

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年2月9日(09.02.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/013487 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 71/02 (2006.01) C08G 65/336 (2006.01)  
C08G 59/66 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)  
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/028867
- (22) 国際出願日: 2022年7月27日(27.07.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-129259 2021年8月5日(05.08.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 神山 博志 (KAMIYAMA, Hiroshi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE,
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: MULTICOMPONENT CURABLE COMPOSITION AND UTILIZATION THEREOF

(54) 発明の名称: 多液型硬化性組成物およびその利用

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a multicomponent curable composition capable of providing a cured product having excellent tensile properties and tear strength. Provided is a multicomponent curable composition including: a component A, which includes a polyoxyalkylene polymer having a specific reactive silicon group (A), an epoxy resin curing agent (B), an aminosilane (C), and a mercaptan compound (D); and a component B, which includes an epoxy resin (E). The multicomponent curable composition includes a hydroxyl group-containing polyoxyalkylene polymer (F) in the component A and/or the component B.

(57) 要約: 引張特性と引き裂き強さとに優れる硬化物を提供し得る多液型硬化性組成物の提供を課題とする。特定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 (A)、エポキシ樹脂硬化剤 (B)、アミノシラン (C)、およびメルカプタン化合物 (D) を含む A 剤と、エポキシ樹脂 (E) を含む B 剤と、を含み、前記 A 剤および/または前記 B 剤に水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (F) を含む、多液型硬化性組成物を提供する。

WO 2023/013487 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：多液型硬化性組成物およびその利用

### 技術分野

[0001] 本発明は、多液型硬化性組成物、ならびにそれを用いた硬化物および防水材に関する。本発明はまた、多液型硬化性組成物を用いた防水構造物の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 建築業界で使われている塗膜防水材において、主剤としてポリオール樹脂（樹脂成分）を、硬化剤（架橋剤）としてポリイソシアネートを用いた、2液型ウレタン塗膜防水材がよく使用されている。その一方で、ポリイソシアネートは毒性が強く、環境への悪影響も大きいことから、ポリイソシアネートに代わる材料が求められている。

[0003] そこで、ポリイソシアネートに代わる材料として、例えば、特許文献1には、1分子内に2個以上の反応性ケイ素基を含有する変性シリコン化合物と、メルカプトシラン化合物と、エポキシ樹脂と、を配合する技術が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、特定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、特定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、およびエポキシ樹脂硬化剤、を含むA剤と、エポキシ樹脂、およびシラノール縮合触媒、を含むB剤、を含む多液型の硬化性組成物が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：日本国特開平9-279048号公報

特許文献2：日本国特開2021-24958号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

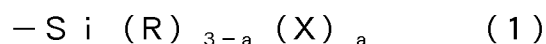
[0006] しかしながら、上記の技術では、引張特性および引き裂き強さの両立の観点で、改善の余地があった。

[0007] そこで、本発明の目的は、引張特性と引き裂き強さとに優れる硬化物を提供し得る多液型硬化性組成物を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のポリオキシアルキレン系重合体およびエポキシ樹脂を含む多液型硬化性組成物に対して、アミノシラン (C)、メルカプタン化合物 (D)、および水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (F) を配合することにより、引張特性と引き裂き強さとに優れる硬化物を提供し得る多液型硬化性組成物が得られることを初めて見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] したがって、本発明の一態様は、一般式 (1) に示す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 (A)、エポキシ樹脂硬化剤 (B)、アミノシラン (C)、およびメルカプタン化合物 (D) を含む A 剤と、エポキシ樹脂 (E) を含む B 剤と、を含み、前記 A 剤および／または前記 B 剤に水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (F) を含む、多液型硬化性組成物である。



(式中、Rは、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基、または $-OSi(R')_3$  (R'は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20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り、Rとしての炭化水素基は、置換されていてもよく、かつ、ヘテロ含有基を有してもよい。Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。aは、1～3の整数である。)

### 発明の効果

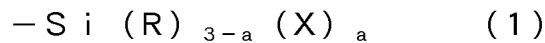
[0010] 本発明の一態様によれば、引張特性と引き裂き強さに優れる硬化物を提供し得る多液型硬化性組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本発明の実施の一形態について、以下に詳細に説明する。なお、本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。また、本明細書中に記載された文献の全てが、本明細書中において参考文献として援用される。

[0012] [1. 本発明の概要]

本発明の一実施形態に係る多液型硬化性組成物（以下、「本多液型硬化性組成物」と称する。）は、一般式（1）に示す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（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、アミノシラン（C）、およびメルカプタン化合物（D）を含むA剤と、エポキシ樹脂（E）を含むB剤と、を含み、前記A剤および／または前記B剤に水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）を含む。



（式中、Rは、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基、または $-OSi(R')_3$ （R'は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20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り、Rとしての炭化水素基は、置換されていてもよく、かつ、ヘテロ含有基を有してもよい。Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。aは、1～3の整数である。）

塗膜防水材料では、安価な2液ウレタン製品（残存イソシアネート含有）が一般的に使用されているが、環境規制のために、非イソシアネート化が求められていた。しかし、例えば、特許文献1および2に示すように、非イソシアネート系の硬化剤を用いた場合には、引張特性と引き裂き強さとの点で改善の余地がある。特に、硬化性組成物を低粘度化かつ低コスト化するために、可塑剤および低価格のフィラーを含む場合には、上記の問題が大きく生じる。

[0013] そこで、本発明者は、上記課題を解決し得る手段について鋭意検討を行った結果、以下の知見を得ることに成功した。

・特定のポリオキシアルキレン系重合体およびエポキシ樹脂を含む多液型硬

化性組成物に対して、アミノシラン（C）、メルカプタン化合物（D）、および水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）を配合することにより、引張特性および引き裂き強さに優れた硬化物を提供し得る多液型硬化性組成物が得られる。

・特に、上記多液型硬化性組成物が、無機フィラー（例えば、炭酸カルシウム）、可塑剤等を含む場合にも、アミノシラン（C）、メルカプタン化合物（D）、および水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）を配合することにより、引張特性および引き裂き強さに優れた硬化物を提供し得る多液型硬化性組成物が得られる。

[0014] したがって、本発明の一態様によると、環境に対応した、引張特性および引き裂き強さに優れた本多液型硬化性組成物を提供することができる。また、本発明の一態様によると、本多液型硬化性組成物は、安価な材料である、炭酸カルシウム（無機フィラー）、可塑剤等の含有量を増やして利用できるため、コストダウンの観点でも有利である。

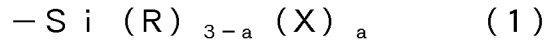
[0015] 上述の通り、本発明の一態様による構成によれば、毒性の強いイソシアネートを使用することなく、引張特性および引き裂き強さが優れた防水材を製造することができる。これにより、例えば、目標12「持続可能な消費生産形態を確保する」や目標14「持続可能な開発のために、海・海洋資源を保全し、持続可能な形で利用する」等の持続可能な開発目標（SDGs）の達成に貢献できる。以下、本多液型硬化性組成物の構成について詳説する。

[0016] [2. 多液型硬化性組成物]

本多液型硬化性組成物は、上述の通り、特定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（A）、エポキシ樹脂硬化剤（B）、アミノシラン（C）、およびメルカプタン化合物（D）を含むA剤と、エポキシ樹脂（E）を含むB剤と、を含み、前記A剤および／または前記B剤に水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）を含む。

[0017] (2-1. 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（A）)

本発明の一実施形態に係るポリオキシアルキレン系重合体（A）は、一般式（1）に示す反応性ケイ素基を有する。



（式中、Rは、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基、または $-\text{OSi}(\text{R}')_3$ （R'は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20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り、Rとしての炭化水素基は、置換されていてもよく、かつ、ヘテロ含有基を有してもよい。Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。aは、1～3の整数である。）

Rの炭化水素基の炭素数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。Rの具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基、N，N-ジエチルアミノメチル基、を挙げることができるが、好ましくは、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基であり、より好ましくは、メチル基、メトキシメチル基である。当該構成によれば、貯蔵安定性と反応性とが両立しやすいという利点を有する。

[0018] Xとしては、例えば、水酸基、ハロゲン、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。これらの中では、加水分解性が穏やかで取扱いやすいことからメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

[0019] ポリオキシアルキレン系重合体（A）が有する反応性ケイ素基としては、具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリス（2-プロペニルオキシ）シリル基、トリアセトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、（クロロメチル）ジメトキシシリル基、（クロロメチル）ジエトキシシリル基、（メトキシメチル）ジメトキシシリル基、（メトキシメチル）ジエトキシシリル基、（N，N-ジエチルアミノメチル）ジメトキシシリル基、（N，N-

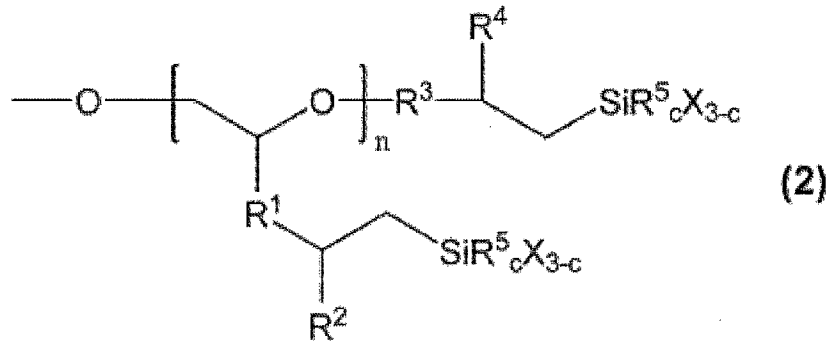
ジエチルアミノメチル) ジエトキシシリル基などが挙げられるが、これらに限定されない。これらの中では、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(クロロメチル) ジメトキシシリル基、(メトキシメチル) ジメトキシシリル基、(メトキシメチル) ジエトキシシリル基、(N, N-ジエチルアミノメチル) ジメトキシシリル基が高い活性を示し、良好な機械物性を有する硬化物が得られるため好ましく、高剛性の硬化物が得られることから、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基がさらに好ましい。

