

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4480457号
(P4480457)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 71/02	(2006.01)	CO8L 71/02
CO8L 33/04	(2006.01)	CO8L 33/04
CO8L 101/10	(2006.01)	CO8L 101/10
CO8K 5/544	(2006.01)	CO8K 5/544
CO9J 133/06	(2006.01)	CO9J 133/06

請求項の数 7 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-146975 (P2004-146975)
(22) 出願日	平成16年5月17日(2004.5.17)
(65) 公開番号	特開2005-325314 (P2005-325314A)
(43) 公開日	平成17年11月24日(2005.11.24)
審査請求日	平成19年3月23日(2007.3.23)

(73) 特許権者	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(74) 代理人	100065226 弁理士 朝日奈 宗太
(72) 発明者	岡本 敏彦 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内
(72) 発明者	若林 克勇 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 鐘淵化学工業株式会社高砂工業所内

審査官 佐藤 玲奈

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(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ポリオキシアルキレン系重合体および/また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(メタ)アクリル酸エステル系重合体、

(B) 位に置換基を有する -ジカルボニル化合物でキレート化したチタニウムキレート、および

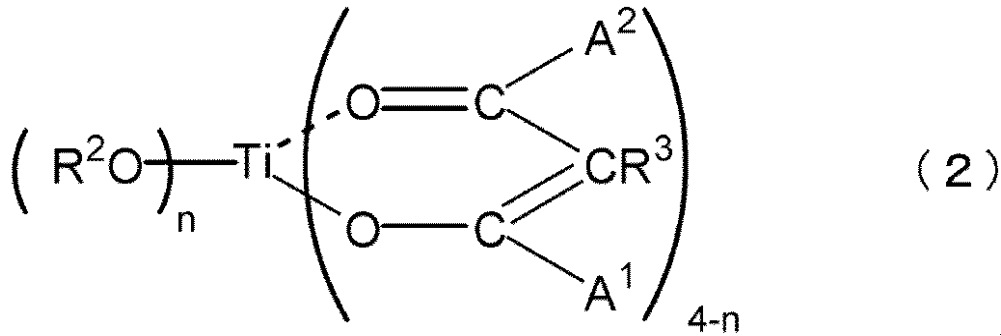
(C) 分子内に一般式(1)：

$$-NHR^1 \quad (1)$$

(式中、 R^1 は水素原子、または、置換あるいは非置換の炭素原子数1から20の炭化水素基である)で表される窒素置換基と加水分解性ケイ素基を有する化合物を含有し、

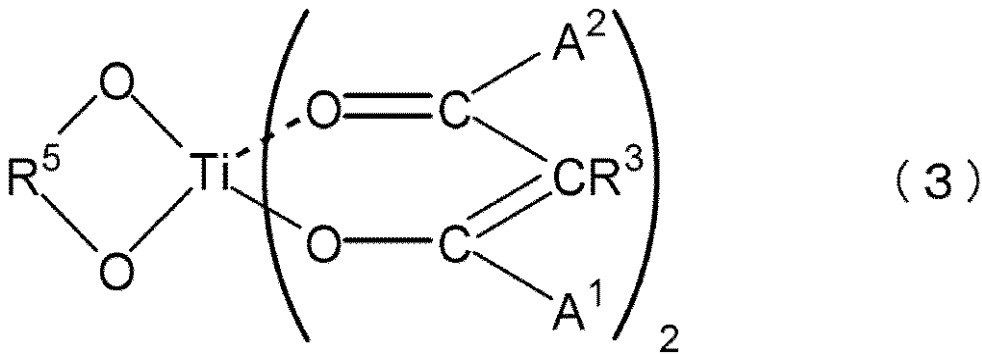
チタニウムキレート(B)が、一般式(2)：

【化1】



(式中、 n 個の R^2 は、それぞれ独立に置換あるいは非置換の炭素原子数1から20の炭化水素基である。4 - n 個の R^3 は、それぞれ独立に有機基である。4 - n 個の A^1 および4 - n 個の A^2 は、それぞれ独立に $-R^4$ または $-OR^4$ である(ここで R^4 は置換あるいは非置換の炭素原子数1から20の炭化水素基である)。) n は2である。)で表される化合物および/または一般式(3) :

【化2】



(式中、 R^3 、 A^1 、 A^2 は前記と同じ。 R^5 は、置換あるいは非置換の2価の炭素原子数1から20の炭化水素基である。)で表される化合物であることを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】

重合体(A)が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ポリオキシプロピレン系重合体および/また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(メタ)アクリル酸エステル系重合体である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

重合体(A)のガラス転移温度が、20以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】

重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部のチタニウムキレート(B)、0.1~20重量部の窒素置換基と加水分解性ケイ素基を有する化合物(C)を含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項5】

チタニウムキレート(B)が前記一般式(2)で表される化合物であり、前記一般式(2)の (R^2O) がイソプロポキシ基であ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。

【請求項6】

請求項1~5のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなるシーリング材。

【請求項7】

請求項1~5のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる接着剤。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【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。）を有するポリオキシアルキレン系重合体および/または（メタ）アクリル酸エステル系重合体（以下、「有機重合体」ともいう。）を含有する硬化性組成物に関する。

【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。

10

【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および/または（メタ）アクリル酸エステル系重合体である重合体は、（特許文献1）、（特許文献2）などに開示されており、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。

【0004】

これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物は、シラノール縮合触媒を用いて硬化させており、通常、ジブチル錫ビス（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。

20

【0005】

この非有機錫系触媒として有機チタネートを使用する脱アルコール型シリコーン組成物は既に市販されており、多くの用途に広く使用されている。この技術は、（特許文献3）、（特許文献4）などに記載されている。

【0006】

また、反応性ケイ素基を含有する有機重合体に、有機チタネートを添加した例は、（特許文献5）、（特許文献6）、（特許文献7）、（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）に開示されている。

