、メルカプト基、アルケニルオキシ基及びアミノオキシ基より選ばれる反応性基である。 $n$ は、0 ~ 2の整数である。) 。上記一般式において、 $\text{R}^1$ は、好ましくは、炭素数1 ~ 20のアルキル基、炭素数6 ~ 0のアリール基又は炭素数7 ~ 20のアラルキル基である。 $n = 2$ のとき、複数の $\text{R}^1$ は、互いに同一であっても、異なってもよい。また、 $n = 0$ または1のとき、複数の $\text{X}$ は、互いに同一であっても、異なってもよい。上記一般式における $\text{X}$ は、好ましくはアルコキシ基である。ポリエーテルを主鎖とする架橋性シリル基ポリマーとしては、特に、メチルジメトキシシリル基含有オキシアルキレン重合体を用いるのが好ましい。また、アクリル系ポリマーを主鎖とする架橋性シリル基ポリマーとしては、特に、アルコキシシリル基含有アクリル系ポリマーを用いるのが好ましい。

10

20

30

40

50

#### 【0036】

##### (b) 硬化性組成物

前述の(A)チタニウムアルコキシド、(B)キレート化剤および(C)グアニジン化合物を含む硬化性組成物は、それを含む樹脂全質量に対して0.1 ~ 10質量%の範囲で加えるのが好ましい。硬化性組成物は、如何なる方法にて、ポリエーテルあるいはアクリル系ポリマー等を主鎖とする架橋性シリル基ポリマーと混合しても良い。

#### 【0037】

##### (3) ポリオールとポリイソシアネートの反応により合成されるポリウレタン樹脂

#### 【0038】

以下、ポリオールとポリイソシアネートの反応により合成されるポリウレタン樹脂の成分となる(a)ポリオールと、(b)ポリイソシアネートと、(c)硬化性組成物について、それぞれ詳述する。

#### 【0039】

##### (a) ポリオール

ポリオールとしては、2つの水酸基を含有するジオール、若しくは3以上の水酸基を含有するポリオールであれば特に限定されずに用いることができる。たとえば、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、アクリル系、ポリブタジエン系若しくはポリオレフィン系等のポリオール、カプロラクトン変性ポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、エポキシ変性ポリオール、アルキド変性ポリオール、ひまし油、フッ素含有ポリオール等のポリオールを単独で用いてもよいし、これらを併用しても良い。ポリオールの平均分子量は、200 ~ 10000の範囲のものが好ましい。ポリオールの平均分子量が200以上では、硬化体の柔軟性を高くすることができる。ポリオールの平均分子量が10000以下の場合には、硬化体の硬度を高くすることができる。

#### 【0040】

ここで、ポリエーテル系ポリオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、グリセリ

ン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュークロース等の多価アルコール類、エチレンジアミン等の脂肪族アミン化合物類、トルエンジアミン、ジフェニルメタン-4,4-ジアミン等の芳香族アミン化合物、エタノールアミンおよびジエタノールアミン等のようなアルカノールアミン類のような少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料として、これにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド若しくはポリオキシテトラメチレンオキサイドに代表されるアルキレンオキサイドを付加させて得られるポリオール等が挙げられる。

【0041】

ポリエステル系ポリオールとしては、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールペンタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパンおよびその他の低分子ポリオールなどから選ばれる少なくとも1種と、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、ダイマー酸、その他の低分子脂肪族カルボン酸およびオリゴマー酸などから選ばれる少なくとも1種との縮合重合体；プロピオンラクトンまたはバレロラクトン等の開環重合体等が挙げられる。

10

【0042】

その他のポリオールとしては、たとえば、ポリマー系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール；ポリブタジエン系ポリオール；水素添加されたポリブタジエン系ポリオール；アクリル系ポリオール；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール等の低分子ポリオールが挙げられる。

20

【0043】

(b) ポリイソシアネート

ポリイソシアネートとしては、ポリウレタンを合成可能な公知の化合物を用いることができる。特に、ポリオールと相溶性が良く、常温で硬化可能なポリイソシアネートが好適に用いられる。また、ポリイソシアネートは、分子内にNCO基を2個以上有するものであれば特に好適に用いることができる。たとえば、TDI（例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、MDI（例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-MDI)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDI)、1,4-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、トリジンジイソシアネート(TODI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TM HDI)、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチル(NBDI)などの脂肪族ポリイソシアネート；トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(H<sub>6</sub>XDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H<sub>12</sub>MDI)などの脂環式ポリイソシアネート；上記各ポリイソシアネートのカルボジイミド変性ポリイソシアネート、または、これらのイソシアヌレート変性ポリイソシアネート等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

40

【0044】

これらのうち、ポリイソシアネートとして、XDI、TDI、MDI、TM HDI、NDI、H<sub>6</sub>XDI、H<sub>12</sub>MDI、TM XD I、HDI、IPDIおよびNBDIは、入手が容易であるため好適に用いられる。その中でも、XDI、TDI、MDI、TM XD IおよびHDIは、比較的安価であるためより好ましい。また、XDI、TDIおよびMDIは、反応性が高いため好ましい。この実施の形態においては、このような理由から好適に例示される各種ポリイソシアネートを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

50

## 【 0 0 4 5 】

樹脂を構成するポリオールとポリイソシアネートの配合量は、特に限定するものではないが、イソシアネートインデックス（イソシアネートインデックスは、[ポリオールが有する(-OH)基の数] / [ポリイソシアネート中のイソシアネート基(-NCO)の数]である。）は、通常、0.5～2.5の範囲である。硬化体を得る場合には、特に限定されないが、イソシアネートインデックスは、さらに好ましくは、0.7～1.5の範囲である。この場合、イソシアネートインデックスが0.7以上の場合には、架橋密度が大きくなり、樹脂強度が高くなる。イソシアネートインデックスが1.5以下の場合には、未反応のイソシアネート基が残存しにくくなるため、硬化体の物性が変化しにくい。

## 【 0 0 4 6 】

## (c) 硬化性組成物

前述の(A)チタニウムアルコキシド、(B)キレート化剤および(C)グアニジン化合物を含む硬化性組成物は、ポリオールとポリイソシアネートの総量に対して0.001～3質量%の範囲で加えるのが好ましい。硬化性組成物は、如何なる方法にて、ポリオールとポリイソシアネートとの混合物、ポリオールのみ、あるいはポリイソシアネートに対して混合しても良い。また、硬化性組成物中の(A)チタニウムアルコキシド、(B)キレート化剤および(C)グアニジン化合物の内の1または2をポリオールに、残りをポリイソシアネートに予め混ぜておいても良い。

## 【 0 0 4 7 】

前述の(1)～(3)の各種樹脂は、前述の各成分以外の成分、例えば、溶剤、フィラー、分散剤を含んでも良い。上述の各種樹脂は、電気・電子製品、車両・船舶・航空機関連部材、土木・建築関連部材の樹脂成形体、コーティング膜、塗料、接着剤、シーリング材などに使用可能であり、上述の硬化性組成物は、上述の各種樹脂の硬化触媒として好適に用いることができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 4 8 】