[0020] ポリオキシアルキレン系重合体 (A) は、1つの末端部位に平均して1個より多い反応性ケイ素基を有していてもよい。1つの末端部位に平均して1個より多い反応性ケイ素基を有するとは、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) に、下記の一般式 (2) で示されるような1つの末端部位に2個以上の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレンが含まれていることを示している。すなわち、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) は、1つの末端部位に2個以上の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレンのみを含むものであってもよいし、1つの末端部位に2個以上の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレンと、1つの末端部位に1個の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレンの両方を含むものであってもよい。また、1分子のポリオキシアルキレンが有する複数の末端部位として、2個以上の反応性ケイ素基を有する末端部位と、1個の反応性ケイ素基を有する末端部位の双方があってもよい。さらに、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) は、総体としては、1つの末端部位に平均して1個より多い反応性ケイ素基を有するが、反応性ケイ素基を有さない末端部位を有するポリオキシアルキレンを含むものであってもよい。

[0021] 本多液型硬化性組成物における、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) の末端部位は、一般式 (2) :

[0022]

[化1]



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、2価の炭素数1～6の結合基であり、 $R^1$ 、 $R^3$ に隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 $R^2$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に、水素、または炭素数1～10の炭化水素基である。 $n$ は、1～10の整数である。 $R^5$ は、置換または非置換の炭素数1～20の炭化水素基である。 $X$ は、水酸基または加水分解性基である。 $c$ は、1～3の整数である。)で表されることが好ましい。

[0023]  $R^1$ 、 $R^3$ としては、2価の炭素数1～6の有機基であってよく、酸素原子を含んでもよく、炭化水素基であってもよい。該炭化水素基の炭素数は1～4が好ましく、1～3がより好ましく、1～2がさらに好ましい。 $R^1$ の具体例としては、例えば、 $CH_2OCH_2$ 、 $CH_2O$ 、 $CH_2$ を挙げることができるが、好ましくは、 $CH_2OCH_2$ である。 $R^3$ の具体例としては、例えば、 $CH_2$ 、 $CH_2CH_2$ を挙げることができるが、好ましくは、 $CH_2$ である。

[0024]  $R^2$ 、 $R^4$ の炭化水素基の炭素数としては1～5が好ましく、1～3がより好ましく、1～2がさらに好ましい。 $R^2$ 、 $R^4$ の具体例としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基を挙げることができるが、好ましくは、水素原子、メチル基であり、より好ましくは水素原子である。

[0025] 一般式(2)で表される末端部位は、特に好ましい態様によると、 $R^1$ が $CH_2OCH_2$ であり、 $R^3$ が $CH_2$ であり、 $R^2$ および $R^4$ がそれぞれ水素原子である。 $n$ は1～5の整数が好ましく、1～3の整数がより好ましく、1または2がさらに好ましい。ただし、 $n$ は、1つの値に限定されるものではなく



、複数の値が混在していてもよい。

[0026] ポリオキシアルキレン系重合体（A）が有する反応性ケイ素基は、1つの末端部位に平均して1.0個より多く有していることが好ましく、1.1個以上であることがより好ましく、1.5個以上であることが更に好ましく、2.0個以上であることがより更に好ましい。また、5個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましい。

[0027] ポリオキシアルキレン系重合体（A）1分子中に含まれる、1個より多くの反応性ケイ素基を有する末端部位の数は、平均して0.5個以上であることが好ましく、1.0個以上であることがより好ましく、1.1個以上であることがさらに好ましく、1.5個以上であることがより更に好ましい。また、4個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましい。

[0028] ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、末端部位以外に反応性ケイ素基を有しても良いが、末端部位にのみ有することが、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ため好ましい。

[0029] ポリオキシアルキレン系重合体（A）が有する反応性ケイ素基の1分子当たりの平均個数は、1.0個より多いことが好ましく、1.2個以上がより好ましく、1.3個以上がさらに好ましく、1.5個以上がより更に好ましく、1.7個以上が特に好ましい。また、6.0個以下が好ましく、5.5個以下がより好ましく、5.0個以下が最も好ましい。1分子当たりの反応性ケイ素基の平均個数が1.0個以下では、高強度の硬化物が得られなくなる可能性がある。1分子当たりの反応性ケイ素基の平均個数が6.0個を超えると、高伸びの硬化物が得られなくなる可能性がある。

[0030] <主鎖構造>

ポリオキシアルキレン系重合体（A）の主鎖骨格には特に制限はなく、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体などが挙げられる。その中でも、ポリオキシプロピレンが好ましい。

- [0031] ポリオキシアルキレン系重合体（A）の数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算分子量において3000～100000、より好ましくは3000～50000であり、特に好ましくは3000～30000である。数平均分子量が3000未満では、反応性ケイ素基の導入量が多くなり、製造コストの点で不都合になる場合があり、100000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。
- [0032] ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子量としては、反応性ケイ素基導入前の有機重合体前駆体を、JIS K 1557の水酸基価の測定方法と、JIS K 0070に規定されたよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、有機重合体の構造（使用した重合開始剤によって定まる分岐度）を考慮して求めた末端基換算分子量で示すことも出来る。ポリオキシアルキレン系重合体（A）の末端基換算分子量は、有機重合体前駆体の一般的なGPC測定により求めた数平均分子量と上記末端基換算分子量の検量線を作成し、ポリオキシアルキレン系重合体（A）のGPCにより求めた数平均分子量を末端基換算分子量に換算して求めることも可能である。
- [0033] ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は特に限定されないが、狭いことが好ましく、2.0未満が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.2以下が最も好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体（A）の分子量分布は、GPC測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量から求めることが出来る。
- [0034] また、本発明のポリオキシアルキレン系重合体（A）の主鎖構造は直鎖状であっても分岐状であってもよい。
- [0035] 本発明の一実施形態に係るポリオキシアルキレン系重合体（A）は、高粘度のポリオキシアルキレン系重合体（A-1）および低粘度のポリオキシアルキレン系重合体（A-2）を混合して用いることが好ましい。
- [0036] ポリオキシアルキレン系重合体（A-1）の粘度は、特に限定されないが

、6.0 Pa・s～50 Pa・sが好ましく、7.0 Pa・s～48 Pa・sがより好ましく、8.0 Pa・s～45 Pa・sがさらに好ましい。当該構成によれば、得られる多液型硬化性組成物の接着性、および硬化物の引っ張り伸びが向上するとの利点を有する。

[0037] ポリオキシアルキレン系重合体(A-2)の粘度は、特に限定されないが、1 Pa・s～5 Pa・sが好ましく、1.5 Pa・s～4 Pa・sがより好ましく、2 Pa・s～3 Pa・sがさらに好ましい。当該構成によれば、得られる多液型硬化性組成物が低粘度化するとの利点を有する。

[0038] ポリオキシアルキレン系重合体(A-1)とポリオキシアルキレン系重合体(A-2)の重量比(A-1):(A-2)は、は95:5～50:50であることが好ましい。この範囲であると、柔軟性と高いせん断接着強度を示す硬化物を得ることができる。さらに、高剛性と柔軟性を両立する点で、(A-1):(A-2)は80:20～50:50であることが好ましく、70:30～50:50であることがより好ましい。

[0039] <ポリオキシアルキレン系重合体(A)の合成方法>

次に、ポリオキシアルキレン系重合体(A)の合成方法について説明する。

[0040] ポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖への反応性ケイ素基の導入は、公知の方法で行えばよい。例えば、以下の方法が挙げられる。

[0041] 方法I: ヒドロキシ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化合物を反応させ、不飽和基を有する有機重合体を得る。次いで、得られた不飽和基を有する有機重合体に、ヒドロシリル化によって、反応性ケイ素基を有するヒドロシラン化合物を反応させる。

[0042] 方法Iにおいて使用し得る反応性を示す活性基および不飽和基を有する化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル等の不飽和基含有エポキシ化合物、塩化アリル、塩化メタリル、臭化ビニル、臭化アリル、臭化メタリル、ヨウ化ビニル、ヨウ化アリル、ヨウ化メタリル等の炭素-炭素二重結

合を有する化合物等が挙げられる。

[0043] また、炭素-炭素三重結合を有する化合物としては、例えば、塩化プロパルギル、1-クロロ-2-ブチン、4-クロロ-1-ブチン、1-クロロ-2-オクチン、1-クロロ-2-ペンチン、1,4-ジクロロ-2-ブチン、5-クロロ-1-ペンチン、6-クロロ-1-ヘキシンの臭化プロパルギル、1-ブロモ-2-ブチン、4-ブロモ-1-ブチン、1-ブロモ-2-オクチン、1-ブロモ-2-ペンチン、1,4-ジブロモ-2-ブチン、5-ブロモ-1-ペンチン、6-ブロモ-1-ヘキシンのヨウ化プロパルギル、1-ヨード-2-ブチン、4-ヨード-1-ブチン、1-ヨード-2-オクチン、1-ヨード-2-ペンチン、1,4-ジヨード-2-ブチン、5-ヨード-1-ペンチン、6-ヨード-1-ヘキシンの炭素-炭素三重結合を有するハロゲン化炭化水素化合物等が挙げられる。これらの中では、塩化プロパルギル、臭化プロパルギル、およびヨウ化プロパルギルがより好ましい。

[0044] 炭素-炭素三重結合を有するハロゲン化炭化水素化合物と同時に、塩化ビニル、塩化アリル、塩化メタリル、臭化ビニル、臭化アリル、臭化メタリル、ヨウ化ビニル、ヨウ化アリル、およびヨウ化メタリルなどの炭素-炭素三重結合を有するハロゲン化炭化水素以外の不飽和結合を有する炭化水素化合物を使用してもよい。

[0045] 方法Iにおいて使用し得るヒドロシラン化合物としては、例えば、ハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類、アシロキシシラン類、ケトキシメートシラン類等が挙げられる。ヒドロシラン化合物は、これらに限定されない。