30

【0007】

一方、反応性ケイ素基を有する有機重合体と前記有機錫触媒を含有する硬化性組成物は、接着性を改善する目的で各種のシランカップリング剤（加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基以外の官能基を有する化合物）を添加する場合がある。

【特許文献1】特開昭52-73998号公報

【特許文献2】特開昭59-74149号公報

【特許文献3】特公昭39-27643号公報（米国特許3175993号）

【特許文献4】米国特許3334067号

【特許文献5】特開昭58-17154号公報

【特許文献6】特開平5-311063号公報

40

【特許文献7】特開2001-302929号公報

【特許文献8】特開2001-302930号公報

【特許文献9】特開2001-302931号公報

【特許文献10】特開2001-302934号公報

【特許文献11】特開2001-348528号公報

【特許文献12】特開2002-249672号公報

【特許文献13】特開2003-165916号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

しかしながら、反応性ケイ素基を有する有機重合体とチタン触媒を含有する硬化性組成物に関し、接着性改善を目的に、各種のシランカップリング剤を広範に検討した例はこれまで無かった。また、反応性ケイ素基を有する有機重合体の硬化触媒としてチタニウムキレートを用いた場合、そのキレート試薬の構造によっては、一部の難接着基材に対する接着性が、十分ではない場合があるという課題が存在することを見出した。

【0009】

本発明は、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および/または(メタ)アクリル酸エステル系重合体を主成分とする硬化性組成物であって、非有機錫触媒を用いて、良好な接着性と硬化性を有する硬化性組成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】

【0010】

本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、この重合体の硬化触媒として特定の構造のチタニウムキレート(B)を用い、さらに、特定の構造の窒素置換基含有シラン化合物(C)を使用することで、非有機錫触媒でありながら、良好な接着性と硬化性を有する硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】

すなわち、本発明は、

(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ポリオキシアルキレン系重合体および/また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(メタ)アクリル酸エステル系重合体、

(B) 位に置換基を有する -ジカルボニル化合物でキレート化したチタニウムキレート、

(C) 分子内に一般式(1)：



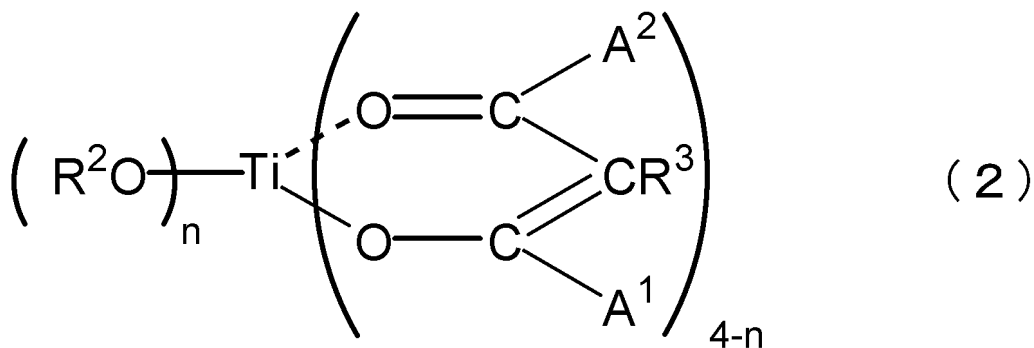
(式中、 R^1 は水素原子、または、置換あるいは非置換の炭素原子数1から20の炭化水素基である)で表される窒素置換基と加水分解性ケイ素基を有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

【0012】

チタニウムキレート(B)は、好ましくは、一般式(2)：

【0013】

【化3】



【0014】

(式中、 n 個の R^2 は、それぞれ独立に置換あるいは非置換の炭化水素基である。 $4-n$ 個の R^3 は、それぞれ独立に有機基である。 $4-n$ 個の A^1 および $4-n$ 個の A^2 は、それぞれ独立に $-R^4$ または $-OR^4$ である(ここで R^4 は置換あるいは非置換の炭素原子数1から20の炭化水素基である)。) n は0、1、2、3のいずれかである。)で表される化合物および/または一般式(3)：

【0015】

10

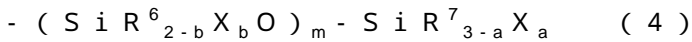
20

30

40

【0025】

本発明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、および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(4)：



(式中、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数7~20のアラルキル基または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である)で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X は、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、 b は0、1、2のいずれかであり、 a は0、1、2、3のいずれかであり、 b と a とが同時に0になることはない。また、 m は0または1~19の整数である)で表される基があげられる。

10

【0026】

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。

20

【0027】

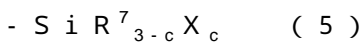
加水分解性基や水酸基は、1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、($a + b$)は1~5個の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

【0028】

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。

【0029】

とくに、一般式(5)：



(式中、 R^7 、 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。

30

【0030】

また上記一般式(4)、(5)における R^6 および R^7 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 $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ 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。

【0031】

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、トリスプロポキシシリル基、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。

40

【0032】

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

50

られる。

【0033】

(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。

【0034】

(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。

10

【0035】

(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。

【0036】

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

20

【0037】

(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

30

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に最も好ましい。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。

【0038】

(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、

40

-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 -メルカプ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。

【0039】

(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、

50

-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 -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。

【0040】

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。

【0041】

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。

【0042】

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。

【0043】

ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式(6)：



(式中、 R^8 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(6)における R^8 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(6)

で示される繰り返し単位的具体例としては、
 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、
 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$

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。特にシーラント等に使用される場合には、プロピレンオキシ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 low 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】

本発明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の製造方法は、特公昭

10

20

30

40

50

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】

一方、(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、(メタ)アクリル酸2-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸2-(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2-トリフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマーが挙げられる。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、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、ステアリルマレイミド、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

10

20

30

40

50

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。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。

10

20

【0048】

(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、過酸化物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。