次に、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

## 【 0 0 4 9 】

< 1. 硬化性組成物に用いた化合物 >

## (1) チタニウムアルコキシド

チタニウムアルコキシドとして、チタニウムテトライソプロポキシド（関東化学株式会社製、以後、「TTiP」と略する）を用いた。

## (2) キレート化剤

キレート化剤として、アセト酢酸エチル（関東化学株式会社製、以後、「EAcAc」と略する）、アセチルアセトン（関東化学株式会社製、以後、「AcAc」と略する）およびマロン酸ジメチル（東京化成工業株式会社製、以後、「DM」と略する）を用いた。

## (3) グアニジン化合物

グアニジン化合物として、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン（東京化成工業株式会社製、以後、「TMG」と略する）および1-フェニルグアニジン（日本カーバイド工業株式会社製、以後、「PhG」と略する）を用いた。

## 【 0 0 5 0 】

< 2. 反応性ケイ素基を有する有機重合体 >

反応性ケイ素基を有する有機重合体として、両末端シラノール変性ポリジメチルシロキサン（信越シリコン株式会社製、品番：X-21-5841、Mw = 1000、以後、「PDMS」と略する）およびアルコキシシリル基含有アクリル系ポリマー（東亜合成株式会社製、品番：ARUFON US-6170、Mw = 2900、Si基数：0.5 / MN、以後、「US-6170」と略する）を用いた。さらに、反応性ケイ素基を有する有機重合体として、シリル末端ポリエーテル（株式会社カネカ製、品番：S303、以後、「S303」と略する）も使用した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 1 】

## &lt; 3 . 架橋剤 &gt;

架橋剤として、メチルトリメトキシシラン（信越シリコン株式会社製、以後、「MTMS」と略する）を用いた。

## 【 0 0 5 2 】

## &lt; 4 . ポリウレタン原料 &gt;

ポリウレタンの原料として、二液混合型粘着性無黄変低硬度ポリウレタン（商品名：セフタック A30-NY）のポリプロピレン系ポリオールを主成分とするポリオール配合物（ウレタン技研工業株式会社製、以後、「PPG」と略する）と、同ポリウレタンの脂肪族系ジイソシアネートを主成分とするイソシアネート配合物（ウレタン技研工業株式会社製、以後、「DIC」と略する）を用いた。

10

## 【 0 0 5 3 】

## &lt; 5 . 比較硬化剤および比較硬化剤原料 &gt;

比較硬化剤として、ジラウリン酸ジブチル錫（東京化成工業株式会社製、以後、「DBTDL」と略する）およびチタンジイソプロポキシドビス（エチルアセトアセテート）（マツモトファインケミカル株式会社製、商品名：オルガチックスTC-750、以後、「TC-750」と略する）を用いた。さらに、比較硬化剤を構成する原料の一つとして、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（東京化成工業株式会社製、以後、「アミノシラン」と略する）も使用した。

20

## 【 0 0 5 4 】

## &lt; 6 . 硬化性組成物の調製 &gt;

## ( 1 ) 調製例 1 ( T T i P - E A c A c - T M G 系 )

TTiP 0.142 g と EA c A c 0.13 g を容積 13.5 c c のスクリー管ピンに秤取り、密封して、マグネチックスターラーを用いて 30 分間混合後、さらに TM G 0.0576 g を加え、30 分間攪拌して、硬化性組成物 1 とした。この一連の操作は、乾燥窒素ガスを流した状態のグローブボックス内で行った。硬化性組成物 1 の組成は、モル比にて、TTiP : EA c A c : T M G = 1 : 2 : 1 であった。

## 【 0 0 5 5 】

## ( 2 ) 調製例 2 ( T T i P - A c A c - T M G 系 )

調製例 1 の EA c A c 0.13 g の代わりに A c A c 0.10 g を用いた以外、調製例 1 と同一の手順にて硬化性組成物 2 を作製した。硬化性組成物 2 の組成は、モル比にて、TTiP : A c A c : T M G = 1 : 2 : 1 であった。

30

## 【 0 0 5 6 】

## ( 3 ) 調製例 3 ( T T i P - E A c A c - P h G 系 )

調製例 1 の T M G 0.0576 g の代わりに P h G 0.135 g を用いた以外、調製例 1 と同一の手順にて硬化性組成物 3 を作製した。硬化性組成物 3 の組成は、モル比にて、TTiP : EA c A c : P h G = 1 : 2 : 2 であった。

## 【 0 0 5 7 】

## &lt; 7 . 各種硬化特性評価 &gt;

## ( 1 ) P D M S のシロキサン結合生成による硬化実験

40

## ( 実施例 1 )

上述の手順で作製した硬化性組成物 1 を含むスクリー管ピンに、PDMS 10 g を投入し、管内の溶液の温度が 60 になるように加熱しながら、攪拌子を用いてマグネチックスターラーにて 2 時間の攪拌を行った。攪拌終了後、スクリー管ピン内の試料を 1 時間室温になるまで放置し、室温まで冷却した後、内径 9.6 mm、深さ 1.2 mm のテトラフルオロエチレン製のシャーレにそれを展開し、室温  $23 \pm 2$ 、相対湿度 50% の環境下に放置し、1 週間後に分子量分布を測定した。分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）によって測定した。測定機器には HLC-8220GPC（東ソー株式会社製）を、カラムには TSK-GEL SUPER HZM-M（東ソー株式会社製）を、標準物質にはポリスチレン（Polymer Laboratories Ltd.）を

50

、溶媒にはトルエン（和光純薬工業株式会社製）を、それぞれ用いて、GPCを測定した。試料15mgに対してトルエン1ccの割合で容量4ccのガラス製スクリー管ビンにて溶かし、その後、容量2ccのGPC用サンプルカップに移し、GPCを測定した。以後のGPCの測定条件も同様である。

【0058】

（実施例2）

硬化性組成物1を硬化性組成物2に代えた以外、実施例1と同様の条件にて試料を作製し、その硬化特性を評価した。

（比較例1）

硬化性組成物を加えずに、PDMSのみを用いて実施例1と同様の条件にて試料を作製し、その硬化特性を評価した。

（比較例2）

実施例1の硬化性組成物に代えて、TTiPのみとした以外、実施例1と同様の条件にて試料を作製し、その硬化特性を評価した。

（比較例3）

調整例1に代えて、TTiP0.142gとEAAC0.13gを容積13.5ccのガラス製スクリー管に秤取り、密封して、マグネチックスターラーで30分間混合後、モル比にてTTiP:EAAC=1:2の混合物を調製した。それ以外、実施例1と同様の条件にて試料を作製し、その硬化特性を評価した。

（比較例4）

EAAC0.13gに代えてAAC0.10gを用いた以外、比較例3と同様の条件で、モル比にてTTiP:AAC=1:2の混合物を調製し、その硬化特性を評価した。

（比較例5）

EAAC0.13gに代えてDM0.132gを用いた以外、比較例3と同様の条件で、モル比にてTTiP:DM=1:2の混合物を調製し、その硬化特性を評価した。

（比較例6）

実施例1に用いた硬化性組成物1に代えて、TMG0.0576gのみを用いた以外、実施例1と同様の条件にて試料を作製し、その硬化特性を評価した。

（比較例7）

実施例1に用いた硬化性組成物1に代えて、TTiP0.142gとTMG0.0576gの混合物を用いた以外、実施例1と同様の条件にて試料を作製し、その硬化特性を評価した。