[0046] ハロゲン化シラン類としては、例えば、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等が挙げられる。

[0047] アルコキシシラン類としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソプロポキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジイソプロポキシメチルシラン、(メトキシメチル)ジメ

トキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1-[2-(トリメトキシシリル)エチル]-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

- [0048] アシロキシシラン類としては、例えば、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等が挙げられる。
- [0049] ケトキシメートシラン類としては、例えば、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)メチルシラン等が挙げられる。
- [0050] これらの中では、ハロゲン化シラン類、およびアルコキシシラン類が特に好ましい。アルコキシシラン類は、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。
- [0051] アルコキシシラン類の中では、入手しやすい点、硬化性、および貯蔵安定性に優れる発泡体用樹脂組成物を得やすい点、発泡体用樹脂組成物を用いて引張強度に優れる発泡体を製造しやすい点等からジメトキシメチルシランが好ましい。また、硬化性に優れる発泡体用樹脂組成物を得やすい点から、トリメトキシシラン、およびトリエトキシシランも好ましい。
- [0052] 方法ⅠⅠ：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、方法Ⅰと同様にして得られた不飽和基を有する有機重合体の不飽和基部位に導入する方法。
- [0053] 方法ⅠⅠにおいて使用し得るメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物としては、例えば、3-メルカプト-n-プロピルトリメトキシシラン、3-メルカプト-n-プロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプト-n-プロピルトリエトキシシラン、3-メルカプト-n-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メトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン等が挙げられる。メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物は、これらに限定されない。
- [0054] 方法ⅠⅠⅠ：分子中にヒドロキシ基、エポキシ基、イソシアネート基等の

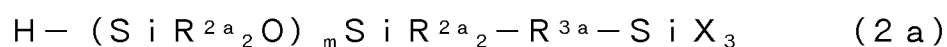
官能基を有する有機重合体に、これらの官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法。

[0055] 方法 111 において採用し得る、ヒドロキシ基を有する有機重合体と、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とを反応させる方法としては、特に限定されないが、例えば、特開平 3-47825 号公報に示される方法等が挙げられる。

[0056] 方法 111 において使用し得る、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としては、例えば、3-イソシアナト-n-プロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナト-n-プロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナト-n-プロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナト-n-プロピルメチルジエトキシシラン、イソシアネートメチルトリメトキシシラン、イソシアナトメチルトリエトキシシラン、イソシアナトメチルジメトキシメチルシラン、イソシアナトメチルジエトキシメチルシラン等があげられる。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はこれらに限定されない。

[0057] トリメトキシシラン等の 1 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不安定な化合物が生じ、取り扱いが困難となることがある。しかし、3-メルカプト-n-プロピルトリメトキシシランや 3-イソシアナト-n-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等の 3 個の加水分解性基が 1 つのケイ素原子に結合している基を用いる場合には、方法 11 または方法 111 の方法を用いることが好ましい。

[0058] 一方、下記式 (2a) で表されるシラン化合物は不均化反応が進まない。



ここで、式 (2a) において、X は式 (1a) と同じである。2m+2 個の R<sup>2a</sup> はそれぞれ独立に式 (1a) の R<sup>1a</sup> と同じである。R<sup>3a</sup> は、炭素原子数 1 以上 20 以下の置換または非置換の 2 価の炭化水素基を示す。m は 0 以

上19以下の整数を示す。

- [0059] このため、方法Iで、3個の加水分解性基が1つのケイ素原子に結合している基を導入する場合には、式(2a)で表されるシラン化合物を用いることが好ましい。入手性およびコストの点から、 $2m+2$ 個の $R^{2a}$ としては、それぞれ独立に、炭素原子数1以上20以下の炭化水素基が好ましく、炭素原子数1以上8以下の炭化水素基がより好ましく、炭素原子数1以上4以下の炭化水素基がさらに好ましい。 $R^{3a}$ としては、炭素原子数1以上12以下の2価の炭化水素基が好ましく、炭素原子数2以上8以下の2価の炭化水素基がより好ましく、炭素原子数2の2価の炭化水素基がさらに好ましい。 $m$ は1が最も好ましい。
- [0060] 式(2a)で示されるシラン化合物としては、例えば、1-[2-(トリメトキシシリル)エチル]-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1-[2-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1-[2-(トリメトキシシリル)ヘキシル]-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。
- [0061] 上記の方法Iまたは方法IIIにおいて、末端にヒドロキシ基を有する有機重合体と、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と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ために好ましい。さらに、方法Iで得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体は、方法IIIで得られる反応性ケイ素基を有する有機重合体よりも低粘度であり、作業性のよい発泡体用樹脂組成物が得られること、また、方法IIIで得られる反応性ケイ素基を有する有機重合体は、メルカプトシランに基づく臭気が強いため、方法Iが特に好ましい。
- [0062] 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しては、例えば、特公昭45-36319号公報、特公昭46-12154号公報、特開昭50-156599号公報、特開昭54-6096号公報、特開昭55-13767号公報、特開昭55-13468号公報、特開昭57-164123号公報、特公平3-2450号公報、米国特許3632557号、米国特

許4345053号、米国特許4366307号、米国特許4960844号等の各公報に提案されている重合体が挙げられる。また、特開昭61-197631号公報、特開昭61-215622号公報、特開昭61-215623号公報、特開昭61-218632号公報、特開平3-72527号公報、特開平3-47825号公報、特開平8-231707号公報の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、分子量分布(Mw/Mn)が1.6以下や1.3以下の高分子量で分子量分布が狭い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等も好ましい。このような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く、2種以上を併用してもよい。

[0063] ポリオキシアルキレン系重合体の1つの末端部位に平均して1.0個より多い反応性ケイ素基を導入する合成方法について、以下に説明する。

[0064] 1つの末端部位に平均して1.0個より多い反応性ケイ素基を有しているポリオキシアルキレン系重合体(A)は、重合によって得られた水酸基末端重合体の1つの末端に2個以上の炭素-炭素不飽和結合を導入した後、炭素-炭素不飽和結合と反応する反応性ケイ素基含有化合物を反応させて得ることが好ましい。

[0065] (重合)

ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体等の複合金属シアン化物錯体触媒を用いた、水酸基を有する開始剤にエポキシ化合物を重合させる方法が好ましい。

[0066] 水酸基を有する開始剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、低分子量のポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、アリルアルコール、ポリプロピレンモノアリルエーテル、ポリプロピレンモノアルキルエーテル等の水酸基を1個以上有するものが挙げられる。

[0067] エポキシ化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、等のアルキレンオキサイド類、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジ



ルエーテル、等のグリシジルエーテル類、等が挙げられる。このなかでもプロピレンオキサイドが好ましい。

[0068] (炭素-炭素不飽和結合の導入)

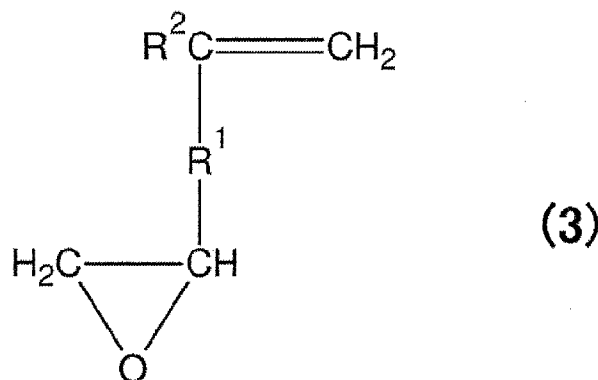
1つの末端に2個以上の炭素-炭素不飽和結合を導入する方法としては、水酸基末端重合体に、アルカリ金属塩を作用させた後、先ず炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物を反応させ、次いで炭素-炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させる方法を用いるのが好ましい。この方法を用いることで、重合体主鎖の分子量や分子量分布を重合条件によって制御しつつ、さらに反応性基の導入を効率的かつ安定的に行うことが可能となる。

[0069] 本発明で用いるアルカリ金属塩としては、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドが好ましく、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシドがより好ましい。入手性の点でナトリウムメトキシドが特に好ましい。

[0070] アルカリ金属塩を作用させる際の温度としては、50℃以上150℃以下が好ましく、110℃以上140℃以下がより好ましい。アルカリ金属塩を作用させる際の時間としては、10分以上5時間以下が好ましく、30分以上3時間以下がより好ましい。

[0071] 本発明で用いる炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物として、特に一般式(3)：

[0072] [化2]



(式中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は上記と同じである。)で表される化合物が好適に使用できる。具体的には、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ブタジエンモノオキシド、1,4-シクロペンタジエンモノエポキシドが反応活性の点から好ましく、アリルグリシジルエーテルが特に好ましい。

[0073] 本発明で用いる炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物の添加量は、重合体に対する炭素-炭素不飽和結合の導入量や反応性を考慮して任意の量を使用できる。特に、水酸基末端重合体が有する水酸基に対するモル比は、0.2以上であることが好ましく、0.5以上がより好ましい。また、5.0以下であることが好ましく、2.0以下であることがより好ましい。

[0074] 本発明において、水酸基を含有する重合体に対し炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物を開環付加反応させる際の反応温度は、反応温度は60℃以上、150℃以下であることが好ましく、110℃以上、140℃以下であることがより好ましい。

[0075] 本発明で用いる炭素-炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、塩化ビニル、塩化アリル、塩化メタリル、臭化ビニル、臭化アリル、臭化メタリル、ヨウ化ビニル、ヨウ化アリル、ヨウ化メタリルなどが挙げられ、取り扱いの容易さから塩化アリル、塩化メタリルを用いることがより好ましい。

[0076] 上記の炭素-炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物の添加量は、特に制限はないが、水酸基末端重合体が有する水酸基に対するモル比は、0.7以上が好ましく、1.0以上がより好ましい。また、5.0以下が好ましく、2.0以下がより好ましい。

[0077] 炭素-炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させる際の温度としては、50℃以上150℃以下が好ましく、110℃以上140℃以下がより好ましい。反応時間としては、10分以上5時間以下が好ましく、30分以上3時間以下がより好ましい。

