

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4814733号  
(P4814733)

(45) 発行日 平成23年11月16日(2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 L 71/02 (2006.01)	C O 8 L 71/02
C O 8 K 5/5415 (2006.01)	C O 8 K 5/5415
C O 9 J 171/00 (2006.01)	C O 9 J 171/00
C O 9 K 3/10 (2006.01)	C O 9 K 3/10 Z

請求項の数 21 (全 61 頁)

(21) 出願番号	特願2006-239234 (P2006-239234)	(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
(22) 出願日	平成18年9月4日(2006.9.4)	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
(62) 分割の表示	特願2002-364490 (P2002-364490) の分割	(72) 発明者	岡本 敏彦 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会 社カネカ高砂工業所内
原出願日	平成14年12月16日(2002.12.16)	(72) 発明者	若林 克勇 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会 社カネカ高砂工業所内
(65) 公開番号	特開2006-316287 (P2006-316287A)	(72) 発明者	伊藤 裕史 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会 社カネカ高砂工業所内
(43) 公開日	平成18年11月24日(2006.11.24)		
審査請求日	平成18年10月4日(2006.10.4)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-319335 (P2002-319335)		
(32) 優先日	平成14年11月1日(2002.11.1)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			

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】

ケイ素上に3つの加水分解性基を有する、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有し、主鎖骨格が、ポリオキシアルキレン系重合体である有機重合体(A1)、

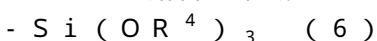
シリケート(B)、および、

カルボン酸スズ塩(C)、有機スズ触媒(D)および非スズ触媒(E)から選ばれる少なくとも1種であるシラノール縮合触媒

を含有し、かつ、ケイ素上に3つ以外の個数の加水分解性基を有する、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有し、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体である有機重合体を含まないことを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】

シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式(6)：



(式中、3個のR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して炭素数2から20の一価の有機基である)で表されることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基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】

有機重合体 (A1) が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式 (2) :



(式中、Xは水酸基または加水分解性基を示し、3個のXは同一であってもよく、異なってもよい。) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

有機重合体 (A1) が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式 (9) :



(式中、3個のR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基である) で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

10

【請求項6】

有機重合体 (A1) が、主鎖骨格にアミドセグメント (-NH-CO-) を実質的に含有しない有機重合体であることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】

シラノール縮合触媒がカルボン酸スズ塩 (C) であって、さらにアミン化合物を含有することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】

さらに、有機スズ触媒 (D) を含有することを特徴とする請求項7に記載の硬化性組成物

20

【請求項9】

有機スズ触媒 (D) が、ジアルキル錫カルボン酸塩、ジアルキル錫オキサイド、 $Q_g Sn(OZ)_4 \cdot g$ 、および  $[Q_2 Sn(OZ)]_2 O$  (式中、Qは炭素数1~20の一価の炭化水素基を、Zは炭素数1~20の一価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成しうる官能性基を有する有機基を表す。さらに、gは0、1、2、3のいずれかである。) で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1~6および8のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項10】

カルボン酸スズ塩 (C) が、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸スズ塩 (C1) であることを特徴とする請求項1~8のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

30

【請求項11】

前記非スズ触媒 (E) がカルボン酸であって、さらにアミンを含有することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項12】

カルボン酸が、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸であることを特徴とする請求項11に記載の硬化性組成物。

【請求項13】

さらに、微小中空体 (F) を含有することを特徴とする請求項1~12のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

40

【請求項14】

有機重合体 (A1) が硬化性組成物の総量中の5~28重量%であることを特徴とする請求項1~12のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項15】

さらに、エポキシ樹脂 (I) を含有することを特徴とする請求項2~12のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

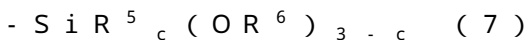
【請求項16】

シリケートが、テトラアルコキシシランの縮合物であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。

50

## 【請求項 17】

さらに、一般式(7)：



(式中、c個のR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に炭素数1から20の一価の有機基であり、3-c個のR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、cは0、1、または2を示す。)で表される基を有するアミノシランカップリング剤(G)を含有することを特徴とする請求項2~12のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 18】

上記一般式(7)で表される基がトリエトキシシリル基であることを特徴とする請求項17に記載の硬化性組成物。

10

## 【請求項 19】

一般式(6)：



(式中、3個のR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基である)で表されるシロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体、および、一般式(8)：



(式中、d個のR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に炭素数1から20の一価の有機基であり、3-d-e個のR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、dは0、1、または2を示し、eは1、2、または3を示す。但し、3-d-e=0を満足するものとする。)で表される基を有するアミノシランカップリング剤(H)を含有する硬化性組成物であって、該硬化性組成物を予め養生することを特徴とする請求項2~12のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

20

## 【請求項 20】

請求項1~19のいずれか1項に記載の硬化性組成物を含有することを特徴とする、内装パネル用、外装パネル用、または車両パネル用の接着剤。

## 【請求項 21】

請求項1~19のいずれか1項に記載の硬化性組成物を含有することを特徴とする、建築物のワーキングジョイント用シーリング材。

## 【発明の詳細な説明】

30

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基(以下、反応性ケイ素基ともいう)を有する有機重合体を含む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り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興味深い性質を有することが知られている。

## 【0003】

40

これらの反応性ケイ素基を有する重合体中で、ポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

## 【0004】

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、壁仕上げ用接着剤、および、車両パネル用接着剤などに用いられる接着剤用樹脂が、復元性や耐クリープ性に劣る場合には、被着体の自重や外部からの応力により接着剤層が経時で変形し、パネル・タイル・石材などがズれる場合がある。また、天井仕上げ用接着剤や床仕上げ用接着剤においても、復元性や耐クリープ性に劣ると接着剤層が経時で変形し、天井面や床面の凹凸が生じる場合がある。更に、電気・電子・精密機器組立用接着剤の復元

50

性や耐クリープ性が悪いと、接着剤層が経時で変形し、機器の性能低下につながる場合がある。従って、これらの接着剤用の組成物は、復元性や耐クリープ性に優れることが求められている。

【0005】

シーリング材は、一般的に各種部材間の接合部や隙間に充填し、水密・気密を付与する目的で使用されている。従って、長期にわたる使用部位への追従性が極めて重要である為、硬化物の物性として、復元性や耐久性に優れることが求められている。特に、目地幅の変動の大きい建築物のワーキングジョイント（笠木、ガラス周り、窓枠・サッシ周り、カーテンウォール、各種外装パネル）用シーリング材や、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等に用いられる組成物は、優れた復元性および耐久性が求められている。

10

【0006】

一方、（特許文献1）、（特許文献2）、（特許文献3）、（特許文献4）、（特許文献5）、（特許文献6）、（特許文献7）、（特許文献8）、（特許文献9）、（特許文献10）、（特許文献11）、（特許文献12）、（特許文献13）、（特許文献14）、（特許文献15）、（特許文献16）、（特許文献17）、（特許文献18）、（特許文献19）、（特許文献20）、（特許文献21）、（特許文献22）、（特許文献23）、（特許文献24）、（特許文献25）、（特許文献26）、（特許文献27）、（特許文献28）、（特許文献29）において、ケイ素上に3つの加水分解性基が結合した反応性ケイ素基を有する有機重合体を必須成分とする室温硬化性組成物が開示されているが、これらの先行技術においては、3つの加水分解性基が結合した反応性ケイ素基に基づく速硬化性が主に記載されており、復元性、耐クリープ性、耐久性を示唆する記載は開示されていない。

20

【特許文献1】特開平10-245482号

【特許文献2】特開平10-245484号

【特許文献3】特開平10-251552号

【特許文献4】特開平10-324793号

【特許文献5】特開平10-330630号

【特許文献6】特開平11-12473号

【特許文献7】特開平11-12480号

30

【特許文献8】特開平11-21463号

【特許文献9】特開平11-29713号

【特許文献10】特開平11-49969号

【特許文献11】特開平11-49970号

【特許文献12】特開平11-116831号

【特許文献13】特開平11-124509号

【特許文献14】WO98-47939号

【特許文献15】特開2000-34391号

【特許文献16】特開2000-109676号

【特許文献17】特開2000-109677号

40

【特許文献18】特開2000-109678号

【特許文献19】特開2000-129126号

【特許文献20】特開2000-129145号

【特許文献21】特開2000-129146号

【特許文献22】特開2000-129147号

【特許文献23】特開2000-136312号

【特許文献24】特開2000-136313号

【特許文献25】特開2000-239338号

【特許文献26】特開2001-55503号

【特許文献27】特開2001-72854号

50

【特許文献 28】特開 2001-72855 号

【特許文献 29】特開 2000-327771 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記現状に鑑み、硬化物の復元性、耐久性および耐クリープ性改善方法を提供することを目的とするものである。また本発明は、復元性、耐久性および耐クリープ性の改善された内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、ダイレクトグレージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材を提供することを目的とするものである。更に本発明は、復元性、耐久性および耐クリープ性が優れた硬化物を与えることのできる硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

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、この重合体の反応性ケイ素基として、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基を用いることによって、復元性、耐久性および耐クリープ性を改善することを見出し、本発明を完成させた。

20

【0009】

すなわち、本発明の第1は、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有する、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有し、主鎖骨格が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体およびリビングラジカル重合法により得られる(メタ)アクリル酸エステル系共重合体から選ばれる少なくとも1種である有機重合体(A1)、および、カルボン酸スズ塩(C)、有機スズ触媒(D)および非スズ触媒(E)から選ばれる少なくとも1種であるシラノール縮合触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

30

【0010】

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、一般式(6)：  

$$-Si(OR^4)_3 \quad (6)$$
(式中、3個のR<sup>4</sup>はそれぞれ独立して炭素数2から20の一価の有機基である)で表されることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0011】

好ましい実施態様としては、シロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基が、トリエトキシシリル基であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0012】

好ましい実施態様としては、有機重合体(A1)が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式(2)：  

$$H-SiX_3 \quad (2)$$
(式中、Xは水酸基または加水分解性基を示し、3個のXは同一であってもよく、異なってもよい。)で表されるヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

40

【0013】

好ましい実施態様としては、有機重合体(A1)が、末端に不飽和基を導入した有機重合体と一般式(9)：  

$$H-Si(OR^4)_3 \quad (9)$$
(式中、3個のR<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基である)で表され

50

るヒドロシラン化合物との付加反応により得られる有機重合体であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0014】

好ましい実施態様としては、有機重合体(A1)が、主鎖骨格にアミドセグメント(-NH-CO-)を実質的に含有しない有機重合体であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0015】

好ましい実施態様としては、シラノール縮合触媒がカルボン酸スズ塩(C)であって、さらにアミン化合物を含有することを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0016】

好ましい実施態様としては、さらに、有機スズ触媒(D)を含有することを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0017】

好ましい実施態様としては、有機スズ触媒(D)が、ジアルキル錫カルボン酸塩、ジアルキル錫オキサイド、 $Q_g Sn(OZ)_{4-g}$ 、および $[Q_2 Sn(OZ)]_2 O$ (式中、Qは炭素数1~20の一価の炭化水素基を、Zは炭素数1~20の一価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成しうる官能性基を有する有機基を表す。さらに、gは0、1、2、3のいずれかである。)で示される化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0018】

好ましい実施態様としては、カルボン酸スズ塩(C)が、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸スズ塩(C1)であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0019】

好ましい実施態様としては、前記非スズ触媒(E)がカルボン酸であって、さらにアミンを含有することを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0020】

好ましい実施態様としては、カルボン酸が、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0021】

好ましい実施態様としては、さらに、微小中空体(F)を含有することを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0022】

好ましい実施態様としては、有機重合体(A1)が硬化性組成物の総量中の5~28重量%であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0023】

好ましい実施態様としては、さらに、エポキシ樹脂(I)を含有することを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0024】

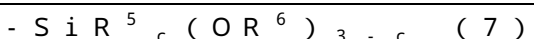
好ましい実施態様としては、さらに、シリケート(B)を含有することを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0025】

好ましい実施態様としては、シリケートが、テトラアルコキシシランの縮合物であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0026】

好ましい実施態様としては、さらに、一般式(7)：



(式中、c個のR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に炭素数1から20の一価の有機基であり、3-c個のR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、cは0、1、または2を示す。)で表される基を有するアミノシランカップリング剤(G)を含有すること

10

20

30

40

50

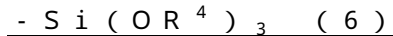
を特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0027】

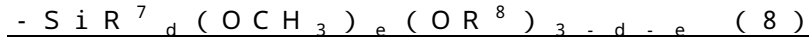
好ましい実施態様としては、上記一般式(7)で表される基がトリエトキシシリル基であることを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0028】

好ましい実施態様としては、一般式(6)：



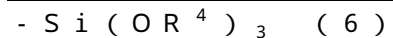
(式中、3個の $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基である)で表されるシロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体、および、一般式(8)：



(式中、 $d$ 個の $R^7$ は、それぞれ独立に炭素数1から20の一価の有機基であり、 $3-d-e$ 個の $R^8$ は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、 $d$ は0、1、または2を示し、 $e$ は1、2、または3を示す。但し、 $3-d-e=0$ を満足するものとする。)で表される基を有するアミノシランカップリング剤(H)を含有する硬化性組成物であって、該硬化性組成物を予め養生することを特徴とする前記硬化性組成物に関する。

【0029】

本発明の第2は、一般式(6)：



(式中、3個の $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基である)で表されるシロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有する有機重合体と、一般式(6)の $R^4O$ -基とエステル交換反応しうるメトキシ基を少なくとも1つ有する化合物(J)とをエステル交換反応させることにより得られる、一般式(10)：



(式中、 $3-f$ 個の $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、 $f$ は1、2、または3を示す。)で表されるシロキサン結合を形成することによって架橋しうるケイ素含有官能基を有することを特徴とする有機重合体の製造方法に関する。

【0030】

好ましい実施態様としては、前記製造方法で得られた有機重合体、および、カルボン酸スズ塩(C)、有機スズ触媒(D)および非スズ触媒(E)から選ばれる少なくとも1種であるシラノール縮合触媒を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

【0031】

更に好ましい実施態様としては、前記硬化性組成物を含有することを特徴とする、内装パネル用、外装パネル用、または車両パネル用の接着剤に関する。

【0032】

更に好ましい実施態様としては、前記硬化性組成物を含有することを特徴とする、建築物のワーキングジョイント用シーリング材に関する。

【0033】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0034】

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

【0035】

具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレン-ポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリ

10

20

30

40

50

ルおよび/またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル及びスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル系共重合体；(メタ)アクリル酸エステル系モノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等のモノマーをラジカル重合して得られるビニル系重合体；前記有機重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； $\epsilon$ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、 $\epsilon$ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 $\epsilon$ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアルルフタレート系重合体等が例示される。上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、ポリオキシアルキレン系重合体、炭化水素系重合体、ポリエステル系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系共重合体、ポリカーボネート系重合体等が入手や製造が容易であることから好ましい。

10

## 【0036】

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

20

## 【0037】

上記有機重合体(A)の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

## 【0038】

上記ウレタン結合成分としては特に限定されず、例えば、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のポリイソシアネート化合物と、上記の各種の主鎖骨格を有するポリオールとの反応から得られるもの等を挙げるができる。