30

【0049】

「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ー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁などが挙げられる。

40

【0050】

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。

【0051】

50

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。

【0052】

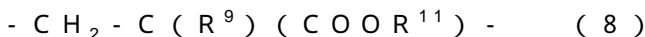
これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

【0053】

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(7)：



(式中、 R^9 は水素原子またはメチル基、 R^{10} は炭素原子数1~8のアルキル基を示す)で表される炭素原子数1~8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(8)：



(式中、 R^9 は前記に同じ、 R^{11} 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。

【0054】

前記一般式(7)の R^{10} 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1~8、好ましくは1~4、さらに好ましくは1~2のアルキル基があげられる。なお、 R^{10} 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。

【0055】

前記一般式(8)の R^{11} 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^{11} のアルキル基は R^{10} 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。

【0056】

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(7)及び式(8)の単量体単位からなるが、ここでいう「実質的に」とは該共重合体中に存在する式(7)及び式(8)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(7)及び式(8)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

【0057】

また式(7)の単量体単位と式(8)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。

【0058】

該共重合体に含有されていてもよい式(7)及び式(8)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、*n*-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。

10

20

30

40

50

【0059】

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ポリオキシプロピレン系重合体の存在下で(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。

【0060】

一方、本発明の有機重合体の主鎖骨格中には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。

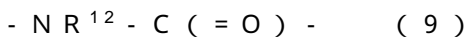
10

【0061】

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。

【0062】

前記アミドセグメントは一般式(9)：



(R^{12} 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。

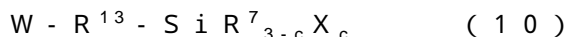
【0063】

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(9)の基に含まれる。

20

【0064】

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(10)



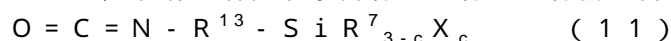
(ただし、式中、 R^7 、 X 、 c は前記と同じ。 R^{13} は、2価の有機基であり、より好ましくは炭素原子数1~20の置換もしくは非置換の2価の炭化水素基である。 W は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(非置換または一置換)から選ばれた活性水素含有基である。)で表されるケイ素化合物の W 基を反応させる方法により製造されるものを挙げることができる。この製造方法に関連した、有機重合体の公知の製造法を例示すると、特公昭46-12154号(米国特許3632557号)、特開昭58-109529号(米国特許4374237号)、特開昭62-13430号(米国特許4645816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。

30

40

【0065】

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(11)



(ただし、式中 R^7 、 R^{13} 、 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6046

50

270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。

【0066】

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が挙げられる。これらの中でも、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低く作業性が良好であり、接着性、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は、得られる有機重合体の硬化物の耐候性・耐熱性が良好である為により好ましい。

10

【0067】

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たり少なくとも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。

【0068】

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。

20

【0069】

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UH-2000等が挙げられる。

【0070】

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。

30

【0071】

一般式(10)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、
 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(α -アミノエチル)- β -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、(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)トリメトキシシラン、等のアミノ基含有シラン類;
 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等のヒドロキシ基含有シラン類;
 - メルカプトプロピルトリメト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(10)のケイ素化合物として用いることができる。

40

【0072】

50

一般式(11)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、 -NCO -トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、 -NCO -トリエキシシリルプロピルイソシアネート、 -NCO -メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、 -NCO -メチルジエキシシリルプロピルイソシアネート、トリメトキシシリルメチルイソシアネート、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(10)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(11)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。

【0073】

本発明の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、有機重合体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。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、本発明の(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。従って、有機重合体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。

【0074】

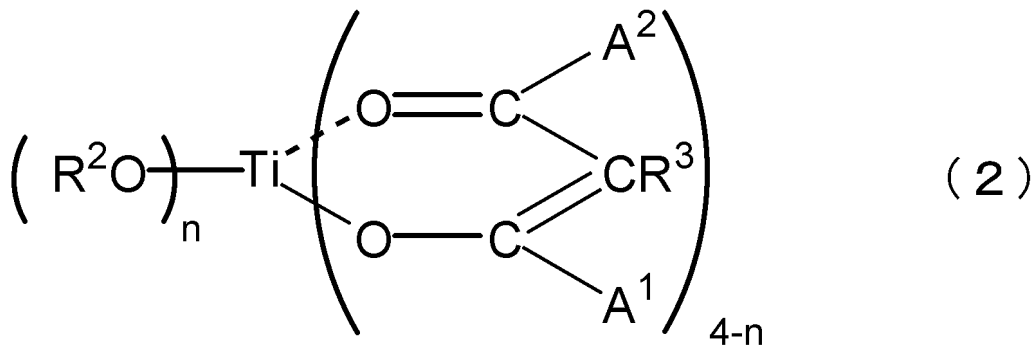
本発明では、(B)成分として、 -C(=O)- 位に置換基を有する -C(=O)- ジカルボニル化合物でキレート化した特定の構造を有するチタニウムキレートを使用する。

【0075】

特に、一般式(2)：

【0076】

【化5】



【0077】

(式中、 n 個の R^2 は、それぞれ独立に置換あるいは非置換の炭素原子数1から20の炭化水素基である。4- n 個の R^3 は、それぞれ独立に有機基である。4- n 個の A^1 および4- n 個の A^2 は、それぞれ独立に -R^4 または -OR^4 である(ここで R^4 は置換あるいは非置換の炭素原子数1から20の炭化水素基である)。 n は0、1、2、3のいずれかである。)で表される化合物および/または一般式(3)：