（比較例8）

実施例1に用いた硬化性組成物1に代えて、DBTDL0.316gを用いた以外、実施例1と同様の条件にて試料を作製し、その硬化特性を評価した。

【0059】

【表1】

| 試料   | 主剤<br>PDMS<br>(g) | 硬化性組成物      |           |       |       |             |     | DBTDL<br>(g) |
|------|-------------------|-------------|-----------|-------|-------|-------------|-----|--------------|
|      |                   | TTiP<br>(g) | キレート化剤(g) |       |       | グアニジン化合物(g) |     |              |
|      |                   |             | AcAc      | EAcAc | DM    | TMG         | PhG |              |
| 実施例1 | 10                | 0.142       | —         | 0.13  | —     | 0.0576      | —   | —            |
| 実施例2 | 10                | 0.142       | 0.10      | —     | —     | 0.0576      | —   | —            |
| 比較例1 | 10                | —           | —         | —     | —     | —           | —   | —            |
| 比較例2 | 10                | 0.142       | —         | —     | —     | —           | —   | —            |
| 比較例3 | 10                | 0.142       | —         | 0.13  | —     | —           | —   | —            |
| 比較例4 | 10                | 0.142       | 0.10      | —     | —     | —           | —   | —            |
| 比較例5 | 10                | 0.142       | —         | —     | 0.132 | —           | —   | —            |
| 比較例6 | 10                | —           | —         | —     | —     | 0.0576      | —   | —            |
| 比較例7 | 10                | 0.142       | —         | —     | —     | 0.0576      | —   | —            |
| 比較例8 | 10                | —           | —         | —     | —     | —           | —   | 0.316        |

【0060】

10

20

30

40

50

【表 2】

| 試料    | Mw    | Mw/Mn | M     |
|-------|-------|-------|-------|
| 実施例 1 | 40992 | 1.945 | 34648 |
| 実施例 2 | 30487 | 1.932 | 27389 |
| 比較例 1 | 1499  | 1.757 | 1231  |
| 比較例 2 | 1601  | 1.723 | 1300  |
| 比較例 3 | 1648  | 1.629 | 1273  |
| 比較例 4 | 1698  | 1.65  | 1340  |
| 比較例 5 | 1645  | 1.742 | 1356  |
| 比較例 6 | 2582  | 1.818 | 2335  |
| 比較例 7 | 24007 | 1.725 | 24847 |
| 比較例 8 | 46170 | 2.001 | 29103 |

10

## 【0061】

表 1 は、実施例 1, 2 および比較例 1 ~ 8 の各試料の配合組成を示す。表 2 および図 1 は、各試料の生成物の分子量分布測定結果を示す。表 2 中、Mw は重量平均分子量を、Mn は数平均分子量を、M は分布曲線トップの分子量を、それぞれ示す。

## 【0062】

P D M S の顕著な高分子化が確認された試料は、実施例 1, 2 および比較例 7, 8 であった。これらの内、実施例 1 の試料が最もピーク値が大きく、錫系硬化剤を用いた比較例 8 と同等の高分子化が確認された。

20

## 【0063】

(2) アルコキシシランを架橋剤とする P D M S のシロキサン結合生成による硬化実験 (実施例 3)

乾燥窒素ガスを流した状態のグローブボックス内にて、予め容積 13.5 cc のガラス製スクリー管内で硬化性組成物 1 の 5 倍量を準備した。その後、硬化性組成物 1 を 1.65 g 用意し、容積 300 cc のガラス製フラスコ内の P D M S 50 g と M T M S 6.811 g の溶液中に添加した。次に、このフラスコを 4 本の枝付きガラス蓋で閉じ、混合溶液を攪拌棒により乾燥窒素雰囲気下、40 にて 24 時間攪拌し、FT-IR による Si-O-Ti 結合の吸収ピークの消滅を確認後、内径 96 mm、深さ 12 mm のテトラフルオロエチレン製シャーレに展開した。シャーレへの展開後、温度 25、湿度 RH 50% ± 10% の雰囲気下で 7 日間放置して、硬化体シートを得た。作製したシート状硬化試料から、金型を用いてダンベル試料を打ち抜き、精密万能試験機 (株式会社島津製作所製、型番: AUTOGRAPH AGS-J) を用いて、JIS K 6251 に準じて、500 mm/min のヘッドスピードにて引張試験を行った。

30

## 【0064】

(比較例 9)

実施例 3 の硬化性組成物 1 に代えて T T i P 0.711 g を用いた以外、実施例 3 と同様の条件にて試料を作製し、その硬化体の引張特性を評価した。

(比較例 10)

実施例 3 の硬化性組成物 1 に代えて T M G 0.288 g を用いた以外、実施例 3 と同様の条件にて試料を作製し、その硬化体の引張特性を評価した。

40

(比較例 11)

実施例 3 の硬化性組成物 1 に代えて、比較例 3 にて作製した混合物の 5 倍量 1.362 g を用いた以外、実施例 3 と同様の条件にて試料を作製し、その硬化体の引張特性を評価した。

(比較例 12)

実施例 3 の硬化性組成物 1 に代えて、D B T D L 1.579 g を用いた以外、実施例 3 と同様の条件にて試料を作製し、その硬化体の引張特性を評価した。

## 【0065】

50

【表 3】

| 試料     | 主剤<br>PDMS<br>(g) | 架橋剤<br>MTMS<br>(g) | 硬化性組成物      |           | DBTDL<br>(g) |             |
|--------|-------------------|--------------------|-------------|-----------|--------------|-------------|
|        |                   |                    | TTIP<br>(g) | キレート化剤(g) |              | グアニジン化合物(g) |
|        |                   |                    |             | EAcAc     |              | TMG         |
| 実施例 3  | 50                | 6.811              | 0.711       | 0.651     | 0.288        | —           |
| 比較例 9  | 50                | 6.811              | 0.711       | —         | —            | —           |
| 比較例 10 | 50                | 6.811              | —           | —         | 0.288        | —           |
| 比較例 11 | 50                | 6.811              | 0.711       | 0.651     | —            | —           |
| 比較例 12 | 50                | 6.811              | —           | —         | —            | 1.579       |

## 【0066】

10

表 3 は、実施例 3 および比較例 9 ~ 12 の各試料の配合組成を示す。図 2 は、表 3 に示す各試料を用いて作製した各硬化体の引張特性を示す。図 2 中、各試料の左側、中央および右側の各棒グラフは、それぞれ、弾性率、破断点強度および破断点伸び率を示す。

## 【0067】

実施例 3 の硬化体は、最も大きな破断点強度を有しており、かつ比較例 12 の硬化体より柔らかくて破断点伸び率も大きかった。比較例 9 の硬化体は、最も大きな破断点伸び率を有するものの、実施例 3 の硬化体および比較例 12 の硬化体に比べて、破断点強度の点で劣っていた。比較例 10 の硬化体は、実施例 3 の硬化体に比べて、破断点強度の点で劣り、破断点伸び率も小さかった。比較例 11 の硬化体は、弾性率の測定が不能なほど硬化状態が劣っていた。また、実施例 3 の硬化体は、比較例 12 の硬化体に比べて大きな破断点強度および大きな破断点伸び率を有していた。このことから、硬化性組成物 1 を用いた硬化体は、錫系硬化剤を用いた硬化体より、硬化特性上、優れていると考えられる。