30

## 【0039】

前記ウレタン結合に基づいて主鎖骨格中に生成するアミドセグメント(-NH-CO-)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。従って、有機重合体の主鎖骨格中に占めるアミドセグメントの量は、3重量%以下であることが好ましく、1重量%以下であることがより好ましく、アミドセグメントを実質的に含まないことが最も好ましい。

## 【0040】

反応性ケイ素基を有する有機重合体中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、シラノール縮合触媒によって加速される反応によりシロキサン結合を形成すること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(11)：

40



(式中R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一または異なった炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基または(R')<sub>3</sub>SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここでR'は炭素数1から20の一価の炭化水素基であり3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示す。またm

50



個の  $(SiR^{1-2} \cdot b X_b O)$  基における  $b$  について、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $m$  は 0 から 19 の整数を示す。但し、 $a + b = 1$  を満足するものとする) で表される基があげられる。

【0041】

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やすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

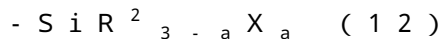
10

【0042】

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。

【0043】

とくに、一般式(12)：



(式中、 $R^2$ 、 $X$  は前記と同じ。 $a$  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。

20

【0044】

また上記一般式(11)、(12)における  $R^1$  および  $R^2$  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、 $R^1$  がメチル基、フェニル基等である  $(R^1)_3 SiO-$  で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

【0045】

反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。

30

【0046】

本発明では、(A)成分の有機重合体の中で特にケイ素上に3つ以上の加水分解性基が結合した(すなわち、一般式(11)の  $a + b \times m$  の数が3以上の)ケイ素含有官能基を有する有機重合体を(A1)成分として用いることができる。

【0047】

この(A1)成分は、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基が結合しており、その反応性ケイ素基のシラノール縮合反応により架橋した硬化物は、良好な還元性を示し、2つ以下の加水分解性基を有する反応性ケイ素基含有有機重合体の場合と比較して、顕著な耐クリープ性および耐久性改善効果を示す。

【0048】

(A1)成分の一般式(11)の  $a + b \times m$  の数は3~5であるのがより好ましく、特に3が好ましい。その中でもトリアルコキシシリル基は、本発明の硬化性組成物の還元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が特に大きく、かつ、原料の入手性が良い為に好ましい。ここでアルコキシ基は炭素数1~20のものが好ましく、炭素数1~10のものがより好ましく、炭素数1~4のものがさらに好ましい。具体的には、トリメトキシシリル基およびトリエトキシシリル基が最も好ましい。炭素数が20よりも大きい場合には、硬化性が遅くなる場合がある。

40

【0049】

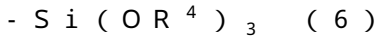
一般に、硬化性組成物中の反応性ケイ素基含有有機重合体の重量%が低くなると伴に、得られる硬化物の耐久性が低下することが知られている。しかしながら、反応性ケイ素基含

50

有有機重合体として本発明の(A1)成分を用いると、硬化性組成物中の反応性ケイ素基含有有機重合体の重量%を低くしても高い耐久性を維持することができる。従って、硬化性組成物中の(A1)成分の割合が、5~28重量%、より好ましくは10~26重量%、特に好ましくは15~24重量%である場合、低コストと高い耐久性を両立することが出来る為に好ましい。

#### 【0050】

本発明では、(A1)成分の有機重合体の中で、特に炭素数2~20のトリアルコキシシリル基を有する有機重合体を(A4)成分として用いることができる。すなわち、一般式(6)：



(式中3個のR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基である。)で表される基を有する有機重合体を(A4)成分として用いることができる。

10

#### 【0051】

メトキシシリル基の加水分解反応に伴って生成するメタノールは、視神経の障害を起こすという独特の毒性が有ることが知られている。一方、(A4)成分は、ケイ素原子に結合するアルコキシ基の炭素数が2から20である為、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には、毒性の高いメタノールは含まれず、安全性の高い組成物となる。

#### 【0052】

(A4)成分の一般式(6)のR<sup>4</sup>の炭素数は2~10であるのがより好ましく、2~4であるのが特に好ましく、2の場合には加水分解によって生成するアルコールはエタノールとなり安全性が最も高い為に最も好ましい。具体的には、トリエトキシシリル基が最も好ましい。炭素数が20よりも大きい場合には、硬化性組成物の硬化性が遅くなる場合があると同時に、生成するアルコールの麻酔作用および刺激作用が大きい場合がある。

20

#### 【0053】

更に、本発明では、(A4)成分の有機重合体の中で、特に主鎖骨格がポリオキシアルキレンであるものを(A5)成分として用いることができる。すなわち、一般式(6)：



(式中R<sup>4</sup>は、前記に同じ)で表される基を有するポリオキシアルキレン系重合体を(A5)成分として用いることができる。

30

#### 【0054】

有機重合体(A)の反応性ケイ素基は1分子あたり平均して少なくとも1個存在するのが好ましく、より好ましくは1.1~5個存在する。有機重合体(A)1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が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(A)分子鎖の末端に存在してもよく、内部に存在してもよい。反応性ケイ素基が分子鎖の末端に存在すると、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体(A)成分の有効網目鎖量が多くなるため、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。

#### 【0055】

本発明では、(A)成分の有機重合体の中で、特に1分子あたりの反応性ケイ素基の数が平均して1.7~5個存在する有機重合体を(A2)成分として用いることができる。

40

#### 【0056】

この(A2)成分は、1分子あたりの反応性ケイ素基の数が平均して1.7~5個存在しており、その反応性ケイ素基のシラノール縮合反応により架橋した硬化物は、良好な復元性を示し、1分子あたりの反応性ケイ素基の数が平均して1.7個未満の有機重合体の場合と比較して、顕著な耐クリープ性および耐久性改善効果を示す。

#### 【0057】

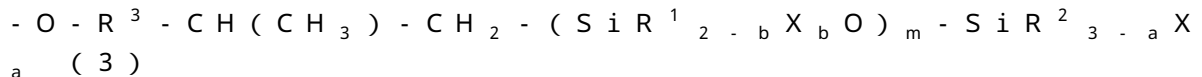
(A2)成分の1分子あたりの反応性ケイ素基の数は、2~4個であるのがより好ましく、2.3~3個であるのが特に好ましい。1分子あたりの反応性ケイ素基の数が1.7個よりも少ない場合には、本発明の硬化性組成物の復元性、耐久性、耐クリープ性の改善効

50

果が十分でない場合があり、5個よりも大きい場合には、得られる硬化物の伸びが小さくなる場合がある。

【0058】

本発明では、(A)成分の有機重合体の中で、特に一般式(3)：



(式中 $R^3$ は水素、酸素、及び窒素からなる群より選択される1種以上を構成原子として含有する炭素数1から20の2価の有機基を示し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $X$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ は前記に同じ)で表される構造部分を有する有機重合体を(A3)成分として用いることができる。

10

【0059】

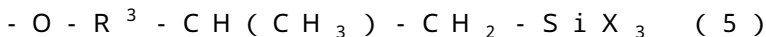
この(A3)成分は、一般式(3)で表される構造部分を有し、その反応性ケイ素基のシラノール縮合反応により架橋した硬化物は、良好な還元性を示し、一般式(3)以外の末端構造を有する有機重合体の場合と比較して、顕著な耐クリープ性および耐久性改善効果を示す。

【0060】

一般式(3)の $R^3$ の炭素数は、入手性の点から、1~10であるのがより好ましく、1~4であるのが特に好ましい。具体的には、 $R^3$ はメチレン基が最も好ましい。

【0061】

(A3)成分が、一般式(5)：



(式中 $R^3$ 、 $X$ は、前記に同じ。)で表される構造部分を有する有機重合体である場合には、本発明の硬化性組成物の還元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が特に大きく、かつ、原料の入手性が良い為に好ましい。

20

【0062】

(A)成分の反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。

【0063】

(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。

30

【0064】

(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。

【0065】

(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。

40

【0066】

以上の方法のなかで、(イ)の方法、または(ハ)のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法は、比較的短い反応時間で高い転化率が得られる為に好ましい。更に、(イ)の方法で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体は、(ハ)の方法で得られる有機重合体よりも低粘度で作業性の良い硬化性組成物となること、また、(ロ)の方法で得られる有機重合体は、メルカプトシランに基づく臭気が強いため、(イ)の方法が特に好ましい。

【0067】

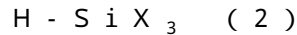
(イ)の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのよ

50

うなハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス（ジメチルケトキシメート）メチルシラン、ビス（シクロヘキシルケトキシメート）メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましく、特にアルコキシシラン類は、得られる硬化性組成物の加水分解性が穏やかで取扱やすい為に最も好ましい。

【0068】

上記ヒドロシラン化合物の中で、一般式（2）：



（式中Xは前記に同じ）で表されるヒドロシラン化合物は、該ヒドロシラン化合物の付加反応により得られる有機重合体からなる硬化性組成物の還元性、耐久性、耐クリープ性の改善効果が特に大きい為に好ましい。一般式（2）で表されるヒドロシラン化合物の中で、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、および、トリイソプロポキシシラン等のトリアルコキシシラン類がより好ましい。

【0069】

前記トリアルコキシシラン類の中でも、トリメトキシシランなどの炭素数が1のアルコキシ基（メトキシ基）を有するトリアルコキシシランは、不均化反応が速く進行する場合があります。不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。取り扱い上の安全性の観点から、一般式（9）：



（式中R<sup>4</sup>は前記に同じ）で表される炭素数が2以上のアルコキシ基を有するトリアルコキシシランを用いることが好ましい。入手性、取り扱い上の安全性、得られる硬化性組成物の還元性、耐久性、耐クリープ性、の観点から、トリエトキシシランが最も好ましい。

【0070】

（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、  
 -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。

【0071】

（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、  
 -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などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0072】

前述した様に、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ります。特にトリメトキシシランなどの炭素数が1のアルコキシ基（メトキシ基）を有するトリアルコキシシランは、不均化反応が速く進行する場合があります。不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。しかし、  
 -メルカプトプロピルトリメトキシシランや  
 -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のメトキシ基を有するトリアルコキシシリル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。

10

20

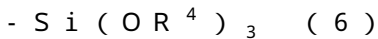
30

40

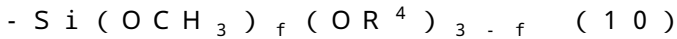
50

## 【0073】

また、メトキシ基と結合したケイ素含有基を有する有機重合体を得る方法としては、上記（イ）、（ロ）、（ハ）のいずれかの方法で、反応性ケイ素基が、一般式（6）：



（式中 $R^4$ は、前記に同じ）で表される基を有する有機重合体（つまり、上記（A4）成分）を得た後、エステル交換反応し得るメトキシ基を少なくとも1つ有する化合物（J）と、エステル交換反応触媒の存在下、あるいは非存在下で、エステル交換反応させることにより、一般式（10）：



（式中 $3-f$ 個の $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、 $f$ は1、2、または3を示す。）で表される基を有する有機重合体を製造する方法を挙げることができる。一般式（10）で表される基を有する有機重合体は、一般式（6）で表される基を有する有機重合体よりも速硬化性を示す。

10

## 【0074】

前記製造方法の中で、特に（イ）の方法で反応性ケイ素基を導入した後、前記（J）成分と、エステル交換反応させることにより、一般式（10）で表される基を有する有機重合体を製造する方法は、不均化反応によるジメトキシシランのような危険な化合物が製造途中に生じることなく、（ロ）の方法で得られた有機重合体よりも臭気少なく、更に（ハ）の方法で得られた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為により好ましい。

20

## 【0075】

上記のエステル交換反応し得るメトキシ基を少なくとも1つ有する化合物（J）としては、特に限定はなく、各種の化合物を使用することができる。

## 【0076】

ここで（J）成分としては、メタノール、カルボン酸やスルホン酸などの各種の酸のメチルエステル、少なくとも1つのメトキシ基と結合したケイ素原子を有する化合物等を挙げることができる。前記少なくとも1つのメトキシ基と結合したケイ素原子を有する化合物としては、同一ケイ素原子上に2～4個のメトキシ基と結合したケイ素原子を有する化合物が、エステル交換反応速度が速い為により好ましい。更に、同一ケイ素原子上に2～4個のメトキシ基と結合したケイ素原子とアミノ基とを有する化合物は、特にエステル交換反応速度が速い為により好ましい。

30

## 【0077】

具体的に例示すると、 $\gamma$ -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、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(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、 $\gamma$ -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、等のアミノ基含有シラン類を挙げることができる。また、上記シラン化合物を変性した誘導体や、上記シラン化合物の縮合反応物も（J）成分として用いることができる。

## 【0078】

前記のアミノ基含有シラン類は、エステル交換反応触媒の存在下、60℃以下の比較的低い温度条件下でもエステル交換反応が進行する為好ましい。

40

## 【0079】

本発明に用いる（J）成分は、（A4）成分の反応性ケイ素基含有有機重合体100部に対し、0.1～10部の範囲で使用し、エステル交換反応するのが好ましい。特に、1～5部の範囲で使用するのが好ましい。上記（J）成分は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。

## 【0080】

反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）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500～50,000程度、より

50

好ましくは 1,000 ~ 30,000 である。数平均分子量が 500 未満では、硬化物の伸び特性の点で不都合な傾向があり、50000 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。

## 【0081】

反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、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鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

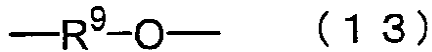
## 【0082】

前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式(13)：

10

## 【0083】

## 【化1】



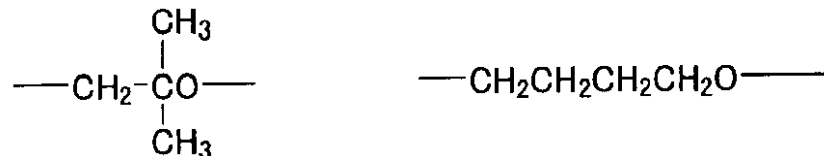
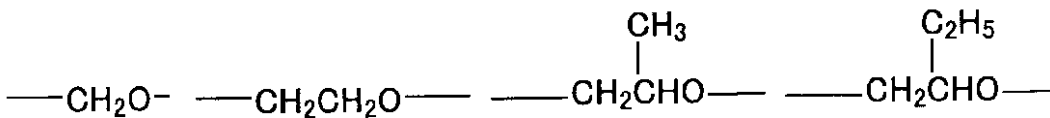
## 【0084】

(式中、 $R^9$  は 2 価の有機基であり、炭素数 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(13)における  $R^9$  は、炭素数 1 ~ 14 の、さらには 2 ~ 4 の、直鎖状もしくは分岐状アルキレン基が好ましい。一般式(13)で示される繰り返し単位的具体例としては、

## 【0085】

20

## 【化2】



30

## 【0086】

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低粘度である点から好ましい。

## 【0087】

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。

40

## 【0088】

反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造方法は、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、

50

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。

【0089】

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。

10

【0090】

前記飽和炭化水素系重合体は芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、その骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数1~6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができるが、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすく、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましく、合成の容易さから、イソブチレン系重合体が特に好ましい。

