

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年1月12日(12.01.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/282048 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/06 (2006.01) C08K 5/20 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/024631
- (22) 国際出願日: 2022年6月21日(21.06.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-111413 2021年7月5日(05.07.2021) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 矢野 理子 (YANO, Ayako); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 坂部 正臣 (SAKABE, Masaomi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, COATING AGENT, AND CONCRETE STRUCTURE

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物、コーティング剤およびコンクリート構造物

(57) Abstract: Provided is a curable composition that yields a cured product having both excellent transparency and excellent elongation while suppressing the usage amount of (meth)acrylic acid ester monomers having a large number of carbon atoms. The curable composition according to one aspect of the present invention includes (A) a silyl-group-containing (meth)acrylic polymer, (B) a silyl-group-containing polyoxyalkylene polymer having a number-average molecular weight of 20,000 or greater, and (C) a plasticizer having an aromatic ring, wherein: the proportion of units derived from $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ (in the formula, R^1 is a hydrogen atom or a methyl group, and R^2 is a group having nine or more carbon atoms), among all structural units of (A), is 5 wt% or less; the curable composition contains 60 parts by weight or more of (C) per 100 total parts by weight of (A) and (B); and the haze of a cured product obtained through a curing test is 55 or less.

(57) 要約: 炭素数の多い(メタ)アクリル酸エステルモノマーの使用量を抑制しつつ、透明性および伸びがいずれも良好である硬化物を得られる硬化性組成物を提供する。本発明の一態様に係る硬化性組成物は、(A) シリル基含有(メタ)アクリル系重合体と、(B) 数平均分子量が20,000以上である、シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体と、(C) 芳香環を有する可塑剤と、を含む硬化性組成物であって; (A) の全構成単位のうち、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ (式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は炭素数が9個以上の基である) に由来する単位が占める割合は、5重量%以下であり; 硬化性組成物は、(A) および(B) の合計100重量部に対して、(C) を60重量部以上含有し; 硬化試験により得られる硬化物のヘイズが55以下である。

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、硬化物、コーティング剤およびコンクリート構造物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、硬化物、コーティング剤およびコンクリート構造物に関する。

背景技術

[0002] (メタ) アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体を含む硬化性組成物が、従来知られている(例えば、特許文献1を参照)。この硬化性組成物から得られる硬化物は、耐候性が高いため、橋梁や鉄道高架などのコンクリート構造物のコーティング剤として使用されている。コンクリート構造物をコーティングすることにより、エフロレーションの発生やコンクリート片の剥落を防止できる。

[0003] コンクリート構造物のコーティングに用いる硬化物は、伸びおよび透明性に優れていることが好ましい。硬化物の伸びが良好であるならば、コンクリート基材の伸びに追従するように硬化物も変形し、結果として耐久性が高くなる。硬化物が透明であるならば、コーティングを剥がすことなく、コンクリート基材の劣化状況を目視で判断できる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特許出願公開「特開2002-294022号」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 硬化物の伸びを向上させる方法としては、高分子量のポリオキシアルキレン系重合体を用いる方法が知られている。しかし、本発明者らが検討したところ、高分子量のポリオキシアルキレン系重合体を配合した硬化物は、透明性が低い傾向にあることが分かった。

[0006] 硬化物の透明性を向上させる方法としては、炭素数の多い（メタ）アクリル酸エステルをモノマーとする（メタ）アクリル系重合体を用いる方法が知られている。しかし、炭素数の多い（メタ）アクリル酸エステルは高価であり、製造コストがかさんでしまう。

[0007] 本発明の一態様は、炭素数の多い（メタ）アクリル酸エステルモノマーの使用量を抑制しつつ、透明性および伸びがいずれも良好である硬化物を得られる硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様に係る硬化性組成物は、

(A) シリル基含有（メタ）アクリル系重合体と、

(B) 数平均分子量が20,000以上である、シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体と、

(C) 芳香環を有する可塑剤と、

を含む硬化性組成物であって、

上記(A)の全構成単位のうち、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ （式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は炭素数が9個以上の基である）に由来する単位が占める割合は、5重量%以下であり、

上記硬化性組成物は、上記(A)および上記(B)の合計100重量部に対して、上記(C)を60重量部以上含有し、

下記手順で測定される硬化物のヘイズが55以下である：

1. 上記硬化性組成物を、23℃、50%RHにて厚みが約3mmになるように伸ばし、23℃、50%RHにて3日間硬化させる（ただし、上記硬化性組成物に硬化触媒が含まれていない場合は、上記硬化性組成物100重量部に対して1重量部のジブチル錫ジラウレートを加えた後で硬化させる）

；

2. 50℃にて4日間さらに硬化させて、測定サンプルを得る；

3. JIS K 7136に従って、上記測定サンプルのヘイズを測定する；

4. 3 mm厚のサンプルにおけるヘイズに換算する。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様によれば、炭素数の多い（メタ）アクリル酸エステルモノマーの使用量を抑制しつつ、透明性および伸びがいずれも良好である硬化物を得られる硬化性組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施の形態の一例について詳細に説明するが、本発明は、これらに限定されない。

[0011] 本明細書において特記しない限り、数値範囲を表す「A～B」は、「A以上、B以下」を意味する。本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、「アクリル」および／または「メタアクリル」を意味する。

[0012] 本発明の一態様に係る硬化性組成物は、下記の（A）成分、（B）成分および（C）成分を含む。以下、各成分について詳述する。

（A）成分：シリル基含有（メタ）アクリル系重合体

（B）成分：数平均分子量が20,000以上である、シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体

（C）成分：芳香環を有する可塑剤

[0013] [1. シリル基含有（メタ）アクリル系重合体]

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、（A）成分として、シリル基含有（メタ）アクリル系重合体を含む。

[0014] [1. 1. （メタ）アクリル系重合体の主鎖]

（メタ）アクリル系重合体は、主鎖に、（メタ）アクリル系モノマーに由来する構成単位を含む。この構成単位は、1種類のみ（メタ）アクリル系モノマーに由来してもよいし、2種類以上の（メタ）アクリル系モノマーの組合せに由来してもよい。

[0015] （メタ）アクリル系重合体に含まれている（メタ）アクリル系モノマー由来の繰り返し単位は、重合体の全重量の50重量%以上であることが好ましく、70重量%以上がより好ましく、90重量%以上がさらに好ましい。（

メタ) アクリル系モノマー由来の繰り返し単位の含有率が50重量%以上であれば、良好な耐候性および機械物性(伸びなど)が得られる。

[0016] 本発明においては、側鎖が長鎖である(メタ)アクリル系モノマーの使用を低減する。「側鎖が長鎖である(メタ)アクリル系モノマー」とは、式「 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ 」で表され、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は炭素数が9個以上の基であるモノマーを表す。(メタ)アクリル系重合体の全構成単位のうち、側鎖が長鎖である(メタ)アクリル系モノマーに由来する単位が占める割合の上限は、5重量%以下であり、3重量%以下が好ましく、1重量%以下がより好ましい。一実施形態において、(メタ)アクリル系重合体は、側鎖が長鎖である(メタ)アクリル系モノマーに由来する単位を有していない。(メタ)アクリル系重合体の全構成単位のうち、側鎖が長鎖である(メタ)アクリル系モノマーに由来する単位が占める割合の下限は、0重量%以上でありうる。側鎖が長鎖である(メタ)アクリル系モノマーの使用量を抑制することにより、(メタ)アクリル系重合体の製造コストを低減できる。

[0017] 側鎖が長鎖である(メタ)アクリル系モノマーの例としては、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸イコシル、(メタ)アクリル酸ドコシル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸リノレイル、(メタ)アクリル酸イソボルニルが挙げられる。

[0018] 側鎖が長鎖でない(メタ)アクリル系モノマーとは、上記式において、 R^2 が炭素数8個以下の基であるモノマーを表す。このようなモノマーの例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸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

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)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸イソプロポキシエチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(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2,2,2-トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロペンチルエーテル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルが挙げられる。