[0078] (反応性ケイ素基の導入)

反応性ケイ素基の導入方法は、上記で説明した3種類の方法が利用でき、特に限定されず、他の公知の方法を利用することができる。

[0079] (2-2. エポキシ樹脂硬化剤 (B))

本多液型硬化性組成物における、エポキシ樹脂硬化剤 (B) は、第三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤であることが好ましい。当該構成によれば、硬化物の引き裂き強さが向上するという利点を有する。

[0080] 第三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤 (B) としては、第三級アミンを有する化合物であれば使用できる。具体的には、例えば、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 3-ジミノプロパン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ジミノヘキサン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N-メチル-N-(ジメチルアミノプロピル) アミノエタノール、2, 4, 6-トリリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、トリプロピルアミン、DBU、DBN、およびこれら第三級アミン類の塩類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。これらは、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよく、(B) 成分以外の公知のエポキシ樹脂硬化剤をさらに添加してもよい。

[0081] 第三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤 (B) は、芳香族アミンであることが好ましく、アミノ基を3つ以上有することがさらに好ましい。具体的には、2, 4, 6-トリリス (ジメチルアミノメチル) フェノールを例示することができる。

[0082] エポキシ樹脂硬化剤 (B) の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) とエポキシ樹脂 (E) との合計100重量部に対して、0.1~10重量部であることが好ましく、0.5~9.0重量部であることがより好ましく、1.0~8.0重量部であることがさらに好ましく、2.0~7.0重量部であることが特に好ましい。エポキシ樹脂硬化剤 (B) の含有量が上記の範囲内であれば、硬化物の引き裂き強さ向上と低コスト化とが両立し易いという利点を有する。

[0083] (2-3. アミノシラン (C))

本多液型硬化性組成物における、アミノシラン (C) としては、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。市販品として、例えば、Silquest A-1120 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)、Silquest A-1110 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)、KBM-602 (信越化学工業株式会社製)、KBM-603 (信越化学工業株式会社製)、KBM-903 (信越化学工業株式会社製) 等を用いてもよい。

[0084] アミノシラン (C) の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) とエポキシ樹脂 (E) との合計100重量部に対して、0.1~5.0重量部であることが好ましく、0.2~4.5重量部であることがより好ましく、0.3~4.0重量部であることがさらに好ましく、0.4~3.8重量部であることが特に好ましい。アミノシラン (C) の含有量が上記の範囲内であれば、硬化物の引き裂き強さ向上と低コスト化とが両立し易いという利点を有する。

[0085] (2-4.メルカプタン化合物 (D))

本多液型硬化性組成物における、メルカプタン化合物 (D) としては、例えば、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルクロロメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメトキシメチルジメトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメトキシメチルシラン、(メルカプトメチル)トリメトキシシラン等が挙げられる。これらは、1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。市販品として、例えば、Z6062 (ダウ・ケミカ

ル日本株式会社製)、チオカルコール20(花王株式会社製)、KBM-802(信越化学工業株式会社製)、KBM-803(信越化学工業株式会社製)等を用いてもよい。

[0086] メルカプタン化合物(D)の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)とエポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、0.2~5.0重量部であることが好ましく、0.22~4.5重量部であることがより好ましく、0.24~4.0重量部であることがより好ましく、0.26~3.8重量部であることが特に好ましい。メルカプタン化合物(D)の含有量が上記の範囲内であれば、硬化物の引き裂き強さ向上と低コスト化とが両立し易いという利点を有する。

[0087] (2-5. エポキシ樹脂(E))

本多液型硬化性組成物における、前記エポキシ樹脂(E)は、エポキシ基を1分子中に少なくとも2個以上有するエポキシ樹脂であることが好ましい。当該構成によれば、硬化物の引き裂き強さが向上するという利点を有する。

[0088] エポキシ樹脂(E)としては、エピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブromoビスフェノールAのグリシジルエーテル等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-ジグリシジルーオートルイジン、トリグリシジレイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン等の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、石油樹脂等の不飽和重合体のエポキシ化物等が例示されるが、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

得る。エポキシ基を1分子中に少なくとも2個有するエポキシ樹脂が、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元網目をつくりやすい等の点から好ましい。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、ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

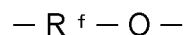
[0089] エポキシ樹脂(E)の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)とエポキシ樹脂(E)との重量比(A):(E)が、90:10~50:50であることが好ましい。(A)の割合が90%より大きくなると強度が低下し、50%より小さくなると柔軟性が低下し、硬くなりすぎる。さらに、80:20~60:40が柔軟性と強度のバランスの点でより好ましい。

[0090] (2-6. 水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F))

本多液型硬化性組成物は、前記A剤および/または前記B剤に水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)を含む。本多液型硬化性組成物において、水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)は、可塑剤として機能する。本多液型硬化性組成物が水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)を含むことにより、当該組成物の粘度低下、コスト低下や、当該組成物からの硬化物の硬度、弾性率等の特性を調整するとともに、当該硬化物にアルキッド系塗料を塗装した場合の塗膜を乾燥させやすくすることができる。

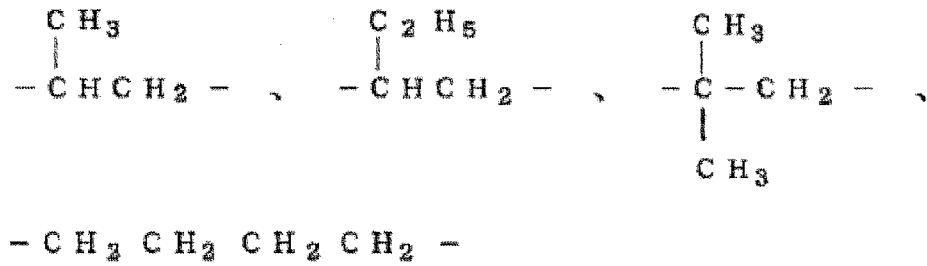
[0091] 水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)の可塑剤として用いられるため、オキシアルキレン系重合体(A)が有する反応性ケイ素基のような室温で架橋しうる基を含まないことが好ましい。

[0092] 水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)の主鎖は、主鎖を構成する単量体単位の60%以上、好ましくは80%以上が、一般式:



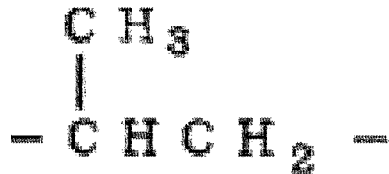
(式中、 $R^f$ は2価の炭化水素基であるが、その大部分が炭素数3または4のアルキレン基であるとき最も好ましい)で示される繰返し単位を有するものであるのが好ましい。 $R^f$ の具体例としては、

[化3]



等が挙げられる。水酸基含有ポリオキシアリケン系重合体（F）の分子鎖は1種だけの繰返し単位からなってもよいし、2種以上の繰返し単位からなってもよいが、R<sup>f</sup>としては特に、

[化4]



で示されるものであるのが好ましい。

[0093] 水酸基含有ポリオキシアリケン系重合体（F）の具体例としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等が挙げられる。中でも、時間経過に伴って生じるブリードを抑制する観点から、ポリオキシプロピレンが好ましい。

[0094] 水酸基含有ポリオキシアリケン系重合体（F）は、反応性ケイ素基を有するポリオキシアリケン系重合体（A）の可塑剤として作用するものであるため、その数平均分子量は、ポリオキシアリケン系重合体（A）より小さいことが必要である。水酸基含有ポリオキシアリケン系重合体（F）の数平均分子量は、300以上が好ましく、800以上がより好ましく、1000以上がさらに好ましい。上限は、15000以下が好ましく、10000以下がより好ましく、8000以下がさらに好ましく、5000以下が特

に好ましい。水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）の数平均分子量が300以上であると、揮発し難いとの効果を奏する。また、水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）の数平均分子量が15000以下であると、多液型硬化性組成物が低粘度化し易いとの効果を奏する。水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）の数平均分子量は、末端基分析によって得られた数平均分子量に相当する分子量である。

[0095] 水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）の分子量分布は、小さい程粘度が低くなり、好ましい。水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）の分子量分布は、例えば、 $M_w/M_n$ が1.6以下であり、好ましくは、1.5以下である。水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）の分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は、GPC（ポリスチレン換算）を用いて測定する。

[0096] 水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）とエポキシ樹脂（E）との合計100重量部に対して、5重量部以上が好ましく、10重量部以上がより好ましく、20重量部以上がさらに好ましい。上限は、150重量部以下が好ましく、100重量部以下がより好ましく、50重量部以下がさらに好ましい。水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）の含有量が5重量部以上であると、可塑剤としての効果が十分に発揮できる。また、水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）の含有量が150重量部以下であると、硬化物の適度な機械強度が得られる。なお、水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）は、重合体製造時に配合することも可能である。

[0097] 水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）は、通常 of 苛性アルカリを用いる重合法によって製造されたものでよいが、亜鉛ヘキサシアノコバルテート等の複合金属シアン化物錯体を触媒として用いる重合法によって製造されたものも用いることができる。

[0098] （2-7. 無機フィラー）

本多液型硬化性組成物は、無機フィラーをさらに含むことが好ましい。無



機フィラーは、安価な材料であるため、コストダウンを可能とする。

[0099] 無機フィラーとしては、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、バライト、無水石膏、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、マイカ、亜鉛華、鉛白、リトポン、硫化亜鉛、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン等が挙げられる。中でも、より安価であるという観点から、炭酸カルシウムが好ましい。これら無機フィラーは、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0100] 無機フィラーの含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）とエポキシ樹脂（E）との合計100重量部に対して、例えば、50～300重量部であることが好ましく、50～200重量部であることがより好ましく、50重量部～180重量部であることがより好ましく、60～160重量部であることがより好ましく、70～150重量部であることがさらに好ましい。無機フィラーの含有量が上記の範囲内であれば、多液型硬化性組成物の低粘度化と低コスト化とが両立しやすいという利点を有する。