20

【0091】

主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体であるものは、耐熱性、耐候性、耐久性、及び、湿気遮断性に優れた特徴を有する。

【0092】

イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、他単量体との共重合体でもよいが、ゴム特性の面からイソブチレンに由来する繰返し単位を50重量%以上含有するものが好ましく、80重量%以上含有するものがより好ましく、90~99重量%含有するものが特に好ましい。

【0093】

飽和炭化水素系重合体の合成法としては、従来、各種重合方法が報告されているが、特に近年多くのいわゆるリビング重合が開発されている。飽和炭化水素系重合体、特にイソブチレン系重合体の場合、Kennedyらによって見出されたイニファ-重合(J. P. Kennedyら、J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 1997年、15巻、2843頁)を用いることにより容易に製造することが可能であり、分子量500~100,000程度を、分子量分布1.5以下で重合でき、分子末端に各種官能基を導入できることが知られている。

30

【0094】

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法としては、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開平1-197509、特許公報第2539445号、特許公報第2873395号、特開平7-53882の各明細書などに記載されているが、特にこれらに限定されるものではない。

40

【0095】

また、上記の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の中で、一般式(6)：



(式中 $R^4$ は、前記に同じ)で表される基を有する飽和炭化水素系重合体を特に(A7)成分として用いることができる。この(A7)成分は、主鎖骨格の飽和炭化水素系重合体に基づく耐熱性、耐候性、及び、湿気遮断性に優れた特徴を有し、かつ、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴うメタノールの生成が無く、更に、硬化物の還元性、耐久性、耐クリープ性の良好な重合体である。

50

## 【 0 0 9 6 】

上記の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

## 【 0 0 9 7 】

本発明では、(A)成分の有機重合体の中で、特に分子鎖が(メタ)アクリル酸エステル系共重合体であるものを(A6)成分として用いることができる。

## 【 0 0 9 8 】

前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体の主鎖を構成する(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを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2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー等が挙げられる。前記(メタ)アクリル酸エステル系共重合体では、(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、単独で用いてもよいし、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り、更に好ましくは、アクリル酸ブチルからなる重合体である。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

10

20

30

40

50



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

## 【0099】

（メタ）アクリル酸エステル系共重合体（A6）の合成法としては、特に限定されず、公知の方法で行えばよい。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化剤などを用いる通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低い（メタ）アクリル酸エステル系共重合体であって、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共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。

## 【0100】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、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共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。

30

## 【0101】

反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を含有する硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、ポリオキシアリレン系重合体などの他の主鎖骨格を有する有機重合体を含有する硬化性組成物と比較して、伸びが低い場合がある。前記「リビングラジカル重合法」や「原子移動ラジカル重合法」を用いて製造した（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を用いても、伸びが不十分で耐久性が悪い場合がある。この（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の耐久性は、反応性ケイ素基として、ケイ素上に3つ以上の加水分解性基を有するケイ素含有官能基を用いることによって、顕著に改善可能であり、他の主鎖骨格を有する有機重合体と比較して耐久性改善効果は大きい。

40

## 【0102】

反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系共重合体の製法としては、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

50

。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。

【0103】

また、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共重合体の中で、一般式(6)：



(式中R<sup>4</sup>は、前記に同じ)で表される基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体を特に(A8)成分として用いることができる。この(A8)成分は、主鎖骨格の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体に基づく耐熱性、耐候性、及び、耐薬品性に優れる特徴を有し、かつ、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴うメタノールの生成が無く、更に、硬化物の還元性、耐久性、耐クリープ性の良好な重合体である。

10

【0104】

前記(A8)成分の反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が重合体主鎖の末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0105】

前記(A8)成分の重合方法としては、リビングラジカル重合法を用いると、分子量分布が狭い為に低粘度であり、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を導入できることから、より好ましく、原子移動ラジカル重合法が特に好ましい。

20

【0106】

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共重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

【0107】

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共重合体、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。

【0108】

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共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。

30

【0109】

こ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と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体は、ポリオキシアルキレン系重合体を単独で用いた場合と比較して還元性が悪いことが知られている。そこで、前記のブレンドしてなる有機重合体中のポリオキシアルキレン系重合体成分として、前述の一般式(6)：



(式中R<sup>4</sup>は、前記に同じ)で表される基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A5)を用い、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体(A6)とブレンドしてなる有機重合体は、(A6)成分に基づく優れた耐候性および接着性を示しながら、(A5)成分に基づく優れた還元性、耐久性、耐クリープ性を兼備している。

40

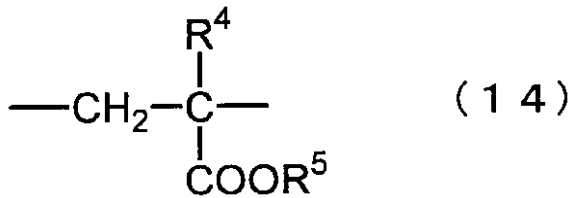
【0110】

(A6)成分の(メタ)アクリル酸エステル系共重合体の好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式(14)：

【0111】

50

【化3】



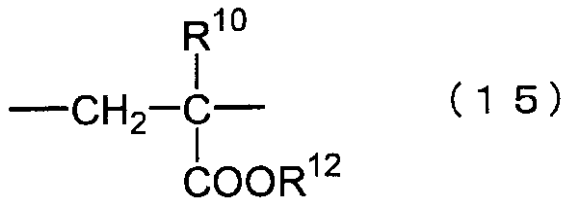
【0112】

(式中、 $R^{10}$  は水素原子またはメチル基、 $R^{11}$  は炭素数1～8のアルキル基を示す)で表される炭素数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

10

【0113】

【化4】



【0114】

(式中、 $R^{10}$  は前記に同じ、 $R^{12}$  は炭素数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素数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。

20

【0115】

前記一般式(14)の $R^{11}$ 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、 $R^{11}$ 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。

【0116】

前記一般式(15)の $R^{12}$ 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、 $R^{12}$ のアルキル基は $R^{11}$ 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。

30

【0117】

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(14)及び式(15)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(14)及び式(15)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(14)及び式(15)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

【0118】

また式(14)の単量体単位と式(15)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。

40

【0119】

該共重合体に含有されていてもよい式(14)及び式(15)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、*o*-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

50

因する単量体単位があげられる。

【0120】

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系系重合体と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体は、特開平1-168764号、特開2000-186176号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。

【0121】

さらに、反応性ケイ素官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されているが、これらに限定されるものではない。

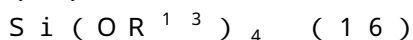
10

【0122】

本発明では、(B)成分として、シリケートを用いることができる。このシリケートは、本発明の(A)成分である有機重合体の還元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有するものである。

【0123】

(B)成分であるシリケートは、一般式(16)



20

(式中、 $\text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1から20のアルキル基、炭素数6から20のアリール基、炭素数7から20のアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基である。)で表わされるテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物である。

【0124】

シリケートの具体例としては、たと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)、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

30

【0125】

テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、本発明の還元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果がテトラアルコキシシランよりも大きい為により好ましい。

【0126】

前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、たとえば通常の方法でテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させて縮合させたものがあげられる。また、オルガノシリケート化合物の部分加水分解縮合物は、市販のものを用いることができる。このような縮合物としては、例えば、メチルシリケート51、エチルシリケート40(いずれもコルコート(株)製)等が挙げられる。

40

【0127】

シリケート(B)は、本発明の(A1)成分、(A2)成分、(A3)成分と組合せることによって、更に良好な還元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果を示す。特に、(A1)成分と組合せることによって、良好な還元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果を示す。

【0128】

(B)成分の使用量としては、(A)成分100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましく、更には1~5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還元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果が十分でない場合があり、(B)成分の配合量がこの範囲を上回ると硬化速度が遅くなる場合がある。上記シリケートは1種類のみ

50

で使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

【0129】

本発明では、(C)成分として、カルボン酸スズ塩を用いることができる。このカルボン酸スズ塩を、本発明の(A1)成分である有機重合体のシラノール縮合触媒として用いることによって、他のシラノール縮合触媒と比較して、得られる硬化物の還元性、耐久性、および、耐クリープ性を高めることができる。

【0130】

本発明に使用されるカルボン酸スズ塩(C)は、特に限定はなく、各種の化合物を使用することができる。

【0131】

ここでカルボン酸スズ塩(C)の酸基を有するカルボン酸としては、カルボニル炭素を含めた炭素数が2~40の炭化水素系のカルボン酸基含有化合物が好適に使用され、入手性の点から炭素数2~20の炭化水素系のカルボン酸が特に好適に使用され得る。

【0132】

具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類；ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類；リノエライジン酸、リノール酸、10,12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 $\alpha$ -エロステアリン酸、 $\beta$ -エロステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8,11,14-エイコサトリエン酸、7,10,13-ドコサトリエン酸、4,8,11,14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、8,12,16,19-ドコサテトラエン酸、4,8,12,15,18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類；1-メチル酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソ吉草酸、ツベルクロステアリン酸、ピバル酸、ネオデカン酸などの枝分れ脂肪酸類；プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレベニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類；ナフテン酸、マルバリン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルピン酸、ショールム-グリニン酸、ゴルリン酸などの脂環式カルボン酸類；アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9,10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの含酸素脂肪酸類；クロロ酢酸、2-クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、オキシ二酢酸などの飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、等が挙げられる。脂肪族ポリカルボン酸としては、アコニット酸、クエン酸、イソクエン酸などのトリカルボン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、9-アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。その他、アラニン、ロイシン、トレオニン、ア

10

20

30

40

50

スパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン、システイン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジンなどのアミノ酸が挙げられる。

【0133】

特に入手が容易で安価であり、(A1)成分との相溶性が良好である点から、前記カルボン酸は、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、ネオデカン酸、オレイン酸、またはナフテン酸などが好ましい。

【0134】

前記カルボン酸の融点が高い(結晶性が高い)場合には、その酸基を有するカルボン酸スズ塩もまた同様に融点が高くなり、取り扱い難い(作業性の悪い)ものとなる。従って、前記カルボン酸の融点は、65以下であることが好ましく、-50~50であることがより好ましく、-40~35であることが特に好ましい。

10

【0135】

また、前記カルボン酸の炭素数が大きい(分子量が大きい)場合には、その酸基を有するカルボン酸スズ塩は、固状または粘度の高い液状となり、取り扱い難い(作業性の悪い)ものとなる。逆に、前記カルボン酸の炭素数が小さい(分子量が小さい)場合には、その酸基を有するカルボン酸スズ塩は、加熱によって揮発しやすい成分を多く含み、カルボン酸金属塩の触媒能が低下する場合がある。特に、組成物を薄く引き延ばした(薄層)条件では加熱による揮発が大きく、カルボン酸金属塩の触媒能が大きく低下する場合がある。従って、前記カルボン酸は、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2~20であることが好ましく、6~17であることがより好ましく、8~12であることが特に好ましい。

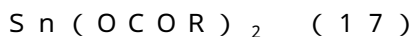
20

【0136】

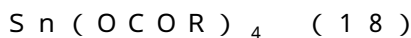
カルボン酸スズ塩の取り扱い易さ(作業性、粘度)の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸のスズ塩であることが好ましく、モノカルボン酸のスズ塩であることがより好ましい。

【0137】

前記モノカルボン酸スズ塩としては、一般式(17)：



(式中Rは置換あるいは非置換の炭化水素基であり、炭素炭素二重結合を含んでいてもよい。2個のRCOO-基は同じであってもよく、異なってもよい。)で表わされる2価Sn化合物、または、一般式(18)：



(式中Rは前記に同じ。2個のRCOO-基は同じであってもよく、異なってもよい。)で表わされる4価Sn化合物が好ましい。硬化性および入手性の点から、一般式(17)で表わされる2価Sn化合物がより好ましい。

30

【0138】

また、前記カルボン酸スズ塩(C)は、カルボキシル基の位の炭素が3級炭素であるカルボン酸スズ塩(2-エチルヘキサン酸スズなど)や4級炭素であるカルボン酸スズ塩(ネオデカン酸スズ、ピバル酸スズなど)が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸スズ塩が特に好ましい。

【0139】

本発明では、カルボン酸スズ塩(C)の中で、特にカルボキシル基の位の炭素が4級炭素であるカルボン酸スズ塩を(C1)成分として使用する。

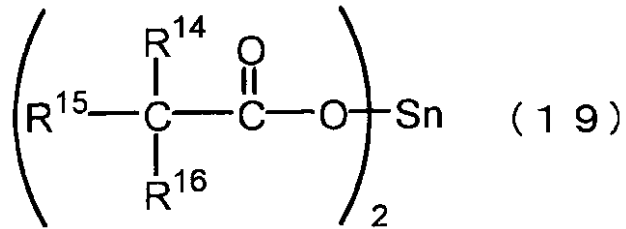
40

【0140】

(C1)成分のカルボン酸スズ塩としては一般式(19)：

【0141】

【化5】

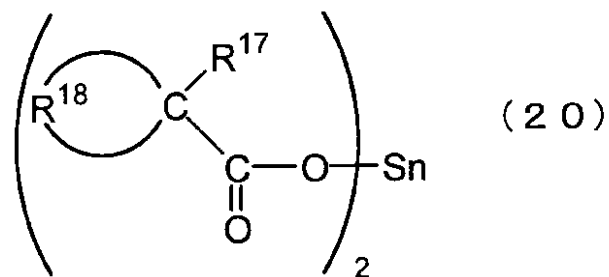


【0142】

(式中、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ および $\text{R}^{16}$ はそれぞれ独立した置換または非置換の1価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。)で表される鎖状脂肪酸スズ、または一般式(20):

【0143】

【化6】

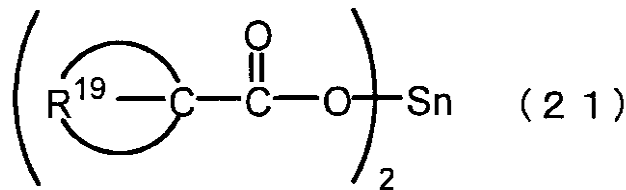


【0144】

(式中、 $\text{R}^{17}$ は置換または非置換の1価の有機基、 $\text{R}^{18}$ は置換または非置換の2価の有機基であり、それぞれカルボキシル基を含んでいてもよい。)および一般式(21):

【0145】

【化7】



【0146】

(式中、 $\text{R}^{19}$ は置換または非置換の3価の有機基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。)で表される構造を含有する環状脂肪酸スズが挙げられる。カルボン酸スズ塩(C1)の酸基を有するカルボン酸を具体的に例示すると、ピバル酸、2,2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2,2-ジエチル酪酸、2,2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2,2-ジエチル吉草酸、2,2-ジメチルヘキサン酸、2,2-ジエチルヘキサン酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸などの鎖状モノカルボン酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2,2-ジメチルこはく酸、2,2-ジエチルこはく酸、2,2-ジメチルグルタル酸などの鎖状ジカルボン酸、3-メチルイソクエン酸、4,4-ジメチルアコニット酸などの鎖状トリカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1,2,2-トリメチル-1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、2-メチル-7-オキサビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-1-カルボン酸などの環状カルボン酸などが挙げられる。このような構造