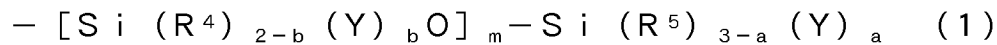
[0019] 上述したモノマーの中では、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチルおよび(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルから選択される1種類以上が好ましい。これらのモノマーは調達コストが低く、(メタ)アクリル系重合体の製造コストを低減する目的に適している。

[0020] さらに、ガラス転移点の観点からは、アクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸2-エチルヘキシルから選択される1種類以上が好ましい。これらのモノマーから得られる(メタ)アクリル系重合体はガラス転移点が低く、重合体の粘度が低くなる。そのため、低温環境下での使用が容易な硬化性組成物が得られる。

[0021] (メタ)アクリル系重合体としては、市販品を用いることもできる。市販の(メタ)アクリル系重合体の例としては、XMAP(登録商標)SA100S、SA110S、SA120S、SA410S(いずれも株式会社カネカ製);ARUFON(登録商標)US-6100、US-6110、US-6120、US-6130、US-6140、US-6150、US-6170、US-6180、US-6190(いずれも東亜合成株式会社製);アクトフローNE-1000(登録商標)(綜研化学株式会社製);Joncryl(登録商標)(BASF製)が挙げられる。

[0022] [1. 2. (メタ)アクリル系重合体のシリル基]

一実施形態において、(メタ)アクリル系重合体のシリル基は、下記一般式(1)により表される。



[0023] 式中、 R^4 および R^5 は、独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または (R') ₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基である(このとき、 R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、3個存在する R' は同一であってもよく、異なってもよい)。 R^4 または R^5 が2個以上存在するとき、当該 R^4 または R^5 は、同一であってもよく、異なってもよい。

[0024] Y は、炭素数1~20のアルコキシ基である。 Y が2個以上存在するとき、当該 Y は同一であってもよく、異なってもよい。

[0025] a は、0、1、2または3である。 b は、0、1または2である。 m は、0~19の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ の関係を満たしている。

[0026] 一般に、アルコキシ基は、炭素数が少ない方が反応性は高い。すなわち、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、の順に、反応性が低くなる。したがって、(メタ)アクリル系重合体の製造方法や用途に応じて、適宜アルコキシ基を選択できる。

[0027] シリル基の具体例としては、ジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基、ジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。

[0028] (メタ)アクリル系重合体に導入されているシリル基の数は、分子全体として、平均して1個以上または1個超が好ましい。一実施形態において、シリル基の数は、好ましくは1、1個以上であり、より好ましくは1、2個以上である。別の実施形態において、シリル基の数は、好ましくは2、2個以上であり、より好ましくは2、4個以上である。(メタ)アクリル系重合体に導入されているシリル基の数の上限は、4、0以下が好ましく、3、5個

以下がより好ましい。シリル基の数が上記の範囲であれば、(メタ)アクリル系重合体を用いた硬化性組成物および硬化物の物性が良好となる。

[0029] (メタ)アクリル系重合体におけるシリル基の位置は、特に限定されない。(メタ)アクリル系重合体において、シリル基は、ランダムに分布していてもよいし、特定の箇所(主鎖の末端部分、分子の末端など)に局在していてもよい。シリル基は、(メタ)アクリル系重合体の主鎖中に位置していてもよいし、分子の末端に位置していてもよい。(メタ)アクリル系重合体の主鎖中に位置している場合、主鎖の末端部分に位置していてもよいし、末端部分以外に位置していてもよい。ここで、主鎖の末端部分とは、主鎖を構成する単位を100モル%とすると、主鎖のいずれか一方の末端から数えて20モル%以内、10モル%以内または5モル%以内に含まれる部分を表す。

(メタ)アクリル系重合体は、主鎖の末端部分または分子の末端のうち少なくとも一方にシリル基を有することが好ましく、主鎖の末端部分または分子の末端のうち両方にシリル基を有することが好ましい。ただし、(メタ)アクリル系重合体分子の一部または全部の末端は、シリル基を有していなくてもよい。

[0030] 一実施形態において、(メタ)アクリル系重合体は、シリル基の含有量が相対的に多いXブロック、および、シリル基の含有量が相対的に少ないYブロック、を有し、分子中にXYジブロック構造またはXYXトリブロック構造を含むことが好ましい。

[0031] なお、(メタ)アクリル系重合体の分子全体の構造は、XYジブロック構造またはXYXトリブロック構造を含んでいれば特に限定されず、例えば、XYXYテトラブロック構造であってもよい。ここで、「XYXトリブロック構造」とは、当業者間で一般に言われている「ABAトリブロック構造」を意味する。

[0032] Xブロックに含まれるシリル基含有モノマー由来の繰り返し単位は、平均で1.0個より多く、1.5個以上が好ましく、1.7個以上がより好ましい。また、Xブロックに含まれるシリル基含有モノマー由来の繰り返し単位

は、Xブロックに含まれる全ての繰り返し単位の重量を基準として、3重量%超が好ましく、4.5重量%以上がより好ましく、5重量%以上がさらに好ましい。

[0033] 好ましい一実施形態において、(メタ)アクリル系重合体はXYXトリブロック重合体であり、(メタ)アクリル系重合体の末端部分を構成するブロック(Xブロック)は、それぞれ、シリル基を1個より多く有することが好ましい。

[0034] Yブロックに含まれるシリル基含有モノマー由来の繰り返し単位は、Yブロックに含まれる全ての繰り返し単位の重量を基準として、0~3重量%であり、0~2重量%が好ましく、0~1重量%がより好ましい。

[0035] 分子中にXYジブロック構造またはXYXトリブロック構造を含む(メタ)アクリル系重合体において、シリル基含有モノマー由来の繰り返し単位は、末端(一端または両端)部分の領域に局在している。

[0036] [1.3.(メタ)アクリル系重合体のその他の物性]

一実施形態において、(メタ)アクリル系重合体の数平均分子量の下限は、1,200以上が好ましく、5,000以上がより好ましく、8,000以上がさらに好ましく、10,000以上が特に好ましく、15,000以上が最も好ましい。(メタ)アクリル系重合体の数平均分子量の上限は、80,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましく、40,000以下がさらに好ましい。(メタ)アクリル系重合体の数平均分子量が上記の範囲であれば、硬化性組成物の粘度が高くなりすぎず、十分な作業性を確保できる。

[0037] 一実施形態において、(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n ;分子量分布)は、1.8以下であることが好ましい。また、(メタ)アクリル系重合体の分子量分布は、より好ましくは1.7以下であり、さらに好ましくは1.6以下であり、さらに好ましくは1.5以下であり、特に好ましくは1.4以下であり、最も好ましくは1.3以下である。分子量分布が大きすぎると硬化性組成物の

粘度が増大し、作業性が低下する傾向にある。

[0038] 本願明細書において、重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定される数値である。GPC測定には、移動相としてテトラヒドロフラン、固定相としてポリスチレンゲルカラムを用いることができる。また、これらの分子量は、ポリスチレン換算で算出できる。

[0039] このように分子量分布の小さい (メタ) アクリル系重合体は、例えば、後述のリビングラジカル重合によって好適に製造することができる。

[0040] [1. 4. (メタ) アクリル系重合体の製造方法]

(メタ) アクリル系重合体の重合方法は特に限定されず、公知の重合方法を用いることができる (ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合など)。SGO (Solid Grade Oligomer; 高温連続塊状重合) と呼ばれる重合方法は、重合溶剤、重合開始剤、連鎖移動剤などをほとんど使用せずに (メタ) アクリル系重合体を得られる方法であるため、好ましい。重合体分子の末端に官能基を導入でき、分子量分布の小さい (メタ) アクリル系重合体を合成できることから、リビング重合が好ましい。リビング重合の例としては、リビングラジカル重合、リビングカチオン重合、リビングアニオン重合が挙げられ、その中でもリビングラジカル重合が (メタ) アクリル系モノマーの重合に適している。リビングラジカル重合の例としては、以下が挙げられる。

・原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization; ATRP (J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614; Macromolecules. 1995, 28, 1721を参照))

・一電子移動重合 (Single Electron Transfer Polymerization; SET-LRP (J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14156; JPSCHEM 2007, 45, 1607を参照))