[0101] 無機フィラーは、A剤に含まれてもよいし、B剤に含まれてもよいし、A剤およびB剤の両方に含まれてもよい。無機フィラーは、吸着水の観点から、好ましくは、B液（B剤）に含まれる。

[0102] （2-8. 硬化触媒）

本多液型硬化性組成物は、硬化触媒をさらに含むことが好ましい。硬化触媒としては、縮合触媒として使用し得るものである限り、特に制限はなく、任意のものを使用し得る。

[0103] 硬化触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノエート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオ

クチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソクチルマレート等のジアルキル錫ジカルボキシレート類、例えば、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫ジフェノキシド等のジアルキル錫アルコキサイド類、例えば、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジエチルアセトアセテートなどのジアルキル錫の分子内配位性誘導体類、例えば、ジブチル錫オキサイドやジオクチル錫オキサイド等のジアルキル錫オキサイドと例えば、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、メチルマレエート等のエステル化合物との反応物、ジアルキル錫オキサイド、カルボン酸およびアルコール化合物を反応させて得られる錫化合物、例えば、ジブチル錫ビストリエトキシシリケート、ジオクチル錫ビストリエトキシシリケート等のジアルキル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、およびこれらジアルキル錫化合物のオキシ誘導体（スタノキサン化合物）等の4価の錫化合物類；例えば、オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫、フェルザチック酸錫等の2価の錫化合物類、あるいはこれらと後述のラウリルアミン等のアミン系化合物との反応物および混合物；例えば、モノブチル錫トリスオクトエートやモノブチル錫トリイソプロポキシド等のモノブチル錫化合物やモノオクチル錫化合物等のモノアルキル錫類；例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート、イソプロポキシチタンビス（エチルアセトアセテート）等のチタン酸エステル類；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等の有機アルミニウム化合物類；カルボン酸ビスマス、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸鉛、カルボン酸バナジウム、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸セリウム、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸亜鉛、カルボン酸アルミニウム等のカルボン酸（2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、オレイン酸、ナフ

テン酸等) 金属塩、あるいはこれらと後述のラウリルアミン等のアミン系化合物との反応物および混合物；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトナート、ジブトキシジルコニウムジアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナートビス（エチルアセトアセテート）、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；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、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、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）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩

基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-( $\beta$ -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、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。また、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ン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらにはフェルザチック酸等の脂肪酸や有機酸性リン酸エステル化合物等他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。これら硬化触媒は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0104] 硬化触媒の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)とエポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、例えば、0.1~5重量部であることが好ましく、0.2~2重量部であることがより好ましく、0.3~1重量部であることがさらに好ましい。硬化触媒の含有量が上記の範囲内であれば、硬化性と低コスト化とが両立しやすいという利点を有する。

[0105] (2-9. 脱水剤)

本多液型硬化性組成物は、さらに、脱水剤を含むことが好ましい。本多液型硬化性組成物が脱水剤を含むことにより、貯蔵安定性に優れるという利点を有する。

[0106] 脱水剤としては、特に限定されないが、例えば、ビニルシラン、トシルイソシアネート、ビニルトリメトキシシラン、酸化カルシウム、ゼオライト、p-トルエンスルホニルイソシアネート、3-エチル-2-メチル-2-(3-メチルブチル)-1,3-オキサゾリジン等が挙げられる。これら脱水剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0107] 脱水剤の含有量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)とエポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、例えば、0.1~10重量部であり、0.1~5.0重量部であることが好ましく、1.0~3.0重量部であることがより好ましい。脱水剤の含有量がポリオキシアルキレン系重合体(A)100重量部に対して0.1重量部以上であると、水の存在下で反応するポリオキシアルキレン系重合体(A)が過剰に反応してしまうことを防ぐことができるという利点を有する。また、脱水剤の含有量がポリオキシアルキレン系重合体(A)とエポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して3.0重量部以下であると、貯蔵安定性と低コスト化とが両立し易いという利点を有する。

[0108] (2-10. その他の成分)

本多液型硬化性組成物は、上記の他に、添加剤として、充填剤、接着性付与剤、タレ防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、粘着付与樹脂、低分子可塑剤、その他の樹脂等を添加してもよい。また、本多液型硬化性組成物には、硬化性組成物また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。このような添加物としては、例えば、溶剤、希釈剤、光硬化性物質、酸素硬化性物質、表面性改良剤、シリケート、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、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、防かび剤、難燃剤、発泡剤等が挙げられる。

[0109] <充填剤>

本多液型硬化性組成物には、無機フィラー以外の種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、例えば、PVC粉末、PMMA粉末等が挙

げられる。

- [0110] 充填剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）とエポキシ樹脂（E）との合計100重量部に対して、0.5～100重量部が好ましく、1～60重量部がより好ましい。
- [0111] 本多液型硬化性組成物の軽量化（低比重化）の目的で、有機バルーンを添加してもよい。
- [0112] <接着性付与剤>  
本多液型硬化性組成物には、接着性付与剤を添加することができる。
- [0113] 接着性付与剤としては、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物を添加することができる。
- [0114] シランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -アミノエチル- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、（2-アミノエチル）アミノメチルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -イソシアネートメチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -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； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類、が挙げられる。
- [0115] 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。また、各種シランカップリング剤の反応物も使用できる。
- [0116] シランカップリング剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）とエポキシ樹脂（E）との合計100重量部に対して、0.1～20重量部

が好ましく、特に0.5～10重量部が好ましい。

[0117] <タレ防止剤>

本多液型硬化性組成物には、必要に応じてタレを防止し、作業性を良くするためにタレ防止剤を添加しても良い。タレ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鹼類等が挙げられる。これらタレ防止剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0118] タレ防止剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）とエポキシ樹脂（E）との合計100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましい。

[0119] <酸化防止剤>

本多液型硬化性組成物には、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候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。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。

[0120] 酸化防止剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）とエポキシ樹脂（E）との合計100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、特に0.2～5重量部が好ましい。

[0121] <光安定剤>

本多液型硬化性組成物には、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。

[0122] 光安定剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）とエポキシ樹脂（E）との合計100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、特に0.2～5重量部が好ましい。

## [0123] &lt;紫外線吸収剤&gt;

本多液型硬化性組成物には、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、サリチレート系、置換トリル系およ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く、市販名チヌビンP、チヌビン213、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン329、チヌビン571（以上、BASF製）が挙げられる。

[0124] 紫外線吸収剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）とエポキシ樹脂（E）との合計100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、特に0.2～5重量部が好ましい。

## [0125] &lt;粘着付与樹脂&gt;

本多液型硬化性組成物には、基材への接着性や密着性を高める目的、あるいはその他必要に応じて粘着付与樹脂を添加できる。粘着付与樹脂としては、特に制限はなく通常使用されているものを使うことができる。

[0126] 具体例としては、テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、テルペーンフェノール樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、キシレンフェノール樹脂、シクロペンタジエーンフェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、スチレン系ブロック共重合体およびその水素添加物、石油樹脂（例えば、C5炭化水素樹脂、C9炭化水素樹脂、C5C9炭化水素共重合樹脂等）、水添石油樹脂、DCPD樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0127] 粘着付与樹脂の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体（A）とエポキシ樹脂（E）との合計100重量部に対して、2～100重量部が好ましく、5～50重量部であることがより好ましく、5～30重量部であることがさらに好ましい。



[0128] <低分子可塑剤>

本多液型硬化性組成物には、低分子可塑剤を添加できる。低分子可塑剤として、より具体的には、フタル酸ジイソノイル、2-エトキシエタノール、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジイソデシル等が好ましい。これらの低分子可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0129] 本多液型硬化性組成物における低分子可塑剤の含有量は、特に限定されないが、ポリオキシアルキレン系重合体(A)とエポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、例えば、5~150重量部であることが好ましく、20~100重量部であることがより好ましく、30~80重量部であることがさらに好ましい。当該構成によれば、多液型硬化性組成物の低粘度化と、硬化物の引き裂き強さと、が両立し易いという利点を有する。

[0130] (2-11. 用途)

本多液型硬化性組成物は、防水材、建築用弾性シーリング材、サイディングボード用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、車両用シーリング材等建築用および工業用のシーリング材、太陽電池裏面封止剤などの電気・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、粘着剤、接着剤、弾性接着剤、コンタクト接着剤、タイル用接着剤、反応性ホットメルト接着剤、塗料、粉体塗料、コーティング材、発泡体、缶蓋等のシール材、放熱シート、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、マリンドッキコーキング、注型材料、各種成形材料、人工大理石、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、自動車や船舶、家電等に使用される防振・制振・防音・免震材料、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材等の様々な用途に利用可能である。

[0131] [3. 硬化物]

本発明の一実施形態において、本多液型硬化性組成物を硬化させてなる、硬化物(以下、「本硬化物」と称する。)を提供する。

[0132] 本硬化物は、本多液型硬化性組成物を硬化して形成されたものである。本発明の一実施形態において、本硬化物は、成分（A）、成分（B）、成分（C）、および成分（D）を含むA剤と、成分（E）および成分（F）を含むB剤と、を含む多液型硬化性組成物を、加熱せずに室温で硬化させることによって形成されたものである。また、本発明の一実施形態において、本硬化物は、成分（A）、成分（B）、成分（C）、成分（D）、および成分（F）を含むA剤と、成分（E）を含むB剤と、を含む多液型硬化性組成物を、加熱せずに室温で硬化させることによって形成されたものである。さらに、本発明の一実施形態において、本硬化物は、成分（A）、成分（B）、成分（C）、成分（D）、および成分（F）を含むA剤と、成分（E）および成分（F）を含むB剤と、を含む多液型硬化性組成物を、加熱せずに室温で硬化させることによって形成されたものである。なお、本多液型硬化性組成物が、溶剤等の揮発成分を含む場合、当該揮発成分は、養生期間に揮発する。したがって、本硬化物は、本多液型硬化性組成物に含まれる揮発成分を実質的に含まない。

[0133] [4. 防水材]