10

20

30

40

50

を含有する化合物は天然物に多く存在するが、これらも使用できる。

【0147】

特に(A1)成分との相溶性、および作業性が良好である点から、モノカルボン酸スズがより好ましく、更には鎖状モノカルボン酸スズがより好ましい。更に入手が容易であることからピバル酸スズ、ネオデカン酸スズ、パーサチック酸スズ、2,2-ジメチルオクタン酸スズ、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸スズなどが特に好ましい。

【0148】

(C1)成分においても、前述の(C)成分の場合と同様に2価スズのカルボン酸塩と4価スズのカルボン酸塩が挙げられるが、硬化性および入手性の点から、2価スズのカルボン酸塩がより好ましい。

10

【0149】

また、(C1)成分の酸基を有するカルボン酸の炭素数は5~20であることが好ましく、6~17であることがより好ましく、8~12であることが特に好ましい。炭素数がこの範囲より多くなると固状になりやすく(A1)成分との相溶性が低下し、触媒活性が低下する場合があるため好ましくない。一方、炭素数が少ないと揮発性、臭いが増し、また、硬化性組成物の薄層硬化性が低下することから好ましくない。

【0150】

これらの点から(C1)成分としてはネオデカン酸スズ(2価)、パーサチック酸スズ(2価)、2,2-ジメチルオクタン酸スズ(2価)、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸スズ(2価)、ネオデカン酸スズ(4価)、パーサチック酸スズ(4価)、2,2-ジメチルオクタン酸スズ(4価)、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸スズ(4価)が特に好ましい。

20

【0151】

(C)成分、および(C1)成分の使用量としては、(A1)成分100重量部に対し、0.01~20重量部程度が好ましく、更には0.5~10重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合があるため好ましくない。一方、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ことがあり、また貯蔵安定性の点から好ましくない。

【0152】

また、(C)成分、および(C1)成分は、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。

30

【0153】

一方、(C)成分、および(C1)成分のみでは活性が低く、適度な硬化性が得られない場合は、助触媒としてアミン化合物を添加することができる。

【0154】

各種アミン化合物としては、例えば、特開平5-287187号公報に記載されているが、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一アミン類；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；トリエチルアミン、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、N,N-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアニリ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、ジメチルアミノエタノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、

40

50



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、ドデカメチレンジアミン、ジメチルエチレンジアミン、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、N, N, N, N - テトラメチル - 1, 3 - ブタンジアミン、N, N, N, N - テトラメチルエチレンジアミン、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) 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0155】

前記アミン化合物の配合量は、(A1)成分の有機重合体100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、更に0.1~5重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が20重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

10

【0156】

本発明では、(D)成分として、有機スズ触媒を用いることができる。この有機スズ触媒を反応性ケイ素基を有する有機重合体のシラノール縮合触媒として用いたとき、他のシラノール縮合触媒と比較して、触媒活性が高く、深部硬化性、接着性が良好な硬化性組成物が得られる。しかしながら、この有機スズ触媒の添加量に応じて、得られる硬化性組成物の硬化物の還元性、耐久性、および、耐クリープ性が低下する。

【0157】

重合体成分として本発明の(A1)成分である有機重合体を用いることによって、(D)成分の有機スズ触媒を添加した硬化性組成物は、触媒活性が高く、深部硬化性、接着性が良好で、かつ、得られる硬化物の還元性、耐久性、および、耐クリープ性を高く維持することができる。

20

【0158】

一方、反応性ケイ素基を有する有機重合体を主成分として含有する接着剤またはシーリング材を、耐久性が必要な用途に用いる場合には、前記(C)成分のカルボン酸スズ塩を硬化触媒として用いることが多い。しかしながら、このカルボン酸スズ塩を硬化触媒として用いると、目地周辺にシーリング材が薄層で残る場合に、その薄層部分が硬化しにくく、特に高温多湿の条件では未硬化のまま残る場合もある。一方、前記有機スズ触媒(D)を硬化触媒として用いると、前述した様に還元性および耐久性が低下するが、薄層部の硬化性は良好である。そこで、本発明の(A1)成分である有機重合体と(D)成分の有機スズ触媒を組合せると、得られる硬化物の還元性、および、耐久性を高く維持したまま、薄層部の硬化性を顕著に改善することができる。

30

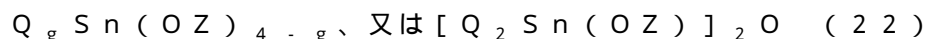
【0159】

但し、本発明の(A1)成分である有機重合体と組合せても、(D)成分の有機スズ触媒の添加量によっては還元性および耐久性がやや低下する場合がある。そこで、硬化触媒として、(D)成分の有機スズ触媒とともに、(C)成分のカルボン酸スズ塩を併用し、十分な硬化性、深部硬化性、接着性、および、薄層硬化性が得られる程度に(D)成分の添加量を減量することがより好ましい。

40

【0160】

前記有機スズ触媒(D)の具体例としては、ジアルキル錫カルボン酸塩類、ジアルキル錫オキサイド類、および、一般式(22)：



(式中、Qは炭素数1~20の1価の炭化水素基を、Zは炭素数1~20の1価の炭化水素基又は自己内部にSnに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。さらに、gは0、1、2、3のいずれかである。)で示される化合物などが示される。また、ジアルキル錫オキサイドやジアルキル錫ジアセテート等の4価錫化合物と、テトラエトキシシランやメチルトリエトキシシランやジフェニルジメトキシシランやフェニルトリメトキシシランなどの加水分解性ケイ素基を有する低分子ケイ素化合物との反応物もまた

50

、(D)成分として使用可能である。これらの中でも、一般式(22)で示される化合物、すなわち、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートなどのキレート化合物や錫アルコラート類はシラノール縮合触媒としての活性が高いのでより好ましい。

【0161】

前記ジアルキル錫カルボン酸塩類の具体例としては、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レート、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オクチルマレート等が挙げられる。

10

【0162】

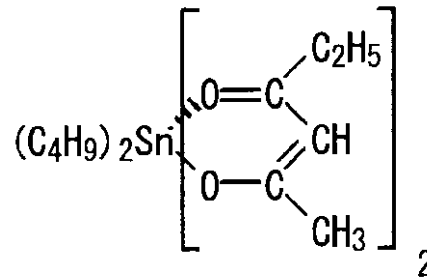
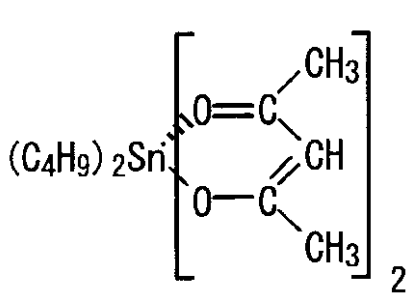
前記ジアルキル錫オキサイド類の具体例としては、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドや、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの混合物等が挙げられる。

【0163】

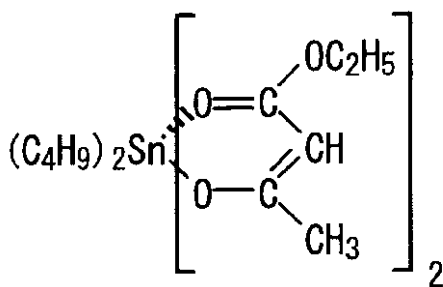
前記キレート化合物を具体的に例示すると、

【0164】

【化8】



20



30

【0165】

等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中では、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートは、触媒活性が高く、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

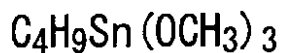
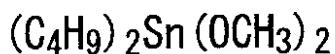
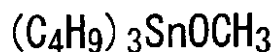
40

【0166】

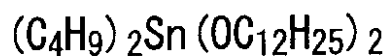
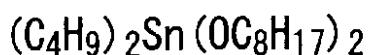
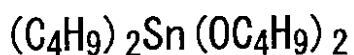
前記錫アルコラート類を具体的に例示すると、

【0167】

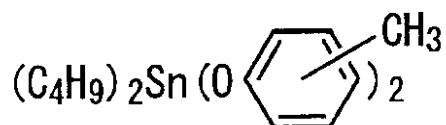
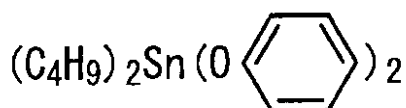
【化9】



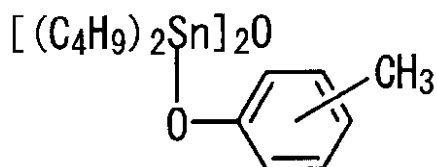
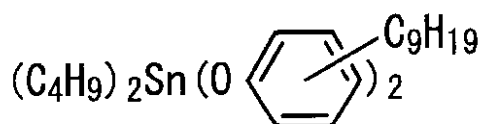
10



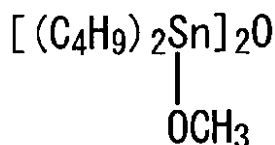
20



30



40



【0168】

等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中ではジアルキル錫ジアルコキサイドが好ましい。特に、ジブチル錫ジメトキサイドは、低コストであり、入手が容易であるためにより好ましい。

50

## 【0169】

(D)成分の使用量としては、(A1)成分100重量部に対し、0.01~20重量部程度が好ましく、更には0.1~10重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合があるため好ましくない。一方、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ことがあり、また貯蔵安定性の点から好ましくない。

## 【0170】

また、硬化触媒として(D)成分と(C)成分を併用する場合の使用量としては、(A1)成分100重量部に対し、(C)成分：0.5~20重量部、(D)成分：0.01~10重量部とするのが好ましく、更には(C)成分：1~10重量部、(D)成分：0.02~5重量部とするのがより好ましい。(C)成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、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ことがある。(D)成分の配合量がこの範囲を下回ると硬化性、深部硬化性、接着性、および、薄層硬化性の改善効果が十分でない場合があり、配合量がこの範囲を上回ると得られる硬化物の還元性、耐久性、および、耐クリープ性が悪くなることがある。

10

## 【0171】

また、(D)成分は、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。

## 【0172】

本発明では、(E)成分として、非スズ触媒を用いることができる。この非スズ触媒は、本発明の(A1)成分である有機重合体のシラノール縮合触媒として用いたときに、他のシラノール縮合触媒と比較して、得られる硬化物の還元性、耐久性、および、耐クリープ性を高める機能を有するものである。また、(E)成分である非スズ触媒は、社会的要請が高い環境対応型硬化触媒である。

20

## 【0173】

本発明に用いることができる(E)成分である非スズ触媒としては、特に、制限はないが、カルボン酸、カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩、有機スルホン酸、酸性リン酸エステル類、および、3B族、4A族金属を含有する有機金属化合物などが例示される。

## 【0174】

カルボン酸としては、(C)成分であるカルボン酸スズ塩の酸基を有する前述の各種カルボン酸を例示することができる。

30

## 【0175】

前記カルボン酸は、カルボン酸スズ塩(C)と同様に、カルボニル基の炭素を含めた炭素数が、2~20であることが好ましく、6~17であることがより好ましく、8~12であることが特に好ましい。また、カルボン酸の取り扱い易さ(作業性、粘度)の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸が好ましく、モノカルボン酸がより好ましい。更に、前記カルボン酸は、カルボキシル基の位の炭素が3級炭素であるカルボン酸(2-エチルヘキサン酸など)や4級炭素であるカルボン酸(ネオデカン酸、ピバル酸など)が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸が特に好ましい。

40

## 【0176】

入手性、硬化性、作業性の点からカルボン酸としては、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸が特に好ましい。

## 【0177】

前記カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩としては、前述の各種カルボン酸の金属塩を好適に用いることができる。

## 【0178】

前記カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩の中で、カルボン酸ビスマス、カルボン酸

50

カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、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、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸セリウムは、触媒の活性が高い点から好ましく、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、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、カルボン酸ジルコニウムがより好ましく、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸鉄、カルボン酸チタニウム、カルボン酸ジルコニウムは更に好ましく、中でも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は最も好ましい。

【 0 1 7 9 】

10

また、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸チタニウム、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、カルボン酸ニッケル、カルボン酸コバルト、カルボン酸ジルコニウムは、得られる硬化性組成物の着色が少ない点、及び、得られる硬化物の耐熱性と耐候性が高い点からより好ましく、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カルシウム、カルボン酸チタニウム、カルボン酸カリウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸ジルコニウムは更に好ましい。

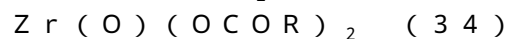
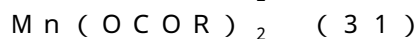
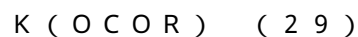
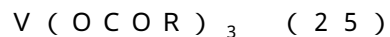
【 0 1 8 0 】

カルボン酸金属塩の取り扱い易さ（作業性、粘度）の点から、モノカルボン酸の金属塩であることがより好ましい。

【 0 1 8 1 】

20

前記モノカルボン酸金属塩としては、一般式（ 2 3 ）～（ 3 5 ）：



30

（式中Rは置換あるいは非置換の炭化水素基であり、炭素炭素二重結合を含んでいてもよい。2個のRCOO-基は同じであってもよく、異なってもよい。）で表わされるカルボン酸金属塩が好ましい。

【 0 1 8 2 】

前記カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩のカルボン酸基としては、前記（ C ）成分として例示した各種カルボン酸スズ塩の酸基を挙げることができる。

40

【 0 1 8 3 】

原料の入手性と相溶性の観点から、好ましいカルボン酸金属塩の具体例としては、2-エチルヘキサン酸ビスマス（3価）、2-エチルヘキサン酸鉄（2価）、2-エチルヘキサン酸鉄（3価）、2-エチルヘキサン酸チタニウム（4価）、2-エチルヘキサン酸バナジウム（3価）、2-エチルヘキサン酸カルシウム（2価）、2-エチルヘキサン酸カリウム（1価）、2-エチルヘキサン酸バリウム（2価）、2-エチルヘキサン酸マンガン（2価）、2-エチルヘキサン酸ニッケル（2価）、2-エチルヘキサン酸コバルト（2価）、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム（4価）、2-エチルヘキサン酸セリウム（3価）、ネオデカン酸ビスマス（3価）、ネオデカン酸鉄（2価）、ネオデカン酸鉄（3価）、ネオデカン酸チタニウム（4価）、ネオデカン酸バナジウム（3価）、ネオデカン酸

50

カルシウム(2価)、ネオデカン酸カリウム(1価)、ネオデカン酸バリウム(2価)、ネオデカン酸ジルコニウム(4価)、ネオデカン酸セリウム(3価)、オレイン酸ビスマス(3価)、オレイン酸鉄(2価)、オレイン酸鉄(3価)、オレイン酸チタニウム(4価)、オレイン酸バナジウム(3価)、オレイン酸カルシウム(2価)、オレイン酸カリウム(1価)、オレイン酸バリウム(2価)、オレイン酸マンガン(2価)、オレイン酸ニッケル(2価)、オレイン酸コバルト(2価)、オレイン酸ジルコニウム(4価)、オレイン酸セリウム(3価)、ナフテン酸ビスマス(3価)、ナフテン酸鉄(2価)、ナフテン酸鉄(3価)、ナフテン酸チタニウム(4価)、ナフテン酸バナジウム(3価)、ナフテン酸カルシウム(2価)、ナフテン酸カリウム(1価)、ナフテン酸バリウム(2価)、ナフテン酸マンガン(2価)、ナフテン酸ニッケル(2価)、ナフテン酸コバルト(2価)、ナフテン酸ジルコニウム(4価)、ナフテン酸セリウム(3価)等が挙げられる。