20

## 【0068】

## (実施例 4)

実施例 3 で作製した硬化体の耐熱水性試験を実施した。試験片には、各硬化体を縦 1 cm × 横 1 cm × 約 1.5 mm 厚の形状にカッターを用いて切り抜いたものを使用した。重量を測定した硬化体を約 30 g の純水と共にテトラフルオロエチレン製の分解容器（アズワン株式会社製）に入れ、120 に保った恒温槽にて 5 日間放置した後、重量を測定した。重量測定は、取り出した試料を 50 に維持された乾燥炉内で 2 時間乾燥させた後に行い、最終的に、この試験前後の重量減少率を求めた。

30

## 【0069】

## (比較例 13)

比較例 12 で作製した硬化体について、実施例 4 と同じ方法で耐熱水性試験を行った。

## 【0070】

図 3 は、実施例 4 および比較例 13 の結果を示す。

## 【0071】

実施例 4 の重量減少率は、比較例 13 の約 1/4 であった。このことから、硬化性組成物 1 を用いた硬化体は、錫系硬化剤を用いた硬化体よりも耐熱水性の面で優れていると考えられる。

## 【0072】

40

(3) ポリエーテルあるいはアクリル系ポリマーを主鎖とする架橋性シリル基ポリマーのシロキサン結合生成による硬化実験

## (実施例 5)

乾燥窒素ガスを流した状態のグローブボックス内にて、アルコキシシリル基含有アクリル系ポリマー（東亜合成株式会社製、品番：ARUFON US-6170）を 40 g、硬化性組成物 1 を 1.82 g 入れて、高密度ポリエチレン製容器（容積 300 cc）内に封入し、遊星式攪拌混合装置（thinky 株式会社製、型番：ARE-250T）により、2000 rpm で 5 分間の攪拌と、1500 rpm で 2 分間の脱泡を行った。30 分間、室温にて静置後、混合物 15 g を内径 96 mm、深さ 12 mm のテトラフルオロエチレン製のシャーレに展開し、一定時間経過後、粘度測定を行った。粘度測定には RE-8

50



5 R (東機産業株式会社製)を用いた。被測定物の測定温度を30 に維持するため、測定物ホルダーには、ポンプを介して30 の温水を循環させた。校正は、J I S規格のシリコンオイルを用いて行った。

【0073】

(実施例5a)

実施例5の硬化性組成物1に代えて、硬化性組成物2を1.65g入れる以外、実施例5と同じ条件として同様の試験を行った。

(実施例5b)

実施例5の硬化性組成物1中のTMGに代えて、PhGを0.37g入れる以外、実施例5と同じ条件として同様の試験を行った。

(実施例5c)

実施例5の硬化性組成物1中のEAcAcに代えて、DMを0.72g入れる以外、実施例5と同じ条件として同様の試験を行った。

(比較例14)

実施例5の硬化性組成物1を比較例3記載の方法で作製した混合物1.50gに代えて、実施例5と同様な試験を行った。

(比較例15)

実施例5の硬化性組成物1をTMG0.32gに代えて、実施例5と同様な試験を行った。

(比較例16)

実施例5の硬化性組成物1をDBTDL1.74gに代えて、実施例5と同様な試験を行った。

【0074】

【表4】

| 試料    | 主剤             |             | 硬化性組成物    |      |      |             |      | DBTDL<br>(g) | 初期粘度<br>(Pa·s) |
|-------|----------------|-------------|-----------|------|------|-------------|------|--------------|----------------|
|       | US-6170<br>(g) | TTiP<br>(g) | キレート化剤(g) |      |      | グアニジン化合物(g) |      |              |                |
|       |                |             | EAcAc     | AcAc | DM   | TMG         | PhG  |              |                |
| 実施例5  | 40             | 0.78        | 0.72      | —    | —    | 0.32        | —    | —            | 3316           |
| 実施例5a | 40             | 0.78        | —         | 0.55 | —    | 0.32        | —    | —            | 3204           |
| 実施例5b | 40             | 0.78        | 0.72      | —    | —    | —           | 0.37 | —            | 3910           |
| 実施例5c | 40             | 0.78        | —         | —    | 0.72 | 0.32        | —    | —            | 3068           |
| 比較例14 | 40             | 0.78        | 0.72      | —    | —    | —           | —    | —            | 3512           |
| 比較例15 | 40             | —           | —         | —    | —    | 0.32        | —    | —            | 4347           |
| 比較例16 | 40             | —           | —         | —    | —    | —           | —    | 1.74         | 3745           |

【0075】

表4は、実施例5, 5a, 5b, 5cおよび比較例14~16の各試料の配合組成およびシャーレ展開後の初期粘度を示す。図4は、表4に示す実施例5および比較例14~16の各試料をシャーレに展開した後の粘度の経時変化(増粘率の変化)を示す。図5は、表4に示す実施例5, 5a, 5b, 5cの各試料をシャーレに展開した後の粘度の経時変化(増粘率の変化)を示す。

【0076】

図4に示すように、実施例5の試料は、比較例14~16の各試料に比べて、シャーレ展開後に、より急速に増粘した。また、図5に示すように、実施例5, 5a, 5b, 5cの各試料の範囲で比較すると、実施例5の試料は、実施例5a, 5b, 5cの各試料に比べて、シャーレ展開後に、比較的大きな増粘速度を有していた。これらの結果から、TTiPとキレート化剤とグアニジン化合物系の混合物から成る硬化性組成物は、錫系硬化剤、TTiPとキレート化剤のみから成る混合物、グアニジン化合物のみよりも、優れた硬化特性を発揮させるものであり、中でも、キレート化剤にEAcAcを、グアニジン化合物にTMGを用いた硬化性組成物1がより優れた硬化特性を発揮できると考えられる。

【0077】

(実施例6)

乾燥窒素ガスを流した状態のグローブボックス内にて、シリル末端ポリエーテル（株式会社カネカ製、品番：S303）を50g、硬化性組成物3を3.83g入れて、高密度ポリエチレン製容器（容積300cc）内に封入し、遊星式攪拌混合装置（thinky株式会社製、型番：ARE-250T）により、2000rpmで5分間の攪拌と、1500rpmで2分間の脱泡を行った。この混合物試料を25℃の室内に30分間静置後、以下の試験を行った。

（１）皮張り時間の評価

25 ± 2℃、相対湿度50 ± 5%の雰囲気下で調製した混合物試料を、内径30mm、深さ6mmのプラスチック製容器に満たして静置し、表面に張った硬化皮膜が指触により、指に転着しなくなるまでの時間を測定して皮張り時間とし、硬化性の指標とした。皮張り時間が短いほど硬化性に優れることを意味する。

10

（２）接着強度試験

アルミニウム板に、調製した混合物を塗布し、厚さ0.2mmのスペーサーを介してもう一方のアルミニウム板を直ちに貼り合せた。接着面積は、2cm × 2cmとした。温度25℃、相対湿度50%の雰囲気下で、クリップを用いて24時間貼り合せた後、JISK6850（剛性被着材の引張りせん断接着強さ試験方法）に準じて、接着強度を測定した。