・可逆移動触媒重合 (Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization; RTCP (「有機触媒で制御するリビングラジカル重合」『高分子論文集

』 68, 223-231 (2011) ;

特開 2014-111798 を参照)

- ・ 可逆的付加-開裂連鎖移動重合法 (RAFT 重合)
- ・ ニトロキシラジカル法 (NMP 法)
- ・ 有機テルル化合物を用いる重合法 (TERP) 法
- ・ 有機アンチモン化合物を用いる重合法 (SBRP 法)
- ・ 有機ビスマス化合物を用いる重合法 (BIRP)
- ・ ヨウ素移動重合法

[0041] (メタ) アクリル系重合体にシリル基を導入する方法としては、特開 2007-302749 号公報に記載の方法や、特開 2018-162394 号公報に記載の方法が挙げられる。特開 2007-302749 号公報に記載の方法は、(メタ) アクリル系重合体の末端の官能基を変換することにより、シリル基を導入する。具体的には、(メタ) アクリル系重合体の分子末端を、水酸基、アルケニル基、シリル基の順番に変換することにより、シリル基を導入する。特開 2018-162394 号公報に記載の方法は、シリル基含有(メタ) アクリル酸エステルモノマーとの共重合により、シリル基を導入する。具体的には、リビング重合の進行段階に応じてシリル基含有(メタ) アクリル酸エステルモノマーの投入量を制御することにより、(メタ) アクリル系重合体分子の末端近傍にシリル基を導入する。これらの方法によって得られるシリル基含有(メタ) アクリル系重合体は、分子の末端または末端近傍に局所的にシリル基を有する。このようなシリル基含有(メタ) アクリル系重合体を使用することは、硬化物の伸びが向上するため、好ましい。

[0042] 上述した製造方法の他にも、ランダム重合によりシリル基含有(メタ) アクリル系重合体を製造してもよい。ランダム重合は、例えば、モノマーおよび重合開始剤を溶媒中で混合し、重合を開始させることにより行える。このときに用いるモノマーは、(メタ) アクリル酸エステルモノマー、シリル基含有(メタ) アクリル酸エステルモノマー、および任意成分で他のモノマー

である。

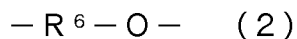
[0043] [2. シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体]

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、(B)成分として、シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体を含む。

[0044] [2. 1. ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖]

ポリオキシアルキレン系重合体の分子構造は、直鎖状であってもよいし、分枝状であってもよい。また、これらの構造を有する分子の混合物であってもよい。これらの中でも、ポリオキシプロピレンジオールおよびポリオキシプロピレントリオールからなる群より選択される1つ以上に由来する主鎖が、特に好ましい。

[0045] ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造の例としては、下記一般式(2)で表される構造が挙げられる。式中、R⁶は2価のアルキレン基である。



[0046] 一般式(2)で表される構造は、ポリオキシアルキレン系重合体の全重量の50重量%以上を占めることが好ましく、70重量%以上を占めることがより好ましく、90重量%以上を占めることがさらに好ましい。

[0047] 一般式(2)中にあるR⁶の構造は、2価のアルキレン基ならば特に限定されない。R⁶は、炭素数1~14のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2~4の直鎖状または分岐状のアルキレン基であることがより好ましい。

[0048] 一般式(2)で表される繰り返し単位は、特に限定されない。具体例としては、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ が挙げられる。この中でも、ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖は、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ からなるポリプロピレンオキシドであることが好ましい。

[0049] ポリオキシアルキレン系重合体は、主鎖構造中にウレタン結合またはウレア結合を含んでいてもよい。

[0050] ポリオキシアルキレン系重合体としては、市販品を用いることもできる。

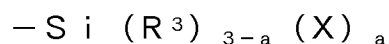
市販のポリオキシアルキレン系重合体の例としては、カネカMSポリマー（登録商標）S810、S257、S327（いずれも株式会社カネカ製）；サイリル（登録商標）SAX220、SAT400、SAX510、SAX520、SAX580、SAX750（いずれも株式会社カネカ製）；エクセスター（登録商標）ES-S2410、ES-S2420、ES-S3630（いずれもAGC株式会社製）；HMS-1603、HMS-1207（いずれも皇馬科技製）が挙げられる。

[0051] 主鎖構造中にウレタン結合またはウレア結合を含んでいるポリオキシアルキレン系重合体の例としては、GENIOSIL STP-E10、STP-E15、STP-E30、STP-E35（いずれもWacker製）、Desmoseal S2876、SXP2749、SXP2774（いずれもCovestro製）、SPUR+1012、SPUR+1015、SPUR+1050、SPUR+1060、SPUR+3030（いずれもMomentive製）、12000DS、30000T、3368T、350A、120N（いずれもRisun Polymer製）が挙げられる。

[0052] [2. 2. ポリオキシアルキレン系重合体のシリル基]

ポリオキシアルキレン系重合体に含まれているシリル基の構造は、特に限定されない。ポリオキシアルキレン系重合体に含まれているシリル基の構造は、[1. 2.] 節で説明した（メタ）アクリル系重合体に含まれているシリル基の構造であってもよい。

[0053] 一実施形態において、ポリオキシアルキレン系重合体に含まれているシリル基の構造は、下記式で表される。



[0054] 式中、1つのシリル基にR³が複数含まれる場合、それらは同一であっても異なってもよい。R³は、シリル基ごとに異なってもよく、炭素原子数1～20の置換または非置換の炭化水素基を表す（置換されている場合には、ヘテロ原子含有基で置換されていてもよい）。R³の例としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基が挙げられる。1つのシリル基にXが複数含まれる場合、それらは同一であっても異なってもよい。Xは、シリル基ごとに異なっていて

もよく、水酸基または加水分解性基を表す。加水分解性基の例としては、アルコキシ基が挙げられる。aは、1、2または3である。

[0055] ポリオキシアルキレン系重合体に含まれているシリル基の例としては、ジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基、ジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。

[0056] ポリオキシアルキレン系重合体に導入されているシリル基の数は、1分子あたり、1.2個超が好ましく、1.2~4.0個がより好ましく、1.5~2.5個がさらに好ましい。シリル基の数が上記の範囲であれば、硬化性組成物に良好な硬化性を与えることができる。

[0057] ポリオキシアルキレン系重合体のシリル基は、分子の少なくとも一方の末端部分に位置することが好ましく、分子の両方の末端部分に位置することがより好ましい。シリル基が分子の末端部分に位置していれば、硬化物に良好な伸びを与えることができる。

[0058] [2.3. ポリオキシアルキレン系重合体のその他の物性]

ポリオキシアルキレン系重合体の数平均分子量の下限は、20,000以上であり、22,000以上が好ましく、25,000以上がより好ましく、27,000以上がさらに好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体の数平均分子量の上限は、例えば、70,000以下でありうる。ポリオキシアルキレン系重合体として、数平均分子量が20,000以上の高分子量の重合体を用いることにより、硬化物の伸びを向上させることができる。

[0059] ポリオキシアルキレン系重合体の分子量分布は、好ましくは1.6以下であり、より好ましくは1.5以下であり、さらに好ましくは1.2以下である。分子量分布が大きすぎると硬化性組成物の粘度が増大し、作業性が低下する傾向にある。

[0060] 本願明細書において、重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) により測定される

数値である。GPC測定には、移動相としてテトラヒドロフラン、固定相としてポリスチレンゲルカラムを用いることができる。また、これらの分子量は、ポリスチレン換算で算出できる。

[0061] [2. 4. ポリオキシアルキレン系重合体の製造方法]

ポリオキシアルキレン系重合体は、通常の方法（苛性アルカリを用いるアニオン重合法）で合成することができる。さらに、セシウム金属触媒、ポルフィリン／アルミ錯体触媒（特開昭61-197631号公報、特開昭61-215622号公報、特開昭61-215623号公報および特開昭61-218632号公報などを参照）、複合金属シアン化錯体触媒（特公昭46-27250号公報、特公昭59-15336号公報など）、ポリフォスファゼン塩からなる触媒（特開平10-273512号公報などを参照）を用いた方法によっても合成することができる。

