

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年10月26日 (26.10.2006)

PCT

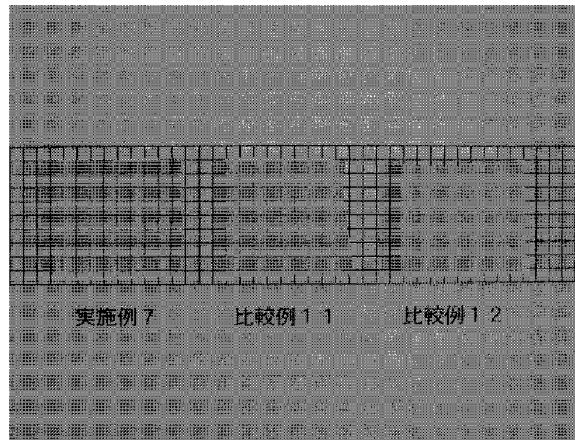
(10) 国際公開番号
WO 2006/112340 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 71/02 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) C08L 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/307782
- (22) 国際出願日: 2006年4月12日 (12.04.2006)
- (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2005-118821 2005年4月15日 (15.04.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野 理子 (YANO, Ayako) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ高砂工業所内 Hyogo (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

[続葉有]

(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND CURED ARTICLE EXCELLENT IN TRANSPARENCY

(54) 発明の名称: 透明性に優れた硬化性組成物及び硬化物



AA BB CC

AA... EXAMPLE 7
BB... COMPARATIVE EXAMPLE 11
CC... COMPARATIVE EXAMPLE 12

(57) Abstract: Disclosed is a curable composition comprising an organic polymer having a silicon-containing group which can be crosslinked through the formation of a siloxane bond. When the composition is mixed with a catalyst or the like and is then agitated, a cured article having a high transparency can be produced without the occurrence of bubbles. Furthermore, in the cured article, the surface can be reduced in tackiness, can retain a reduced staining property over a prolonged period of time, and can have an adhesiveness at a practical level. A curable composition comprising (A) an organic polymer having a silicon-containing group which can be crosslinked through the formation of a siloxane bond, (B) a tin salt of a divalent carboxylic acid and (C) an amine compound having no reactive silicon group, the composition being capable of forming a transparent article when cured; and a transparent cured article produced by curing the composition.

(57) 要約: 本発明の課題は、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物において、触媒等を添加して攪拌した場合に泡の少ない透明度の高い硬化物を得ることである。さら

[続葉有]



WO 2006/112340 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

に硬化物の表面のべたつきが少なく長期にわたって汚れの少ない状態を維持でき、実用的な接着性を有することである。これらの課題は、(A) シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体、(B) 二価のカルボン酸錫塩、(C) 反応性ケイ素基を有しないアミン化合物、を含有する、硬化した場合に透明になる硬化性組成物、あるいは該組成物を硬化させてなる透明な硬化物により解決される。

明 細 書

透明性に優れた硬化性組成物及び硬化物

技術分野

- [0001] 本発明は、ケイ素原子に結合した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することにより架橋し得るケイ素含有基(以下、「反応性ケイ素基」ともいう。)を有する有機重合体を含有する硬化性組成物と、その硬化物に関する。

背景技術

- [0002] 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、室温においても湿分等による反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという性質を有することが知られている。本発明で言う反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した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することにより架橋し得るケイ素含有基を意味する。
- [0003] これらの反応性ケイ素基を有する重合体の中で、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体またはイソブチレン系重合体である有機重合体は、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている(特許文献1、特許文献2)。
- [0004] シーリング材、接着剤、塗料として使用される場合、ほとんどは、炭酸カルシウム、クレー、タルク、顔料等が配合された非透明な配合である。反応性ケイ素基を有する有機重合体が建築用シーリング材や工業用シーリング材として使用される場合には、周辺の基材との調和が必要とされ、基材の色と同じ数だけのシーリング材の色種が必要とされ、多種の在庫を抱えなくてはならないという欠点があった。しかし無色透明なシーリング材であれば、どのような壁の色とでも調和でき、この欠点を克服できる。
- [0005] また接着剤として使用される場合には、接着剤自身は外部から見えないものの、多量に塗布してしまった場合や施工不具合の場合に接合部からはみ出すことがあり、着色した接着剤であれば、見栄えが悪くなる問題があった。無色透明な接着剤であれば、はみ出した部分が目立たないため外観を損なわない。これらの背景から、透明な組成物が好まれる場合があり、反応性ケイ素基を有する有機重合体を使用した透

明性に優れた硬化性組成物も公知である(特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7)。

[0006] これらの多くにはシラノール硬化触媒としてジブチル錫ジラウレートや、ジブチル錫ジアセチルアセトナートなどの、炭素－錫結合を有する有機錫系触媒が広く使用されている。しかしながら、近年、有機錫系化合物はその毒性が指摘されており、非有機錫系触媒の開発が求められている。そのような非有機錫触媒として、各種カルボン酸金属塩やカルボン酸とアミン化合物を併用した触媒系が提案されている(特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15、特許文献16、特許文献17、特許文献18)。

特許文献1:特開昭52－73998号公報

特許文献2:特開昭63－6041号公報

特許文献3:特許第3435351号公報

特許文献4:特開2002－37969号公報

特許文献5:特開2003－313421号公報

特許文献6:特開2004－277751号公報

特許文献7:特開2004－292621号公報

特許文献8:特開昭55－9669号公報

特許文献9:特許第3062626号公報

特許文献10:特開平5－117519号公報

特許文献11:特開平6－322251号公報

特許文献12:特開平9－12860号公報

特許文献13:特開平11－116686号公報

特許文献14:WO00－56817号公報

特許文献15:WO04－31300号公報

特許文献16:特開2000－345054号公報

特許文献17:特開2002－285018号公報

特許文献18:特開2004－189946号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する透明な硬化性組成物と透明な硬化物であって、毒性の少ない非有機錫硬化触媒を用いており、硬化させた場合には透明性の高い硬化物となり、透明基材に対して実用的な接着性を有し、硬化物表面のべたつきが少なく、埃等による汚れが付着しにくい硬化性組成物及び硬化物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] 本発明者は、反応性ケイ素基を有する有機重合体を成分として含有する組成物に、触媒として二価のカルボン酸錫塩を用い、助触媒としてアミン化合物を併用して、混合物をよく攪拌して硬化物を作成した場合に、透明性の高い硬化物が得られることを発見した。通常、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含む硬化性組成物と硬化触媒等を混合するために攪拌すると、小さな泡を含んだ状態で硬化するために透明性の低い硬化物が得られる。が、二価のカルボン酸錫塩を用いた場合は、初期の硬化物は小さい泡を含んで透明性が低いものの、時間がたつにつれて泡が消失し、透明性の高い硬化物が得られる。

[0009] すなわち本発明は、成分として、(A)反応性ケイ素基を有する有機重合体、(B)二価のカルボン酸錫塩、(C)反応性ケイ素基を有しないアミン化合物、を含有する硬化性組成物、あるいは透明硬化物に関する。

[0010] (A)成分の有機重合体の好ましい主鎖骨格としては、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、および(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる群から選択される少なくとも1種の重合体であり、より好ましい主鎖骨格はポリオキシプロピレン系重合体である。また、(A)成分は反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体と、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体との混合物が好ましい。

[0011] (B)成分の二価のカルボン酸錫塩は、(A)成分を架橋させるためのシラノール触媒であり、好ましくはカルボニル基に隣接する炭素原子が3級または4級炭素の二価のカルボン酸錫塩である。

[0012] (C)成分の反応性シリル基を有しないアミン化合物は、(B)成分の活性を上げるた

めに必要な成分である。

- [0013] (D)成分のシリカは、硬化性組成物のチキン性や硬化物の強度を出す成分であり、(A)成分と相溶するために表面が疎水性処理されたものが好ましい。

発明の効果

- [0014] 本発明の硬化性組成物は、使用直前に混合して攪拌時の泡が残ったままで硬化物を作成しても、作成後数日で攪拌時の泡が消失するので、透明な硬化物を与える。本発明の硬化物は泡がほとんどなく透明性に優れ、実用的な接着性を有し、さらに硬化物表面のべたつきが少なく汚れが付着しにくいいため、長期間、透明性を保ったままの美観を維持することができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]実施例7、比較例11および比較例12の硬化物の外観を示す写真である。

発明を実施するための最良の形態

- [0016] 以下、本発明について詳しく説明する。

- [0017] 本発明に用いる反応性ケイ素基を有する有機重合体の主鎖骨格には特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができる。

- [0018] 具体的には、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等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル及びスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル系重合体；(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等のモノマーをラジカル重合して得られるビニル系重合体；前記有機重合体中でビニルモノマーを重合し

て得られるグラフト重合体;ポリサルファイド系重合体;ε-カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、ε-アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、ε-アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体;たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアルキルフタレート系重合体等が例示される。

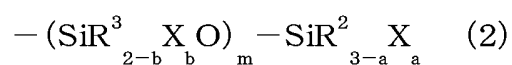
[0019] さらに、ポリイソブチレン、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン等の飽和炭化水素系重合体や、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることからより好ましい。

[0020] また、ポリオキシアルキレン系重合体および(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、接着性に優れることから特に好ましく、ポリオキシアルキレン系重合体は最も好ましい。

[0021] (A)成分である有機重合体のガラス転移温度は、特に限定はないが、20℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-20℃以下であることが特に好ましい。ガラス転移温度が20℃を上回ると、冬季または寒冷地での粘度が高くなり作業性が悪くなる場合があり、また、硬化物の柔軟性が低下し、伸びが低下する場合がある。前記ガラス転移温度はDSC測定による値を示す。