【0078】

（実施例7）

実施例6における硬化性組成物3の代わりに、硬化性組成物1を3.09g用いて、実施例6と同様に試験を行った。

20

（比較例17）

実施例6における硬化性組成物3の代わりに、TTiP 1.33g + EAcaC 1.22gを用いて、実施例6と同様に試験を行った。

（比較例18）

実施例6における硬化性組成物3の代わりに、PhG 0.64gを用いて、実施例6と同様に試験を行った。

（比較例19）

実施例6における硬化性組成物3の代わりに、DBTDL 3.0gを用いて、実施例6と同様に試験を行った。

30

（比較例20）

実施例6における硬化性組成物3の代わりに、DBTDL 3.0gとアミノシラン 3.0gを用いて、実施例6と同様に試験を行った。

【0079】

【表5】

| 試料    | 主剤<br>S303<br>(g) | 硬化性組成物      |           |      |             | DBTDL<br>(g) | アミノシラン<br>(g) |
|-------|-------------------|-------------|-----------|------|-------------|--------------|---------------|
|       |                   | TTiP<br>(g) | キレート化剤    |      | グアニジン化合物(g) |              |               |
|       |                   |             | EAcAc (g) | TMG  |             |              |               |
| 実施例6  | 50                | 1.33        | 1.22      | —    | 1.26        | —            | —             |
| 実施例7  | 50                | 1.33        | 1.22      | 0.54 | —           | —            | —             |
| 比較例17 | 50                | 1.33        | 1.22      | —    | —           | —            | —             |
| 比較例18 | 50                | —           | —         | —    | 0.64        | —            | —             |
| 比較例19 | 50                | —           | —         | —    | —           | 3.0          | —             |
| 比較例20 | 50                | —           | —         | —    | —           | 3.0          | 3.0           |

40

【0080】

【表 6】

| 試料     | 皮張り時間<br>(min) | 引張せん断接着強度<br>(MPa) |
|--------|----------------|--------------------|
| 実施例 6  | 9              | 0.78               |
| 実施例 7  | 15             | 0.49               |
| 比較例 17 | 24             | 0.36               |
| 比較例 18 | >60            | 評価不可               |
| 比較例 19 | >60            | 評価不可               |
| 比較例 20 | 16             | 0.33               |

10

## 【0081】

表 5 は、実施例 6、7 および比較例 17～20 の各試料の配合組成を示す。表 6 は、表 5 に示す各試料の皮張り時間と引張せん断接着強度を示す。表 6 中の「評価不可」は、静置後 24 時間を経過しても十分に硬化しなかったため、評価に供することができなかったことを意味する。

## 【0082】

表 6 に示すように、実施例 6 および実施例 7 により作製した試料は、共に皮張り時間が短く、比較例により作製した各試料に比べ、硬化体の引張せん断接着強度が大きかった。この結果から、TTiP + EAAC と、TMG 若しくは PhG とを添加した硬化性組成物は、錫系硬化剤やそれにアミノシランカップリング剤を加えた硬化性組成物、TTiP とキレート化剤のみを加えた硬化性組成物、グアニジン化合物のみからなる硬化性組成物よりも、シリル末端ポリエーテルに対して優れた硬化速度と接着強度を発揮させるものであることがわかった。

20

## 【0083】

(4) ポリオールとポリイソシアネートの反応によるウレタン結合生成による硬化実験  
(実施例 8)

PPG45 3g と、硬化性組成物 1 を約 0.036g 取り、ポリエチレン製カップ内でマグネチックスターラーを用いて混合し、さらにそこに DIC16.0g を加え、プラスチック製のへらを用いて混合した。これらの操作は、乾燥窒素ガスを流した状態のグローブボックス内にて行った。真空脱泡後、調製した混合物 15g を内径 96mm、深さ 12mm のフッ素樹脂製シャーレに展開し、一定時間経過後、粘度測定を行った。粘度測定は、実施例 5 と同様の方法により行った。

30

## 【0084】

(実施例 9)

実施例 8 における硬化性組成物 1 の配合量を 0.5 倍量として調製した混合物につき、実施例 8 と同様の方法にて粘度測定を行った。

## 【0085】

(比較例 21)

実施例 8 における硬化性組成物 1 を TTiP 0.0155g に代えた以外、実施例 8 と同様の条件にて、混合物を作製してその粘度を測定した。

40

(比較例 22)

実施例 8 における硬化組成物 1 を TMG 0.0360g に代えた以外、実施例 8 と同様の条件にて、混合物を作製してその粘度を測定した。

(比較例 23)

実施例 8 における硬化性組成物 1 を TC-750 0.026g に代えた以外、実施例 8 と同様の条件にて、混合物を作製してその粘度を測定した。

(比較例 24)

実施例 8 における硬化性組成物 1 を DBTDL 0.036g に代えた以外、実施例 8 と同様の条件にて、混合物を作製してその粘度を測定した。

## 【0086】

50

【表 7】

| 試料     | 主剤         |            | 硬化性組成物      |           | TC-750<br>(g) | DBTDL<br>(g) |             |
|--------|------------|------------|-------------|-----------|---------------|--------------|-------------|
|        | PPG<br>(g) | DIC<br>(g) | TTiP<br>(g) | キレート化剤(g) |               |              | グアニジン化合物(g) |
|        |            |            |             | EAcAc     |               |              | TMG         |
| 実施例 8  | 45.3       | 16.0       | 0.0155      | 0.0142    | 0.0063        | —            |             |
| 実施例 9  | 45.3       | 16.0       | 0.0078      | 0.0071    | 0.0032        | —            |             |
| 比較例 21 | 45.3       | 16.0       | 0.0155      | —         | —             | —            |             |
| 比較例 22 | 45.3       | 16.0       | —           | —         | 0.0360        | —            |             |
| 比較例 23 | 45.3       | 16.0       | —           | —         | —             | 0.026        |             |
| 比較例 24 | 45.3       | 16.0       | —           | —         | —             | 0.036        |             |

## 【0087】

10

表 7 は、実施例 8 , 9 および比較例 2 1 ~ 2 4 の各試料の配合組成を示す。図 6 は、表 7 に示す各試料をシャーレに展開した後の粘度の経時変化を示す。

## 【0088】

各試料をシャーレに展開後 6 0 分では、実施例 8 は、錫系硬化剤を用いた比較例 2 4 の約 5 倍の粘度増加を示した。また、硬化性組成物 1 の配合量を実施例 8 の 0 . 5 倍量とした実施例 9 においても、比較例 2 4 より粘度増加が大きかった。一方、比較例 2 1 , 2 2 , 2 3 では、粘度増加は極めて小さかった。特に、TMGのみを添加した比較例 2 2 では、試験時間中、粘度増加がほとんど無かった。