10

## 【0184】

触媒活性の観点から、2-エチルヘキサン酸ビスマス(3価)、2-エチルヘキサン酸鉄(2価)、2-エチルヘキサン酸鉄(3価)、2-エチルヘキサン酸チタニウム(4価)、ネオデカン酸ビスマス(3価)、ネオデカン酸鉄(2価)、ネオデカン酸鉄(3価)、ネオデカン酸チタニウム(4価)、オレイン酸ビスマス(3価)、オレイン酸鉄(2価)、オレイン酸鉄(3価)、オレイン酸チタニウム(4価)、ナフテン酸ビスマス(3価)、ナフテン酸鉄(2価)、ナフテン酸鉄(3価)、ナフテン酸チタニウム(4価)がより好ましく、2-エチルヘキサン酸鉄(3価)、ネオデカン酸鉄(3価)、ナフテン酸鉄(3価)が特に好ましい。

20

## 【0185】

また、着色の観点から、2-エチルヘキサン酸ビスマス(3価)、2-エチルヘキサン酸チタニウム(4価)、2-エチルヘキサン酸カルシウム(2価)、2-エチルヘキサン酸カリウム(1価)、2-エチルヘキサン酸バリウム(2価)、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム(4価)、ネオデカン酸ビスマス(3価)、ネオデカン酸チタニウム(4価)、ネオデカン酸カルシウム(2価)、ネオデカン酸カリウム(1価)、ネオデカン酸バリウム(2価)、ネオデカン酸ジルコニウム(4価)、オレイン酸ビスマス(3価)、オレイン酸チタニウム(4価)、オレイン酸カルシウム(2価)、オレイン酸カリウム(1価)、オレイン酸バリウム(2価)、オレイン酸ジルコニウム(4価)、ナフテン酸ビスマス(3価)、ナフテン酸チタニウム(4価)、ナフテン酸カルシウム(2価)、ナフテン酸カリウム(1価)、ナフテン酸バリウム(2価)、ナフテン酸ジルコニウム(4価)がより好ましい。

30

## 【0186】

有機スルホン酸として、トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等があげられる。

## 【0187】

酸性リン酸エステルとは、 $-O-P(=O)OH$  部分を含むリン酸エステルのことであり、以下に示すような酸性リン酸エステルが含まれる。有機酸性リン酸エステル化合物が相溶性、硬化触媒活性の点で好ましい。

## 【0188】

有機酸性リン酸エステル化合物は、 $(R^{20}-O)_h-P(=O)(-OH)_{3-h}$  (式中hは1または2、 $R^{20}$ は有機残基を示す)で表される。

40

## 【0189】

以下に、具体的に例示する。

$(CH_3O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(CH_3O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_2H_5O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_2H_5O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_3H_7O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_3H_7O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_4H_9O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_4H_9O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_8H_{17}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_8H_{17}O)-P(=O)(-OH)_2$ 、 $(C_{10}H_{21}O)_2-P(=O)(-OH)$ 、 $(C_{10}H_{21}O)-P(=O)(-O$

50

$\text{H})_2$ 、 $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O})_2 - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O}) - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O})_2 - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}) - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O})_2 - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}) - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}) - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $(\text{HO}-\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}) - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $\{(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{O}\}_2 - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $\{(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{O}\} - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ 、 $\{(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\}_2 - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$ 、 $\{(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CHOH})\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\} - \text{P}(=\text{O})(-\text{OH})_2$ などがあげられるが、上記例示物質に限定されるものではない。

【0190】

カルボン酸、カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩、有機スルホン酸、および、酸性リン酸エステル類のみでは活性が低く、適度な硬化性が得られない場合は、助触媒としてアミン化合物を添加することができる。

【0191】

各種アミン化合物としては、カルボン酸スズ塩(C)の助触媒として記載した前述の各種アミン化合物を用いることができる。

【0192】

前記アミン化合物の配合量は、(A1)成分の有機重合体100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、更に0.1~5重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が20重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎる場合があり、作業性の点から好ましくない。

【0193】

非スズの金属系化合物としては、前記カルボン酸スズ塩以外のカルボン酸金属塩の他に、3B族、4A族金属を含有する有機金属化合物があげられ、有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ホウ素化合物等が活性の点から好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0194】

前記有機チタネート化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラメチルチタネート、テトラ(2-エチルヘキシルチタネート)、トリエタノールアミンチタネートなどのチタンアルコキシド類、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテート、オクチレングリコレート、チタンラクテートなどのチタンキレート類等のキレート化合物などがあげられる。

【0195】

前記有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブトキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムsec-ブチレートなどのアルミニウムアルコキシド類、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などのアルミニウムキレート類等があげられる。

【0196】

前記ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ-nプロピレート、ジルコニウムノルマルブチレートなどのジルコニウムアルコキシド類、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムモノアセチルアセトナート、ジルコニウムビス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、ジルコニウムアセテートなどのジルコニウムキレート類などがあげられる。

【0197】

これら有機チタネート化合物、有機アルミニウム化合物、有機ジルコニウム化合物、有機ホウ素化合物等は、それぞれ併用も可能であるが、特に、前記アミン化合物、又は、酸性リン酸エステル化合物との併用により、活性を高めることが可能であることから触媒の使

10

20

30

40

50

用量を低減できる観点で好ましく、高温での硬化性と常温での可使用時間の調整の観点でより望ましい。

【0198】

(E)成分の使用量としては、(A1)成分100重量部に対し、0.01~20重量部程度が好ましく、更には0.5~10重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることもあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合があるため好ましくない。一方、配合量がこの範囲を上回ると可使用時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなることもあり、また貯蔵安定性の点から好ましくない。

【0199】

また、(E)成分は、単独で使用する以外に、2種以上を組み合わせで使用することができる。

10

【0200】

本発明では、(F)成分として、微小中空体を用いることができる。この微小中空体を使用すると、特開平11-35923号公報や特開平11-310772号公報に記載されているように、組成物の作業性(糸曳き性、チクソ性)を顕著に改善するとともに、組成物の軽量化および低コスト化が可能であることが知られている。しかしながら、この微小中空体の添加量に応じて、得られる硬化性組成物の硬化物の復元性および耐久性が低下することが知られている。

【0201】

重合体成分として本発明の(A1)成分である有機重合体を用いることによって、(F)成分の微小中空体を添加した硬化性組成物は、作業性(糸曳き性)を顕著に改善しながら、得られる硬化物の復元性および耐久性を高く維持することができる。

20

【0202】

本発明の(F)成分である微小中空体(以下バルーンという)は、例えば「機能性フィルターの最新技術」(CMC(株))に記載されているように、直径が1mm以下、好ましくは500 $\mu$ m以下の無機質あるいは有機質の材料で構成された中空体である。(F)成分は、特に限定されず、公知各種のバルーンが使用可能である。

【0203】

バルーンの平均粒子密度は、0.01~1.0g/cm<sup>3</sup>であることが好ましく、0.03~0.7g/cm<sup>3</sup>であることがより好ましく、0.1~0.5g/cm<sup>3</sup>であることが特に好ましい。平均粒子密度がこの範囲を下回ると硬化物の引張強度が低下する場合があります、一方、平均粒子密度がこの範囲を上回ると作業性改善効果が十分ではない場合がある。

30

【0204】

復元性および耐久性の点から、有機系バルーンより無機系バルーンが好ましい。

【0205】

前記無機系バルーンとして、珪酸系バルーンと非珪酸系バルーンとが例示でき、珪酸系バルーンには、シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン等が、非珪酸系バルーンには、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等が例示できる。これらの無機系バルーン的具体例として、シラスバルーンとしてイヂチ化成(株)製のウインライト、三機工業(株)製のサンキライト、ガラスバルーンとして日本板硝子(株)製のカルーン、住友スリーエム(株)製のセルスターZ-28、EMERSON&CUMING(株)製のMICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING(株)製のCELAMIC GLASSMODULES、3M(株)製のGLASS BUBBLES、富士シリシア化学(株)製のフジバルーン、シリカバルーンとして旭硝子(株)製のQ-CEL、富士シリシア化学(株)製のサイリシア、フライアッシュバルーンとして、PFAMARKETING(株)製のCEROSPHERES、FILLITE U.S.A(株)製のFILLITE、アルミナバルーンとして昭和電工(株)製のBW、ジルコニアバルーンとしてZIRCOA(株)製のHOLLOW ZIRCONIUM SPHEES、カーボンバルーンとして呉羽化

40

50



学(株)製クレカスフェア、GENERAL TECHNOLOGIES(株)製カー  
スフェアが市販されている。

【0206】

前記有機系バルーンとして、熱硬化性樹脂のバルーンと熱可塑性樹脂のバルーンが例示で  
き、熱硬化性のバルーンにはフェノールバルーン、エポキシバルーン、尿素バルーンが、  
熱可塑性バルーンにはサランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバル  
ーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系バルーンが例示できる。ま  
た、架橋した熱可塑性樹脂のバルーンも使用できる。ここでいうバルーンは、発泡後のバ  
ルーンでも良く、発泡剤を含むものを配合後に発泡させてバルーンとしても良い。

【0207】

これらの有機系バルーン的具体例として、フェノールバルーンとしてユニオンカーバイド  
(株)製のUCAR及びPHENOLIC MICROBALLOONS、エポキシバル  
ーンとしてEMERSON&CUMING(株)製のECCOSPHERES、尿素バル  
ーンとしてEMERSON&CUMING(株)製のECCOSPHERES VF-O  
、サランバルーンとしてDOW CHEMICAL(株)製のSARAN MICROS  
PHERES、日本フィラメント(株)製のエクспанセル、松本油脂製薬(株)製のマ  
ツモトマイクロスフェア、ポリスチレンバルーンとしてARCO POLYMERS(株  
)製のDYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE、BASF WY  
ANDOTE(株)製のEXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS  
、架橋型スチレン-アクリル酸バルーンには日本合成ゴム(株)製のSX863(P)が  
、市販されている。

【0208】

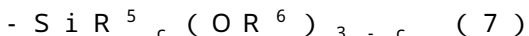
上記バルーンは単独で使用しても良く、2種類以上混合して用いても良い。さらに、これ  
らバルーンの表面を脂肪酸、脂肪酸エステル、ロジン、ロジン酸リグニン、シランカップ  
リング剤、チタンカップリング剤、アルミカップリング剤、ポリプロピレングリコール等  
で分散性および配合物の作業性を改良するために処理したのもも使用することができる。  
これらの、バルーンは配合物を硬化させた場合の物性の内、柔軟性および伸び・強度を損  
なうことなく、軽量化させコストダウンするために使用される。

【0209】

バルーンの使用量は、(A1)成分100重量部に対し、0.1~50重量部程度が好ま  
しく、更には0.5~30重量部程度が好ましい。配合量がこの範囲を下回ると作業性改  
善効果が十分ではない場合があり、配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の引張強度が低  
下したり、復元性および耐久性が悪くなることもある。

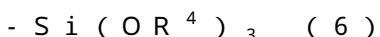
【0210】

本発明では、(G)成分として、一般式(7)：



(式中c個のR<sup>5</sup>は、それぞれ独立に炭素数1から20の一価の有機基であり、3-c個  
のR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に炭素数2から20の一価の有機基であり、cは0、1、または  
2を示す。)で表される基を有するアミノシランカップリング剤を用いることができる。

この(G)成分を本発明の(A4)成分である一般式(6)：



(式中R<sup>4</sup>は前記に同じ)で表される基を有する有機重合体に添加することによって、優  
れた復元性、耐久性、および、耐クリープ性を有するとともに、優れた接着性を示す硬化  
性組成物となる。また、この(G)成分の反応性ケイ素基には、ケイ素原子に結合するアル  
コキシ基としてメトキシ基を有しない為、(A4)成分と混合した後、(G)成分と  
(A4)成分の反応性ケイ素基間のエステル交換反応が進行しても、(A4)成分の反応性  
ケイ素基に反応性の高いメトキシシリル基は生成しない。従って、(G)成分と(A4)  
成分を含有する硬化性組成物は、貯蔵前後で硬化速度の変化の少ない硬化性組成物となる  
。更に、この(G)成分および(A4)成分の反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合する  
アルコキシ基の炭素数が2から20である為、硬化性組成物が縮合硬化する時に反応性ケ

10

20

30

40

50

イ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールには、毒性の高いメタノールは含まれず、安全性の高い組成物となる。

【0211】

(G)成分と(A4)成分からなる前記硬化性組成物は、1液型、および、2液型などの多液型の組成物として使用可能であるが、1液型とした場合、特に貯蔵前後での硬化速度の変化を小さくする効果が大きい為より好ましい。

【0212】

(G)成分は、一般式(7)で表される反応性ケイ素基とアミノ基を有する化合物である。一般式(7)で表される反応性ケイ素基の具体例としては、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、メチルジイソプロポキシシリル基などを挙げることができる。反応性ケイ素基のケイ素原子に結合するアルコキシ基は、加水分解反応に伴って生成するアルコールの毒性の観点から、エトキシシリル基またはイソプロポキシシリル基が好ましく、エトキシシリル基がより好ましい。反応性ケイ素基の1つのケイ素原子に結合するアルコキシ基の個数は、硬化速度の観点から、2個以上が好ましく、3個がより好ましい。加水分解反応に伴って生成するアルコールの毒性、および、硬化速度の観点から、トリエトキシシリル基が最も好ましい。

【0213】

(G)成分の具体例としては、 $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH}_2$  - アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\text{--(CH}_2\text{)}_3\text{--NH}_2$  - アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  (2 - アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  (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、 $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  (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、 $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  - ウレイドプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  - ウレイドプロピルメチルジエトキシシラン、N - フェニル -  $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - ベンジル -  $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - n - プチル -  $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - ビニルベンジル -  $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  - アミノプロピルトリエトキシシラン、N, N' - ビス(  $\text{--(CH}_2\text{)}_2\text{--NH(CH}_2\text{)}_2\text{--}$  - トリエトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)アミン、 $\text{--[2 - (2 - アミノエチル)アミノエチル]}$ アミノプロピルトリエトキシシラン、等のアミノ基含有シラン類を挙げることができる。また、上記シラン化合物を変性した誘導体や、上記シラン化合物の縮合反応物も(G)成分として用いることができる。

【0214】

本発明に用いる(G)成分は、(A4)成分の有機重合体100部に対し、0.1~10部の範囲で使用される。特に、1~5部の範囲で使用するのが好ましい。上記(G)成分は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。