【0078】

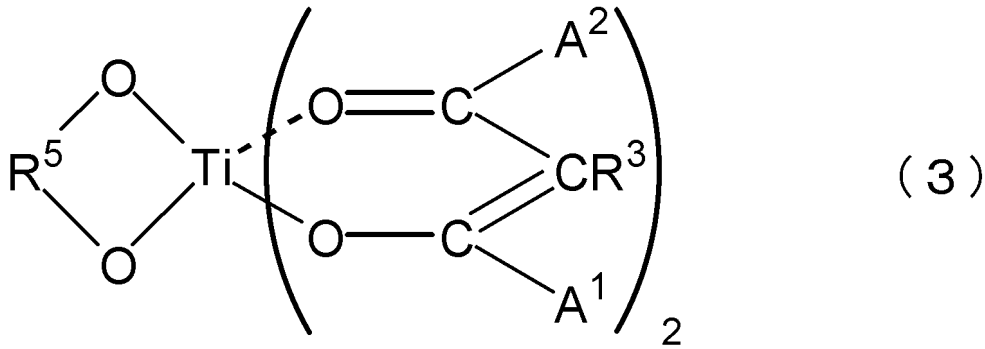
10

20

30

40

【化6】



【0079】

(式中、 R^3 、 A^1 、 A^2 は前記と同じ。 R^5 は、置換あるいは非置換の2価の炭素原子数1から20の炭化水素基である。)で表される化合物は、接着性および硬化性の点から好ましい。ここで、一般式(3)または一般式(4)の R^3 の有機基としては、置換あるいは非置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられるが、入手性、接着性および硬化性の点から置換あるいは非置換のアルキル基がより好ましく、非置換のアルキル基が特に好ましく、メチル基が最も好ましい。

【0080】

このチタニウムキレートは、(A)成分である有機重合体の硬化触媒として機能する。従来、(A)成分である反応性ケイ素基を有する有機重合体の硬化触媒として、ジブチル錫ジラウレートやジブチル錫ビス(アセチルアセトネート)などの有機錫化合物が用いられているが、本発明の特定の構造を有するチタニウムキレート(B)を用いることにより、非有機錫触媒でありながら、良好な接着性と硬化性を有する硬化性組成物が得られる。特に、本発明の(C)成分との組合せにより、良好な接着性を達成することができる。更に、有機錫触媒などの他の硬化触媒を用いた場合と比較して、アクリル樹脂などの難接着有機系被着体に対する接着性を高めることができる。

【0081】

一般式(2)または一般式(3)のチタニウムキレートを具体的に例示すると、チタニウムジメトキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムジメトキシドビス(3-メチルアセチルアセトネート)、チタニウムジエトキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムジエトキシドビス(3-メチルアセチルアセトネート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチル-2-エチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチル-2-フェニルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチル-2-クロロメチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチル-2-アセチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチル-2-メトキシアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(メチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(t-ブチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(3-メチルアセチルアセトネート)、チタニウムジ-n-ブトキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムジ-n-ブトキシドビス(3-メチルアセチルアセトネート)、チタニウムジイソブトキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムジイソブトキシドビス(3-メチルアセチルアセトネート)、チタニウムジ-t-ブトキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムジ-t-ブトキシドビス(3-メチルアセチルアセトネート)、チタニウムジ-2-エチルヘキソキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムジ-2-エチルヘキソキシドビス(3-メチルアセチルアセトネート)、チタニウムビス(1-メトキシ-2-プロポキシド)ビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムビス(3-オキソ-2-ブトキシド)ビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウムビス(3-ジエチルアミノプロポキシド)ビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)、チタニウム

10

20

30

40

50

トリイソプロポキシド（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、チタニウムトリイソプロポキシド（ジエチル - 2 - メチルマロネート）、チタニウムトリイソプロポキシド（アリル - 2 - メチルアセトアセテート）、チタニウムトリイソプロポキシド（メタクリロキシエチル - 2 - メチルアセトアセテート）、1, 2 - ジオキシエタンチタニウムビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、1, 3 - ジオキシプロパンチタニウムビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、2, 4 - ジオキシペンタンチタニウムビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ジオキシペンタンチタニウムビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、チタニウムテトラキス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、チタニウムテトラキス（3 - メチルアセチルアセトネート）などが挙げられる。これらの中でもチタニウムジエトキシドビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、チタニウムジエトキシドビス（3 - メチルアセチルアセトネート）、チタニウムジイソプロポキシドビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、チタニウムジイソプロポキシドビス（3 - メチルアセチルアセトネート）、チタニウムジブトキシドビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、チタニウムジブトキシドビス（3 - メチルアセチルアセトネート）が、入手性および触媒活性の点から好ましく、チタニウムジエトキシドビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、チタニウムジイソプロポキシドビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）、チタニウムジブトキシドビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）がより好ましく、チタニウムジイソプロポキシドビス（エチル - 2 - メチルアセトアセテート）が最も好ましい。

10

【0082】

20

また、前記チタニウムキレートのキレート配位子を形成し得るキレート試薬の具体例としては、3 - メチルアセチルアセトン、3 - エチルアセチルアセトン、などの - ジケトン；2 - メチルアセト酢酸エチル、2 - エチルアセト酢酸エチル、などの - ケトエステル；2 - メチルマロン酸ジメチル、2 - メチルマロン酸ジエチルなどの - ジエステル；が硬化性の点から好ましい。これらの中なかでも、- ジケトンおよび - ケトエステルが硬化性および貯蔵安定性の点からより好ましく、- ケトエステルが特に好ましい。また、硬化性、貯蔵安定性および入手性の点から、3 - メチルアセチルアセトン、2 - メチルアセト酢酸メチル、2 - メチルアセト酢酸エチルがより好ましく、2 - メチルアセト酢酸エチルが特に好ましい。

【0083】

30

前記チタニウムキレートを添加する方法として、上記に例示したチタニウムキレートを直接添加する以外に、チタニウムテトライソプロポキシドやチタニウムジクロライドジイソプロポキシドなどのキレート試薬と反応し得るチタン化合物と、2 - メチルアセト酢酸エチルなどのキレート試薬を、本発明の組成物にそれぞれ添加し、組成物中にてキレート化させる方法も適用し得る。