[0022] また、ポリオキシアルキレン系重合体および(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、透湿性が高く一液型組成物にした場合に深部硬化性に優れることから特に好ましく、ポリオキシアルキレン系重合体は最も好ましい。

[0023] 本発明の有機重合体中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、硬化触媒によって加速される反応により架橋しうる基である。反応性ケイ素基としては、一般式(2)：



(式中、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、炭素原子数1から20のアルキル基、炭素原子数6から20のアリール基、炭素原子数7から20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}$

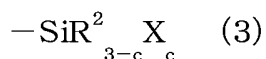
ーで示されるトリオルガノシロキシ基のいずれかを示し、 R^2 または R^3 が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここで R' は炭素原子数1から20の炭化水素基であり3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい。 X は水酸基または加水分解性基を示し、 X が二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 a は0、1、2または3を、 b は0、1、または2をそれぞれ示す。また m 個の $(SiR^{3-2-b}_2 X O)_b$ 基における b について、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 m は0から19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする)で表される基があげられる。

[0024] 加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

[0025] 加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができ、 $(a + \sum b)$ は1～5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

[0026] 反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。

[0027] とくに、一般式(3)：



(式中、 R^2 、 X は前記と同じ。 c は1～3の整数)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

[0028] また上記一般式(2)、(3)における R^2 および R^3 の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリーール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 R' がメチル基、フェニル基等である(R') $_3 SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチ

ル基が特に好ましい。

- [0029] 反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。活性が高く良好な硬化性が得られることから、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基が特に好ましい。また、貯蔵安定性の点からはジメトキシメチルシリル基が特に好ましい。また、トリエトキシシリル基およびジエトキシメチルシリル基は、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールが、エタノールであり、より高い安全性を有することから特に好ましい。
- [0030] 反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。
- [0031] (イ)分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。
- [0032] (ロ) (イ)法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。
- [0033] (ハ)分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。
- [0034] 以上の方法のなかで、(イ)の方法、または(ハ)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法は、比較的短い反応時間で高い転化率が得られる為に好ましい。更に、(イ)の方法で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体は、(ハ)の方法で得られる有機重合体よりも低粘度で作業性の良い硬化性組成物となること、また、(ロ)の方法で得られる有機重合体は、メルカプトシランに基づく臭気が強いことから、(イ)の方法が特に好ましい。

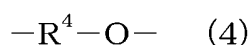
- [0035] (イ)の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類;トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類;メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類;ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましく、特にアルコキシシラン類は、得られる硬化性組成物の加水分解性が穏やかで取り扱いやすいため最も好ましい。アルコキシシラン類の中で、メチルジメトキシシランは、入手し易く、得られる有機重合体を含有する硬化性組成物の硬化性、貯蔵安定性、伸び特性、引張強度が高い為に特に好ましい。
- [0036] (ロ)の合成法としては、たとえば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を、ラジカル開始剤および/またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。
- [0037] (ハ)の合成法のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、たとえば、特開平3-47825号公報に示される方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。
- [0038] トリメトキシシラン等の一つのケイ素原子に3個の加水分解性基が結合しているシラ

ン化合物は不均化反応が進行する場合がある。不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。しかし、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランや γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランでは、このような不均化反応は進行しない。このため、ケイ素含有基としてトリメトキシシリル基など3個の加水分解性基が一つのケイ素原子に結合している基を用いる場合には、(ロ)または(ハ)の合成法を用いることが好ましい。

[0039] 反応性ケイ素基を有する有機重合体は直鎖状、または分岐を有してもよく、その数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算において500~100,000程度、より好ましくは1,000~50,000であり、特に好ましくは3,000~30,000である。数平均分子量が500未満では、硬化物の伸び特性の点で不都合な傾向があり、100,000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。

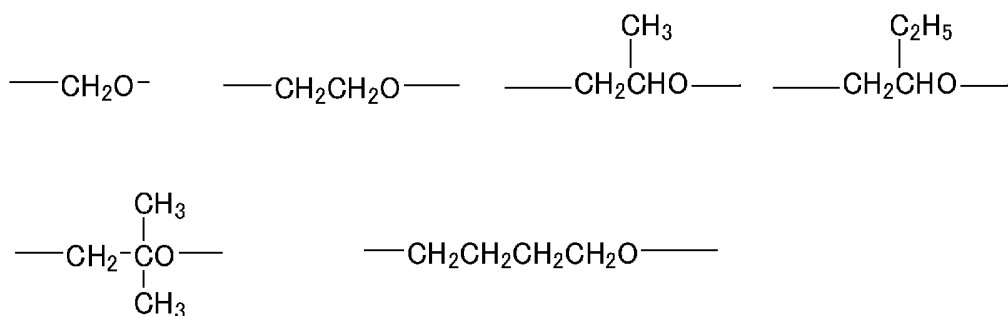
[0040] 高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物を得るためには、有機重合体に含有される反応性ケイ素基は重合体1分子中に平均して少なくとも1個、好ましくは1.1~5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が平均して1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の主鎖の末端あるいは側鎖の末端にあってもよいし、また、両方にあってもよい。特に、反応性ケイ素基が分子鎖の主鎖の末端にのみあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目長が長くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

[0041] 前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式(4)：



(式中、 R^4 は炭素原子数1~14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である。)で示される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式(4)における R^4 は、炭素原子数1~14の、さらには2~4の、直鎖状もしくは分岐アルキレン基が好ましい。一般式(4)で示される繰り返し単位的具体例としては、

[0042] [化1]



[0043] 等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーリング材等を使用される場合には、プロピレンオキッド重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。

[0044] ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えば、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号等に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平10-273512号に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平11-060722号に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等、があげられるが、特に限定されるものではない。

[0045] 反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造方法は、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3632557、米国特許4345053、米国特許4366307、米国特許4960844等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号、特開平3-72527号、特開平3-47825号、特開平8-231707号の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0046] 上記の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、単独で使用して

もよいし2種以上併用してもよい。

- [0047] 前記飽和炭化水素系重合体は芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体である。その骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素原子数1から6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができる。イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましく、イソブチレン系重合体が特に好ましい。
- [0048] 主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体であるものは、耐熱性、耐候性、耐久性、及び、湿気遮断性に優れる特徴を有する。
- [0049] イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、他単量体との共重合体でもよい。ゴム特性の面からイソブチレンに由来する繰り返し単位を50重量%以上含有するものが好ましく、80重量%以上含有するものがより好ましく、90~99重量%含有するものが特に好ましい。
- [0050] 飽和炭化水素系重合体の合成法としては、従来、各種重合方法が報告されているが、特に近年多くのいわゆるリビング重合が開発されている。飽和炭化水素系重合体、特にイソブチレン系重合体の場合、Kennedyらによって見出されたイニファ-重合(J. P. Kennedyら、J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 1997年、15巻、2843頁)を用いることにより容易に製造することが可能であり、分子量500~100,000程度を、分子量分布1.5以下で重合でき、分子末端に各種官能基を導入できることが知られている。
- [0051] 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法としては、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開平1-197509号、特許公報第2539445号、特許公報第2873395号、特開平7-53882号の各明細書などに記載されているが、特にこれらに限定されるものではない。
- [0052] 上記の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、単独で使用してもよい

し2種以上併用してもよい。

[0053] 前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体の主鎖を構成する(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ず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(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)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(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)アクリル酸トリフルオロメチルパーフルオロエチルメチル、(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の(メタ)アクリル酸系モノマーが挙げられる。

[0054] 前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体では、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとともに、以下のビニル系モノマーを共重合することもできる。該ビニル系モノマーを例示すると、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マ

レイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。

[0055] これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーからなる重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる(メタ)アクリル系重合体であり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーからなるアクリル系重合体である。一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーが更に好ましい。一方、自動車用途等の耐油性等が要求される用途においては、アクリル酸エチルを主とした共重合体が更に好ましい。このアクリル酸エチルを主とした重合体は耐油性に優れるが低温特性(耐寒性)にやや劣る傾向があるため、その低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能である。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性を要求される用途にはその比率は40%以下にするのが好ましく、更には30%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性等を改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸2-メトキシエチルやアクリル酸2-エトキシエチル等を用いるのも好ましい。ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるので、耐熱性が要求されるときには、その比率は40%以下にするのが好ましい。各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐

熱性、低温特性等の物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。例えば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性等の物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-メトキシエチル(重量比で40～50／20～30／30～20)の共重合体が挙げられる。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

[0056] (メタ)アクリル酸エステル系重合体の合成法としては、特に限定されず、公知の方法で行えばよい。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化剤などを用いる通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低い(メタ)アクリル酸エステル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体を得るためには、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

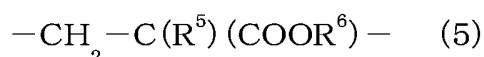
[0057] 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティ(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁などが挙げられる。

[0058] 反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製法としては、たとえば、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に、連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合法を用いた製法が開示されている。また、特開平9-272714号公報等に、原子移動ラジカル重合法を用いた製法が開示されているが、特にこれらに限定されるものではない。

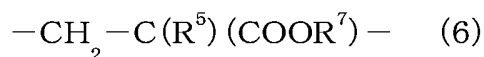
[0059] 上記の反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

[0060] これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

[0061] 反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式(5)：



(式中、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6 は炭素原子数1から8のアルキル基を示す)で表される炭素原子数1から8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(6)：