[0062] ポルフィリン／アルミ錯体触媒、複合金属シアン化錯体触媒またはポリフォスファゼン塩からなる触媒を用いる方法を採用すれば、分子量分布が小さいポリオキシアルキレン系重合体を得ることができる。

[0063] ポリオキシアルキレン系重合体にシリル基を導入する方法は、従来公知の方法を使用することができる。例えば、複合金属シアン化錯体触媒を用いて得られるオキシアルキレン重合体へのシリル基の導入は、特開平3-72527号公報を参照することができる。また、ポリフォスファゼン塩および活性水素を触媒として得られるオキシアルキレン重合体へのシリル基の導入は、特開平11-60723号公報を参照することができる。

[0064] その他にも、以下の導入方法が挙げられる。

(1) 末端に水酸基などの官能基を有するオキシアルキレン重合体と、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て、不飽和基含有オキシアルキレン重合体を得る。あるいは、末端に水酸基などの官能基を有するオキシアルキレン重合体と、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により、不飽和基含有オキシアルキレン重合体を得る。その後、得られた反応生成物にシリル基含有ヒドロシランを作用させて、

ヒドロシリル化する。

(2) (1) と同様にして得た不飽和基含有オキシアルキレン重合体に、メルカプト基およびシリル基含有化合物を反応させる。

(3) 末端にY官能基の官能基を有するオキシアルキレン重合体に、Y'官能基およびシリル基含有化合物を反応させる。ここで、Y官能基とは、水酸基、エポキシ基やイソシアネート基などである。Y'官能基とは、Y官能基に対して反応性を示す官能基である。

[0065] 上記(1)の方法において、シリル基含有ヒドロシラン化合物をアルケニル基に付加させる際には、通常、遷移金属触媒が用いられる。遷移金属触媒の例としては、白金系触媒が挙げられる。白金系触媒の例としては、白金単体；担体に白金固体を分散させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトンなどとの錯体；白金-オレフィン錯体；白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金系触媒以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ が挙げられる。

[0066] 上記(3)の方法で使用できる、Y'官能基およびシリル基含有化合物の例としては、アミノ基含有シラン類(γ-アミノプロピルトリメトキシシランなど)、メルカプト基含有シラン類(γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなど)、エポキシシラン類(γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなど)、ビニル型不飽和基含有シラン類(ビニルトリメトキシシランなど)、塩素原子含有シラン類(γ-クロロプロピルトリメトキシシランなど)、イソシアネート含有シラン類(γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシランなど)、ヒドロシラン類(メチルジメトキシシランなど)が挙げられる。

[0067] [3. 芳香環を有する可塑剤]

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、(C)成分として、芳香環を有する可塑剤を含む。可塑剤として芳香環を有する可塑剤を使用することに

より、硬化物の透明性を向上させることができる。

[0068] 一実施形態において、芳香環を有する可塑剤は、ベンゼン環を有する可塑剤である。一実施形態において、芳香環を有する可塑剤は、芳香族酸エステルおよび芳香族酸アミドからなる群より選択される1種類以上である。本明細書において、「酸エステル」および「酸アミド」と言う場合の「酸」には、カルボン酸に加えて、カルボン酸以外の酸も含まれる。カルボン酸以外の酸の例としては、スルホン酸、リン酸が挙げられる。したがって、芳香族酸エステルには、芳香族カルボン酸エステル、芳香族スルホン酸エステル、芳香族リン酸エステルなどが含まれる。芳香族酸アミドには、芳香族カルボン酸アミド、芳香族スルホン酸アミド、芳香族リン酸アミドなどが含まれる。

[0069] 芳香族酸エステルの例としては、フタル酸エステル（ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ジイソデシルフタレート、ジイソノニルフタレート、ブチルベンジルフタレートなど）、トリメリット酸エステル（トリブチルトリメリテート、トリス（2-エチルヘキシル）トリメリテートなど）が挙げられる。

[0070] 芳香族酸アミドの例としては、ベンゼンスルホンアミド（N-ブチルベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド、N-エチルトルエンスルホンアミド、N-シクロヘキシルトルエンスルホンアミドなど）が挙げられる。

[0071] [4. その他の添加剤]

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、上述の（メタ）アクリル系重合体、ポリオキシアルキレン系重合体および芳香環を有する可塑剤以外にも、種々の添加剤を含有させてもよい。これらの添加剤を含有させることによって、硬化性組成物および硬化物の諸物性を調節することができる。添加剤の例としては、以下が挙げられる。これらの添加剤は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を組合せて用いてもよい。

[0072] (フィラー)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、フィラーを含有させてもよ

い。

[0073] フィラーの例としては、シリカ（ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸など）、繊維状充填材（ガラス繊維およびガラスフィラメントなど）が挙げられる。

[0074] フィラーの配合量は、（メタ）アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の総量100重量部に対して、0～500重量部が好ましく、1～200重量部がより好ましく、2～50重量部が特に好ましい。

[0075] （硬化触媒）

本発明における硬化性組成物は、公知の硬化触媒を用いてシロキサン結合を形成することにより、架橋、硬化させることができる。本明細書において、硬化触媒とは、シリル基同士を縮合してシロキサン結合の形成を触媒する物質を一般に表す。硬化触媒の例としては、錫系硬化触媒および非錫系硬化触媒が挙げられる。

[0076] 錫系硬化触媒の具体例としては、ジアルキル錫カルボン酸塩類（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など）、ジアルキル錫オキサイド類（ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの混合物など）、4価錫化合物（ジアルキル錫オキサイド、ジアルキル錫ジアセテートなど）とアルコキシシリル基含有低分子ケイ素化合物（テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなど）との反応物、2価の錫化合物類（オクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫など）、モノアルキル錫類（モノブチル錫化合物（モノブチル錫トリスオクトエート、モ

ノブチル錫トリイソプロポキシドなど)、モノオクチル錫化合物など)、アミン系化合物と有機錫化合物との反応物または混合物(ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物または混合物など)、キレート化合物(ジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジオクチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ビスエチルアセトナート、ジオクチル錫ビスエチルアセトナートなど)錫アルコール類(ジブチル錫ジメチラート、ジブチル錫ジエチラート、ジオクチル錫ジメチラート、ジオクチル錫ジエチラートなど)が挙げられる。

[0077] この中でも、ジブチル錫オキシドとフタル酸エステルとの混合物およびジブチル錫オキシドとテトラエトキシシランの反応物は、シラノール縮合触媒としての活性が高く、かつ硬化物の着色が少ない点が好ましい。また、ジブチル錫ジラウレートは、硬化性組成物に添加しても着色が少なく、廉価であり、入手が容易である点が好ましい。キレートを有する錫化合物(ジブチル錫ビスアセチルアセトナートなど)は、硬化物を黄色または橙色に着色させる傾向にある。そのため、キレートを有する錫化合物は、使用量を抑制するか、使用しないことが好ましい。

[0078] 錫系硬化触媒の配合量は、(メタ)アクリル系重合体とポリオキシアルキレン系重合体との総量100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。

[0079] 非錫系硬化触媒の例としては、カリウム系硬化触媒(ネオデカン酸カリウム、オクチル酸カリウムなど);チタン化合物(テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラキス(アセチルアセトナート)、ビス(アセチルアセトナート)ジイソプロポキシチタン、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトセテート)など);有機アルミニウム化合物類(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);ジルコニウム化合物類(ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトナート)など);ビスマス化合物類(オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなど)が挙げられる。カリウム系硬化触媒は、硬化物の透明性を

向上できる点において好ましい。

[0080] また、非錫系硬化触媒としてアミジン化合物も使用できる（例えば、国際公開第2008/078654号を参照）。アミジン化合物の例としては、1-(*o*-トリル)ピグアニド、1-フェニルグアニジン、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エンが挙げられる。

[0081] 非錫系硬化触媒の配合量は、(メタ)アクリル系重合体とポリオキシアルキレン系重合体との総量100重量部に対して、0.5~20重量部が好ましく、1~10重量部がより好ましい。