【0084】

(B)成分のチタニウムキレートは、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0085】

(B)成分の使用量としては、(A)成分100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、更には0.5~15重量部がより好ましく、特に1~10重量部が好ましい。(B)成分の配合量がこの範囲を下回ると実用的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、(B)成分の配合量がこの範囲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傾向がある。

40

【0086】

本発明では、発明の効果を損なわない程度に(B)成分以外のチタン触媒を使用できる。具体的には、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sec - 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

50

チルオキシド、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、チタニウムテトラブトキシドダイマー、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ド)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)、チタニウムブトキシドトリメトキシド、チタニウムジブトキシドジメトキシド、チタニウムブトキシドトリエトキシド、チタニウムジブトキシドジエトキシド、チタニウムブトキシドトリエイソプロポキシド、チタニウムジブ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)、などのチタニウムアルコキシド;

10

チタニウムアクリレートトリエイソプロポキシド、チタニウムメタクリレートトリエイソプロポキシド、チタニウムジメタクリレートジイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシドトリメタクリレート、チタニウムヘキサノエートトリエイソプロポキシド、チタニウムステアレートトリエイソプロポキシド、などのチタニウムアシレート;

20

チタニウムクロライドトリエイソプロポキシド、チタニウムジクロライドジイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシドトリクロライド、チタニウムブロマイドトリエイソプロポキシド、チタニウムフルオライドトリエイソプロポキシド、チタニウムクロライドトリエトキシド、チタニウムクロライドトリブトキシド、などのハロゲン化チタネート;

チタニウムジメトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジメトキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジエトキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(メチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(t-ブチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(メチル-3-オキソ-4,4,4-トリフルオロペンタノエート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、チタニウムジ-n-ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジ-n-ブトキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジイソブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジイソブトキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジ-t-ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジ-t-ブトキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジ-2-エチルヘキソキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジ-2-エチルヘキソキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムビス(1-メトキシ-2-プロポキシド)ビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムビス(3-オキソ-2-ブトキシド)ビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムビス(3-ジエチルアミノプロポキシド)ビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムトリエイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)、チタニウムトリエイソプロポキシド(ジエチルマロネート)、チタニウムトリエイソプロポキシド(アリルアセトアセテート)、チタニウムトリエイソプロポキシド(メタクリロキシエチルアセトアセテート)、1,2-ジオキシエタンチタニウムビス(エチルアセトアセテート)、1,3-ジオキシプロパンチタニウムビス(エチルアセトアセテート)、2,4-ジオキシペンタンチタニウムビス(エチルアセトアセテート)、2,4-ジメチル-2,4-ジオキシペンタンチタニウムビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(トリエタノールアミネート)、チタニウムテトラキス(エチルアセトアセテート

30

40

50

)、チタニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、などのチタニウムキレート;
チタニウムトリシ(ジオクチルフォスフェート)イソプロポキシド、チタニウムトリシ
(ドデシルベンゼンスルフォネート)イソプロポキシド、ジヒドロキシチタニウムビスラ
クテート、などのその他のチタネート;などが挙げられる。

【0087】

本発明では(C)成分として、分子内に一般式(1):



(式中、 R^1 は水素原子、または、置換あるいは非置換の炭素原子数1から20の炭化水
素基である)で表される窒素置換基と加水分解性ケイ素基を有する化合物を使用する。本
発明の(C)成分はいわゆるシランカップリング剤の1種であり、接着性付与剤として使
用される。本発明の(B)成分と組み合わせることにより、各種の難接着被着体に対しても良好な接着性を達成することができる。

10

【0088】

(C)成分を使用することで、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。

【0089】

前記加水分解性ケイ素基は、前記一般式(4)で表される基の内Xが加水分解性基であ
る物を挙げることができる。具体的には、加水分解性基として既に例示した基を挙げるこ
とができるが、メトキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性
基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

20

【0090】

前記窒素置換基としては、1級または2級のアミノ基が挙げられる。これらの内、1級
アミノ基は接着性改善効果が高い為により好ましい。

【0091】

(C)成分を具体的に例示すると、
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- アミ
ノプロピルトリエトキシシラン、
- アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、
- ア
ミノプロピルメチルジメトキシシラン、
- アミノプロピルメチルジエトキシシラン、
30
- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
- (2-アミノエチル)
アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリ
エトキシシラン、
- (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、
- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、
- (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、
- (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、
4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、
4
-アミノ-3,3-ジメチルブチルジメトキシメチルシラン、
N-フェニル-
-アミノ
プロピルトリメトキシシラン、
N-ベンジル-
-アミノプロピルトリメトキシシラン、
N-ビニルベンジル-
-アミノプロピルトリエトキシシラン、
40
(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)トリメトキシシラン、
(2-アミノエチル)ア
ミノメチルトリメトキシシラン、
N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]
エチレンジアミン、
ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン等を挙げるこ
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。

【0092】

上記(C)成分は、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上を混合使用してもよい

【0093】

本発明で使用する(C)成分の使用量としては、(A)成分100重量部に対し、0.