【0215】

(A4)成分と(G)成分からなる組成物を一液型の組成物とする場合、脱水剤を添加しても良い。前記脱水剤としては、特に制限されず、各種の化合物を用いることができる。脱水剤としては、アルコキシシリル基を有し、かつ、アミノ基を含有しないケイ素化合物が、比較的低温での養生では(A4)成分の反応性ケイ素基とのエステル交換反応が遅い為に貯蔵後の物性変化が小さく、また、脱水効果が高い為に好ましい。トリアルコキシシリル基を有し、かつ、アミノ基を含有しないケイ素化合物は、脱水効果がより高い為に好ましく、トリメトキシシリル基を有し、かつ、アミノ基を含有しないケイ素化合物は、特に好ましい。具体的には、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン類は、脱水効果、硬化性、入手性、硬化物の引張り物性などの点から好ましい。

【0216】

本発明では、(H)成分として、一般式(8)：



(式中d個のR<sup>7</sup>は、それぞれ独立に炭素数1から20の一価の有機基であり、3-d-

10

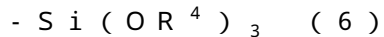
20

30

40

50

e 個の R<sup>8</sup> は、それぞれ独立に炭素数 2 から 20 の一価の有機基であり、d は 0、1、または 2 を示し、e は 1、2、または 3 を示す。但し、3 - d - e = 0 を満足するものとする。) で表される基を有するアミノシランカップリング剤を用いることができる。この (H) 成分を本発明の (A4) 成分である一般式 (6) :



(式中 R<sup>4</sup> は前記に同じ) で表される基を有する有機重合体に添加した硬化性組成物を予め養生すると、(H) 成分のメトキシシリル基と (A4) 成分の反応性ケイ素基との間のエステル交換反応が進行し、(A4) 成分の反応性ケイ素基に反応性の高いメトキシシリル基が生成する。その結果得られる硬化性組成物は、優れた接着性、還元性、耐久性、および、耐クリープ性を有するとともに、速硬化性の硬化性組成物となる。

10

## 【0217】

(H) 成分と (A4) 成分からなる前記硬化性組成物の好ましい養生条件は、エステル交換反応触媒の有無およびその添加量や、(H) 成分と (A4) 成分の反応性ケイ素基のエステル交換反応活性などによって異なる為、一概には決められないが、エステル交換反応触媒として、系中に有機スズ触媒または Ti 系触媒を 0.5 部 ~ 3 部程度含む場合には、10 ~ 30 の比較的低温条件では一週間以上養生することが好ましく、30 以上の高温条件では一日以上養生することが好ましい。

## 【0218】

(H) 成分と (A4) 成分からなる前記硬化性組成物は、1 液型、および、2 液型などの多液型の組成物として使用可能であるが、1 液型とした場合、特に養生による硬化速度の変化が顕著である為より好ましい。

20

## 【0219】

(H) 成分は、一般式 (8) で表される反応性ケイ素基とアミノ基を有する化合物である。一般式 (8) で表される反応性ケイ素基の具体例としては、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、エトキシジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジエチルメトキシシリル基、ジエトキシメトキシシリル基、などを挙げることができる。反応性ケイ素基の 1 つのケイ素原子に結合するアルコキシ基の個数は、エステル交換反応速度の観点から、2 個以上が好ましく、3 個がより好ましい。従って、トリメトキシシリル基が最も好ましい。

## 【0220】

(H) 成分の具体例としては、  
 - アミノプロピルトリメトキシシラン、  
 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、  
 - アミノプロピルエチルジメトキシシラン、  
 - アミノプロピルエトキシジメトキシシラン、  
 - (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) アミノプロピルエチルジメトキシシラン、  
 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルエトキシジメトキシシラン、  
 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、  
 - ウレイドプロピルメチルジメトキシシラン、  
 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 - n - ブチル - 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メトキシシラン、  
 N, N' - ビス(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、  
 ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、  
 [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、  
 等のアミノ基含有シラン類を挙げることができる。また、上記シラン化合物を変性した誘導体や、上記シラン化合物の縮合反応物も (H) 成分として用いることができる。

30

40

## 【0221】

本発明に用いる (H) 成分は、(A4) 成分の有機重合体 100 部に対し、0.1 ~ 10 部の範囲で使用される。特に、1 ~ 5 部の範囲で使用するのが好ましい。上記 (H) 成分は 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。

## 【0222】

本発明では、(I) 成分として、エポキシ樹脂を用いることができる。このエポキシ樹脂

50

は、本発明の(A4)成分である有機重合体の衝撃強度や強靱性を改良するとともに、復元性、耐久性、および、耐クリープ性を更に向上させる機能を有するものである。

【0223】

本発明の(I)成分として用いるエポキシ樹脂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(I)と反応性ケイ素基含有有機重合体(A4)の使用割合は、重量比で(A4)/エポキシ樹脂=100/1~1/100の範囲である。(A4)/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、復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改良効果がえられがたくなり、(A4)/エポキシ樹脂の割合が100/1をこえると、有機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(A4)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、(A4)成分の硬化物の強度を改善する場合には、(A4)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、特に5~50重量部使用するのがよい。

【0224】

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。

【0225】

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。

【0226】

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

10

20

30

40

50

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。

【0227】

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'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1,2,3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシ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；シクロペントノン、トリメチルシクロペントノン、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。

【0228】

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シド；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。

【0229】

本発明の硬化性組成物には(F)成分の微小中空体以外の種々の充填剤を配合してもよい。前記充填剤としては特に限定されず、例えば、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸及びカーボンブラックなどの補強性充填剤；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、酸化亜鉛、活性亜鉛華及び水添ヒマシ油などの充填剤；石綿、ガラス繊維及びフィラメントなどの繊維状充填剤が例示される。

【0230】

これら充填剤で強度の高い硬化性組成物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、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、クレー及び活性亜鉛華などから選ばれる充填剤を有機重合体(A)100重量部に対し、1~100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、低強度で伸びが大である硬化性組成物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄及び酸化亜鉛などから選ばれる充填剤を有機重合体(A)100重量部に対し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。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種類以上を混合して使用してもよい。

【0231】

本発明の硬化性組成物においては、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。

【0232】

10

20

30

40

50

この可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの脂肪族二塩基酸エステル類；ジ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などのグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどのリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体などのポリエーテル類；ポリ- -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、塩素化パラフィン類などの可塑剤が単独又は2種類以上の混合物の形で任意に使用できる。可塑剤量は、有機重合体(A)100重量部に対し、100重量部以下の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

10

### 【0233】

また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤を使用すると重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持し、該硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性(塗装性ともいう)を改良できる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；分子量500以上、さらには1000以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールの水酸基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレンやポリ- -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

### 【0234】

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。ポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。中でも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。

30

### 【0235】

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。

40

### 【0236】

高分子可塑剤の数平均分子量、および、分子量分布(Mw/Mn)は、GPC法(ポリス

50

チレン換算)で測定される。

【0237】

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。

【0238】

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。

10

【0239】

可塑剤の使用量は、(A)成分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。

【0240】

本発明の硬化性組成物においては、縮合触媒の活性をより高めるために、一般式  $R_a Si(O R)_4 - a$  (式中、Rはそれぞれ独立に、炭素数1~20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。)で示されるケイ素化合物を添加しても構わない。前記ケイ素化合物としては、限定はされないが、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式中のRが、炭素数6~20のアリール基であるものが、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために特に好ましい。このケイ素化合物の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、0.1~10重量部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

20

30

【0241】

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\alpha$ -アミノエチル)アミノ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等の官能基を有するアルコキシシラン類；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。

40

【0242】

特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に

50

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。

【0243】

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。

10

【0244】

物性調整剤は(A)成分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。

【0245】

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(A)成分100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で使用される。

20

【0246】

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、エポキシ化あまに油、ジ-(2-エチルヘキシル)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-PS)、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。これらなかではE-PSが特に好ましい。エポキシ化合物は(A)成分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。

30

【0247】

本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5~C8ジエンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物(マレイン化変性物、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。これらの中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

40

50



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、(A)成分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。

#### 【0248】

本発明の組成物には光硬化性物質を使用することができる。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硬化物の耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン(又はブチレン、エチレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)ジメタ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。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(A)成分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、ヒビ割れを生じるため好ましくない。

#### 【0249】

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; CHIMASSORB 944LD, CHIMASSORB 119FL(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、(A)成分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。

10

20

30

40

50

## 【0250】

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、(A)成分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。

## 【0251】

本発明の組成物において、光硬化性物質として特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平5-70531号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン622LD、チヌビン144；CHIMASSORB119FL（以上いずれも日本チバガイギー株式会社製）；MARKLA-57，LA-62，LA-67，LA-63（以上いずれもアデカ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。

## 【0252】

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、サリチレート系、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、(A)成分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。

## 【0253】

本発明の硬化性組成物の調製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又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。また、これら成分を適当に組み合わせることにより、1液型や2液型などの多液型の配合物を作り使用することもできる。

## 【0254】

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速やかに硬化する。

## 【0255】

本発明の硬化性組成物を使用するに際しては、更に、必要に応じて、アミノシラン以外の接着性改良剤、物性調整剤、保存安定性改良剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、アミン系ラジカル連鎖禁止剤、リン系過氧化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤などの各種添加剤を適宜添加することが可能である。

## 【0256】

本発明の硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーラント、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。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asket、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤等の様々な用途に利用可能である。更に、単独あ

10

20

30

40

50

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、復元性、耐久性およびクリープ性に優れることから、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、ダイレクトグレージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、として用いた場合に特に好ましい。

【発明の効果】

【0257】

本発明の硬化性組成物は、復元性、耐久性、および、耐クリープ性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0258】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0259】

(合成例1)

分子量約3,000のポリオキシプロピレントリ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、数平均分子量約26,000(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26,000の3官能ポリプロピレンオキシドを得た。

【0260】

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1.4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アルキレン系重合体(A-1)を得た。<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl<sub>3</sub>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2.3個であった。

【0261】

(実施例1~4及び比較例1~2)

表1に示す配合処方にしたがって、合成例1で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-1)100重量部、表面处理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、白艶華CCR)120重量部、酸化チタン(石原産業製、タイペークR-820)20重量部、DIDP55重量部、チクソ性付与剤(楠本化成製、ディスパロン6500)2重量部、光安定剤(三共製、サノールLS770)1重量部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン327)1重量部、酸化防止剤(大内新興化学工業製、ノクラックSP)1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン(日本ユニカー製、A-171)2重量部、接着付与剤N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー製、A-1120)3重量部、表1に記載のシリケート(コルコート製、エチルシリケート28;コルコート製、エチルシリケート40;コルコート製、メチルシリケート51)2重量部、表1に記載の硬化触媒(日東化成製、ジブチルスズビスアセチルア

10

20

30

40

50

セトナート（商品名：U - 220）；日東化成製、ネオデカン酸スズ（2価）（商品名：U - 50）；ジャパンエポキシレジン製、ネオデカン酸（商品名：パーサティック10）；和光純薬工業製、ラウリルアミン）を表1に記載の部数添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。

**【0262】**

（硬化物の引っ張り物性）

表1の各組成物を23 x 3日 + 50 x 4日養生して厚さ約3mmのシートを作成した。このシートを3号ダンベル型に打ち抜いて、引っ張り速度200mm/分で引っ張り試験を行いM50 : 50%引っ張りモジュラス(MPa)、Tb : 破断時強度(MPa)、Eb : 破断時伸び(%)を測定した。結果を表1に示す。

10

**【0263】**

（復元率）

表1の各組成物を23 x 3日 + 50 x 4日養生して厚さ約3mmのシートを作成した。このシートを3号ダンベル型に打ち抜き、標線間20mmを40mmまで引張った(100%伸張)状態で60 で24時間固定した。これを23 で開放し1時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。復元率が大きい方が復元性に優れていることを表す。結果を表1に示す。

**【0264】**

（ダンベル片を用いたクリープ測定）

表1の各組成物を23 x 3日 + 50 x 4日養生して厚さ約3mmのシートを作成した。このシートを3号ダンベル型に打ち抜き、間隔20mmの標線を記した。このダンベル片の一端を60 オープン中で固定し、ダンベル片を吊り下げた。吊り下げたダンベル片の下端に、この硬化物の上記引っ張り物性測定にて得られたM50値の0.4倍の荷重を掛けた。荷重を掛けた直後と200時間後の標線間距離の変位差を測定した。変位差が小さい方が耐クリープ性に優れていることを表す。結果を表1に示す。

20

**【0265】**

【表 1】

組成 (重量部)		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
有機重合体	(A) 成分	100	100	100	100	100	100
	充填材	120	120	120	120	120	120
可塑性剤	チクソ性付与剤	20	20	20	20	20	20
	光安定剤	55	55	55	55	55	55
紫外線吸収剤	酸化防止剤	2	2	2	2	2	2
	脱水剤	1	1	1	1	1	1
接着性付与剤	シリケート (B) 成分	1	1	1	1	1	1
		2	2	2	2	2	2
硬化触媒	有機スズ	3	3	3	3	3	3
	カルボン酸スズ塩	2	2				
復元率	クリープ	54	84	88	86	26	80
	M50	15.1	1.6	1.2	1.4	30.2	2.2
硬化物物性	Tb	0.53	0.46	0.48	0.50	0.42	0.43
	Eb	2.00	2.27	2.61	2.35	1.96	2.23
		297	400	442	389	385	480

【0266】

表1の比較例1に示す様に、シリケート無添加では、硬化触媒として有機スズ(U-220)を用いた場合、特に復元率が低く耐クリープ性も悪い。しかし、実施例1に示す様に、シリケートの添加により、顕著に復元性および耐クリープ性が改善されている。また、比較例2に示す様に、硬化触媒として有機スズ(U-220)をせず、カルボン酸スズ塩(ネオスタンU-50)などを用いた場合、シリケート無添加でも良好な復元性および耐クリープ性を示しているが、実施例2~4に示す様に、シリケート添加により更に優れた復元性および耐クリープ性を示した。実施例3~4で用いたエチルシリケート40およびメチルシリケート51は、それぞれテトラエトキシシランおよびテトラメトキシシランの縮合物であり、特に優れた効果を示した。

【0267】

10

20

30

40

50

(合成例 2)

分子量約 2,000 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バルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドを重合させて得られた数平均分子量約 14,500 の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、合成例 1 と同様の手順でアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 1 と同様の手順で、トリメトキシシランと反応させ、末端に平均 1.5 個のトリメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A-2) を得た。

【0268】

(合成例 3)

合成例 2 で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 1 と同様の手順で、トリエトキシシランと反応させ、末端に平均 1.5 個のトリエトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A-3) を得た。

【0269】

(合成例 4)

合成例 2 で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 1 と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均 1.5 個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A-4) を得た。

【0270】

(実施例 5 ~ 11 及び比較例 3 ~ 5)

表 2 に示す配合処方にしたがって、合成例 2 ~ 4 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A-2 ~ 4) 100 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華 CCR) 120 重量部、酸化チタン (石原産業製、タイプーク R-820) 20 重量部、DIDP 12 重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成製、ディスパロン 6500) 2 重量部、光安定剤 (三共製、サノール LS770) 1 重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン 327) 1 重量部、酸化防止剤 (大内新興化学工業製、ノクラック SP) 1 重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A-171) 2 重量部、接着付与剤 N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A-1120) 3 重量部、シリケート (コルコート製、メチルシリケート 51) を表 2 に記載の部数、表 2 に記載の (D) 成分の硬化触媒 (日東化成製、ジブチルスズビスアセチルアセトナート (商品名: U-220); 三共有機合成製、ジブチルスズジラウレート (商品名: STANN BL))、または、(C) 成分の硬化触媒 (日東化成製、ネオデカン酸スズ (2 価) (商品名: U-50)) とアミン (和光純薬工業製、ラウリルアミン) を表 2 に記載の部数添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1 液型硬化性組成物を得た。