[0082] (脱水剤)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物を1成分型の硬化性組成物として実施する場合には、(i)水分を含有する配合成分を予め脱水および乾燥してから使用するか、または、(ii)各成分の混練中に、加熱・減圧などにより組成物を脱水することが好ましい。この観点から、硬化性組成物に脱水剤を添加することが好ましい。

[0083] 脱水剤の具体例としては、アルコキシシラン化合物が挙げられる。アルコキシシラン化合物は、水と反応することにより組成物を脱水する。アルコキシシラン化合物の例としては、*n*-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルカルバメートメチルトリメトキシシランが挙げられる。この中でもビニルトリメトキシシランおよびメチルカルバメートメチルトリメトキシシランは、脱水効果が高く好適に使用できる。

[0084] 脱水剤（特に、ビニルトリメトキシシランなどの水と反応しうるアルコキシシラン化合物）の配合量は、(メタ)アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の総量100重量部に対して、2~15重量部が好まし

く、3～10重量部がより好ましい。

[0085] (接着性付与剤)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、接着性付与剤を添加してもよい。接着付与剤を添加することにより、硬化物がコンクリートなどの被着体から剥離する危険性を低減できる。また、接着性を向上させるためのプライマーを使用する必要性がなくなる場合もある。この場合は、施工作業の簡略化が期待される。

[0086] 接着性付与剤の例としては、シランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤の具体例としては、イソシアネート基含有シラン類 (γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシランなど)、アミノ基含有シラン類 (γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシランなど)、メルカプト基含有シラン類 (γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシランなど)、エポキシ基含有シラン類 (γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-

エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシランなど) カルボキシシラン類 (β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(β -カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなど)、ビニル型不飽和基含有シラン類(ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシランなど)、ハロゲン含有シラン類(γ -クロロプロピルトリメトキシシランなど)、イソシアヌレートシラン類(トリス(トリメトキシシリル)イソシアヌレートなど)が挙げられる。また、シランカップリング剤を変性させた誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステルなども、シランカップリング剤として用いることができる。

[0087] 接着性付与剤の配合量は、(メタ)アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の総量100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。

[0088] (物性調整剤)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を含有させてもよい。物性調整剤を用いることにより、硬化物の硬度を上げたり、逆に硬化物の硬度を下げて伸びを出したりすることができる。

[0089] 物性調整剤の例としては、アルキルアルコキシシラン類(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など)、アルキルイソプロペノキシシラン(ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -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など)、官能基を有するアルコキシシラン類(γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、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、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなど)、シリコーンワニス類、ポリシロキサン類が挙げられる。

[0090] 物性調整剤の配合量は、(メタ)アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の総量100重量部に対して、0.1~80重量部が好ましく、0.1~50重量部がより好ましい。

[0091] (チクソ性付与剤(垂れ防止剤))

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、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)を含有させてもよい。

[0092] チクソ性付与剤の例としては、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類、シリカ類が挙げられる。

[0093] チクソ性付与剤の配合量は、(メタ)アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の総量100重量部に対して、0.1~50重量部が好ましく、0.2~25重量部がより好ましい。

[0094] (光硬化性物質)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、光硬化性物質を含有させてもよい。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間で化学変化をおこし、物性的変化(硬化など)を生ずる物質である。光硬化性物質を含有させることにより、硬化物表面の粘着性(残留タック)を低減できる。典型的な光硬化性物質は、例えば室内の日の当たる位置(窓付近など)に、1日間、室温にて静置することにより硬化させることができる。光硬化性物質には、有機単量体、オリゴマー、樹脂およびこれらを含む組成物など、多くのものが知られており、その種類は特に限定されない。光硬化性物質の例としては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類、アジド化樹脂が挙げられる。

[0095] 不飽和アクリル系化合物の具体例としては、低分子量アルコール類(エチ

レングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルアルコールなど)の(メタ)アクリル酸エステル類;酸(ビスフェノールA、イソシアヌル酸)または低分子量アルコールなどを、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどで変性させた、アルコール類の(メタ)アクリル酸エステル類;(メタ)アクリル酸エステル類(主鎖がポリエーテルであり末端に水酸基を有するポリエーテルポリオール、主鎖がポリエーテルであるポリオール中でビニル系モノマーをラジカル重合することにより得られるポリマーポリオール、主鎖がポリエステルで末端に水酸基を有するポリエステルポリオール、主鎖がビニル系あるいは(メタ)アクリル系共重合体であり主鎖中に水酸基を有するポリオールなど);エポキシ樹脂(ビスフェノールA型やノボラック型など)と(メタ)アクリル酸を反応させることにより得られるエポキシアクリレート系オリゴマー類;ポリオール、ポリイソシアネート、水酸基含有(メタ)アクリレートなどを反応させることにより得られる分子鎖中に、ウレタン結合および(メタ)アクリル基を有する、ウレタンアクリレート系オリゴマーが挙げられる。

[0096] 光硬化性物質の配合量は、(メタ)アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の総量100重量部に対して、0.01~30重量部が好ましい。

[0097] (空気酸化硬化性物質)

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、空気酸化硬化性物質を含有させてもよい。空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化する不飽和基を有する化合物を指す。空気酸化硬化性物質を含有させることにより、硬化物表面の粘着性(残留タック)を低減できる。典型的な空気酸化硬化性物質は、例えば空気中にて、室内に1日間静置することにより硬化させることができる。

[0098] 空気酸化硬化性物質の例としては、乾性油(桐油、アマニ油など);乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂;アクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコーン樹脂などを乾性油により変性させた物質;1,2-ポリブ

タジエン；1，4-ポリブタジエン；C5～C8ジエンの重合体または共重合体；C5～C8ジエンの重合体または共重合体の各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）が挙げられる。上述した中では、桐油、液状のジエン系重合体およびその変性物が好ましい。

[0099] 空気酸化硬化性物質の配合量は、（メタ）アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の総量100重量部に対して、0.01～30重量部が好ましい。

[0100] （酸化防止剤および光安定剤）

本発明の一実施形態に係る硬化性組成物には、酸化防止剤および／または光安定剤を含有させてもよい。酸化防止剤および光安定剤は、各種のものが知られている。例えば、[猿渡健市 他『酸化防止剤ハンドブック』大成社、1976年] [大沢善次郎 監『高分子材料の劣化と安定化』シーエムシー、1990年、235-242ページ] などに記載された物質が挙げられる。

[0101] 酸化防止剤の例としては、アデカスタブ PEP-36、アデカスタブ AO-23などのチオエーテル系酸化防止剤（以上、全て株式会社ADEKA製）；Irgafos 38、Irgafos 168、Irgafos PEQ（以上、全てBASF製）などリン系酸化防止剤；ヒンダードフェノール系酸化防止剤；が挙げられる。上述した中では、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

[0102] ヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例としては、2，6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2，6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、モノ（またはジもしくはトリ）（ α -メチルベンジル）フェノール、2，2'-メチレンビス（4エチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2，2'-メチレンビス（4メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4，4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、4，4'-チオビス（3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール）、2，5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、2，5-ジ-*t*-アミルヒドロキノン、トリエチレングリコール-ビス-[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4ヒドロキシフェ

ニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオージエチレンビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、*N, N'*-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル) カルシウム、トリス-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、2, 4-ビス [(オクチルチオ) メチル] α -クレゾール、*N, N'*-ビス [3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス (α , α -ジメチルベンジル) フェニル]-2*H*-ベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)-ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2*H*-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル] プロピオネート-ポリエチレングリコール (分子量約300) 縮合物、ヒドロ

キシフェニルベンゾトリアゾール誘導体、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート挙げられる。

[0103] 市販されている酸化防止剤の例としては、ノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH(以上、全て大内新興化学工業株式会社製)；アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-616、アデカスタブAO-635、アデカスタブAO-658、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-15、アデカスタブAO-18、アデカスタブ328、アデカスタブAO-37(以上、全て株式会社ADEKA製)；IRGANOX-245、IRGANOX-259、IRGANOX-565、IRGANOX-1010、IRGANOX-1024、IRGANOX-1035、IRGANOX-1076、IRGANOX-1081、IRGANOX-1098、IRGANOX-1222、IRGANOX-1330、IRGANOX-1425WL(以上、全てBASF製)；SumilizerGM、SumilizerGA-80、SumilizerGS(以上、全て住友化学株式会社製)が挙げられる。