50

1 ~ 20 重量部程度が好ましく、0.5 ~ 10 重量部程度がより好ましく、2 ~ 7 重量部程度が特に好ましい。(C)成分の配合量がこの範囲を下回ると、接着性が十分に得られない場合がある。一方、(C)成分の配合量がこの範囲を上回ると実用的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。

【0094】

本発明では、(C)成分以外のシランカップリング剤も併用できる。これらのシランカップリング剤の具体例としては、
 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、
 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド基含有シラン類；
 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；
 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、
 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、
 - イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、
 - 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)ジメトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シラン類；
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、
 - 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；
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (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、
 - (3,4-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；
 - カルボキシエチルトリエトキシシラン、
 - 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-(カルボキシメチル)アミノエチル-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、
 - 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、
 - 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；
 - クロ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、上記のシランカップリング剤同士を反応させた化合物(例えば、エポキシシランとアミノシラン、イソシアネートシランとアミノシランなど)も使用できる。

【0095】

また、上記(C)成分およびその他のシランカップリング剤以外にも、接着性付与剤として、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使用できる。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。

【0096】

本発明では硬化触媒として、(B)成分のチタニウムキレートを使用するが、本発明の効果を低下させない程度にチタン触媒以外の硬化触媒を併用することもできる。具体例としては、2-エチルヘキサン酸錫、パーサチック酸錫、2-エチルヘキサン酸ビスマス等のカルボン酸金属塩；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ビス(メチルマレエート)、ジブチル錫ビス(エチルマレエート)、ジブチル錫ビス(ブチルマレエート)、ジブチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジブチル錫ビス(トリデシルマレエート)、ジブチル錫ビス(ベンジルマレエート)、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ビス(エチルマレエート)、ジオクチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチル錫ビス(ノニルフェノキサイド)、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジブチル錫ビス(エチルアセトアセトナート)、ジブチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物等の4価の有機錫化合物；アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウ

ム化合物類；ジルコニウムテトラキス（アセチルアセトナート）などのジルコニウム化合物類が挙げられる。しかしながら、有機錫化合物は添加量に応じて、得られる硬化性組成物の毒性が高くなる場合がある。

【0097】

本発明の組成物には充填剤を添加することができる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機マイクロバルーン、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末の如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。充填剤を使用する場合、その使用量は（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。

10

【0098】

これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）100重量部に対し、1～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を、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5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。炭酸カルシウムを使用する場合、表面処理微細炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムなどの粒径が大きい炭酸カルシウムを併用することが望ましい。表面処理微細炭酸カルシウムの粒径は0.5μm以下が好ましく、表面処理は脂肪酸や脂肪酸塩で処理されていることが好ましい。また、粒径が大きい炭酸カルシウムの粒径は1μm以上が好ましく表面処理されていないものを用いることができる。

20

30

【0099】

組成物の作業性（キレなど）向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンの添加が好ましい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用することもできる。作業性（キレなど）向上には、バルーンの粒径は0.1mm以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには、5～300μmが好ましい。

【0100】

本発明の組成物は硬化物の耐薬品性が良好であるなどの理由により、サイジングボード、特に窯業系サイジングボード、など住宅の外壁の目地や外壁タイルの接着剤、外壁タイルの接着剤であって目地に接着剤がそのまま残るものなどに好適に用いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和することが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物に直径が0.1mm以上、好ましくは0.1～5.0mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐薬品性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

40

【0101】

鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平9-53063号

50

公報に記載されているように次の通りである。

【0102】

直径は0.1mm以上、好ましくは0.1～5.0mm程度であり、外壁の材質、模様等に合わせて適当な大きさのものが使用される。0.2mm～5.0mm程度や0.5mm～5.0mm程度のもも使用可能である。鱗片状の物質の場合には、厚さが直径の1/10～1/5程度の薄さ(0.01～1.00mm程度)とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合されてシーリング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシーリング主材内に混合される。

【0103】

鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物や接着剤組成物等の組成物100重量部に対して、1～200重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様等によって、適当に選定される。

10

【0104】

鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカ等の天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナ等の無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるために、外壁の材質、模様等に合わせて、適当な色に着色される。

【0105】

好ましい仕上げ方法などは特開平9-53063号公報に記載されている。

【0106】

また、同様の目的でバルーン(好ましくは平均粒径が0.1mm以上のもの)を用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平10-251618号公報に記載されているように次の通りである。

20

【0107】

バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。このバルーンの種類としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料があげられるが、これらのみで限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、積層して複数層を形成させたりすることもできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものを使用することもできる。たとえば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどがあげられる。

30

【0108】

砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径が0.1mm以上であることが好ましい。0.2mm～5.0mm程度や0.5mm～5.0mm程度のもも使用可能である。0.1mm未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざらつき感が発揮されない場合がある。バルーンの種類は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易に定めることができる。通常、粒径が0.1mm以上のものを組成物中の容積濃度で5～25vol%の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの種類が5vol%未満であるとざらつき感がなく、また25vol%を超えると、シーリング材や接着剤の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材や接着剤の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8～22vol%である。

40

【0109】

バルーンを用いる際には特開2000-154368号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号公報に記載されているような硬化物の表面

50

を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点35 以上の第1級および/または第2級アミンを添加することができる。

【0110】

バルーン的具体例は特開平2-129262号、特開平4-8788号、特開平4-173867号、特開平5-1225号、特開平7-113073号、特開平9-53063号、特開平10-251618号、特開2000-154368号、特開2001-164237号、WO97/05201号などの各公報に記載されている。

【0111】

本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含む場合も硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mm~1mm、さらには0.2~0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5~100重量%、さらには20~50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコン、変成シリコン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコン系のシーリング材が好ましい。

【0112】

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、ジヘブチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、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等のエポキシ可塑剤類をあげることができる。

【0113】

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、硬化遅延が起こりにくい、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、といった効果が得られる。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アセトキシ基などのアシル基、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、アリロキシ基などのアルコキシ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- -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、ポリクロロブ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。

【0114】

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、表面硬化性、深部硬化性および接着性が改善され、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、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオールの水酸

10

20

30

40

50

基をアルコキシ基などに変換した高分子可塑剤を使用すると、貯蔵安定性が高くなり、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。

【0115】

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。

10

【0116】

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

20

【0117】

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。

【0118】

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。

30

【0119】

可塑剤の使用量は、(A)成分の重合体100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。

【0120】

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。物性調整剤は特に限定されないが、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メト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)；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン；トリメチルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシランなどのモノアルコキシシラン；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などのアルキルイソプロ