本発明の一実施形態において、本硬化物を含む防水材（以下、「本防水材」と称する。）を提供する。

[0134] 本防水材は、継ぎ目がない塗膜を形成し、防水の信頼性が高いことから、高い防水性能を必要とする屋根用透湿性塗膜防水材として、特に有用である。建物の屋根用透湿性塗膜防水材は、野地板などの屋根用下地材に塗布する防水材である。本防水材の用途は、特に限定されないが、天井、屋上、ベランダ、用水路、車庫等の屋外の防水材として使用されることが好ましい。

[0135] 本発明の一実施形態において、本防水材は、本硬化物の他に、防水材が一般に含み得る任意の成分を含んでいてもよい。そのような成分は、1種であってもよいし、2種以上であってもよい。また、そのような成分の含有量も特に限定されず、本発明の効果を奏する限り、当業者により適宜設定され得る。

## [0136] [5. 防水構造物の製造方法]

本発明の一実施形態において、本多液型硬化性組成物を建築物の下地に塗布する工程を含む、防水構造物の製造方法を提供する。本多液型硬化性組成物は、上述の通り、引張特性および引き裂き強さに優れた硬化物を提供できるため、本多液型硬化性組成物を建築物の下地に塗布することにより、防水機能に優れた防水構造物を提供できる。

[0137] 本多液型硬化性組成物を建築物の下地に塗布する方法としては、特に限定されないが、例えば、本多液型硬化性組成物を建築物の下地に直接塗布する場合の他、下地にプライマーが塗られた上に塗布すること等が挙げられる。

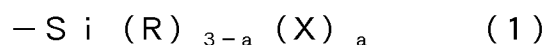
[0138] また、本発明の一実施形態において、本多液型硬化性組成物を硬化させてなる塗膜の上に、トップコート塗付する工程を含む、防水構造物の製造方法を提供する。本多液型硬化性組成物を硬化させてなる塗膜の上に、トップコートを塗付することにより、防水機能がより高まる。

[0139] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0140] すなわち、本発明の一態様は、以下を含む。

<1>一般式(1)に示す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(A)、エポキシ樹脂硬化剤(B)、アミノシラン(C)、およびメルカプタン化合物(D)を含むA剤と、エポキシ樹脂(E)を含むB剤と、を含み、

前記A剤および/または前記B剤に水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)を含む、多液型硬化性組成物。



(式中、Rは、それぞれ独立に、炭素原子数1~20の炭化水素基、または $-OSi(R')_3$ (R'は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20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り、Rとしての炭

化水素基は、置換されていてもよく、かつ、ヘテロ含有基を有してもよい。  
Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。aは、1～3の整数である。）

<2>前記アミノシラン(C)の含有量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と前記エポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、0.1～3.0重量部である、<1>に記載の多液型硬化性組成物。

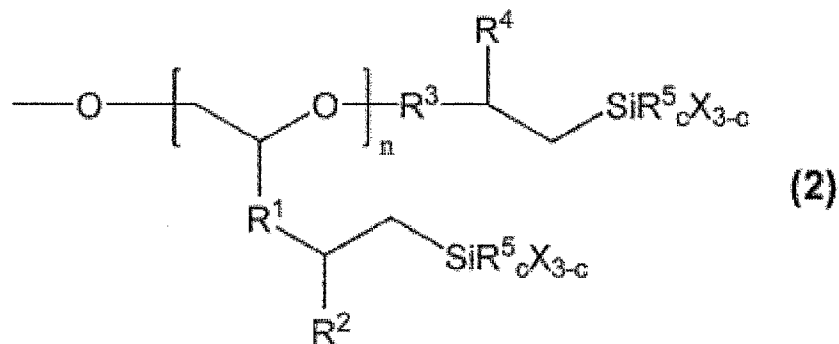
<3>前記メルカプタン化合物(D)の含有量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と前記エポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、0.1～3.0重量部である、<1>または<2>に記載の多液型硬化性組成物。

<4>無機フィラーをさらに含む、<1>～<3>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<5>前記無機フィラーの含有量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と前記エポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、50～300重量部である、<4>に記載の多液型硬化性組成物。

<6>前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)の末端部位が、一般式(2)：

[0141] [化5]



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、2価の炭素数1～6の結合基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>に隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素、または炭素数1～10の炭化水素基である。nは、1～10の整数である。R<sup>5</sup>は、置換

または非置換の炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基である。X は、水酸基または加水分解性基である。c は、1 ~ 3 の整数である。) で表される、<1> ~ <5> のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<7> 前記エポキシ樹脂硬化剤 (B) が、第三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤である、<1> ~ <6> のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<8> 前記アミノシラン (C) が、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$ - (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、および N- $\beta$ - (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランからなる群より選択される少なくとも 1 種である、<1> ~ <7> のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<9> 前記メルカプタン化合物 (D) が、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルクロロメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメトキシメチルジメトキシシラン、(メルカプトメチル) ジメトキシメチルシラン、および (メルカプトメチル) トリメトキシシランからなる群より選択される少なくとも 1 種である、<1> ~ <8> のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<10> 前記エポキシ樹脂 (E) が、エポキシ基を 1 分子中に少なくとも 2 個有するエポキシ樹脂である、<1> ~ <9> のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<11> 前記水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (F) が、数平均分子量が 300 以上の水酸基を含有するポリオキシアルキレン系重合体である、<1> ~ <10> のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<12> <1> ~ <11> のいずれかに記載の多液型硬化性組成物を硬化させてなる、硬化物。

<13><12>に記載の硬化物を含む、防水材。

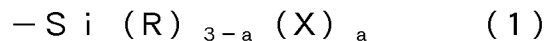
<14><1>~<11>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物を建築物の下地に塗布する工程を含む、防水構造物の製造方法。

<15><1>~<11>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物を硬化させてなる塗膜の上に、トップコート塗付する工程を含む、防水構造物の製造方法。

[0142] 本発明の一態様は、以下を含んでもよい。

<16>一般式(1)に示す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(A)、エポキシ樹脂硬化剤(B)、アミノシラン(C)、およびメルカプタン化合物(D)を含むA剤と、エポキシ樹脂(E)を含むB剤と、を含み、

前記A剤および/または前記B剤に水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)を含む、多液型硬化性組成物。



(式中、Rは、それぞれ独立に、炭素原子数1~20の炭化水素基、または $-OSi(R')_3$ (R'は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20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り、Rとしての炭化水素基は、置換されていてもよく、かつ、ヘテロ含有基を有してもよい。Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。aは、1~3の整数である。)

<17>前記メルカプタン化合物(D)の含有量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と前記エポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、0.2~5.0重量部である、<16>に記載の多液型硬化性組成物。

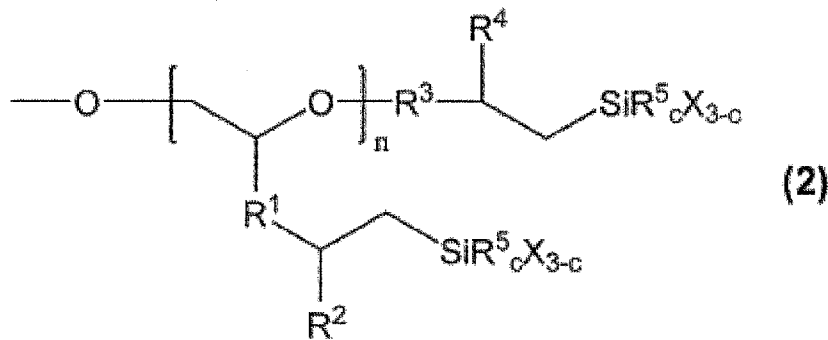
<18>無機フィラーをさらに含む、<16>または<17>に記載の多液型硬化性組成物。

<19>前記無機フィラーの含有量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と前記エポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、50~180重量部である、<18>に記載の多液型硬化性組成物。

<20>前記アミノシラン (C) の含有量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体 (A) と前記エポキシ樹脂 (E) との合計100重量部に対して、0.1~5.0重量部である、<16>~<19>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<21>前記ポリオキシアルキレン系重合体 (A) の末端部位が、一般式 (2) :

[0143] [化6]



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、2価の炭素数1~6の結合基であり、 $R^1$ 、 $R^3$ に隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 $R^2$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に、水素、または炭素数1~10の炭化水素基である。 $n$ は、1~10の整数である。 $R^5$ は、置換または非置換の炭素数1~20の炭化水素基である。 $X$ は、水酸基または加水分解性基である。 $c$ は、1~3の整数である。)で表される、<16>~<20>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<22>前記エポキシ樹脂硬化剤 (B) が、第三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤である、<16>~<21>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<23>前記アミノシラン (C) が、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ - (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、および $N$ - $\beta$ - (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランからなる群より選択される少なくとも1種である、<16>~<22>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<24>前記メルカプタン化合物(D)が、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルクロロメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメトキシメチルジメトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメトキシメチルシラン、および(メルカプトメチル)トリメトキシシランからなる群より選択される少なくとも1種である、<16>~<23>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<25>前記エポキシ樹脂(E)が、エポキシ基を1分子中に少なくとも2個有するエポキシ樹脂である、<16>~<24>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<26>前記水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)が、数平均分子量が300以上の水酸基を含有するポリオキシアルキレン系重合体である、<16>~<25>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物。

<27><16>~<26>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物を硬化させてなる、硬化物。

<28><27>に記載の硬化物を含む、防水材。

<29><16>~<26>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物を建築物の下地に塗布する工程を含む、防水構造物の製造方法。

<30><16>~<26>のいずれかに記載の多液型硬化性組成物を硬化させてなる塗膜の上に、トップコートを塗付する工程を含む、防水構造物の製造方法。

## 実施例

[0144] 以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0145] [材料]



実施例および比較例で使用した材料は、以下の通りである。

[0146] <ポリオキシアルキレン系重合体 (A)>

下記の合成例に基づき製造した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 (A-1)、および (A-2) を使用した。