(式中、 R^5 は前記に同じ、 R^7 は炭素原子数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素原子数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体をブレンドして製造する方法である。

[0062] 前記一般式(5)の R^6 としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素原子数1から8、好ましくは1から4、さらに好ましくは1または2のアルキル基があげられる。なお、 R^6 のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

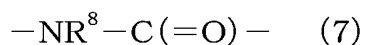
[0063] 前記一般式(6)の R^7 としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基等の炭素原子数10以上、通常は10~30、好ましくは10~20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 R^7 のアルキル基は R^6 の場合と同様、単独で

もよく、2種以上混合したものであってもよい。

- [0064] 該(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の分子鎖は実質的に式(5)及び式(6)の単量体単位からなる。ここでいう「実質的に」とは該共重合体中に存在する式(5)及び式(6)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。式(5)及び式(6)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。
- [0065] また式(5)の単量体単位と式(6)の単量体単位の存在比は、重量比で95:5~40:60が好ましく、90:10~60:40がさらに好ましい。
- [0066] 該共重合体に含有されていてもよい式(5)及び式(6)以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸;アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体;その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位があげられる。
- [0067] 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体は、特開平1-168764号、特開2000-186176号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。
- [0068] さらに、反応性ケイ素官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。
- [0069] 一方、有機重合体の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。
- [0070] 前記ウレタン結合成分としては特に限定されないが、イソシアネート基と活性水素

基との反応により生成する基(以下、アミドセグメントともいう)を挙げることができる。

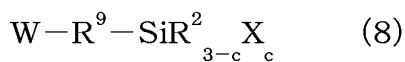
[0071] 前記アミドセグメントは一般式(7)：



(R^8 は水素原子または置換あるいは非置換の有機基を表す)で表される基である。

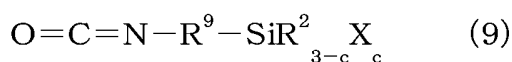
[0072] 前記アミドセグメントとしては、具体的には、イソシアネート基と水酸基との反応により生成するウレタン基；イソシアネート基とアミノ基との反応により生成する尿素基；イソシアネート基とメルカプト基との反応により生成するチオウレタン基などを挙げることができる。また、本発明では、上記ウレタン基、尿素基、及び、チオウレタン基中の活性水素が、更にイソシアネート基と反応して生成する基も、一般式(7)の基に含まれる。

[0073] アミドセグメントと反応性ケイ素基を有する有機重合体の工業的に容易な製造方法を例示すると、末端に活性水素含有基を有する有機重合体に、過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、ポリウレタン系主鎖の末端にイソシアネート基を有する重合体とした後、あるいは同時に、該イソシアネート基の全部または一部に一般式(8)



(ただし、式中、 R^2 、 X 、 c は前記と同じ。 R^9 は、2価の有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の置換もしくは非置換の2価の炭化水素基である。 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(非置換または一置換)から選ばれた活性水素含有基である。)で表されるケイ素化合物の W 基を反応させる方法により製造されるものを挙げることができる。この製造方法に関連した、有機重合体の公知の製造方法を例示すると、特公昭46-12154号(米国特許3632557号)、特開昭58-109529号(米国特許4374237号)、特開昭62-13430号(米国特許4645816号)、特開平8-53528号(EP0676403)、特開平10-204144号(EP0831108)、特表2003-508561(米国特許6197912号)、特開平6-211879号(米国特許5364955号)、特開平10-53637号(米国特許5756751号)、特開平11-100427号、特開2000-169544号、特開2000-169545号、特開2002-212415号、特許第3313360号、米国特許4067844号、米国特許3711445号、特開2001-323040号、などが挙げられる。

[0074] また、末端に活性水素含有基を有する有機重合体に一般式(9)



(ただし、式中 R^2 、 R^9 、 X 、 c は前記に同じ。)で示される反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物とを反応させることにより製造されるものを挙げることができる。この製造方法に関連した、有機重合体の公知の製造法を例示すると、特開平11-279249号(米国特許5990257号)、特開2000-119365号(米国特許6046270号)、特開昭58-29818号(米国特許4345053号)、特開平3-47825号(米国特許5068304号)、特開平11-60724号、特開2002-155145号、特開2002-249538号、WO03/018658、WO03/059981などが挙げられる。

- [0075] 末端に活性水素含有基を有する有機重合体としては、末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体(ポリエーテルポリオール)、ポリアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体(ポリオレフィンポリオール)、ポリチオール化合物、ポリアミン化合物などが挙げられる。これらの中でも、ポリエーテルポリオール、ポリアクリルポリオール、および、ポリオレフィンポリオールは、得られる有機重合体のガラス転移温度が比較的low、得られる硬化物が耐寒性に優れることから好ましい。特に、ポリエーテルポリオールは、得られる有機重合体の粘度がlow作業性が良好であり、深部硬化性が良好である為により好ましい。また、ポリアクリルポリオールおよび飽和炭化水素系重合体は、得られる有機重合体の硬化物の耐候性と耐熱性が良好である為により好ましい。
- [0076] ポリエーテルポリオールとしては、いかなる製造方法において製造されたものでも使用することが出来るが、全分子平均で分子末端当り少なくとも0.7個の水酸基を末端に有するものが好ましい。具体的には、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体や、複合金属シアン化物錯体やセシウム存在下、少なくとも2つの水酸基を有するポリヒドロキシ化合物などの開始剤に、アルキレンオキシドを反応させて製造されるオキシアルキレン重合体などが挙げられる。
- [0077] 上記の各重合法の中でも、複合金属シアン化物錯体を使用する重合法は、より低不飽和度で、 M_w/M_n が狭く、より低粘度でかつ、高耐酸性、高耐候性のオキシアルキレン重合体を得ることが可能であるため好ましい。
- [0078] 前記ポリアクリルポリオールとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(共)重合体

を骨格とし、かつ、分子内にヒドロキシル基を有するポリオールを挙げることができる。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。具体的には、東亜合成(株)製のアルフォンUH-2000等が挙げられる。

- [0079] 前記ポリイソシアネート化合物の具体例としては、トルエン(トリレン)ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート;イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートなどを挙げることができる。
- [0080] 一般式(8)のケイ素化合物としては特に限定はないが、具体的に例示すると、 γ -アミノプロピルトリメキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメキシシラン、 γ -(N-フェニル)アミノプロピルトリメキシシラン、N-エチルアミノイソブチルトリメキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメキシシラン、等のアミノ基含有シラン類; γ -ヒドロキシプロピルトリメキシシラン等のヒドロキシ基含有シラン類; γ -メルカプトプロピルトリメキシシラン等のメルカプト基含有シラン類;等が挙げられる。また、特開平6-211879号(米国特許5364955号)、特開平10-53637号(米国特許5756751号)、特開平10-204144号(EP0831108)、特開2000-169544号、特開2000-169545号に記載されている様に、各種の α 、 β -不飽和カルボニル化合物と一級アミノ基含有シランとのMichael付加反応物、または、各種の(メタ)アクリロイル基含有シランと一級アミノ基含有化合物とのMichael付加反応物もまた、一般式(8)のケイ素化合物として用いることができる。
- [0081] 一般式(9)の反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物としては特に限定はないが、具体的に例示すると、 γ -トリメキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -トリエキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -メチルジメキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -メチルジエキシシリルプロピルイソシアネート、トリメキシシリルメチルイソシアネート

ト、ジメトキシメチルシリルメチルイソシアネート等が挙げられる。また、特開2000-119365号(米国特許6046270号)に記載されている様に、一般式(8)のケイ素化合物と、過剰の前記ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる化合物もまた、一般式(9)の反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物として用いることができる。

[0082] 本発明の(A)成分である有機重合体の主鎖骨格中にアミドセグメントが多いと、有機重合体の粘度が高くなり、作業性の悪い組成物となる場合がある。一方、(A)成分の主鎖骨格中のアミドセグメントによって、本発明の組成物の硬化性が向上する傾向がある。従って、主鎖骨格中にアミドセグメントを有する有機重合体を(A)成分として用いた場合、(B)成分と組合せた組成物は、非有機錫触媒を用いながらより速硬化性を有する為に好ましい。(A)成分の主鎖骨格中にアミドセグメントを含む場合、アミドセグメントは1分子あたり平均で、1~10個が好ましく、1.5~7個がより好ましく、2~5個が特に好ましい。1個よりも少ない場合には、硬化性が十分ではない場合があり、10個よりも大きい場合には、有機重合体が高粘度となり作業性の悪い組成物となる場合がある。

[0083] 本発明では、(B)成分として、二価のカルボン酸錫塩を使用する。本発明の(B)成分は、(A)成分の有機重合体に含有されるケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基からシロキサン結合を形成させ得る、いわゆるシラノール縮合触媒として機能する。また、他のシラノール縮合触媒を使用した場合と比較して、得られる硬化物の還元性、耐久性および耐クリープ性を高めることができる。

[0084] 二価のカルボン酸錫塩(B)は非有機錫触媒として、環境への負荷が小さいことから好ましい。本発明において、ジブチル錫ジラウレートや、ジブチル錫ジアセテートなどは有機錫化合物に分類し、二価のカルボン酸錫塩(B)には含まない。

[0085] 二価のカルボン酸錫塩(B)の酸基を有するカルボン酸を具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、2-エチルヘキサ酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類;ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン

酸、ミリストレイン酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類;リノエライジン酸、リノール酸、10, 12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8, 11, 14-エイコサトリエン酸、7, 10, 13-ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、8, 12, 16, 19-ドコサテトラエン酸、4, 8, 12, 15, 18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類;1-メチル酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソ吉草酸、ツベルクロスステアリン酸、ピバル酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2, 2-ジエチル酪酸、2, 2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2, 2-ジエチル吉草酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジエチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸などの枝分れ脂肪酸類;プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレペニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類;ナフテン酸、マルバリン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルビン酸、ショールムーグリニン酸、ゴルリン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビスシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビスシクロ[2. 2. 1]-ヘプタン-1-カルボン酸、ビスシクロ[2. 2. 2]-オクタン-1-カルボン酸などの脂環式カルボン酸類;アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、1, 2-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9, 10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸、2-メチル-7-オキサビスシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸などの含酸素

脂肪酸類;クロロ酢酸、2-クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、オキシ二酢酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 2-ジエチルコハク酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-シクロペンタンジカルボン酸などの飽和ジカルボン酸;マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、等が挙げられる。脂肪族ポリカルボン酸としては、アコニット酸、4, 4-ジメチルアコニット酸、クエン酸、イソクエン酸、3-メチルイソクエン酸などのトリカルボン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、9-アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸;フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。

- [0086] これらの中でも、(A)成分との相溶性が良好である点から、モノカルボン酸の錫塩がより好ましく、更には鎖状モノカルボン酸の錫塩がより好ましい。
- [0087] また、(B)成分の酸基を有するカルボン酸の融点が高い(結晶性が高い)と、その錫塩も、取り扱い難い(作業性の悪い)ものとなる。従って、(B)成分の酸基を有するカルボン酸の融点は、65°C以下であることが好ましく、-50~50°Cであることがより好ましく、-40~35°Cであることが特に好ましい。
- [0088] さらに、(B)成分の酸基を有するカルボン酸の炭素原子数は5から20であることが好ましく、6から18であることがより好ましく、8から12であることが特に好ましい。炭素原子数がこの範囲より多くなると固状になりやすく(A)成分との相溶が困難となり活性が得られなくなる傾向がある。一方、炭素原子数が少ないとカルボン酸の揮発性が高くなり、(B)成分から遊離したカルボン酸により、臭気が増す傾向がある。
- [0089] 以上のように、入手性、作業性の点から、2-エチルヘキサノ酸錫、2, 2-ジメチルオクタノ酸錫、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサノ酸錫、オクチル酸錫、ネオデカン酸錫、バーサチック酸錫、オレイン酸錫、ナフテン酸錫などが好ましい。
- [0090] 特に、2-エチルヘキサノ酸錫、2, 2-ジメチルオクタノ酸錫、2-エチル-2, 5-

ージメチルヘキサノ酸錫、ネオデカン酸錫、パーサチック酸錫などのカルボニル基に隣接する炭素原子が3級または4級炭素であるカルボン酸錫は触媒活性が高い傾向があり好ましい。

[0091] 二価のカルボン酸錫塩は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0092] (B)成分の使用量としては、(A)成分100重量部に対し、0.1~20重量部程度が好ましく、更には1~10重量部程度が好ましい。(B)成分の配合量が0.1重量部より少ないと硬化速度が遅くなることもあり、また貯蔵後に触媒活性が低下することがある。一方、(B)成分の配合量が20重量部を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることがある。

[0093] 本発明では(C)成分として反応性ケイ素基を有しないアミン化合物を使用し、(C)成分を添加することにより、硬化性が向上する。

[0094] (C)成分の反応性ケイ素基を有しないアミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一級アミン類;ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二級アミン類;トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三級アミン類;トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類;ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類;および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ベンジルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホ

リン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5(DBN)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0095] また、(C)成分としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解される。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

[0096] ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよい。たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン; 1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン; ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン; ポリオキシャルキレン系ポリアミン; γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン; などが使用される。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類; シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類; アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類; アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等の β -ジカルボニル化合物; などが使用できる。

[0097] ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド; ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル; グリシジルエステルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以

上を併用して用いてもよく、前記アミン化合物と併用してもよい。

[0098] これら(C)成分としては、(C)成分自体の構造や(A)成分との相溶性などにより助触媒能が大きく異なるため、用いる(A)成分の種類に応じて適した化合物を選ぶことが好ましい。例えば(A)成分としてポリオキシアルキレン系重合体を用いる場合は、助触媒能の高さから、オクチルアミン、ラウリルアミン等の第1級アミンが好ましく、また、少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物が好ましい。ここで言うヘテロ原子としてはN、O、S等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このようなアミン化合物としては、上記のその他のアミン類に例示されたものなどが挙げられる。その中でも、2位ないし4位の炭素原子上にヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物がより好ましい。このようなアミン化合物としては、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、N-メチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、3-(1-ピペラジニル)プロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミン等が挙げられる。中でもN,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、N-メチル-1,3-プロパンジアミン、3-モルホリノプロピルアミンが助触媒能の高さから、より好ましい。また、(A)成分としてイソブチレン系重合体を用いる場合は、ジオクチルアミンやジステアリルアミンなどの比較的長鎖の脂肪族第二アミン類やジシクロヘキシルアミンなどの脂肪族第二アミン類が、助触媒能が高い点から好ましい。

[0099] 前記(C)成分であるアミン化合物の配合量は、(A)成分の有機重合体100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、更に0.1~5重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると十分な硬化速度が得られない場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が20重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎて、作業性が悪くなり、また基材との接着性が低下する傾向がある。また、逆に硬化速度が遅くなる場合がある。

[0100] 本発明では(D)成分として、シリカを配合しても良い。シリカとしては、ヒュームドシリカ(煙霧質シリカ)やアエロジル等の微粉末シリカが挙げられる。なかでも比表面積(

BET吸着法による)が $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 程度の超微粉末状のシリカが好ましい。シリカの粒径はなるべく小さいものが好ましい。シリカの粒径が可視光の波長よりも小さい場合には、シリカが本硬化性組成物あるいは硬化物中に分散していても透明に見えるためである。

- [0101] シリカは、有機ケイ素化合物、例えばジメチルジクロルシラン、ヘキサメチルジシラン、ジメチルシロキサン、トリメトキシオクチルシラン等で処理し、疎水性を付与したものが好ましい。疎水性処理したシランは、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)との相溶性に優れ、またシリカ同士が凝集しにくくなり、本硬化性組成物中で安定した分散状態を維持できるためである。これらは製品として流通しており入手し易く、例として日本アエロジル(株)製のアエロジルや、富士シリシア(株)製のサイロホービック等が挙げられる。
- [0102] シリカの使用量は(A)成分の重合体100重量部に対して1~250重量部、好ましくは10~200重量部である。シリカの配合量が1重量部未満と少ない場合、硬化物の補強効果が発現せず、またチキン付与効果が出ないため好ましくない。一方、配合量が200重量部より多い場合には、硬化前の粘度が高くなって作業性が悪くなる。もちろんシリカは1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。
- [0103] 本発明の硬化性組成物あるいは硬化物は、基材との接着性を確保するために、公知のシランカップリング剤を使用してもよい。接着付与効果のあるシランカップリング剤として、アミノシラン、エポキシシランが知られている。
- [0104] アミノシランの具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-(2-アミノエチル)アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメ

トキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリエトキシシラン、(2-アミノエチル)アミノメチルトリエトキシシラン、N, N'-ビス[3-(トリメチルシリル)プロピル]エチレンジアミン等のアミノ基含有シラン類; N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等のケチミン型シラン類を挙げることができる。

[0105] これらのうち、良好な接着性を確保するためには、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシランが好ましい。

[0106] アミノシランの配合量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.5~10重量部が好ましく、1~3重量部がより好ましい。アミノシランの配合量が0.5重量部未満であると十分な接着性が得られない場合がある。一方、アミノシランの配合量が10重量部を越えると、硬化物の透明性が損なわれたり、硬化性組成物の硬化時間に時間を要したり、硬化物がもろくなる場合がある。使用する用途によっては、アミノシランを添加しない場合もある。

[0107] エポキシシランの具体例としては、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類を挙げることができる。これらのうち、良好な接着性を確保するためには、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランが好ましい。

[0108] エポキシシランの配合量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.5~20重量部が好ましく、1~10重量部がより好ましい。エポキシシランの配合量が0.5重量部未満であると十分な接着性が得られない場合がある。一方、エポキシシランの配合量が20重量部を越えると、硬化性組成物の硬化時間に時間

を要する場合がある。使用する用途によっては、エポキシシランを添加しない場合もある。

- [0109] 本硬化性組成物が一液型の硬化性組成物である場合には、エポキシシランの配合量は、アミノシランの量とともに決定する必要がある。組成物中に含まれるアミノシランの全アミノ基のモル数は、組成物中に含まれるエポキシシランの全エポキシ基のモル数よりも多くなるのが好ましい。アミノシランの全アミノ基のモル数がエポキシシランの全エポキシ基のモル数よりも少ない場合には、貯蔵後の硬化性が著しく低下する。この理由について次に説明する。本発明において(C)成分のアミン化合物は、(B)成分の二価のカルボン酸錫塩がシラノール縮合触媒として働く際に、触媒活性を上げる効果がある。組成物中に含まれるエポキシシランの全エポキシ基のモル数が、アミノシランの全アミノ基のモル数よりも多いと、一液型硬化性組成物を貯蔵している間に、過剰のエポキシ基が(C)成分のアミノ基と反応し、(B)成分の活性を上げるのに有効な(C)成分が減ってしまう。そのため、硬化性組成物を使用する際に、(B)成分の触媒活性を十分上げることができず、その結果硬化速度が遅くなる。
- [0110] 二液型で使用する場合には上記の問題はないため、アミノシランとエポキシシランの配合量は自由に設定することができる。
- [0111] 本発明の組成物には、アミノシラン、エポキシシラン以外のシランカップリング剤、またはシランカップリング剤の反応物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、(イソシアネートメチル)トリメトキシシラン、(イソシアネートメチル)ジ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、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニ

ルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、上記シラン類を部分的に縮合した縮合体も使用できる。さらに、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で使用される。特に、0.5~10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

[0112] 本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

[0113] 本発明の組成物には、シランカップリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

[0114] また、本発明の組成物には、シリケートを用いることができる。このシリケートは、架橋剤として作用し、本発明の(A)成分である有機重合体の還元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有する。また更に、接着性および耐水接着性、高温高湿条件での接着耐久性を改善する効果も有する。シリケートとしてはテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物が使用できる。シリケートを使用する場合、

その使用量は(A)成分の有機重合体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。

- [0115] シリケートの具体例としては、たとえばテトラメキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメキシシラン、ジメキシジエトキシシラン、メキシトリエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン(テトラアルキルシリケート)、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。
- [0116] 前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、たとえば通常の方法でテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させて縮合させたものがあげられる。また、オルガノシリケート化合物の部分加水分解縮合物は、市販のものを用いることができる。このような縮合物としては、例えば、メチルシリケート51、エチルシリケート40(いずれもコルコート(株)製)等が挙げられる。
- [0117] 本発明の組成物には可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、硬化性組成物の粘度やスランプ性および組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できる。可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類;ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類;オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチル等の脂肪族エステル類;トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類;トリメリット酸エステル類;塩素化パラフィン類;アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油;プロセスオイル類;エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル、ビス(2-エチルヘキシル)-4,5-エポキシシクロヘキサ-1,2-ジカルボキシレート(E-PS)等のエポキシ可塑剤類を挙げることができる。
- [0118] また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤を使用すると重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持する。更に、該硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性(塗装性ともいう)を改良できる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モ

ノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体;ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類;セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ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等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤;分子量500以上、さらには1000以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類;ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類;ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0119] これらの高分子可塑剤のうちで、(A)成分の重合体と相溶するものが好ましい。この点から、ポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。また、ポリエーテル類を可塑剤として使用すると、深部硬化性が改善され、貯蔵後の硬化遅延も起こらないことから好ましく、中でもポリプロピレングリコールがより好ましい。また、相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でもアクリル系重合体および/又はメタクリル系重合体が好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステルなどアクリル系重合体がさらに好ましい。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

[0120] 高分子可塑剤の数平均分子量は、好ましくは500~15000であるが、より好ましくは800~10000であり、さらに好ましくは1000~8000、特に好ましくは1000~5000である。最も好ましくは1000~3000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、アルキド塗装性が改善できない。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.80未満が好ま

しい。1. 70以下がより好ましく、1. 60以下がなお好ましく、1. 50以下がさらに好ましく、1. 40以下が特に好ましく、1. 30以下が最も好ましい。

[0121] 数平均分子量はビニル系重合体の場合はGPC法で、ポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で測定される。また、分子量分布(Mw/Mn)GPC法(ポリスチレン換算)で測定される。

[0122] また、高分子可塑剤は、反応性ケイ素基を有しないものでよいが、反応性ケイ素基を有してもよい。反応性ケイ素基を有する場合、反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。反応性ケイ素基を有する場合、1分子あたり平均して1個以下、さらには0. 8個以下が好ましい。反応性ケイ素基を有する可塑剤、特に反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を使用する場合、その数平均分子量は(A)成分の重合体より低いことが必要である。

[0123] 可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用してもよい。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

[0124] 可塑剤の使用量は、(A)成分の重合体100重量部に対して0. 1~150重量部、好ましくは0. 5~120重量部、さらに好ましくは1~100重量部である。0. 1重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

[0125] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤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、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類;ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、等の不飽和基を有するアルコキシシラン類;シリコーンワニス類;ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

- [0126] 特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールあるいはソルビトールなどの水酸基数が3以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物をあげることができる。
- [0127] また、特開平7-258534号公報に記載されているようなオキシプロピレン重合体の誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物もあげることができる。さらに特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な加水分解性ケイ素含有基と加水分解によりモノシラノール含有化合物となりうるケイ素含有基を有する重合体を使用することもできる。
- [0128] 物性調整剤は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲で使用される。
- [0129] 本発明の組成物には、透明性を損なわない範囲で光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン(又はブチレン、エチレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)ア

クリレート等の単量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート(2官能)のアロニックスM-210, アロニックスM-215, アロニックスM-220, アロニックスM-233, アロニックスM-240, アロニックスM-245; (3官能)のアロニックスM-305, アロニックスM-309, アロニックスM-310, アロニックスM-315, アロニックスM-320, アロニックスM-325, 及び(多官能)のアロニックスM-400などが例示できる。(以上アロニックスはいずれも東亜合成株式会社の製品である。)これらのうち、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい。

- [0130] ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。光硬化性物質は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用するのがよく、0.1重量部以下では耐候性を高める効果はなく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じる傾向がある。
- [0131] 本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂; 乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂; ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5～C8ジエ

ンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物(マレイン化変性物、ボイル油変性物など)などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.1~20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.5~10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのがよい。

[0132] 本発明の組成物には酸化防止剤(老化防止剤)を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐熱性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン622LD, チヌビン144; CHIMASSORB944LD, CHIMASSORB119FL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製); MARK LA-57, MARK LA-62, MARK LA-67, MARK LA-63, MARK LA-68(以上いずれも旭電化工業株式会社製); サノールLS-770, サノールLS-765, サノールLS-292, サノールLS-2626, サノールLS-1114, サノールLS-744(以上いずれも三共株式会社製)に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。

- [0133] 本発明の組成物には光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。光安定剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A) 100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。光安定剤の具体例は特開平9-194731号公報にも記載されている。
- [0134] 本発明の組成物に光硬化性物質を併用する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平5-70531号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン622LD, チヌビン144;CHIMASSORB119FL(以上いずれもチバ・スペシヤルティ・ケミカルズ株式会社製);MARKLA-57, LA-62, LA-67, LA-63(以上いずれも旭電化工業株式会社製);サノールLS-765, LS-292, LS-2626, LS-1114, LS-744(以上いずれも三共株式会社製)などの光安定剤が例示できる。
- [0135] 本発明の組成物には紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリシレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましい。紫外線吸収剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A) 100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。
- [0136] 本発明の組成物には、組成物の粘度を低減し、チキソ性を高め、作業性を改善する目的で、溶剤を使用することができる。溶剤としては、特に限定は無く、各種の化合物を使用することができる。具体例としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、石油系溶媒等の炭化水素系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブ

チルケトン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコーン系溶剤が例示される。これらの溶剤は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

- [0137] 但し、溶剤の配合量が多い場合には、人体への毒性が高くなる場合があり、また、硬化物の体積収縮などが見られる場合がある。従って、溶剤の配合量は、(A)成分の有機重合体100重量部に対して、3重量部以下であることが好ましく、1重量部以下であることがより好ましく、溶剤を実質的に含まないことが最も好ましい。
- [0138] 本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて透明性を損なわない範囲で各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。
- [0139] 本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空气中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。
- [0140] 前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イ

ソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール；*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、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

- [0141] 脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲が好ましい。
- [0142] 本発明の硬化性組成物の調整法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用される。
- [0143] 本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。
- [0144] 本発明の硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーリング材、接着剤、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、柔軟性および接着性に優れることから、これらの中でも、接着剤またはシーリング材として用いることがより好ましい。
- [0145] また、太陽電池封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、弾性接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材、食品包装材、サイジングボード等の外装材の目地用シーリング材、コーティング材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガasket、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面(切断部)の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤等の様々な用途に利用可能である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、

木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。また、本発明の硬化性組成物は、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、ダイレクトグレージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、としても使用可能である。

[0146] また、本発明の硬化性組成物は、泡の少ない透明度の高い硬化物を得ることができるので、透明硬化物を成型するための原料として特に適している。本発明の硬化性組成物を硬化させると、透明性に優れた硬化物、例えば厚み5mmの試料の全光線透過率が70%以上の透明硬化物を得ることができる。本発明の硬化性組成物は硬化性が良好なので、硬化後7日以内にこのような透明硬化物を得ることができる。

[0147] 本発明の透明な硬化物を作成するための硬化条件は、シーリング材、接着剤が使用される通常の状態である。具体的には、温度0～90℃の範囲であれば良く、実質的には5～50℃、好ましくは10～40℃、さらに好ましくは15～35℃の範囲が好ましい。温度が0℃以下であれば硬化するのに長い時間を要し、また90℃以上であれば硬化が速すぎて透明性が低下する傾向がある。上記の硬化条件で硬化が遅い場合には、さらに30～90℃の範囲で加熱を行って硬化を促進させても良い。

[0148] 湿度は5～95%R. H. の範囲であれば良く、実質的には20～80%R. H. の範囲が好ましい。本発明の硬化性組成物は空気中の湿分と反応して硬化が進むため、湿度が5%R. H. 以下であると硬化するのに長い時間を要するためである。

[0149] 硬化するまでの時間は、使用する用途にもよるが、7日以内であることが望ましい。本発明の硬化性組成物は硬化性が良好なので、上記に示した温度、湿度条件であれば7日以内に硬化が進むが、7日以上要する場合には(B)成分、(C)成分の増量で解決することができる。また脱水剤を適切な量まで減らす方法でも、硬化速度の向上が可能である。