40

50

ペノキシシラン；および、それらの部分加水分解縮合物；シリコンワニス類；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。また、テトラアルコキシシランやアルコキシシランの部分加水分解縮合物を添加することで、硬化性組成物の耐水接着性を向上させたり、得られる硬化物の還元性を向上させる効果も得られる。

【0121】

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。

10

【0122】

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。

【0123】

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、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を添加しても良い。この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。

20

【0124】

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。

30

【0125】

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、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。

【0126】

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与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重量部の範囲で使用される。

40

【0127】

本発明の組成物においては1分子中にエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ビス（2-エチルヘ

50

キシル) - 4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカーボキシレート (E - P S)、エポキシオクチルステアレ - ト、エポキシブチルステアレ - ト等があげられる。これらのなかでは E - P S が特に好ましい。エポキシ化合物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 ~ 50 重量部の範囲で使用するのがよい。

【0128】

本発明の組成物には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数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 などが例示できるが、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。(以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。)

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。

【0129】

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、クロロブレン、イソブレン、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、ポイル油変性物など) 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。

【0130】

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、チヌピン622LD,チヌピン144;CHIMASSORB944LD,CHIMASSORB119FL(以上いずれも日本チバガイギー株式会社製);MARK LA-57,MARK LA-62,MARK LA-67,MARK LA-63,MARK LA-68(以上いずれもアデカアーガス化学株式会社製);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。

【0131】

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。

【0132】

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ピン622LD,チヌピン144;CHIMASSORB119FL(以上いずれも日本チバガイギー株式会社製);MARK LA-57,LA-62,LA-67,LA-63(以上いずれもアデカアーガス化学株式会社製);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。

【0133】

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。

【0134】

本発明の組成物にはエポキシ樹脂を添加することができる。エポキシ樹脂を添加した組

10

20

30

40

50

成物は特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としてはエピクロロヒドリン - ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エピクロロヒドリン - ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノール A のグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール A プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p - オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m - アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N, N - ジグリシジルアニリン、N, N - ジグリシジル - o - トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくとも分子中に 2 個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が 3 次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノール A 型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A) の使用割合は、重量比で (A) / エポキシ樹脂 = 100 / 1 ~ 1 / 100 の範囲である。(A) / エポキシ樹脂の割合が 1 / 100 未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果がえられがなくなり、(A) / エポキシ樹脂の割合が 100 / 1 をこえると、有機系重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂 100 重量部に対して (A) 成分を 1 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 100 重量部使用するのがよい。一方、(A) 成分の硬化物の強度を改善する場合には、(A) 成分 100 重量部に対してエポキシ樹脂を 1 ~ 200 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 100 重量部使用するのがよい。

【0135】

エポキシ樹脂を添加する場合、本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N - アミノエチルピペリジン、m - キシリレンジアミン、m - フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2, 4, 6 - トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも 2 種以上併用してもよい。

【0136】

エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂 100 重量部に対し、0.1 ~ 300 重量部の範囲である。

【0137】

エポキシ樹脂の硬化剤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、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると 1 液型の組成物を得ることができる。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。

【0138】

10

20

30

40

50

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が、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'-ピ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；ポリオキシアルキレン系ポリアミン；-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(-アミノエチル) - -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(-アミノエチル) - -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 -ジカルボニル化合物；などが使用できる。

10

20

【0139】

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、エポキシ樹脂100重量部に対し、1~100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

【0140】

本発明の組成物には、組成物の粘度を低減し、チクソ性を高め、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。

30

【0141】

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。

40

【0142】

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。

50

【0143】

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、施工後空気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。作業性の点からは、1成分型が好ましい。

【0144】

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、-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、-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。

【0145】

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。

【0146】

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うる。

【0147】

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。

【0148】

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、シーリング材または接着剤として用いることがより好ましい。

【0149】

また、太陽電池裏面封止材などの電気・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、ガスケット、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、ダイレクトグレーディ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。

【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、数平均分子量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)のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して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プロピレンオキシド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官能ポリプロピレンオキシドを得た。

【0152】

得られたアリル末端ポリプロピレンオキシド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(A-1)を得た。¹H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定)による測定により、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約1.3個であった。

【0153】

(合成例2)

23、窒素雰囲気下で、チタニウムテトライソプロポキシド42.6g(150mmol)の入った反応容器に、2-メチルアセト酢酸エチル43.3g(300mmol)を30分かけて滴下しながら、攪拌した。滴下中、反応は発熱反応で進行した。滴下終了後、更に1時間攪拌した後、生成した2-プロパノールを減圧脱揮した。更に反応物にヘキサンを加え、共沸脱揮した後、¹H-NMRスペクトル測定を行ったところ、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)(B-1)が得られた。

【0154】

(B-1)の¹H-NMRスペクトル: 1.0-1.3ppm(18H), 1.7ppm(6H), 1.8-2.1ppm(6H), 3.9-4.2ppm(4H), 4.7-4.8ppm(2H)。

【0155】

(合成例3)

23、窒素雰囲気下で、(合成例2)で得られたチタニウムジイソプロポキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)(B-1)27.1g(60mmol)の入った反応容器に、脱水メタノール(関東化学製)100mlを注ぎ、約30分間攪拌した。その後、メタノールとともに、メタノールとB-1とのアルコキシ交換反応によって生じた2-プロパノールを減圧共沸脱揮した。得られた反応物の¹H-NMRスペクトルを測定(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定)したところ、B-1のイソプロポキシ基の(-OCH)¹Hピーク(4.7-4.8ppm)の積分値が減少し、メトキシ置換されたチタン化合物のメトキシ基(-OCH₃)と見られるピーク(4.2ppm)が出現した。更に反応物に脱水メタノール100mlを注ぎ、上記と同じ