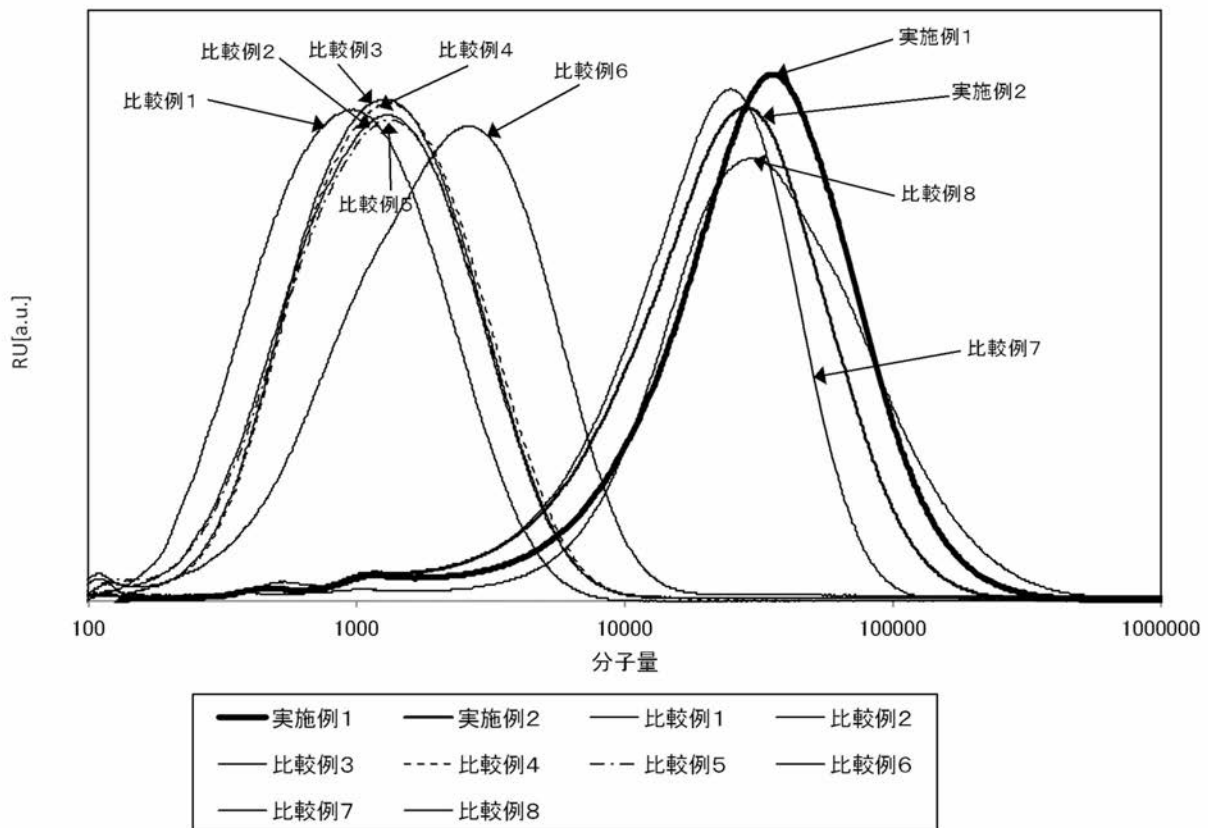
## 【産業上の利用可能性】

## 【0089】

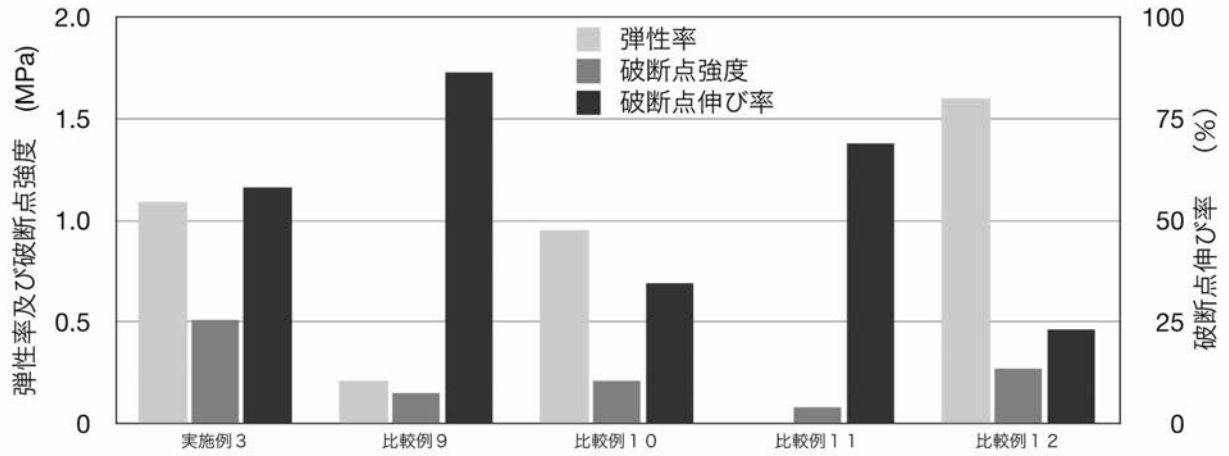
20

本発明は、樹脂の硬化性触媒あるいは硬化特性に優れた樹脂として利用することができる。

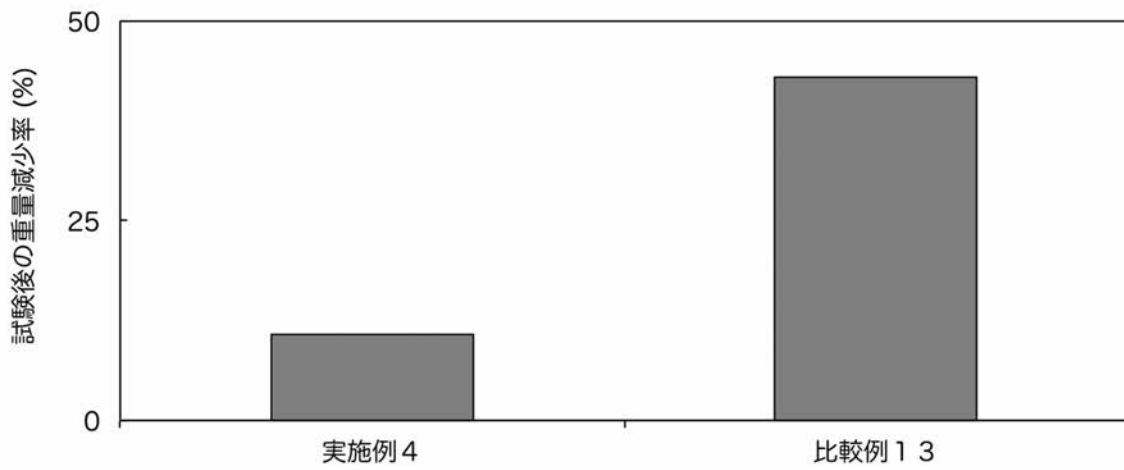
【図 1】