[0147] <エポキシ樹脂硬化剤 (B)>

2, 4, 6-トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール: (日新化成株式会社製の「Ancamine K54」)

<アミノシラン (C)>

N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン: (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製の「Silquest A-1120」)

$\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン: (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製の「Silquest A-1110」)

<メルカプタン化合物 (D)>

(メルカプトシラン)

3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン: (ダウ・ケミカル日本株式会社製の「Z6062」)

(メルカプタン)

n-ドデシルメルカプタン: (花王株式会社製の「チオカルコール20」)

トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート): (SC有機化学株式会社製の「Lecad803」)

<エポキシ樹脂 (E)>

ビスフェノールA型エポキシ樹脂: (三菱ケミカル株式会社製の「Epikote 828」)

<水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体 (F)>

ポリプロピレングリコール樹脂: (三井化学株式会社製の「アクトコール

21-56」)

<無機フィラー>

炭酸カルシウム：（白石カルシウム株式会社製の「ホワイトンSB」）

<硬化触媒>

錫触媒：（日本化学産業株式会社製の「MSCAT-01」）

<低分子可塑剤>

フタル酸ジイソノイル：（株式会社ジェイ・プラス製の「DINP」）

エチルセルソルブ：（ナカライテスク株式会社製）

<脱水剤>

ビニルシラン：（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製の「A-171」）

<その他の成分>

（充填剤）

カーボンブラック（旭カーボン株式会社製の「アサヒサーマル」）

〔測定および評価方法〕

実施例および比較例における測定および評価を、以下の方法で行った。

[0148] （引張特性）

（株）島津製オートグラフ（AGS-J）を用い、23℃50%RHで、引張強度試験を行った。JIS A 6021のウレタン系高伸長型（旧1類）に準じた評価を実施した。具体的には、引張強度および引張伸びは、JIS 3号で打ち抜いた。引張測定は、500mm/minで行った。

[0149] （引き裂き強さ）

（株）島津製オートグラフ（AGS-J）を用い、23℃50%RHで、引張強度試験を行った。JIS A 6021のウレタン系高伸長型（旧1類）に準じた評価を実施した。引き裂き強さは、JIS K 6252に規定する切込みなしアングル形ダンベルで打抜いたものを使用した。

[0150] 〔合成例1〕

ポリオキシアルキレン系重合体（A-1）の合成例を以下に示す。

[0151] 数平均分子量が約4800のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、両末端に水酸基を有する数平均分子量28,000（末端基換算分子量18000）、分子量分布 $M_w/M_n=1.21$ のポリオキシプロピレン（P-1）を得た。続いてこの水酸基末端ポリオキシプロピレン（P-1）の水酸基に対して1.0モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体（P-1）の水酸基に対して、1.0モル当量のアリルグリジールエーテルを添加して130℃で2時間反応を行った。その後、0.28モル当量のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加してメタノールを除去し、さらに1.79モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。得られた未精製のポリオキシプロピレンをn-ヘキサンと、水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、末端に複数の炭素-炭素不飽和結合を有するポリオキシプロピレン（Q-1）を得た。重合体（Q-1）は1つの末端に炭素-炭素不飽和結合が平均2.0個導入されていることがわかった。

[0152] 得られた（Q-1）500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体溶液（白金換算で3重量%のイソプロパノール溶液）50 $\mu$ lを加え、攪拌しながらジメトキシメチルシラン9.6gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を100℃で2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、末端に複数のジメトキシメチルシリル基を有する数平均分子量28,500のポリオキシプロピレン（A-1）を得た。ポリオキシアルキレン系重合体（A-1）はジメトキシメチルシリル基を1つの末端に平均1.7個、一分子中に平均3.4個有することが分かった。

[0153] [合成例2]

ポリオキシアルキレン系重合体（A-2）の合成例を以下に示す。

[0154] ブタノールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触

媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、片方の末端に水酸基を有する数平均分子量7800（末端基換算分子量5000）、分子量分布 $M_w/M_n = 1.48$ のポリオキシプロピレン（P-2）を得た。続いてこの水酸基末端ポリオキシプロピレン（P-2）の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体（P-2）の水酸基に対して、2.0モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換し、未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のポリオキシプロピレンをn-ヘキサンと、水を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液からヘキサンを減圧脱揮することでポリマー中の金属塩を除去した。以上により、アリル基を片末端のみに有するポリオキシプロピレン（Q-2）を得た。得られた（Q-2）500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で3重量%の2-プロパノール溶液）50 $\mu$ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン9.5gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を100 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、片末端のみにジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシプロピレン（A-2）を得た。ポリオキシアルキレン系重合体（A-2）はジメトキシメチルシリル基を片末端のみに平均0.8個有することが分かった。

[0155] [実施例1]

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（A）として（A-1）および（A-2）と、エポキシ樹脂硬化剤（B）としてAnkamine K54と、アミノシラン（C）としてA-1120と、メルカプタン化合物（D）としてZ6062と、脱水剤としてビニルシランA-171と、硬化触媒としてMSCAT-01とを、それぞれ表1に記載の量で添加し、手攪拌で2分間攪拌して、A液（A剤）を作製した。

[0156] エポキシ樹脂（E）としてEpikote 828と、水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体（F）としてアクトコール21-56と、無機フィ

ラーとして炭酸カルシウム（ホワイトンS B）と、充填剤としてカーボンブラック（アサヒサーマル）とを、それぞれ表1に記載の量で添加し、手攪拌で2分間攪拌し、その後、セラミック3本ロールを3回通過させて、B液（B剤）を作製した。

[0157] 次いで、表1に記載の量で、A液（A剤）、B液（B剤）およびC液（C剤）を順次ディスポーザブルのカップに添加し、手攪拌した。その後、スーパーミキサー（株式会社シンキー製、ARE-250）で混合および脱泡した。混合および脱泡は、具体的には、500rpmで20秒間、1500rpmで20秒間、2000rpmで40秒間攪拌した後、1500rpmで40秒間脱泡することにより行った。次いで、脱泡後の混合物を、型枠（テフロン（登録商標）シート+パッカー、厚さ2mm）に流し込んだ。

[0158] これらの操作は、2時間以内に終了するように実行した。

[0159] その後、23℃50%RH条件下で7日間の硬化養生を行った。得られた硬化物について、引張特性および引き裂き強さを評価した。結果を表1に示す。

[0160] [実施例2～16、比較例1～6]

各成分の配合量を表1および表2に記載の通りに変更したこと以外は実施例1と同様の手順により、硬化性樹脂組成物および硬化物を作製した。得られた硬化物について、引張特性および引き裂き強さを評価した。結果を表1および表2に示す。

[表1]

組成(重量部)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6		
A剤	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(A)	A-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
		A-2	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	エポキシ樹脂硬化剤(B)	Anceamine K54	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
		A-1120	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.0			1.0	1.0	
	A-1110			1.0												
	メルカプトラン(D)	Z6062	1.0	1.0	1.0	1.0					1.0	2.0	1.0	1.0	1.0	
	メルカプトタン(D)	チオカルコール20				1.0		0.5								
	ポリメルカプトタン(D)	Lecad803							1.0							
	ビニルシラン	A-171	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	硬化触媒	MSCAT-01	0.7	0.7	0.7	0.7		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	
合計		79.2	79.2	79.2	79.2	78.5	78.7	79.2	78.2	79.2	78.2	79.2	79.2	79.2		
B剤	エポキシ樹脂(E)	Epikote 828	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
		アトコール21-56	40	36	36	40	40	36	36	40	40	40	40	40	40	
	水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)	DINP													40	
		エチルセルソルブ														
	ビニルシラン	A-171				1.0									40	
	硬化触媒	MSCAT-01					0.7									
	炭酸カルシウム	ホワイトンSB	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	
	カーボンブラック	アサヒサーマル	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	合計		150.1	146.1	146.1	150.1	151.8	146.1	146.1	150.1	150.1	150.1	150.1	150.1	150.1	
	A+B	合計	229.3	225.3	225.3	229.3	230.3	225.3	225.3	228.3	229.3	228.3	229.3	229.3	229.3	
C剤	水		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		引張伸び(%)	506	495	501	521	570	637	660	538	480	526	500	451	216	
		引張強度(MPa)	2.7	3.0	2.9	2.9	2.9	2.8	3.0	2.6	2.6	2.4	2.4	2.7	3.4	
		M50(MPa)	0.17	0.20	0.21	0.25	0.23	0.2	0.25	0.25	0.27	0.24	0.27	0.17	2.19	
	M100(MPa)	0.31	0.38	0.39	0.45	0.44	0.37	0.43	0.50	0.53	0.43	0.47	0.33	2.72		
引き裂き強度(N/mm)		16.3	18.9	18.3	15.1	16.0	17.8	17.9	12.3	12.3	11.5	10.5	11.1	13.6		

(表1)

[表2]

組成(重量部)		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
A剤	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(A)	A-1 50	50	50	50	50	50	50	50	50
		A-2 20	20	20	20	20	20	20	20	20
	エポキシ樹脂硬化剤(B)	Ancamine K54 6	6	6	6	6	6	6	6	6
		A-1120 1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		A-1110 0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	メルカプトラン(D)	Z6062 0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	メルカプトラン(D)	チオカルコール20 0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	ポリメルカプトラン(D)	Lecad803 75	75	75	100	125	150	75	75	75
	ビニルシラン	A-171 78.5	80.2	81.7	78.7	78.7	78.7	78.2	79.7	81.2
	硬化触媒	MSCAT-01 35	35	35	35	35	35	35	35	35
MS硬化触媒	U220H 36	36	36	35	35	35	36	36	36	
合計										
B剤	エポキシ樹脂(E)	Epikote 828 35	35	35	35	35	35	35	35	35
	水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)	アトコール21-56 36	36	36	35	35	35	36	36	36
	可塑剤	DINP 0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		エチルセルソルブ 605	538	556	401	334	320	635	506	460
	ビニルシラン	A-171 3.0	3.4	3.3	4.2	4.4	4.4	3.3	3.3	3.2
	硬化触媒	MSCAT-01 0.20	0.26	0.29	0.50	0.56	0.62	0.27	0.25	0.29
	炭酸カルシウム	ホフイオンSB 0.40	0.48	0.54	0.96	1.07	1.27	0.50	0.48	0.57
	カーボンブラック	アサヒサーマル 17.5	20.9	20.5	24.0	17.4	14.3	21.7	18.7	20.1
	合計									
	合計									
引張特性	水	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	引張伸び(%)	605	538	556	401	334	320	635	506	460
	引張強度(MPa)	3.0	3.4	3.3	4.2	4.4	4.4	3.3	3.3	3.2
	M50(MPa)	0.20	0.26	0.29	0.50	0.56	0.62	0.27	0.25	0.29
引張裂き強さ(N/mm)	M100(MPa)	0.40	0.48	0.54	0.96	1.07	1.27	0.50	0.48	0.57
		17.5	20.9	20.5	24.0	17.4	14.3	21.7	18.7	20.1