[0104] 光安定剤の例としては、紫外線吸収剤(チヌビンP、チヌビン234、チヌビン320、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン329、チヌビン213(以上、全てBASF製)などのベンゾトリアゾール系化合物；チヌビン1577などトリアジン系光安定剤、CHIMASSORB81などのベンゾフェノン系化合物；チヌビン120(BASF製)などのベンゾエート系化合物；ヒンダードアミン系化合物)が挙げられる。上述した中では、ベンゾトリアゾール系化合物およびヒンダードアミン系化合物が好ましい。

- [0105] ヒンダードアミン系化合物の具体例としては、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} { (2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]、N,N'-ビス(3アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリディニル)エステルが挙げられる。
- [0106] 市販されている光安定剤の例としては、チヌビン622LD、チヌビン144、チヌビン770、チヌビン765、チヌビン123、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL；(以上、全てBASF製)、アデカスタブ LA-52、アデカスタブ LA-57、アデカスタブ LA-62、アデカスタブ LA-67、アデカスタブ LA-63、アデカスタブ LA-68、アデカスタブ LA-82、アデカスタブ LA-87 (以上、全てADEKA製)が挙げられる。
- [0107] 酸化防止剤および光安定剤を、併用してもよい。これらを併用することにより、それぞれの効果がさらに向上し、硬化物の耐熱性、耐候性などが向上することがある。例えば、耐候性を向上させるために、紫外線吸収剤とヒンダードアミン系化合物(HALS)とを組合せることができる。この組合せは、それぞれの薬剤の効果をより向上させることができ、好ましい。
- [0108] 酸化防止剤および/または光安定剤の配合量は、(メタ)アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の総量100重量部に対して、それぞれ、0.1~20重量部が好ましい。
- [0109] [5. 硬化性組成物]
本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、上記に説明した(A)成分、(B)成分および(C)成分を含む。硬化性組成物は、(A)成分、(B)

成分および（C）成分を適宜混合することにより調製できる。

[0110] [5. 1. 硬化性組成物の組成および物性]

硬化性組成物において、ポリオキシアルキレン系重合体の含有量の下限は、（メタ）アクリル系重合体の含有量を100重量部とすると、5重量部以上が好ましく、30重量部以上がより好ましく、40重量部以上がさらに好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体の含有量の上限は、（メタ）アクリル系重合体の含有量を100重量部とすると、300重量部以下が好ましく、280重量部以下がより好ましく、250重量部以下がさらに好ましい。

（メタ）アクリル系重合体とポリオキシアルキレン系重合体の含有比が上記の範囲内ならば、耐候性に優れた硬化物が得られる。より長期間の耐候性を担保するためには、ポリオキシアルキレン系重合体よりも（メタ）アクリル系重合体を多く配合する方が好ましい。

[0111] 硬化性組成物において、芳香環を有する可塑剤の含有量の下限は、（メタ）アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の合計を100重量部として、60重量部以上であり、65重量部以上が好ましく、70重量部以上がより好ましい。芳香環を有する可塑剤の含有量の上限は、（メタ）アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体の合計を100重量部として、300重量部以下が好ましく、150重量部以下がより好ましい。芳香環を有する可塑剤の含有量が60重量部以上であれば、硬化物の透明性を向上させることができる。芳香環を有する可塑剤の含有量が300重量部以下であれば、得られる硬化物が実用的な強度を有するようになる。

[0112] 硬化性組成物は、構成成分が相溶していることが好ましい。本明細書において、「構成成分が相溶している」とは、調製後十分な時間（例えば、3日間）を経た後において、構成成分の分離に起因する境界線が硬化性組成物に見られないことを表す。より詳細な相溶性の評価方法は、後述する実施例を参照。構成成分が相溶している硬化性組成物は、均一な組成物であるため、硬化物の性質が安定しやすい。

[0113] 本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、下記の硬化試験を課して得ら

れる硬化物のヘイズが55以下であり、40以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。硬化試験を課して得られる硬化物のヘイズの下限は、0以上または10以上であってもよい。このような条件を満たす硬化性組成物からは、透明性の高い硬化物が得られる傾向にある。1. 硬化性組成物を、23℃、50%RHにて厚みが約3mmになるように伸ばし、23℃、50%RHにて3日間硬化させる。ただし、硬化性組成物に硬化触媒が含まれていない場合には（2成分型硬化性組成物の主剤である場合など）、硬化性組成物のみでは硬化しないため、硬化性組成物100重量部に対して1重量部のジブチル錫ジラウレートを加えた後に硬化させる。本明細書において、「硬化触媒」とは、シリル基同士を縮合してシロキサン結合の形成を触媒する物質を一般に表す。

2. 50℃にて4日間さらに硬化させて、測定サンプルを得る。

3. JIS K 7136に従って、上記測定サンプルのヘイズを測定する。

4. 3mm厚のサンプルにおけるヘイズに換算する。

[0114] [5. 2. 硬化性組成物の形態および用途]

本発明一実施形態に係る硬化性組成物は、1成分型であってもよいし、2成分型または多成分型であってもよい。1成分型の硬化性組成物とは、全ての配合成分を予め配合した後、密封保存したものである。1成分型の硬化性組成物は、使用後に空気中の湿気により硬化する。一方、2成分型または多成分型の硬化性組成物においては、硬化触媒を含有する硬化剤を別途用意する。2成分型の硬化性組成物は、硬化剤と、(メタ)アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体を含む組成物とを混合して使用する。多成分型の硬化性組成物は、硬化剤と、(メタ)アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体を含む組成物と、任意構成である他の剤(着色剤など)とを混合して使用する。

[0115] 硬化性組成物を2成分型として調製すると、2成分の混合時に、着色剤をさらに添加することができる。着色剤は、例えば、顔料、可塑剤、必要に応

じて充填材を混合し、ペースト化したものが、作業性が高く好ましい。

[0116] また、2成分型の硬化性組成物は、2成分の混合時に遅延剤を添加することができる。これにより、硬化速度を作業現場にて微調整することができる。

[0117] 硬化性組成物の用途は、特に限定されない。一例として、シーリング材（建築用、工業用など）、電気・電子部品材料（太陽電池裏面封止剤など）、電気絶縁材料（電線・ケーブル用絶縁被覆材など）、粘着剤、接着剤（弾性接着剤、コンタクト接着剤、タイル用接着剤など）、塗料、コーティング材、缶蓋などのシール材、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、注型材料、各種成形材料、人工大理石、網入りガラスや合わせガラスの切断部の防錆・防水用封止材、防水剤が挙げられる。

[0118] 硬化性組成物の塗工方法の例としては、手塗り（コテなどを用いる）、ビード塗工、ローラーまたはスプレーによる塗工が挙げられる。強度を高めるためには、2～20mm厚の硬化物が得られるように硬化性組成物を塗工することが好ましい。この場合、硬化性組成物が一定程度以上の粘度を有するように調節することが好ましい。一方、複雑な面に塗工する場合や、作業性を高めたい場合には、低粘度の硬化性組成物をスプレー塗工することが好ましい。この場合、スプレー塗工を数回行えば、所望の厚みに調整できるため好ましい。

[0119] 上述した中でも、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物は、コンクリート構造物のコーティング剤として、特に有用である。コンクリート構造物のコーティング用途に用いる硬化物は、耐候性、透明性および伸びを兼備していることが好ましい。本発明の一実施形態に係る硬化性組成物から得られる硬化物は、上記の特徴を兼備しているため、コンクリート構造物のコーティング用途に好適である。

[0120] 本発明の一態様には、上記に説明した硬化性組成物を含むコンクリート構造物のコーティング剤が含まれる。

[0121] コンクリート構造物のコーティング剤をコンクリート構造物に塗工する際

には、接着性を向上するために、コンクリート構造物にプライマーを塗工してからコーティング剤を塗工することが好ましい。このときに使用するプライマーは、硬化後に透明になり、コーティング剤を塗工した後も透明な外觀が損なわれない物が好ましい。