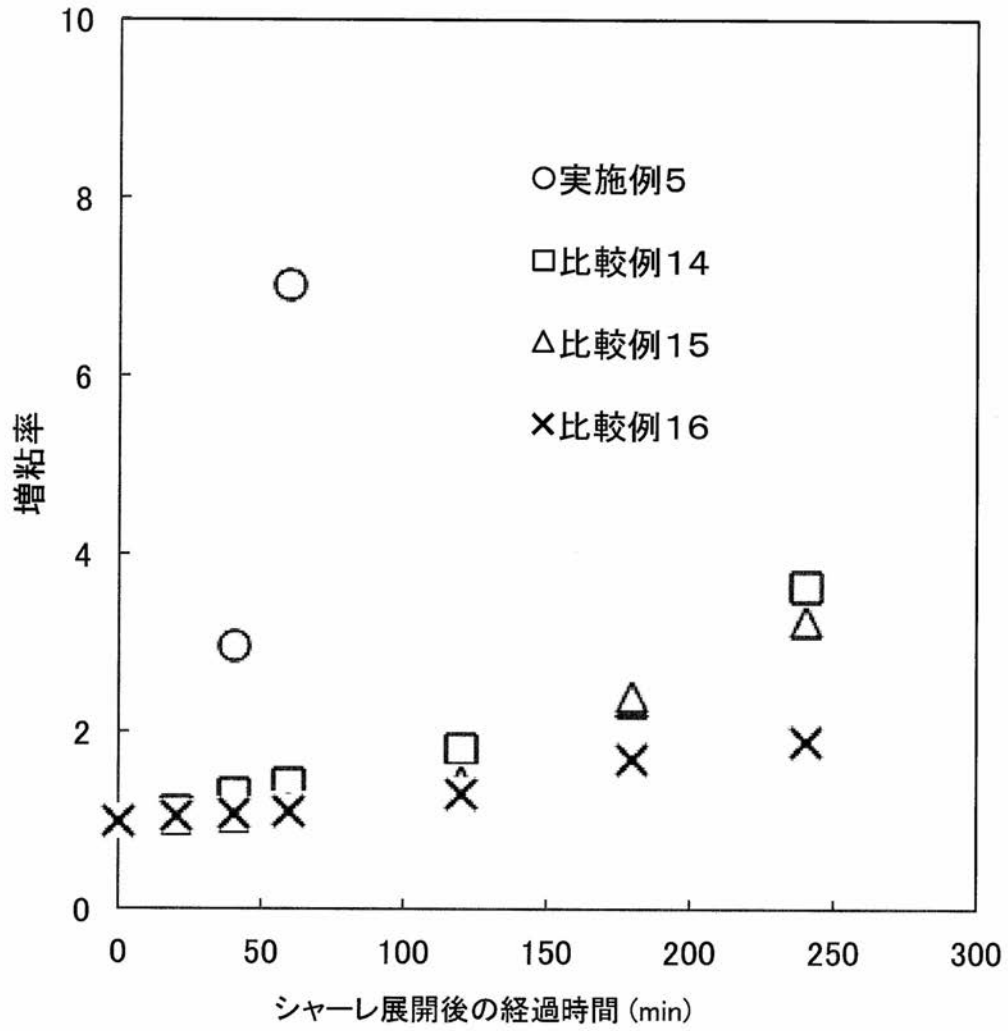
【 図 2 】



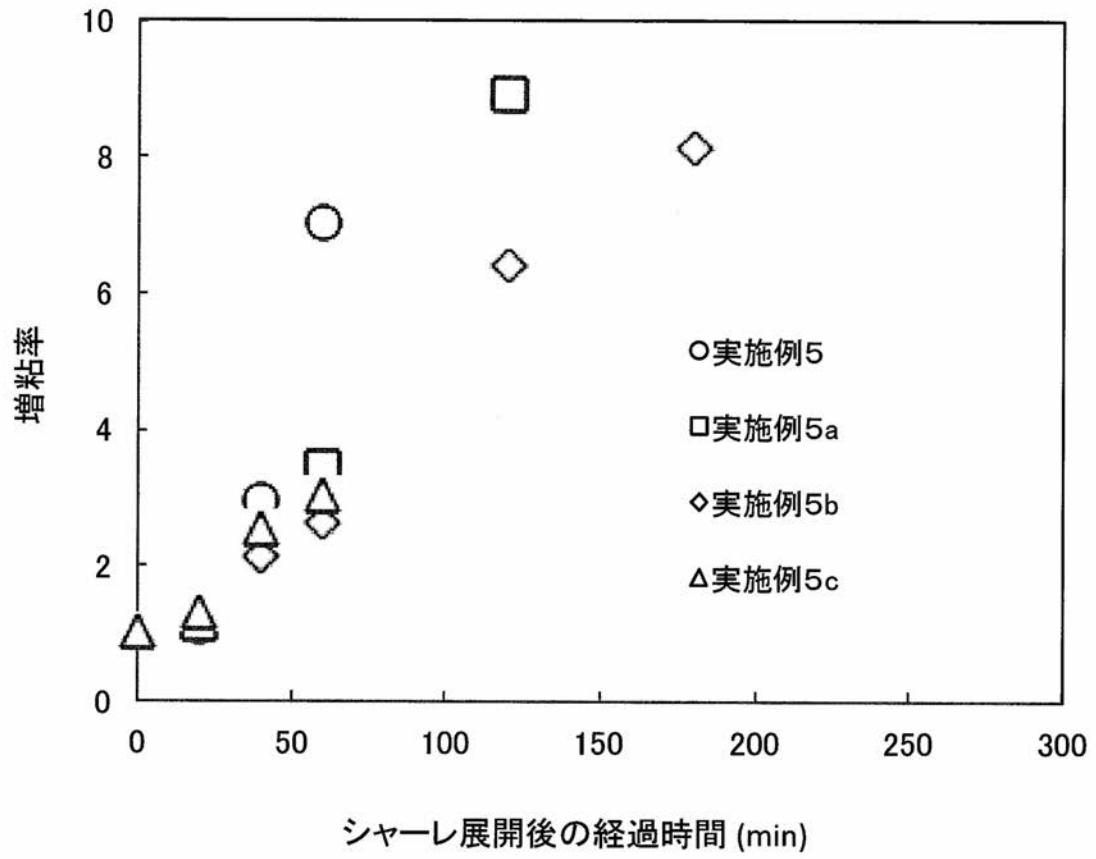
【 図 3 】



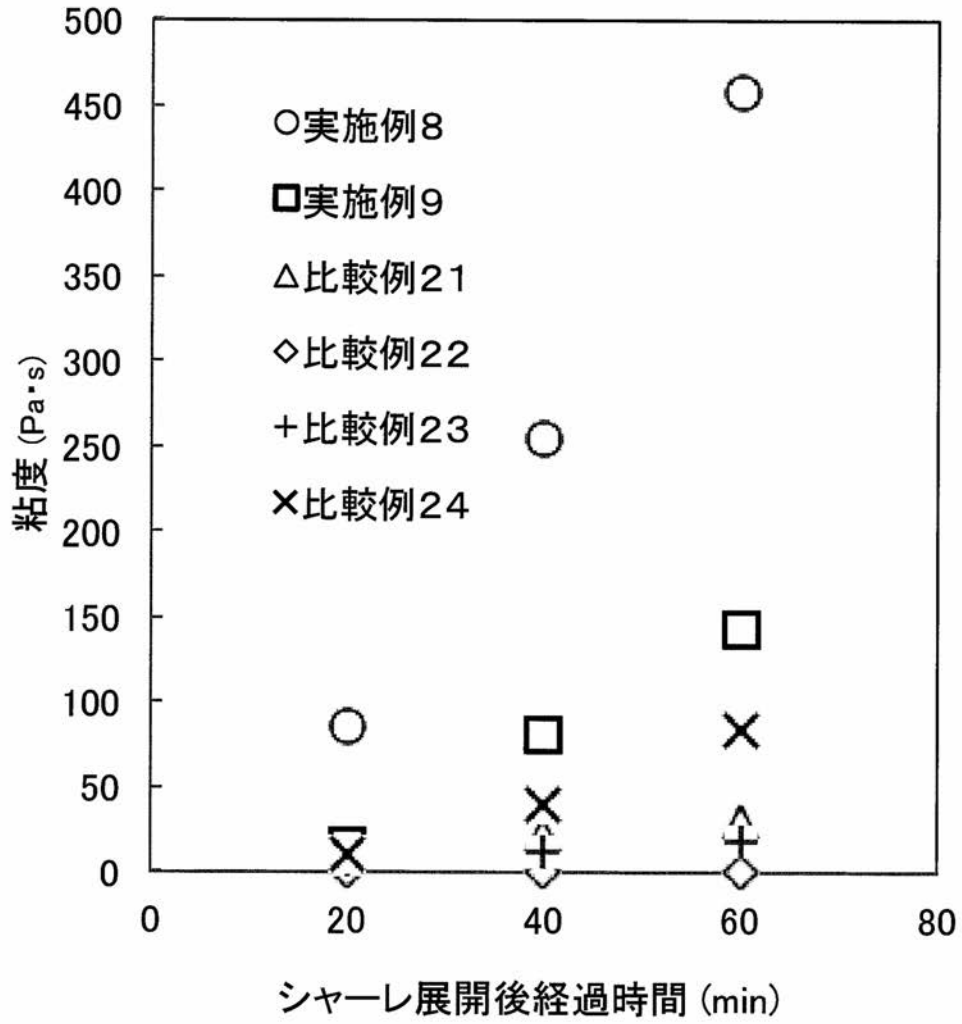
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】





## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002274

|   |  |   |
|---|--|---|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>C08L101/00(2006.01)i, C08G18/22(2006.01)i, C08G77/08(2006.01)i, C08K5/057(2006.01)i, C08K5/07(2006.01)i, C08K5/31(2006.01)i   |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |   |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b>   |  |   |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>C08L101/00, C08G18/22, C08G77/08, C08K5/057, C08K5/07, C08K5/31  |  |   |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013<br>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 |  |   |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  |  |   |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>   |  |   |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.   |
| A   | WO 2010/047109 A1 (Mie University),<br>29 April 2010 (29.04.2010),<br>paragraphs [0028] to [0029], [0046] to [0049],<br>[0060] to [0065]; claims<br>& US 2011/0207864 A1 & EP 2343341 A1 | 1-6   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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   | "T"   |
| "E"   | earlier application or patent but published on or after the international filing date  | "X"   |
| "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)                      | "Y"   |
| "O"   | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means   | "&"   |
| "P"   | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |   |
| Date of the actual completion of the international search<br>19 April, 2013 (19.04.13)  |  | Date of mailing of the international search report<br>07 May, 2013 (07.05.13) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office  |  | Authorized officer  |
| Facsimile No.   |  | Telephone No.   |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/002274

| 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 2010-525133 A (Dow Corning Corp.),<br>22 July 2010 (22.07.2010),<br>claims; paragraphs [0046], [0051]<br>& JP 2011-518892 A & US 2010/0168309 A1<br>& US 2010/0168325 A1 & GB 708347 D<br>& GB 708347 D0 & EP 2142587 A1<br>& EP 2142601 A1 & WO 2008/132236 A2<br>& WO 2008/132237 A2 & DE 602008003024 D<br>& CN 101679643 A & CN 101679753 A<br>& KR 10-2010-0017524 A & KR 10-2010-0017527 A<br>& AT 484550 T & DK 2142601 T<br>& ES 2354591 T & PT 2142601 E | 1-6                   |
| A   | JP 2005-247923 A (GE Toshiba Silicones Co.,<br>Ltd.),<br>15 September 2005 (15.09.2005),<br>claims; paragraphs [0122] to [0130]<br>(Family: none)  | 1-6                   |
| A   | JP 10-251373 A (Asahi Chemical Industry Co.,<br>Ltd.),<br>22 September 1998 (22.09.1998),<br>claims; paragraph [0045]<br>(Family: none)  | 1-6                   |

| 国際調査報告   |   | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 0 2 2 7 4  |            |
|--|---|---|------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08G18/22(2006.01)i, C08G77/08(2006.01)i, C08K5/057(2006.01)i, C08K5/07(2006.01)i, C08K5/31(2006.01)i   |   |   |            |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))<br>Int.Cl. C08L101/00, C08G18/22, C08G77/08, C08K5/057, C08K5/07, C08K5/31   |   |   |            |
| 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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2013年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2013年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2013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<br>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<br>請求項の番号  |            |
| A  | WO 2010/047109 A1 (国立大学法人三重大学) 2010.04.29, 段落<br>【0028】 - 【0029】. 【0046】 - 【0049】,<br>【0060】 - 【0065】], 請求の範囲<br>& US 2011/0207864 A1 & EP 2343341 A1 | 1-6   |            |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。  |   |   |            |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「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<br>「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<br>「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)<br>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 |   | の日後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」同一パテントファミリー文献 |            |
| 国際調査を完了した日<br>19.04.2013   |   | 国際調査報告の発送日<br>07.05.2013  |            |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>河野 隆一朗  | 4 J   3708 |
|  |   | 電話番号 03-3581-1101   | 内線 3457    |

| 国際調査報告                |  | 国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 0 2 2 7 4 |
|-----------------------|--|--------------------------------------|
| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                                      |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                       |
| A                     | JP 2010-525133 A (ダウ コーニング コーポレーション)<br>2010.07.22, 【特許請求の範囲】, 段落【0046】, 【0051】<br>& JP 2011-518892 A & US 2010/0168309 A1 & US 2010/0168325 A1<br>& GB 708347 D & GB 708347 D0 & EP 2142587 A1 & EP 2142601 A1<br>& WO 2008/132236 A2 & WO 2008/132237 A2 & DE 602008003024 D<br>& CN 101679643 A & CN 101679753 A & KR 10-2010-0017524 A<br>& KR 10-2010-0017527 A & AT 484550 T & DK 2142601 T<br>& ES 2354591 T & PT 2142601 E | 1-6                                  |
| A                     | JP 2005-247923 A (ジーイー東芝シリコン株式会社) 2005.09.15,<br>【特許請求の範囲】, 段落【0122】 - 【0130】<br>(ファミリーなし)   | 1-6                                  |
| A                     | JP 10-251373 A (旭化成工業株式会社) 1998.09.22, 【特許請求の<br>範囲】, 段落【0045】<br>(ファミリーなし)  | 1-6                                  |

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 宮田 和代

三重県津市栗真町屋町 1 5 7 7 国立大学法人三重大学 大学院工学研究科内

(72)発明者 村上 泰

長野県上田市常田 3 - 1 5 1 国立大学法人信州大学 繊維学部内

F ターム(参考) 4J034 BA03 CA04 CA05 DA01 DB04 DB05 DB07 DF01 DF02 DF11  
 DF12 DG00 DG02 DG03 DG04 DG05 DG06 DK02 DP18 DP19  
 EA12 GA06 HA01 HA07 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC46  
 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 KA01 KB01 KC16 KD04  
 KD08 KD11 KE02  
 4J246 AA03 BA020 BA02X BA310 BB020 BB021 BB022 BB02X EA05 EA12  
 FB181 FB211 FC141

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。