【0271】

表 2 の各組成物を用いて、前述と同じ方法で引っ張り試験を行い M50 : 50% 引っ張りモジュラス (MPa)、Tb : 破断時強度 (MPa)、Eb : 破断時伸び (%) を測定した。結果を表 2 に示す。

【0272】

表 2 の各組成物を用いて、前述と同様の方法で復元率を測定した。但し、今回は 100% 伸張状態を 23 で 24 時間固定し、これを 23 で開放し 1 時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。結果を表 2 に示す。

【0273】

(せん断サンプルを用いたクリープ測定)

表 2 の各組成物を用いて、面積 20 mm x 25 mm、厚み 1 mm のせん断サンプルを作成し、23 x 3 日 + 50 x 4 日養生したものを 60 オープン中で 0.1 MPa 荷重を掛け、荷重を掛けた直後と 140 時間後との変位差を測定した。変位差が 0.4 mm 未満のものを、変位差が 0.4 mm 以上のものを x とした。結果を表 2 に示す。

【0274】

10

20

30

40

【表 2】

組成 (重量部)		反応性ケイ素基の構造	実施例											比較例				
			5	6	7	8	9	10	11	3	4	5						
有機重合体	(A1) 成分	A-2	100	100														
		A-3			100													
		A-4				100												
充填材			120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120
可塑性剤			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
チクソ性付与剤			12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
光安定剤		テイスパロン #6500	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
紫外線吸収剤		サノルS-770	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤		フボリン327	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
脱水剤		カラツカSP	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
接着性付与剤		A-171	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
シリケート		A-1120	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬化触媒		メチルシカト51																
		材スタンU-220	0.2		0.2	2										0.2	2	
		Stann BL		0.3														3
		材スタンU-50																
		アミン																
還元率			93	93	93	93	93	93	94	96	96	96	96	96	67	47	64	
クリープ (せん断)			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
硬化物物性		M50	0.94	0.95	1.13	0.92	0.92	0.92	0.92	1.15	0.94	0.94	0.94	1.01	0.85	0.82	0.82	
		Tb	2.24	2.20	2.61	2.35	2.08	2.08	2.08	2.20	2.18	2.18	2.18	2.83	2.84	2.70	2.70	
		Eb	193	196	184	208	208	208	208	167	216	216	216	269	340	340	370	

【0275】

表2の実施例5~9と比較例3~5との比較から、末端の反応性ケイ素基がトリアルコキシシリル基である有機重合体(A-2~3)を用いることにより、顕著に還元性および耐クリープ性が改善されている。また、シリケートを添加した実施例10、および、硬化触

10

20

30

40

50

媒としてカルボン酸スズ塩（ネオスタンU - 50）を用いた実施例11は、更に優れた復元率を示した。

【0276】

（合成例5）

合成例1で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例1と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均2個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A - 5）を得た。

【0277】

（合成例6）

分子量約3,000のポリオキシプロピレントリ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を重合させて得られた数平均分子量約26,000の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、塩化アリルを塩化メタリルとする以外は合成例1と同様の手順でメタリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このメタ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0.5部を触媒として、酸素を6vol%含有する窒素の雰囲気下、硫黄を1eq/Pt1eqの割合で混合し、メチルジメトキシシラン3.2重量部と90で5時間反応させ、末端に平均2.8個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体（A - 6）を得た。

【0278】

（実施例12～14及び比較例6）

表3に示す配合処方にしたがって、合成例1および合成例4～6で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体（A - 1、A - 4～6）100重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム（白石工業製、白艶華CCR）120重量部、酸化チタン（石原産業製、タイペークR - 820）20重量部、DIDP55重量部、チクソ性付与剤（楠本化成製、ディスパロン6500）2重量部、光安定剤（三共製、サノールLS770）1重量部、紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン327）1重量部、酸化防止剤（大内新興化学工業製、ノクラックSP）1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A - 171）2重量部、接着付与剤N - -（アミノエチル） - -アミノプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー製、A - 1120）3重量部、硬化触媒として、カルボン酸スズ塩（日東化成製、ネオデカン酸スズ（2価）（商品名：U - 50））3.4重量部、カルボン酸（ジャパンエポキシレジン製、ネオデカン酸（商品名：パーサティック10））1.2重量部、アミン（和光純薬工業製、ラウリルアミン）0.75重量部を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。

【0279】

表3の各組成物を用いて、前述と同じ方法で引っ張り試験を行いM50：50%引っ張りモジュラス（MPa）、Tb：破断時強度（MPa）、Eb：破断時伸び（%）を測定した。結果を表3に示す。

【0280】

表3の各組成物を用いて、前述と同様の方法で復元率を測定した。但し、今回は100%伸張状態を60で24時間固定し、これを23で開放し1時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。結果を表3に示す。

【0281】

表3の各組成物を用いて、実施例1～4の方法と同じ方法で、ダンベル片を用いたクリープ測定を行ない、荷重を掛けた直後と200時間後の標線間距離の変位差を測定した。結果を表3に示す。

【0282】

10

20

30

40



【表 3】

組成 (重量部)		1分子あたりの 反応性ケイ素基	実施例			比較例
			12	13	14	
有機重合体	(A2) 成分	A-5	100			6
		A-1		100		
		A-6			100	
		A-4				100
充填材		白艶華CCR	120	120	120	120
		タイパ-GR-820	20	20	20	20
可塑剤		DIDP	55	55	55	55
チクソ性付与剤		ディスプレイン #6500	2	2	2	2
光安定剤		サノールS-770	1	1	1	1
紫外線吸収剤		チズビソ327	1	1	1	1
酸化防止剤		ノクラックSP	1	1	1	1
脱水剤		A-171	2	2	2	2
接着性付与剤		A-1120	3	3	3	3
硬化触媒	カルボニウム塩	材スタンU-50	3.4	3.4	3.4	3.4
	カルボン酸	バーサティック10	1.2	1.2	1.2	1.2
	アミン	ラカル7ミン	0.75	0.75	0.75	0.75
還元率		(%)	78	81	86	73
クリーブ		(mm)	2.5	2.2	1.3	3.2
硬化物物性	M50	(MPa)	0.35	0.43	0.68	0.38
	Tb	(MPa)	2.39	2.30	1.87	2.02
	Eb	(%)	601	483	273	502

【0283】

表3の実施例12~14と比較例6との比較から、1分子あたりの反応性ケイ素基の数が多き有機重合体(A-1、A-5~6)は、還元性および耐クリーブ性に優れていることがわかる。

【0284】

(合成例7)

分子量約2,000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シドを重合させて得られた数平均分子量約28,500の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、合成例6と同様の手順でメタリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このメタリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例6と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均1.9

10

20

30

40

50

個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A - 7) を得た。

【0285】

(合成例8)

合成例7で得られたメタリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例6と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均1.5個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A - 8) を得た。

【0286】

(合成例9)

分子量約2,000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シドを重合させて得られた数平均分子量約28,500の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、合成例1と同様の手順でアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例1と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均1.5個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A - 9) を得た。

【0287】

(実施例15~16及び比較例7~8)

表4に示す配合処方にしたがって、合成例4および合成例7~9で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A - 4、A - 7~9) 100重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム (白石工業製、白艶華CCR) 120重量部、酸化チタン (石原産業製、タイペークR - 820) 20重量部、DIDP55重量部、チクソ性付与剤 (楠本化成製、ディスパロン6500) 2重量部、光安定剤 (三共製、サノールLS770) 1重量部、紫外線吸収剤 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン327) 1重量部、酸化防止剤 (大内新興化学工業製、ノクラックSP) 1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A - 171) 2重量部、接着付与剤N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン (日本ユニカー製、A - 1120) 3重量部、硬化触媒ジブチルスズビスアセチルアセトナート (日東化成製、ネオスタンU - 220) 2重量部を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。

【0288】

表4の各組成物を用いて、前述と同じ方法で引っ張り試験を行いM50:50%引っ張りモジュラス (MPa)、Tb:破断時強度 (MPa)、Eb:破断時伸び (%) を測定した。結果を表4に示す。

【0289】

表4の各組成物を用いて、前述と同様の方法で復元率を測定した。但し、今回は100%伸張状態を23で24時間固定し、これを23で開放し24時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。結果を表4に示す。

【0290】

表4の各組成物を用いて、実施例1~4の方法と同じ方法で、ダンベル片を用いたクリープ測定を行ない、荷重を掛けた直後と45時間後の標線間距離の変位差を測定した。結果を表4に示す。

【0291】

10

20

30

40

【 表 4 】

組成 (重量部)		反応性ケイ素基導入 前の末端基の構造	1分子あたりの 反応性ケイ素基	実施例		比較例	
有機重合体 (A3)成分	A-7			15	16	7	8
	A-7	メチル基	1.9個	100			
	A-8	メチル基	1.5個		100		
	A-9	アリル基	1.5個			100	
	A-4	アリル基	1.5個				100
充填材		白艶華CCR		120	120	120	120
		タイパ-GR-820		20	20	20	20
可塑剤		DIDP		55	55	55	55
チクソ性付与剤		ディスパロン #6500		2	2	2	2
光安定剤		サノ-MLS-770		1	1	1	1
紫外線吸収剤		チピオン327		1	1	1	1
酸化防止剤		ノックSP		1	1	1	1
脱水剤		A-171		2	2	2	2
接着性付与剤		A-1120		3	3	3	3
硬化触媒		ネオスタンU-220		2	2	2	2
還元率		(%)		86	84	74	75
クリープ		(mm)		15	22	44	41
硬化物物性	M50	(MPa)		0.41	0.21	0.19	0.39
	Tb	(MPa)		2.71	3.02	2.60	1.90
	Eb	(%)		652	1019	1018	403

【 0 2 9 2 】

表4の実施例15~16と比較例7~8との比較から、メチル基末端有機重合体に対し反応性ケイ素基を導入した有機重合体(A-7~8)は、還元性および耐クリープ性に優れていることがわかる。

10

20

30

40

50

## 【 0 2 9 3 】

(合成例 1 0)

合成例 1 で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例 1 と同様の手順で、トリエトキシシランと反応させ、末端に平均 2 . 3 個のトリエトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 ( A - 1 0 ) を得た。

## 【 0 2 9 4 】

(実施例 1 7 及び比較例 9 ~ 1 0)

表 5 に示す配合処方にしたがって、合成例 1 および合成例 1 0 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 ( A - 1、A - 1 0 ) 1 0 0 重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム ( Solvay 製、Winnofil SPM ) 1 2 0 重量部、酸化チタン ( Kerr - M c G e e 製、RFK - 2 ) 2 0 重量部、DIUP50 重量部、チクソ性付与剤 ( Cray Valley 製、Crayvallacsuper ) 5 重量部、光安定剤 ( 三共製、サノール LS 7 7 0 ) 1 重量部、紫外線吸収剤 ( チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン 3 2 7 ) 1 重量部、酸化防止剤 ( 大内新興化学工業製、ノクラック SP ) 1 重量部、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン ( 日本ユニカー製、A - 1 7 1 ) 2 重量部、接着付与剤として ( G ) 成分である - アミノプロピルトリエトキシシラン ( 日本ユニカー製、A - 1 1 0 0 ) または N - - ( アミノエチル ) - - アミノプロピルトリメトキシシラン ( 日本ユニカー製、A - 1 1 2 0 ) 3 重量部、硬化触媒ジブチルスズビスアセチルアセトナート ( 日東化成製、ネオスタン U - 2 2 0 ) 2 重量部を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1 液型硬化性組成物を得た。

10

20

## 【 0 2 9 5 】

表 5 の各組成物を用いて、前述と同様の方法で復元率を測定した。但し、今回は 1 0 0 % 伸張状態を 6 0 で 2 4 時間固定し、これを 2 3 で開放し 1 時間後に標線が復元した割合から復元率を測定した。結果を表 5 に示す。

## 【 0 2 9 6 】

表 5 の各組成物を用いて、実施例 5 ~ 1 1 の方法と同じ方法で、せん断サンプルを用いたクリープ測定を行ない、荷重を掛けた直後と 1 4 0 時間後の標線間距離の変位差を測定した。評価基準は、変位差が 0 . 4 m m 未満のものを、変位差が 0 . 4 m m 以上のものを x とした。結果を表 5 に示す。

30

## 【 0 2 9 7 】

(硬化性組成物の硬化性)

表 5 の各組成物を、約 3 m m の厚みに薄くのばし、2 3、湿度 5 0 % R H 条件下で表面が皮を張るまでの時間 ( 皮張り時間 ) を測定した。皮張り時間が短い方が、硬化性が優れることを表す。結果を表 5 に示す。

## 【 0 2 9 8 】

【表5】

組成 (重量部)		反応性ケイ素 基の構造	実施例	比較例
有機重合体	(A4) 成分	A-10	17	9
		A-1	100	10
充填材		トリエトキシシリル基		
		メチルジメトキシシリル基		100
		Winnofil SPM	120	120
可塑剤		RFK-2	20	20
		DIUP	50	50
チクソ性付与剤		Crayvillac super	5	5
		サノールS-770	1	1
光安定剤		チソビン327	1	1
		ノクラックSP	1	1
酸化防止剤			1	1
		A-171	2	2
脱水性剤			2	2
			3	
接着性付与剤 (G) 成分		トリエトキシシリル基		
		A-1100	3	
硬化触媒		トリメトキシシリル基		
		A-1120		3
還元率		オクタタンU-220	2	2
		(%)	87	85
クリープ (せん断)			○	○
				x
皮張時間	貯蔵前	(min)	20	15
	貯蔵後	(min)	20	5

【0299】

表5の実施例17に示す様に、有機重合体として(A4)成分の末端にトリエトキシシリル基を有する重合体を用い、接着性付与剤として(G)成分であるトリエトキシシリル基を有するアミノシランを組合せると、還元性および耐クリープ性に優れながら、貯蔵前後での皮張時間の変化が小さく貯蔵安定性が良好である。

10

20

30

40

50

## 【 0 3 0 0 】

( 実施例 1 8 及び比較例 1 1 ~ 1 2 )

表 6 に示す配合処方にしたがって、合成例 2 で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体 ( A - 2 ) 1 0 0 重量部、D I D P 3 0 重量部、脱水剤としてトリエトキシシラン ( コルコート製、エチルシリケート 2 8 ) 2 重量部、接着付与剤として ( H ) 成分である N - ( アミノエチル ) - - アミノプロピルトリメトキシシラン ( 日本ユニカー製、A - 1 1 2 0 ) または N - ( アミノエチル ) - - アミノプロピルトリエトキシシラン ( 信越化学工業製、K B E - 6 0 3 ) 3 重量部、硬化触媒ジブチルスズビスアセチルアセトナート ( 日東化成製、ネオスタン U - 2 2 0 ) 2 重量部を添加し、窒素置換したガラス容器中に密閉し、1 液型硬化性組成物を得た。比較例 1 1 では、この 1 液型硬化性組成物を養生することなく、2 3 湿度 5 0 % R H 条件下で皮張り時間測定を行なった。実施例 1 8 と比較例 1 2 では、これらの 1 液型硬化性組成物を 5 0 で 7 日間養生することにより反応性ケイ素基間のエステル交換反応を促進させた後に、2 3 湿度 5 0 % R H 条件下で皮張り時間測定を行なった。結果を表 6 に示す。