実施例

[0150] つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれ

に限定されるものではない。

[0151] (合成例1)

分子量約2,000のポリオキシプロピレンジ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シドの重合を行い、末端が水酸基である数平均分子量約25,500(送液システムとして東ソー製HLC-8120GPCを用い、カラムは東ソー製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒はTHFを用いて測定したポリスチレン換算分子量)のポリオキシプロピレン系重合体(P-0)を得た。続いて、この水酸基末端ポリオキシプロピレン系重合体(P-0)の水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に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系重合体100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約25,500の2官能ポリオキシプロピレン系重合体を得た。このアリル末端ポリオキシプロピレン系重合体100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、メチルジメトキシシラン0.9重量部と90°Cで5時間反応させ、メチルジメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(P-1)を得た。¹H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定)の測定により、末端のメチルジメトキシシリル基は1分子あたり平均して1.3個であった。

[0152] (合成例2)

合成例1で得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン系重合体(P-0)100重量部に対し、γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン1.8重量部を加え、90°Cで5時間反応させ、トリメトキシシリル基末端で主鎖骨格にウレタン結合を有するポリオキシプロピレン系重合体(P-2)を得た。合成例1と同様に¹H-NMRの測定により、末端のトリメトキシシリル基は1分子あたり平均して1.3個であった。

[0153] (合成例3)

フラスコに、*n*-ブチルアクリレート6.0g、メチルメタクリレート66g、ステアリルメタクリレート13g、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン5.4g、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン7.0g、イソブタノール23gを入れ、さらに重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル2.6gを溶かした混合溶液を作成した。攪拌機、温度計、窒素導入口を供えたセパラブルフラスコにイソブタノール43gを入れて105℃に加熱し、窒素をバブリングしてフラスコ系内を窒素で置換した後、攪拌しながら上記のモノマー混合液を4時間かけて滴下し、さらに2時間、後重合を行った。得られた反応性ケイ素基含有アクリル系重合体(A-1)は、固形分濃度60%のイソブタノール溶液で、GPC(上記合成例1と同じ)によるポリスチレン換算の数平均分子量Mnは1,800であった。

[0154] (合成例4)

1Lフラスコに臭化銅(I)2.84g、アセトニトリル39mLを仕込み、窒素気流下70℃で20分間加熱攪拌した。これに2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル5.93g、*n*-ブチルアクリレート254mL、エチルアクリレート61mL、ステアリルアクリレート71mLを加え、さらに80℃で20分間加熱攪拌した。これにペンタメチルジエチレントリアミン(以後トリアミンと称す)0.41mLを加えて反応を開始した。さらにトリアミンを0.14mL追加した。80℃で加熱攪拌を続け、この間にトリアミン0.14mLを追加した。反応開始から180分後、反応容器内を減圧にし、揮発分を除去した。反応開始から240分後、アセトニトリル118mL、1,7-オクタジエン49mL、トリアミン1.38mL添加し、引き続き80℃で加熱攪拌を続け、反応開始から620分後加熱を停止した。反応溶液を減圧加熱して揮発分を除去した後、トルエンで希釈して濾過し、ろ液を濃縮することで重合体を得た。得られた重合体100重量部と協和化学製の珪酸アルミニウムであるキョーワード500SH2重量部、協和化学製の珪酸アルミニウムであるキョーワード700SL2重量部をキシレン100重量部に混合し、130℃で攪拌した。3時間後、珪酸アルミニウムを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去した。重合体を180℃で12時間加熱脱揮(減圧度10torr以下)することにより共重合体中からBr基を脱離させた。重合体100重量部とキョーワード500SH3重量部、キョーワード700SL3重量部をキシレン100重量部に混合し、130℃で攪拌した。5時間後、珪酸アルミニウムをろ過し

、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去しアルケニル末端重合体を得た。次に、200 mLの耐圧ガラス反応容器に、上記重合体23.3g、メチルジメトキシシラン2.55mL、オルトギ酸ジメチル0.38mL、および白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 2×10^{-4} 当量とした。反応混合物を100°Cで3時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、末端に反応性ケイ素基を有するアクリル重合体(A-2)を得た。得られたメチルジメトキシシリル基末端アクリル系重合体(A-2)の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により27,000、分子量分布は1.3であった。合成例1と同様に¹H-NMRの分析により、末端のメチルジメトキシシリル基は1分子あたり平均して1.7個であった。

[0155] (実施例1)

合成例1で得られたメチルジメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(P-1)と合成例3で得られた反応性ケイ素基含有アクリル系重合体(A-1)のイソブタノール溶液とを固形分比(重量比)60/40で混合し、ロータリーエバポレーターを用いて110°C加熱、減圧条件下でイソブタノールの脱揮を行い、固形分濃度99%以上のポリマーを得た。このポリマー100重量部に、可塑剤としてジイソデシルフタレート(新日本理化(株)製、商品名;サンソサイザーDIDP)20重量部、シリカ(日本アエロジル(株)製、商品名アエロジルRY200)10重量部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤として(大内新興化学(株)製、商品名:スチレン化フェノール)1重量部、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名:チヌビン213)1重量部、ヒンダードアミン系光安定剤(三共(株)製、商品名:サノールLS765)1重量部を計量、混合して充分混練りした後、3本ペイントロールに5回通して分散させた。これにγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、商品名:A-187)3重量部、硬化触媒である二価のカルボン酸錫塩として2-エチルヘキサン酸錫(日東化成(株)製、商品名:ネオスタンU-28)3重量部、アミンとしてN,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン(和光純薬工業(株)製、DEAPAと略す)0.5重量部を加えて混練し、硬化性組成物を得た。

[0156] (実施例2)

実施例1におけるメチルジメトキシシリル末端ポリオキシプロピレン系重合体(P-1)の

代わりに、合成例2で得られたトリメトキシシリル末端ポリオキシプロピレン系重合体(P-2)を60重量部に変更し、さらに γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、商品名:A-1120)1重量部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0157] (実施例3)

実施例2における2-エチルヘキサン酸錫の代わりに、バーサチック酸錫(日東化成(株)製、商品名:ネオスタンU-50)3.4重量部を用い、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランを添加しないこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0158] (実施例4)

実施例1の重合体(P-1)と重合体(A-1)を使用しない代わりに、合成例2で得られたトリメトキシシリル末端ポリオキシプロピレン系重合体(P-2)100重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0159] (実施例5)

実施例1の重合体(P-1)を30重量部に変更し、重合体(A-1)の代わりに合成例4で得られたメチルジメトキシシリル基末端アクリル系重合体(A-2)を70重量部使用し、さらに2-エチルヘキサン酸錫の代わりにバーサチック酸錫3.4重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0160] (実施例6)

実施例5の重合体(P-1)を使用せず、重合体(A-2)の使用量を100重量部に変更し、さらに γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランを1重量部添加したこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0161] (比較例1)

実施例1における2-エチルヘキサン酸錫の代わりに、2-エチルヘキサン酸カリウム(日本化学産業(株)製、商品名:プキャット15G)1.85重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0162] (比較例2)

実施例2における2-エチルヘキサン酸錫の代わりに、2-エチルヘキサン酸カル

シウム(日本化学産業(株)製、商品名:ニッカオクチックスCa5%(T))5.68重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0163] (比較例3)

実施例4における2-エチルヘキサン酸錫の代わりに、2-エチルヘキサン酸チタン(日東化成(株)製、商品名:チタンテトラ(2-エチルヘキサネート))4.41重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0164] (比較例4)

実施例1における2-エチルヘキサン酸錫の代わりに、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム(日本化学産業(株)製、商品名:ニッカオクチックスジルコニウム12%)5.38重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0165] (比較例5)

実施例1の重合体(P-1)と重合体(A-1)の代わりに合成例4で得られたメチルジメキシシリル基末端アクリル系重合体(A-2)を100重量部使用し、2-エチルヘキサン酸錫の代わりに2-エチルヘキサン酸セリウム(日本化学産業(株)製、商品名:ニッカオクチックスセリウム8%)12.41重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0166] (比較例6)

実施例3におけるパーサチック酸錫の代わりに、2-エチルヘキサン酸鉛(日本化学産業(株)製、商品名:ニッカオクチックスPb38%)3.86重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0167] (比較例7)

実施例1における2-エチルヘキサン酸錫の代わりに、2-エチルヘキサン酸ビスマス(日本化学産業(株)製、商品名:ニッカオクチックスBi25%)5.92重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0168] (比較例8)

実施例5におけるパーサチック酸錫の代わりに、ネオデカン酸ビスマス(Aldrich Chemical Company, Inc. 製、商品名:ネオデカン酸ビスマス)5.12重量部を用い、さらにγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメキシシランを1重量部添加したこ

と以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0169] (比較例9)

実施例1における2-エチルヘキサン酸錫の代わりに、2-エチルヘキサン酸(和光純薬工業(株)製、商品名:2-エチルヘキサン酸)2.13重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0170] (比較例10)

実施例3におけるバーサチック酸錫の代わりに、バーサチック酸(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名:バーサチック10)2.58重量部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0171] 上記実施例1~6及び比較例1~10で得られた硬化性組成物を用いて、各物性について以下のようにして測定と評価を行った。結果を表1と表2に示す。

[0172] (透明性)

23℃、50%R. H. 条件下にて上記硬化性組成物を厚みが約5mmになるよう平滑に伸ばし、10日間養生して硬化物を作成した。新聞上にこの硬化物を載せ、硬化物を通して新聞の文字がはっきり読めるもの(優)を◎、少しぼやけるもの(劣)を△、全く読めないもの(悪)を×とした。