[0122] 一実施形態においては、本発明の一実施形態に係るコーティング剤に加えて、他の硬化性樹脂をコンクリート構造物に塗工してもよい。本発明の一実施形態に係るコーティング剤の成分として他の硬化性樹脂を含めてもよいし、本発明の一実施形態に係るコーティング剤とは別に他の硬化性樹脂をコンクリート構造物に塗工してもよい。さらに、本発明の一実施形態に係るコーティング剤と、他の部材（ネット、補強布など）を併用して、強度を高めてもよい。

[0123] [6. 硬化物]

本発明の一態様に係る硬化物は、本発明の一態様に係る硬化性組成物を硬化させてなる。

[0124] 硬化物は、透明性が高いことが好ましい。透明性が高い硬化物をコーティングに用いると、基材の状態を確認する際にコーティングを除去する必要がない。それゆえ、透明性の高い硬化物は、コンクリート構造物のコーティング用途に好適である。

[0125] 硬化物のヘイズの上限は、55以下が好ましく、40以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。硬化物のヘイズの下限は、0以上または10以上であってもよい。硬化物の全光線透過率の下限は、60以上が好ましく、70以上がより好ましく、80以上がさらに好ましい。硬化物の全光線透過率の上限は、100以下または95以下であってもよい。本明細書において、硬化物のヘイズは、JIS K 7136に基づく測定値を、サンプルの厚みが3mmである場合に変換した値である。本明細書において、硬化物の全光線透過率は、JIS K 7361-1に基づく測定値を、サンプルの厚みが3mmである場合に変換した値である。

[0126] 硬化物は、伸びが良好であることが好ましい。伸びが良好である硬化物を

コーティングに用いると、基材の伸縮に追従して伸縮できる。それゆえ、伸びの良好な硬化物は、コンクリート構造物のコーティング用途に好適である。

[0127] 本明細書では、硬化物の伸びを、引張試験の結果によって評価する。硬化物の破断時の伸びの下限は、100%超が好ましく、110%以上がより好ましく、130%以上がさらに好ましく、150%以上が特に好ましい。硬化物の破断時の伸びの上限は、例えば、400%以下でありうる。硬化物の破断強度の下限は、0.07MPa以上が好ましく、0.10MPa以上がより好ましく、0.15MPa以上がさらに好ましい。引張試験の具体的な実施方法は、実施例を参照。

[0128] [7. コンクリート構造物]

本発明の一態様は、上述の硬化物またはコーティング剤により表面の少なくとも一部が被覆されている、コンクリート構造物である。コンクリート構造物の例としては、建物、橋梁、高架構造物（鉄道、モノレール、道路など）、トンネルが挙げられる。コンクリート構造物の全表面のうち、硬化物またはコーティング材により被覆されている部分の割合は、例えば、1%以上、3%以上、5%以上または10%以上でありうる。

[0129] [8. まとめ]

<1>

(A) シリル基含有（メタ）アクリル系重合体と、

(B) 数平均分子量が20,000以上である、シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体と、

(C) 芳香環を有する可塑剤と、

を含む硬化性組成物であって、

上記（A）の全構成単位のうち、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ （式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は炭素数が9個以上の基である）に由来する単位が占める割合は、5重量%以下であり、

上記硬化性組成物は、上記（A）および上記（B）の合計100重量部に

対して、上記（C）を60重量部以上含有し、

下記手順で測定される硬化物のヘイズが55以下である、硬化性組成物：

1. 上記硬化性組成物を、23℃、50%RHにて厚みが約3mmになるように伸ばし、23℃、50%RHにて3日間硬化させる（ただし、上記硬化性組成物に硬化触媒が含まれていない場合は、上記硬化性組成物100重量部に対して1重量部のジブチル錫ジラウレートを加えた後で硬化させる）

；

2. 50℃にて4日間さらに硬化させて、測定サンプルを得る；

3. JIS K 7136に従って、上記測定サンプルのヘイズを測定する；

4. 3mm厚のサンプルにおけるヘイズに換算する。

<2>

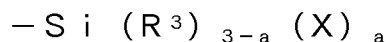
上記（A）は、分子の末端または主鎖の末端部分にシリル基を有する、<1>に記載の硬化性組成物。

<3>

上記（A）は、分子の末端にシリル基を有する、<1>または<2>に記載の硬化性組成物。

<4>

上記（B）は、下記式で表されるシリル基を有する、<1>~<3>のいずれかに記載の硬化性組成物：



式中、

1つのシリル基にR³が複数含まれる場合、それらは同一であっても異なってもよく、

R³は、シリル基ごとに異なってもよく、炭素原子数1~20の置換または非置換の炭化水素基を表し（置換されている場合には、ヘテロ原子含有基で置換されていてもよい）、

1つのシリル基にXが複数含まれる場合、それらは同一であっても異なっ

ていてもよく、

Xは、シリル基ごとに異なってもよく、水酸基または加水分解性基を表し、

aは、1、2または3である。

<5>

上記(C)は、芳香族酸エステルおよび芳香族酸アミドからなる群より選択される1種類以上の化合物を含む、<1>~<4>のいずれかに記載の硬化性組成物。

<6>

<1>~<5>のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる、硬化物。

<7>

3mm厚とした状態におけるヘイズが55以下である、<6>に記載の硬化物。

<8>

<1>~<5>のいずれかに記載の硬化性組成物を含む、コンクリート構造物のコーティング剤。

<9>

<6>もしくは<7>に記載の硬化物または<8>に記載のコーティング剤により、表面の少なくとも一部が被覆されている、コンクリート構造物。

<10>

<1>~<5>のいずれかに記載の硬化性組成物を、コンクリート構造物の表面に塗布する工程を含む、コンクリート構造物のコーティング方法。

<11>

<1>~<5>のいずれかに記載の硬化性組成物を、コンクリート構造物の表面に塗布する工程と、

塗布した上記硬化性組成物を硬化させる工程と、を含む、コンクリート構造物の製造方法。

< 1 2 >

< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の硬化性組成物を含む、シーリング材。

< 1 3 >

< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の硬化性組成物を含む、接着剤。

[0130] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。異なる実施形態に開示されている技術的手段を適宜組合せて得られる実施形態も、本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0131] [合成例 1 : (メタ) アクリル系重合体 (A-1) の合成]

下記の手順により、分子末端にメチルジメトキシシリル基が導入された (メタ) アクリル系重合体 (A-1) を合成した。

1. 攪拌機付ステンレス製反応容器の内部を脱酸素した。反応容器に、7.7 g の臭化第一銅および 200 g のブチルアクリレートをし込み、加熱しながら攪拌した。
2. 反応容器に、90 g のアセトニトリルおよび 17.6 g のジエチル 2,5-ジブロモアジペート (開始剤) を加えて混合した。混合液の温度を約 80°C に調節した後、ペンタメチルジエチレントリアミンを加えて、重合反応を開始させた。
3. 反応容器に、800 g のブチルアクリレートを逐次加えて、重合反応を進めた。重合途中、ペンタメチルジエチレントリアミンを適宜追加して、重合速度を調節した。重合時に使用したペンタメチルジエチレントリアミンの総量は、1.4 g であった。重合反応の進行中、反応容器の内部温度は、約 80 ~ 約 90°C に調節した。
4. モノマー転化率 (重合反応率) が約 95% 以上となった時点で、揮発分を減圧脱揮して除去し、(メタ) アクリル系重合体の濃縮物を得た。
5. 工程 4 で得られた重合体濃縮物に、この濃縮物に、200 g の 1,7-オクタジエン、260 g のアセトニトリル、および 3.1 g のペンタメチルジエチレントリアミンを加えた。