## 【 0 3 0 1 】

【表6】

組成（重量部）		反応性ケイ素 基の構造	実施例	比較例	
有機重合体	(A4)成分			11	12
可塑剤	A-2	トリエトキシシリル基	18	11	12
脱水剤		DIDP	100	100	100
接着性付与剤	(H)成分	エチルシリケート28	30	30	30
		トリメトキシシリル基	2	2	2
硬化触媒		トリメトキシシリル基	3	3	
		トリエトキシシリル基			3
		ネオスタンU-220	2	2	2
	50°C×7日の養生		有	無	有
皮張時間		(min)	3	13	12

【0302】

表6の実施例18に示す様に、有機重合体として(A4)成分の末端にトリエトキシシリル基を有する重合体を用い、接着性付与剤として(H)成分であるメトキシシリル基を有するアミノシランを組合せ、養生によりエステル交換反応を促進させると、有機重合体の

10

20

30

40

50

硬化性を顕著に向上させることができる。

【0303】

(実施例19～20及び比較例13)

合成例10で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-10)100重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、白艶華CCR)120重量部、酸化チタン(石原産業製、タイペークR-820)20重量部、DIDP55重量部、チクソ性付与剤(楠本化成製、ディスパロン6500)2重量部、光安定剤(三共製、サノールLS770)1重量部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン327)1重量部、酸化防止剤(大内新興化学工業製、ノクラックSP)1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン(日本ユニカー製、A-171)2重量部、接着付与剤N- (アミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー製、A-1120)3重量部、および後述の各種硬化触媒を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。硬化触媒として、(E)成分の非スズ触媒であるネオデカン酸(ジャパンエポキシレジン製、パーサティック10)6重量部とアミン(和光純薬工業製、ラウリルアミン)0.75重量部を併用添加したものを実施例19、イソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート)(松本交商製、オルガチックス TC-750)8.5重量部添加したものを実施例20とした。また、ジブチルスズビスアセチルアセトナート(日東化成製、ネオスタンU-220)2重量部添加したものを比較例13とした。

10

【0304】

これらの各組成物を用いて、前述と同様の方法で還元率を測定した結果、実施例19及び実施例20の硬化物は、比較例13の硬化物よりも高い還元率を示した。

20

【0305】

(合成例11)

分子量約2,000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シドを重合させて得られた数平均分子量約25,500の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを用い、合成例1と同様の手順でアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。このアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例1と同様の手順で、トリエトキシシランと反応させ、末端に平均1.5個のトリエトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A-11)を得た。

30

【0306】

(合成例12)

合成例11で得られたアリル末端ポリプロピレンオキシドに対し、合成例1と同様の手順で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端に平均1.5個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体(A-12)を得た。

【0307】

(実施例21及び比較例14～15)

合成例11および合成例12で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-11、A-12)95重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、白艶華CCR)60重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、ビスコライトR)60重量部、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム製、ホワイトンSB)20重量部、DOP40重量部、エポキシ系可塑剤(新日本理化製、サンソサイザーEP-S)20重量部、チクソ性付与剤(楠本化成製、ディスパロン305)3重量部、光硬化性樹脂(東亜合成製、アロニックスM-309)3重量部、光安定剤(三共製、サノールLS770)1重量部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン327)1重量部、酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガノックス1010)1重量部、(F)成分である微小中空体(富士シリシア化学製、フジバルーンH-40)0部又は20部、をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。なお、有機重合体として(A-12)を用い、微小中空体を20部添加したものを実施例21とした。また、有機重合体として(A-12)を用い、微小中空体を0部添加したものを比較例14とし、

40

50



有機重合体として(A-11)を用い、微小中空体を20部添加したものを比較例15とした。

【0308】

硬化剤として、2-エチルヘキサン酸スズ(2価)(日東化成製、U-28)3重量部とアミン(和光純薬工業製、ラウリルアミン)0.75重量部の混合物を用い、上記の主剤と硬化剤を均一に混合し、作業性(糸ひき性)と耐久性を評価した。

【0309】

実施例21の組成物は、比較例14よりも作業性が良好で、かつ、比較例15よりも耐久性が良好であった。

【0310】

(実施例22及び比較例16)

合成例10で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-10)70重量部または合成例1で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-1)95重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、白艶華CCR)60重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、ビスコライトR)60重量部、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム製、ホワイトンSB)20重量部、DOP40重量部、エポキシ系可塑剤(新日本理化製、サンソサイザーEP-S)20重量部、チクソ性付与剤(楠本化成製、ディスパロン305)3重量部、光硬化性樹脂(東亜合成製、アロニックスM-309)3重量部、光安定剤(三共製、サノールLS770)1重量部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン327)1重量部、酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガノックス1010)1重量部をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。なお、有機重合体として(A-10)を70部添加したものを実施例22とし、有機重合体として(A-1)を95部添加したものを比較例16とした。この主剤に、硬化剤として、2-エチルヘキサン酸スズ(2価)(日東化成製、U-28)3重量部とアミン(和光純薬工業製、ラウリルアミン)0.75重量部の混合物を添加し、還元率を測定した。

【0311】

実施例22の組成物は、有機重合体の重量%を低く抑えながら、比較例16よりも高い還元率を示した。

【0312】

(実施例23及び比較例17)

合成例10で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-10)95重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、白艶華CCR)60重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、ビスコライトR)60重量部、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム製、ホワイトンSB)20重量部、DOP40重量部、エポキシ系可塑剤(新日本理化製、サンソサイザーEP-S)20重量部、チクソ性付与剤(楠本化成製、ディスパロン305)3重量部、光硬化性樹脂(東亜合成製、アロニックスM-309)3重量部、光安定剤(三共製、サノールLS770)1重量部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン327)1重量部、酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガノックス1010)1重量部、およびエポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン製、エピコート828)0部又は5部をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。なお、エポキシ樹脂を5部添加したものを実施例23とした。また、エポキシ樹脂を0部添加したものを比較例17とした。この主剤に、硬化剤として、2-エチルヘキサン酸スズ(2価)(日東化成製、U-28)3重量部とアミン(和光純薬工業製、ラウリルアミン)0.75重量部の混合物を添加し、還元率を測定した。

【0313】

実施例23の組成物は、比較例17よりも、高い還元率を示した。

【0314】

(実施例24及び比較例18)

合成例10で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-10)95重量部、表面

10

20

30

40

50

処理膠質炭酸カルシウム（白石工業製、白艶華CCR）60重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム（白石工業製、ビスコライトR）60重量部、重質炭酸カルシウム（白石カルシウム製、ホワイトンSB）20重量部、DOP40重量部、エポキシ系可塑剤（新日本理化製、サンソサイザーEP-S）20重量部、チクソ性付与剤（楠本化成製、ディスパロン305）3重量部、光硬化性樹脂（東亜合成製、アロニックスM-309）3重量部、光安定剤（三共製、サノールLS770）1重量部、紫外線吸収剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌビン327）1重量部、酸化防止剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、イルガノックス1010）1重量部をそれぞれ計量し、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

【0315】

2-エチルヘキサン酸スズ（2価）（日東化成製、U-28）3重量部とアミン（和光純薬工業製、ラウリルアミン）0.75重量部とジブチルスズビスアセチルアセトナート（日東化成製、ネオスタンU-220）0.1重量部の混合物を硬化剤として用いたものを実施例24とし、2-エチルヘキサン酸スズ（2価）（日東化成製、U-28）3重量部とアミン（和光純薬工業製、ラウリルアミン）0.75重量部の混合物を硬化剤として用いたものを比較例18とした。主剤と硬化剤を均一に混合し、還元率と薄層硬化性を評価した。

【0316】

実施例24の組成物は、高い還元率を示しながら、比較例18よりも、良好な薄層硬化性を示した。

【0317】

（合成例13）

特開平11-209639号公報の製造例に従って得られたアリル末端ポリイソブチレンに対し、Pt触媒の存在下で、トリエトキシシランと反応させ、末端にトリエトキシシリル基を有するポリイソブチレン（A-13）を得た。

【0318】

（合成例14）

合成例13で得られたアリル末端ポリイソブチレンに対し、Pt触媒の存在下で、メチルジメトキシシランと反応させ、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリイソブチレン（A-14）を得た。

【0319】

（実施例25及び比較例19）

合成例13および合成例14で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体（A-13、A-14）100重量部に対し、ジブチルスズビスアセチルアセトナート（日東化成製、ネオスタンU-220）2重量部を添加し、硬化物を得た。なお、有機重合体として（A-13）を用いたものを実施例25とし、（A-14）を用いたものを比較例19とした。実施例25の硬化物は比較例19よりも高い還元率を示した。

【0320】

（合成例15）

攪拌機付き反応槽にCuBr（4.2g）、アセトニトリル（27.3g）を加え、窒素雰囲気下で65で15分間攪拌した。これにアクリル酸n-ブチル（100g）、2、5-ジプロモアジピン酸ジエチル（8.8g）、アセトニトリル（16.6g）を添加し、よく攪拌混合した。ペンタメチルジエチレントリアミン（0.17g）を添加し、重合を開始させた。70で加熱攪拌しながら、アクリル酸n-ブチル（400g）を連続的に滴下した。アクリル酸n-ブチルの滴下途中にトリアミン（0.68g）を分割添加した。

【0321】

モノマー反応率が96%に達した時点で残モノマー、アセトニトリルを80で脱揮した後、1,7-オクタジエン（53.7g）、アセトニトリル（132g）、トリアミン（1.69g）を添加し、引き続き70で加熱攪拌し、アルケニル基を有する重合体を含

10

20

30

40

50

有する混合物を得た。

【0322】

混合物中のアセトニトリル、未反応の1,7-オクタジエンを加熱脱揮し、メチルシクロヘキサンで希釈した。不溶な重合触媒を遠心分離機で沈降させ除去した。重合体100部に対して吸着剤6部(キョーワード500SH 3部/キョーワード700SL 3部:共に協和化学(株)製)を重合体のメチルシクロヘキサン溶液に加え、酸素・窒素混合ガス雰囲気下で加熱攪拌した。不溶分を除去し、重合体溶液を濃縮することでアルケニル基を有する重合体(重合体[P1])を得た。

【0323】

得られた重合体[P1]を180で12時間攪拌しながら加熱脱揮(減圧度10torr以下)し、更にその重合体100部をメチルシクロヘキサン400部で希釈し、固形分を除去した後、溶液を濃縮して重合体[P2]を得た。この重合体[P2]の数平均分子量は24800、分子量分布は1.36であった。重合体1分子当たり導入されたアルケニル基の数は1.8個であった。

10

【0324】

この重合体[P2]に、オルトギ酸メチル(アルケニル基に対して1モル当量)、白金触媒(白金金属量として重合体1kgに対して10mg)、1-(2-トリメトキシシリルエチニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン(アルケニル基に対して1.5モル当量)を順に加え混合し、窒素雰囲気下、100で0.5時間加熱攪拌した。アルケニル基が反応により消失したことを<sup>1</sup>H-NMRで確認し、反応混合物を濃縮して目的とするトリメトキシシリル基含有重合体(A-15)を得た。数平均分子量は27900、分子量分布は1.32であった。重合体1分子当たり導入されたシリル基の数は1.7個であった。

20

【0325】

(合成例16)

合成例15で得られた重合体[P2]に対し、合成例15で用いた1-(2-トリメトキシシリルエチニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの代わりにトリエトキシシラン(アルケニル基に対して3モル当量)を用いた以外は合成例15と同様にしてトリエトキシシリル基含有重合体(A-16)を得た。数平均分子量は28600、分子量分布は1.48であった。重合体1分子当たり導入されたシリル基の数は1.5個であった。

30

【0326】

(合成例17)

合成例15で得られた重合体[P2]に対し、合成例15で用いた1-(2-トリメトキシシリルエチニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの代わりにメチルジメトキシシラン(アルケニル基に対して3モル当量)を用いた以外は合成例15と同様にしてメチルジメトキシシリル基含有重合体(A-17)を得た。数平均分子量は28400、分子量分布は1.51であった。重合体1分子当たり導入されたシリル基の数は1.5個であった。

【0327】

(実施例26~28及び比較例20)

反応性ケイ素基を有する有機重合体100重量部に対し、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業製、白艶華CCR)150重量部、重質炭酸カルシウム(丸尾カルシウム製、ナノックス25A)20重量部、酸化チタン(石原産業製、タイペークR-820)10重量部、DIDP60重量部、チクソ性付与剤(楠本化成製、ディスパロン6500)2重量部、光安定剤(三共製、サノールLS765)1重量部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、チヌピン213)1重量部、脱水剤ビニルトリメトキシシラン(日本ユニカー製、A-171)2重量部、接着付与剤N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー製、A-1120)2重量部、硬化触媒としてジブチルスズビスアセチルアセトナート(日東化成製、ネオスタンU-220)

40

50

0.2重量部を添加し、脱水条件下にて実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、1液型硬化性組成物を得た。なお、反応性ケイ素基を有する有機重合体として、合成例15で得られたトリメトキシシリル基を有するアクリル酸エステル系重合体(A-15)を100重量部用いたものを実施例26とし、(A-15)50重量部と合成例4で得られたメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシアリケン系重合体(A-4)50重量部との混合物を合計100重量部用いたものを実施例27とし、合成例16で得られたトリエトキシシリル基を有するアクリル酸エステル系重合体(A-16)を100重量部用いたものを実施例28とし、合成例17で得られたメチルジメトキシシリル基を有するアクリル酸エステル系重合体(A-17)を100重量部用いたものを比較例20とした。実施例26~28の硬化物は比較例20よりも高い復元率を示した。

10

【産業上の利用可能性】

【0328】

本発明の硬化性組成物は、復元性、耐久性、および、耐クリープ性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 寛

兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ高砂工業所内

審査官 一宮 里枝

- (56)参考文献 特開2000-136313(JP,A)  
特開2001-072855(JP,A)  
特開2002-285018(JP,A)  
特開2001-342363(JP,A)  
特開平08-048883(JP,A)  
特開平09-272714(JP,A)  
特開平11-100433(JP,A)  
再公表特許第00/056817(JP,A1)  
特開2001-163918(JP,A)  
特開2001-172515(JP,A)  
特開平08-208996(JP,A)  
特開平09-194728(JP,A)  
特開平11-130931(JP,A)  
特開平08-127724(JP,A)  
特開2002-155201(JP,A)  
日本シーリング工業会 技術委員 滝沢 克,「サイディング材とシーリング」,シーリングニ  
ュース,日本シーリング工業会広報委員会発行,1989年 1月25日,第35号,第19-27頁

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08L 1/00-101/14  
C08K 3/00-13/08  
C09J 1/00-5/10  
C09J 9/00-201/10  
C09K 3/10-3/12