[0173] (硬化物の着色)

上記の透明性評価に使用した硬化物を見て、着色の有無を観察した。透明材料として使用するのに、無色のものが好ましい。

[0174] (硬化物表面のべたつき)

23℃、50%R. H. 条件下にて硬化性組成物を厚みが約5mmになるように平滑に伸ばして10日間養生して硬化させた表面を、指先で触ってべたつき程度を評価した。◎は全くべたつきがない状態(優)であり、◎、○、△、×の順にサンプル表面のべたつきがひどくなる状態を示す。

[0175] (汚染性)

上記硬化性組成物を23℃、50%RH条件下で厚みが約5mmになるよう平滑に伸ばし、1日後に桜島火山灰を振り掛け、その後、表面にシャワーで水を多量にかけて洗い流した後の表面状態を評価した。初期と同じく汚れていないもの(優)を◎、少し

だけ汚れているもの(良)を○、汚れが観察できるもの(劣)を△、かなり汚れているもの(悪)を×とした。

[0176] (アクリル板への接着性)

エタノールで表面を脱脂したアクリル板上に、硬化性組成物を密着するように乗せ、23°C、50%R. H. 条件下で7日養生した後、硬化物と基材の界面にカミソリ刃で切り込みを入れ、90度方向に引張った後、硬化物の破壊状態を観察した。接着性が良く、凝集破壊であったものをCF、接着性が悪く、界面で剥離したものをAFと記した。

[0177] [表1]

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
(A)	有機重合体	P-1 60					
		P-2	60	60	100		30
		A-1	40	40			
		A-2				70	100
(B)	2-エチルヘキサン酸錫	ネオスタンU-28	3	3	3		
	バーサチック酸錫	ネオスタンU-50		3.4		3.4	3.4
(C)	アミン	N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	エポキシシラン	A-187	3	3	3	3	3
	アミノシラン	A-1120		1			1
	可塑剤	ジイソデシルフタレート	20	20	20	20	20
	シリカ	アエロジルRY200	10	10	10	10	10
	酸化防止剤	スチレン化フェノール	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	チヌビン213	1	1	1	1	1
	光安定剤	サノールLS765	1	1	1	1	1
	透明性		◎	○	◎	◎	○
	硬化物の着色		無色	無色	無色	無色	無色
	硬化物表面のべたつき		◎	◎	◎	◎	◎
	汚染性		◎	◎	◎	◎	◎
	アクリル板への接着性		CF	CF	CF	CF	CF

[0178] [表2]

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A)	有機重合体										
	P-1	60			60			60	30	60	
	P-2		60	100			60				60
	A-1	40	40		40		40	40		40	40
(B)	A-2					100			70		
	ネオスタンU-28										
	ネオスタンU-50										
	プキヤット15G	1.85									
	ニッカオクチックスCa5%(T)		5.68								
	チタンテトラ(2-エチルヘキサネート)			4.41							
	ニッカオクチックスジルコニウム12%				5.38						
	ニッカオクチックスセリウム8%					12.41					
	ニッカオクチックスPb38%						3.86				
	ニッカオクチックスBi25%							5.92			
	ネオデカン酸ビスマス								5.12		
	2-エチルヘキサノ酸									2.13	
	バーサチック酸										2.58
	(C)	アミン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エポキシシラン	A-187	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
アミノシラン	A-1120		1						1		
可塑性	ジソデシルフタレート	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
シリカ	アエロジルRY200	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
酸化防止剤	スチレン化フェノール	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤	チスピン213	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
光安定剤	サノールLS765	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
透明性		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
硬化物の着色		無色	薄桃	黄	無色	薄黄	無色	薄桃	薄黄	無色	無色
硬化物表面のべたつき		○	△	△	△	△	△	△	△	△	△
汚染性		△	x	x	x	x	△	x	x	x	x
アクリル板への接着性		CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF

[0179] 実施例1~6に示すように、反応性ケイ素基を有する有機重合体と二価のカルボン

酸錫塩とアミンを用いた硬化物は、無色で透明性が高く、表面のべたつきが小さく汚染が生じにくく、透明なアクリル板への接着が良好である。一方、錫以外のカルボン酸金属塩を用いた比較例1~8は、全て硬化物が濁っており透明性に乏しく、また金属の種類によって着色するものがある。さらに表面のべたつきがひどく、硬化物表面に汚れが付着する。カルボン酸を用いた比較例9と比較例10は、硬化物が濁らないものの、小さな泡がいつまでも残存して透明性が劣っている。また硬化物表面のべたつきがひどく、硬化物表面に汚れが付着する。またアクリル板への接着性に乏しい。

[0180] 透明性を数値で表すために、以下の例を示す。

[0181] (実施例7)

実施例1における2-エチルヘキサノ酸錫の代わりに、バーサチック酸錫を3.4重量部使用し、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミンの代わりにN-メチル-1,3-プロパンジアミン0.34重量部使用し、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの使用量を2重量部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0182] (比較例11)

実施例7におけるバーサチック酸錫の代わりにバーサチック酸を2.58重量部使用したこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0183] (比較例12)

実施例7におけるバーサチック酸錫の代わりに、4価錫(三共有機合成(株)製、商品名:No. 918)1重量部を使用し、N-メチル-1,3-プロパンジアミンを使用しないこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。

[0184] 実施例7と比較例11、12で得られた硬化性組成物を用いて、上記と同じように評価を行った。さらに下記に示す方法で硬化物の全光線透過率、ヘイズを測定した。結果を表3に示す。また、23°C、50%R. H. 条件下で硬化物を作成して10日後の写真を図1に示す。

[0185] (全光線透過率、ヘイズ)

上記硬化性組成物を厚みが約5mmになるよう伸ばして表面が平滑な試験片を作成し、23°C、50%R. H. 条件下にて10日間養生して硬化させた。この硬化物につ

いて、色度・濁度測定器(日本電色工業社製)を用いて全光線透過率およびヘイズを測定した。全光線透過率は、試験片を通った全光量を入射光量で割った値で、透明度が高いほど大きい値となる。ヘイズはくもり様の外観の度合いであり、光が散乱するほど大きな値となる。

[0186] [表3]

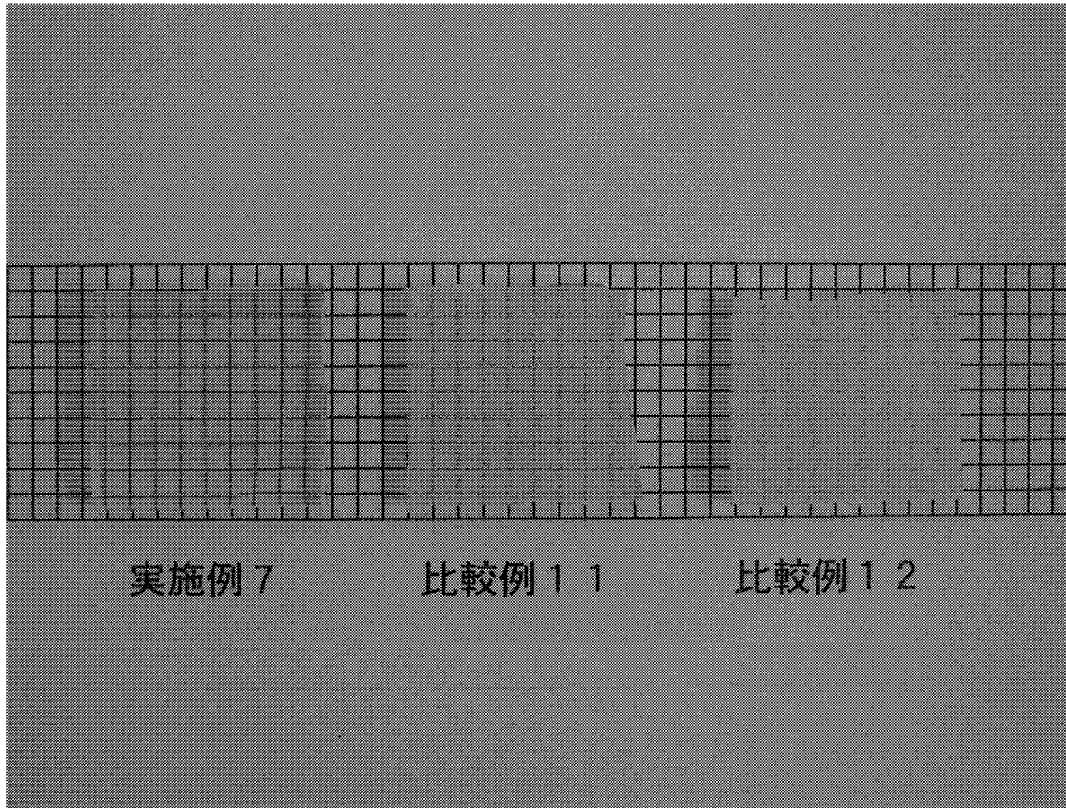
		実施例		比較例	
		7	11	12	
(A)	有機重合体	P-1	60	60	60
		A-1	40	40	40
(B)	バーサチック酸錫	ネオスタンU-50	3.4		
	バーサチック酸	バーサチック10		2.58	
	4価錫	No. 918			1
(C)	アミン	N-メチル-1,3-プロパンジアミン	0.34	0.34	
	エポキシシラン	A-187	2	2	2
	可塑剤	ジイソデシルフタレート	20	20	20
	シリカ	アエロジルRY200	10	10	10
	酸化防止剤	ステレン化フェノール	1	1	1
	紫外線吸収剤	チヌビン213	1	1	1
	光安定剤	サノールLS765	1	1	1
透明性			◎	△	△
全光線透過率(%)			88	50	49
ヘイズ(%)			23	60	66
硬化物の着色			無色	無色	無色
硬化物表面のべたつき			◎	△	△
汚染性			◎	×	△
アクリル板への接着性			CF	AF	CF