(表2)

[結果]

表1および表2より、実施例1～16の硬化性組成物は、硬化物とした際に、引張特性および引き裂き強さに優れることが示された。すなわち、本発明の一実施形態によれば、引張特性および引き裂き強さに優れる硬化物を提供し得る硬化性組成物を提供できることが示された。

[0162] 一方、表1より、比較例1～6の硬化性組成物では、引張特性および引き裂き強さが不良となっている。すなわち、硬化性組成物が本多液型硬化性組成物の構成を満たさない場合、引張特性および引き裂き強さが不良となることが示された。

### 産業上の利用可能性

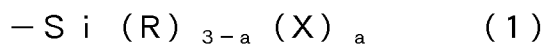
[0163] 本多液型硬化性組成物は、引張特性および引き裂き強さに優れる硬化物を提供できるため、防水材等に好適に利用することができる。



## 請求の範囲

[請求項1] 一般式(1)に示す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(A)、エポキシ樹脂硬化剤(B)、アミノシラン(C)、およびメルカプタン化合物(D)を含むA剤と、エポキシ樹脂(E)を含むB剤と、を含み、

前記A剤および/または前記B剤に水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)を含む、多液型硬化性組成物。



(式中、Rは、それぞれ独立に、炭素原子数1~20の炭化水素基、または $-OSi(R')_3$ (R'は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20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り、Rとしての炭化水素基は、置換されていてもよく、かつ、ヘテロ含有基を有してもよい。Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。aは、1~3の整数である。)

[請求項2] 前記メルカプタン化合物(D)の含有量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と前記エポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、0.2~5.0重量部である、請求項1に記載の多液型硬化性組成物。

[請求項3] 無機フィラーをさらに含む、請求項1または2に記載の多液型硬化性組成物。

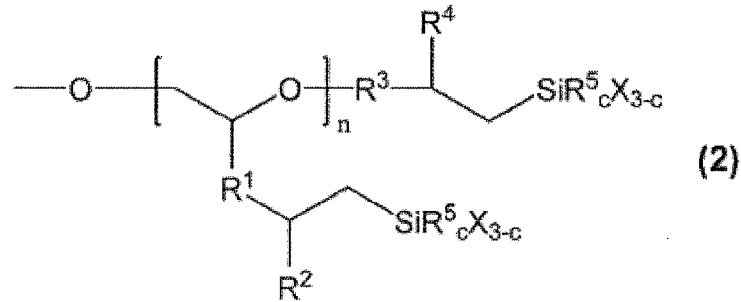
[請求項4] 前記無機フィラーの含有量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と前記エポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、50~180重量部である、請求項3に記載の多液型硬化性組成物。

[請求項5] 前記アミノシラン(C)の含有量が、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と前記エポキシ樹脂(E)との合計100重量部に対して、0.1~5.0重量部である、請求項1~4のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物。

[請求項6] 前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)の末端部位が、一般式(

2) :

[化1]



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、2価の炭素数1～6の結合基であり、 $R^1$ 、 $R^3$ に隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 $R^2$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に、水素、または炭素数1～10の炭化水素基である。 $n$ は、1～10の整数である。 $R^5$ は、置換または非置換の炭素数1～20の炭化水素基である。 $X$ は、水酸基または加水分解性基である。 $c$ は、1～3の整数である。)で表される、請求項1～5のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物。

[請求項7] 前記エポキシ樹脂硬化剤 (B) が、第三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤である、請求項1～6のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物。

[請求項8] 前記アミノシラン (C) が、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $N$ - $\beta$ - (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、および $N$ - $\beta$ - (アミノエチル) - $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～7のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物。

[請求項9] 前記メルカプタン化合物 (D) が、 $n$ -ドデシルメルカプタン、 $t$   $e$   $r$   $t$ -ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、3-メル

カプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルクロロメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメトキシメチルジメトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメトキシメチルシラン、および(メルカプトメチル)トリメトキシシランからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項1～8のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物。

[請求項10] 前記エポキシ樹脂(E)が、エポキシ基を1分子中に少なくとも2個有するエポキシ樹脂である、請求項1～9のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物。

[請求項11] 前記水酸基含有ポリオキシアルキレン系重合体(F)が、数平均分子量が300以上の水酸基を含有するポリオキシアルキレン系重合体である、請求項1～10のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物を硬化させてなる、硬化物。

[請求項13] 請求項12に記載の硬化物を含む、防水材。

[請求項14] 請求項1～11のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物を建築物の下地に塗布する工程を含む、防水構造物の製造方法。

[請求項15] 請求項1～11のいずれか1項に記載の多液型硬化性組成物を硬化させてなる塗膜の上に、トップコート塗付する工程を含む、防水構造物の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/028867

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08L 71/02</i> (2006.01)i; <i>C08G 59/66</i> (2006.01)i; <i>C08G 65/336</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/10</i> (2006.01)i FI: C08L71/02; C08G59/66; C08G65/336; C09K3/10 L; C09K3/10 G		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L1/00-101/16; C08G59/00-59/72; C08G65/00-67/48; C08K3/00-13/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-309077 A (KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD) 23 October 2002 (2002-10-23) claims	1-15
A	WO 2006/075482 A1 (KANEKA CORPORATION) 20 July 2006 (2006-07-20) claims	1-15
A	JP 2011-256284 A (KANEKA CORPORATION) 22 December 2011 (2011-12-22) claims	1-15
A	WO 2021/059972 A1 (KANEKA CORPORATION) 01 April 2021 (2021-04-01) claims	1-15
A	WO 2021/024817 A1 (KANEKA CORPORATION) 11 February 2021 (2021-02-11) claims	1-15
A	WO 2020/170908 A1 (KANEKA CORPORATION) 27 August 2020 (2020-08-27) claims	1-15
A	WO 2019/069866 A1 (KANEKA CORPORATION) 11 April 2019 (2019-04-11) claims	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>09 September 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>20 September 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2022/028867**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-279047 A (SEKISUI CHEMICAL CO LTD) 28 October 1997 (1997-10-28) claims	1-15
<hr/>		

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/028867**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2002-309077 A	23 October 2002	(Family: none)	
WO 2006/075482 A1	20 July 2006	US 2008/0200607 A1 claims EP 1840166 A1 CN 101098930 A	
JP 2011-256284 A	22 December 2011	(Family: none)	
WO 2021/059972 A1	01 April 2021	(Family: none)	
WO 2021/024817 A1	11 February 2021	US 2022/0145068 A1 claims CN 114207017 A	
WO 2020/170908 A1	27 August 2020	US 2021/0363347 A1 claims EP 3929260 A1 CN 113423794 A	
WO 2019/069866 A1	11 April 2019	(Family: none)	
JP 09-279047 A	28 October 1997	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））                  C08L 71/02(2006.01)i; C08G 59/66(2006.01)i; C08G 65/336(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i                  FI: C08L71/02; C08G59/66; C08G65/336; C09K3/10 L; C09K3/10 G</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））                  C08L1/00-101/16; C08G59/00-59/72; C08G65/00-67/48; C08K3/00-13/08</p>										
<p>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</p> <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 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022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 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>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）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
A	JP 2002-309077 A（鐘淵化学工業株式会社）23.10.2002（2002 - 10 - 23） 特許請求の範囲	1-15								
A	WO 2006/075482 A1（株式会社カネカ）20.07.2006（2006 - 07 - 20） 請求の範囲	1-15								
A	JP 2011-256284 A（株式会社カネカ）22.12.2011（2011 - 12 - 22） 特許請求の範囲	1-15								
A	WO 2021/059972 A1（株式会社カネカ）01.04.2021（2021 - 04 - 01） 請求の範囲	1-15								
A	WO 2021/024817 A1（株式会社カネカ）11.02.2021（2021 - 02 - 11） 請求の範囲	1-15								
A	WO 2020/170908 A1（株式会社カネカ）27.08.2020（2020 - 08 - 27） 請求の範囲	1-15								
A	WO 2019/069866 A1（株式会社カネカ）11.04.2019（2019 - 04 - 11） 請求の範囲	1-15								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー                  “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの                  “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）                  “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献                  “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	09.09.2022	国際調査報告の発送日 20.09.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  常見 優 4J 3340  電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 09-279047 A (積水化学工業株式会社) 28.10.1997 (1997 - 10 - 28) 特許請求の範囲	1-15



国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/028867

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2002-309077 A	23.10.2002	(ファミリーなし)	
WO 2006/075482 A1	20.07.2006	US 2008/0200607 A1 Claims EP 1840166 A1 CN 101098930 A	
JP 2011-256284 A	22.12.2011	(ファミリーなし)	
WO 2021/059972 A1	01.04.2021	(ファミリーなし)	
WO 2021/024817 A1	11.02.2021	US 2022/0145068 A1 Claims CN 114207017 A	
WO 2020/170908 A1	27.08.2020	US 2021/0363347 A1 Claims EP 3929260 A1 CN 113423794 A	
WO 2019/069866 A1	11.04.2019	(ファミリーなし)	
JP 09-279047 A	28.10.1997	(ファミリーなし)	