操作を3回繰り返した。最後にヘキサン100mlを加え、共沸脱揮した。その結果、95%以上の純度でチタニウムジメトキシドビス(エチル-2-メチルアセトアセテート)(B-2)が得られた。生成物の純度は¹H NMRスペクトルにより、B-1と生成物(B-2)の積分比から算出した。

【0156】

(B-2)の¹H NMRスペクトル: 1.1 - 1.3 ppm (6H), 1.75 ppm (6H), 2.0 ppm (6H), 3.9 - 4.2 ppm (4H), 4.2 ppm (6H)。

【0157】

(実施例1~2、比較例1~7)

(A)成分として、合成例1で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体(A-1)を用い、表1に示す処方にしたがって、充填剤、酸化チタン、可塑剤、タレ防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、脱水剤、接着付与剤および硬化触媒としてチタニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)または合成例2および3で得られた位に置換基を有する-ジカルボニル化合物でキレート化したチタニウムキレート(B-1、B-2)をそれぞれ計量し、ミキサーを用いて混合し、1液型硬化性組成物を作製しアルミカートリッジに封入した。なお、各接着性付与剤の添加量はそれぞれシリル基の数が等モルとなるように設定した。また、各チタン触媒の添加量はそれぞれチタン原子の数が等モルとなるように設定した。

【0158】

カートリッジから各硬化性組成物を押し出し、厚さ約5mmの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とした。表面をスパチュラで触り、スパチュラに配合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として測定を行った。皮張り時間は、23 50%RHの条件下で測定した。

【0159】

さらに、この一液型硬化性組成物を各種被着体(陽極酸化アルミ、鋼板、ステンレス、塩ビ鋼板、硬質塩ビ、FRP、ポリカーボネート、アクリル板)に密着するように押し出し、23 x 7日養生した後、90度ハンドピール試験を行った。硬化物の破壊状態を観察し、凝集破壊率(CF率)を測定した。

【0160】

表1に各硬化性組成物の硬化性(皮張り時間)および接着性の評価結果を示す。なお、接着性評価結果は、CF率100%を、50%以上100%未満を、10%以上50%未満を、10%未満をxと表記した。

【0161】

10

20

30

【表 1】

組成 (重量部)	実施例			比較例						
	1	2		1	2	3	4	5	6	7
有機重合体 (A)	A-1									
充填材	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
酸化剤	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
可塑性剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
紫外線吸収剤	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
酸化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
紫外線吸収剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
脱水剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
接着性付与剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Y-11597 ⁽⁹⁾			2.8						
	A-189 ⁽¹⁰⁾					2.7				
	A-187 ⁽¹¹⁾						3.9			
	S340 ⁽¹²⁾							4.1		
	チタン (株)									
	7-メチル-2-ヒドロキシ-2-プロピル-5-ノルボルネン									
チタン触媒	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	チタンジイソプロポキシ (イソ-2-ブチルアテート) (B-1)									
	チタンジイソプロポキシ (イソ-2-ブチルアテート) (B-2)									
	チタンジイソプロポキシ (イソ-2-ブチルアテート) (B-3)									
硬化性	0.8	1.5	1.7	1.2	1.9	1.7	1.7	2.1	0.8	1.7
	陽極酸化アルミ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	鋼板	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ステンレス	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	塩ビ鋼板	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	硬質塩ビ	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	FRP	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	ポリカーボネート	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	アクリル板	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
接着性	90度ハドヒール									

【 0 1 6 2 】

表 1 に示す通り、本発明の (C) 成分である窒素置換基含有シランカップリング剤と、本発明の (B) 成分である 位に置換基を有する -ジカルボニル化合物でキレート化したチタニウムキレートとを組合せた組成物 (実施例 1 ~ 2) のみ、接着性に優れ、かつ、硬化性も良好である。

- (1) : 膠質炭酸カルシウム
- (2) : フタル酸ジイソブチル
- (3) : 脂肪酸アマイドワックス
- (4) : 2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート
- (5) : ビス (1, 2, 6-ペンタメチル-4-ピペリジ) セバケート
- (6) : ペンタエリスリチル-テトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]
- (7) : トリメトキシビニルシラン
- (8) : $H_2NC_2H_4NH_2C_3H_6Si(O Me)_3$
- (9) : 1, 3, 5-N-トリス (3-トリメトキシシリルプロピル) イソシアヌレート
- (10) : $H_3C_3H_6Si(O Me)_3$
- (11) : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
- (12) : N-(1, 3-ジメチルブチル) -3-(トリエトキシシリル) -1-プロパンアミン
- (13) : γ-アミノプロピルトリメトキシシランとγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 1 : 2 のモル比で混合した後、室温 23℃、湿度 50% の条件下で 4 週間静置したもの
- (14) : ジイソプロポキシチタンビス (エチルアセトアセテート)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 171/02	(2006.01)	C 0 9 J 171/02	
C 0 9 J 183/04	(2006.01)	C 0 9 J 183/04	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 K 3/10	(2006.01)	C 0 9 K 3/10	E
		C 0 9 K 3/10	Z

(56) 参考文献 特開 2 0 0 1 - 3 0 2 9 3 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 2 4 9 6 7 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 0 8 3 6 0 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 3 2 7 8 5 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 5 / 1 0 8 4 9 2 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 1 - 3 0 2 9 3 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 0 3 8 5 0 2 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 4 / 0 3 9 8 9 2 (W O , A 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 7 / 0 4
 C 0 8 L 7 1 / 0 0 - 7 1 / 1 4
 C 0 8 K 5 / 5 4 4
 C 0 8 L 3 3 / 0 4
 C 0 8 L 1 0 1 / 1 0
 C 0 9 J 1 1 / 0 6
 C 0 9 J 1 3 3 / 0 6
 C 0 9 J 1 7 1 / 0 2
 C 0 9 J 1 8 3 / 0 4
 C 0 9 K 3 / 1 0
 C A / R E G I S T R Y (S T N)