[0187] バーサチック酸錫を用いた実施例7の硬化物は、全光線透過率が88%と高く、ヘイズが23%と小さい値を示し、透明度が高いことがわかる。一方、バーサチック酸を用いた比較例11と、4価錫を用いた比較例12の硬化物は、全光線透過率が50%以下と低く、ヘイズが60%以上と高い値を示し、透明度が低いことが数値に表れている。上記の硬化物を作成して10日後の外観の様子を図1に示すが、透明性に明らかに差があることがわかる。

請求の範囲

- [1] 成分として
- (A) 反応性ケイ素基を有する有機重合体、
- (B) 二価のカルボン酸錫塩、
- (C) 反応性ケイ素基を有しないアミン化合物
- を含有する、湿気硬化性組成物。
- [2] (A) 成分の有機重合体の主鎖骨格が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、および(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる群から選択される少なくとも1種の重合体である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [3] (A) 成分の有機重合体の主鎖骨格が、ポリオキシプロピレン系重合体である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [4] (A) 成分が、反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体と、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体との混合物である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [5] (A) 成分の有機重合体が、主鎖骨格中に、一般式(1)：
- $$-NR^1-C(=O)- \quad (1)$$
- (R¹は水素原子または置換あるいは非置換の有機基を表す)で表される基を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [6] (B) 成分が、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級または4級炭素の二価のカルボン酸錫塩である、請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [7] さらに、(D)成分としてシリカを含有することを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [8] 請求項1～7のいずれかに記載の透明硬化物成形用の硬化性組成物。
- [9] 請求項1～8のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化してなる透明硬化物。
- [10] 厚み5mmの試料の全光線透過率が70%以上であることを特徴とする、請求項9に記載の透明硬化物。
- [11] 硬化時間が7日以内であることを特徴とする請求項9または請求項10に記載の透明硬化物。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/307782

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L71/02</i>(2006.01), <i>C08K5/09</i>(2006.01), <i>C08K5/17</i>(2006.01), <i>C08L33/10</i> (2006.01)</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08L71/00-71/14</i>, <i>C08K5/09</i>, <i>C08K5/17</i>, <i>C08L33/10</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2000-345054 A (KANEKA Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims 1, 2, 6; Par. Nos. [0019], [0020], [0025], [0026], [0041] to [0044], [0067], [0071] to [0073], [0085] & EP 1041119 A2 & CA 2302869 A</td> <td align="center">1-11</td> </tr> <tr> <td align="center">X Y</td> <td>JP 9-12860 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claim 1; Par. Nos. [0039] to [0041], [0049], [0050], [0063] (Family: none)</td> <td align="center">1-3, 5, 7-11 4, 6</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2000-345054 A (KANEKA Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims 1, 2, 6; Par. Nos. [0019], [0020], [0025], [0026], [0041] to [0044], [0067], [0071] to [0073], [0085] & EP 1041119 A2 & CA 2302869 A	1-11	X Y	JP 9-12860 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claim 1; Par. Nos. [0039] to [0041], [0049], [0050], [0063] (Family: none)	1-3, 5, 7-11 4, 6
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
X	JP 2000-345054 A (KANEKA Corp.), 12 December, 2000 (12.12.00), Claims 1, 2, 6; Par. Nos. [0019], [0020], [0025], [0026], [0041] to [0044], [0067], [0071] to [0073], [0085] & EP 1041119 A2 & CA 2302869 A	1-11									
X Y	JP 9-12860 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claim 1; Par. Nos. [0039] to [0041], [0049], [0050], [0063] (Family: none)	1-3, 5, 7-11 4, 6									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>							
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 05 June, 2006 (05.06.06)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 13 June, 2006 (13.06.06)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/307782

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 59-122541 A (KANEKA Corp.), 16 July, 1984 (16.07.84), Claims; page 2, upper left column, line 4 to upper right column, line 4; page 4, upper left column, lines 9 to 18; page 5, upper left column, line 12 to upper right column, line 8 & EP 0108946 A1 & JP 59-074149 A & JP 59-078223 A & JP 60-004576 A & JP 60-031556 A & US 4593068 A & US 4687818 A & AU 8320218 A & CA 1237220 A & CA 1252933 A	4
X Y	JP 2002-285018 A (Nitto Kasei Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0003], [0004], [0021], [0022] (Family: none)	1-3,6-11 6
X	JP 63-6041 A (KANEKA Corp.), 12 January, 1988 (12.01.88), Claims 1 to 4; page 8, upper right column, line 18 to lower left column, line 17; page 8, lower right column, line 20 to page 9, upper right column, line 4; page 10, upper left column, line 3 to upper right column, line 6 & EP 0252372 A1 & JP 63-006003 A & US 4904732 A & AU 8774639 A & CA 1274647 A	1,2,7-11
X	JP 6-322251 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims 1, 3, 5; Par. Nos. [0023], [0025], [0027] (Family: none)	1-3,7-11
X	JP 55-9669 A (KANEKA Corp.), 23 January, 1980 (23.01.80), Claims 1, 2, 6 to 10; page 3, upper left column, line 10 to upper right column, line 5; page 4, upper right column, line 9 to lower left column, line 13 & US 4507469 A & NL 7905314 A & BE 877541 A & DE 2927807 A & GB 2029842 A & FR 2430439 A1 & CA 1112791 A	1-3,8-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/307782

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention according to claim 1 is not novel, as is described in documents cited in Box C (for example, JP 2000-345054 A, JP 9-12860 A), Accordingly, the invention according to claim 1 has no "special technical feature" in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence.

Accordingly, there is no technical relationship between the inventions according to claims 1 to 11 involving one or more of the same or corresponding special technical features, and the inventions are not so linked as to form a single general inventive concept.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L71/02(2006.01), C08K5/09(2006.01), C08K5/17(2006.01), C08L33/10(2006.01)										
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L71/00-71/14, C08K5/09, C08K5/17, C08L33/10										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2006年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2006年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2006年	日本国実用新案登録公報	1996-2006年	日本国登録実用新案公報	1994-2006年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2006年									
日本国実用新案登録公報	1996-2006年									
日本国登録実用新案公報	1994-2006年									
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号								
X	JP 2000-345054 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.12.12, 【請求項1】、【請求項2】、【請求項6】、【0019】、【0020】、【0025】、【0026】、【0041】 - 【0044】、【0067】、【0071】 - 【0073】、【0085】 & EP 1041119 A2 & CA 2302869 A	1-11								
X Y	JP 9-12860 A (旭硝子株式会社) 1997.01.14, 【請求項1】、【0039】 - 【0041】、【0049】、【0050】、【0063】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 7-11 4, 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 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献										
国際調査を完了した日 05.06.2006	国際調査報告の発送日 13.06.2006									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉宗 亜弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4J 3639								

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 59-122541 A (鐘淵化学工業株式会社) 1984. 07. 16, 特許請求の 範囲、第 2 頁左上欄第 4 行-右上欄第 4 行、第 4 頁左上欄第 9 行- 第 1 8 行、第 5 頁左上欄第 1 2 行-右上欄第 8 行 & EP 0108946 A1 & JP 59-074149 A & JP 59-078223 A & JP 60-004576 A & JP 60-031556 A & US 4593068 A & US 4687818 A & AU 8320218 A & CA 1237220 A & CA 1252933 A	4
X Y	JP 2002-285018 A (日東化成株式会社) 2002. 10. 03, 【特許請求の 範囲】、【0 0 0 1】、【0 0 0 3】、【0 0 0 4】、【0 0 2 1】、【0 0 2 2】 (ファミリーなし)	1-3, 6-11 6
X	JP 63-6041 A (鐘淵化学工業株式会社) 1988. 01. 12, 特許請求の範 囲 1 - 4、第 8 頁右上欄第 1 8 行-左下欄第 1 7 行、第 8 頁右下欄 第 2 0 行-第 9 頁右上欄第 4 行、第 1 0 頁左上欄第 3 行-右上欄第 6 行 & EP 0252372 A1 & JP 63-006003 A & US 4904732 A & AU 8774639 A & CA 1274647 A	1, 2, 7-11
X	JP 6-322251 A (旭硝子株式会社) 1994. 11. 22, 【請求項 1】、【請求 項 3】、【請求項 5】、【0 0 2 3】、【0 0 2 5】、【0 0 2 7】 (ファ ミリーなし)	1-3, 7-11
X	JP 55-9669 A (鐘淵化学工業株式会社) 1980. 01. 23, 特許請求の範 囲 (1)、(2)、(6) - (1 0)、第 3 頁左上欄第 1 0 行-右上欄第 5 行、第 4 頁右上欄第 9 行-左下欄第 1 3 行 & US 4507469 A & NL 7905314 A & BE 877541 A & DE 2927807 A & GB 2029842 A & FR 2430439 A1 & CA 1112791 A	1-3, 8-11

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1に係る発明は、C欄に記載の文献 (例えばJP 2000-345054 A, JP 9-12860 A) に記載されるとおり、新規でない。したがって、請求の範囲1に係る発明は、PCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」を有さない。

よって、請求の範囲1-11に係る発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係がなく、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。