6. 反応容器の内部温度を約80～約90℃に調節しながら、数時間加熱攪拌した。これにより、重合体末端とオクタ1,7-オクタジエンとを反応させ、重合体末端にアルケニル基を導入した。
7. アセトニトリルおよび未反応のオクタ1,7-オクタジエンを減圧脱揮して除去し、末端にアルケニル基を有する重合体の濃縮物を得た。
8. 工程7で得られた濃縮物を酢酸ブチルで希釈し、濾過助剤、吸着剤（キョーワード700SEN、協和化学製）およびハイドロタルサイト（キョーワード500SH、協和化学製）を加えた。
9. 工程8で得られた混合物を80～100℃程度に加熱攪拌した後、固形成分を濾別した。次に、濾液を濃縮して、重合体の粗精製物を得た。
10. 重合体の粗精製物に、熱安定剤（スミライザーGS、住友化学株式会社製）および吸着剤（キョーワード700SENおよびキョーワード500SH）を加えた。
11. 減圧脱揮および加熱攪拌しながら系を昇温し、約170～約200℃にて数時間、減圧脱揮および加熱攪拌を続けた。
12. 吸着剤（キョーワード700SENおよびキョーワード500SH）と、重合体の粗生成物に対して約10倍重量の酢酸ブチルとを加えた。約170～約200℃にてさらに数時間程度、加熱攪拌した。
13. 工程12で得られた処理液を、酢酸ブチルでさらに希釈した後、吸着剤を濾別した。濾液を濃縮し、両末端にアルケニル基を有する重合体を得た。
14. 工程13で得られた重合体500gに、7.7gのメチルジメトキシシラン、2.5gのオルト蟻酸メチル、50mgの白金触媒を混合し、約100℃にて1時間程度、加熱攪拌した。白金触媒としては、ビス（1,3-ジビニルー1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒のイソプロパノール溶液を用いた。
15. 揮発成分（未反応のメチルジメトキシシランなど）を減圧留去し、分子末端にメチルジメトキシシリル基が導入された（メタ）アクリル系重合

体 (A-1) を得た。(メタ) アクリル系重合体 (A-1) は、数平均分子量：27,000、分子量分布：1.2、1分子あたりに導入されたシリル基の数：2.0個であった。

[0132] [合成例2：(メタ) アクリル系重合体 (A-2) の合成]

下記の手順により、分子末端にメチルジメトキシシリル基が導入された(メタ) アクリル系重合体 (A-2) を合成した。

1. 攪拌機付ステンレス製反応容器の内部を脱酸素した。反応容器に、7.7gの臭化第一銅および200gのブチルアクリレートをし込み、加熱しながら攪拌した。
2. 反応容器に、90gのアセトニトリルおよび35.1gのジエチル2,5-ジブromoアジペート(開始剤)を加えて混合した。混合液の温度を約80℃に調節した後、ペンタメチルジエチレントリアミンを加えて、重合反応を開始させた。
3. 反応容器に、800gのブチルアクリレートを逐次加えて、重合反応を進めた。重合途中、ペンタメチルジエチレントリアミンを適宜追加して、重合速度を調節した。重合時に使用したペンタメチルジエチレントリアミンの総量は、1.4gであった。重合反応の進行中、反応容器の内部温度は、約80～約90℃に調節した。
4. モノマー転化率(重合反応率)が約95%以上となった時点で、揮発分を減圧脱揮して除去し、(メタ)アクリル系重合体の濃縮物を得た。
5. 工程4で得られた重合体濃縮物に、この濃縮物に、200gの1,7-オクタジエン、260gのアセトニトリル、および6.1gのペンタメチルジエチレントリアミンを加えた。
6. 反応容器の内部温度を約80～約90℃に調節しながら、数時間加熱攪拌した。これにより、重合体末端とオクタ1,7-オクタジエンとを反応させ、重合体末端にアルケニル基を導入した。
7. アセトニトリルおよび未反応のオクタ1,7-オクタジエンを減圧脱揮して除去し、末端にアルケニル基を有する重合体の濃縮物を得た。

8. 工程7で得られた濃縮物を酢酸ブチルで稀釈し、濾過助剤、吸着剤（キョーワード700SEN、協和化学製）およびハイドロタルサイト（キョーワード500SH、協和化学製）を加えた。

9. 工程8で得られた混合物を80～100℃程度に加熱攪拌した後、固形成分を濾別した。次に、濾液を濃縮して、重合体の粗精製物を得た。

10. 重合体の粗精製物に、熱安定剤（スミライザーGS、住友化学株式会社製）および吸着剤（キョーワード700SENおよびキョーワード500SH）を加えた。

11. 減圧脱揮および加熱攪拌しながら系を昇温し、約170～約200℃にて数時間、減圧脱揮および加熱攪拌を続けた。

12. 吸着剤（キョーワード700SENおよびキョーワード500SH）と、重合体の粗生成物に対して約10倍重量の酢酸ブチルとを加えた。約170～約200℃にてさらに数時間程度、加熱攪拌した。

13. 工程12で得られた処理液を、酢酸ブチルでさらに稀釈した後、吸着剤を濾別した。濾液を濃縮し、両末端にアルケニル基を有する重合体を得た。

14. 工程13で得られた重合体500gに、15gのメチルジメトキシシラン、2.5gのオルト蟻酸メチル、160mgの白金触媒を混合し、約100℃にて1時間程度、加熱攪拌した。白金触媒としては、ビス（1,3-ジビニルー1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン）白金錯体触媒のイソプロパノール溶液を用いた。

15. 揮発成分（未反応のメチルジメトキシシランなど）を減圧留去し、分子末端にメチルジメトキシシリル基が導入された（メタ）アクリル系重合体（A-2）を得た。（メタ）アクリル系重合体（A-2）は、数平均分子量：12,000、分子量分布：1.2、1分子あたりに導入されたシリル基の数：2.0個であった。

[0133] [合成例3：（メタ）アクリル系重合体（A-3）の合成]

下記の手順により、主鎖中にメチルジメトキシシリル基が導入された（メ

タ) アクリル系重合体 (A-3) を合成した。

1. 200 g のイソブチルアルコールを、105℃に加熱した。
2. 204 g のアクリル酸ブチル、45 g のメタクリル酸メチル、45 g のアクリル酸2-エチルヘキシル、6 g の3-メチルアクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、および1.5 g のアゾビスイソブチロニトリル (重合開始剤) からなる混合溶液を、4時間かけて105℃のイソブチルアルコールに滴下し攪拌した。
3. さらに2時間かけて、後重合を行った。これにより、固形分濃度約60%の(メタ)アクリル系重合体 (A-3) 溶液を得た。GPCにより測定した(A-3)の数平均分子量は、9,700であった。

[0134] [合成例4 : (メタ)アクリル系重合体 (A-4) の合成]

下記の手順により、主鎖中にトリメトキシシリル基が導入された(メタ)アクリル系重合体 (A-4) を合成した。

1. 200 g のイソブチルアルコールを、105℃に加熱した。
2. 204 g のアクリル酸ブチル、45 g のメタクリル酸メチル、45 g のアクリル酸2-エチルヘキシル、6 g の3-メチルアクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、および1.5 g のアゾビスイソブチロニトリル (重合開始剤) からなる混合溶液を、4時間かけて105℃のイソブチルアルコールに滴下し攪拌した。
3. さらに2時間かけて、後重合を行った。これにより、固形分濃度約60%の(メタ)アクリル系重合体 (A-4) 溶液を得た。GPCにより測定した(A-4)の数平均分子量は、9,400であった。

[0135] [合成例5 : (メタ)アクリル系重合体 (A-5) の合成]

下記の手順により、主鎖中にメチルジメトキシシリル基が導入された(メタ)アクリル系重合体 (A-5) を合成した。

1. 200 g のイソブチルアルコールを、105℃に加熱した。
2. 204 g のアクリル酸ブチル、45 g のメタクリル酸メチル、36 g のアクリル酸2-エチルヘキシル、9 g のメタクリル酸ステアリル、6 g の

3-メチルアクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、および1.5gのアゾビスイソブチロニトリル（重合開始剤）からなる混合溶液を、4時間かけて105℃のイソブチルアルコールに滴下し攪拌した。

3. さらに2時間かけて、後重合を行った。これにより、固形分濃度約60%の（メタ）アクリル系重合体（A-5）溶液を得た。GPCにより測定した（A-5）の数平均分子量は、10,600であった。

[0136] （メタ）アクリル系重合体は、側鎖が長鎖である（メタ）アクリル系モノマーに該当する、メタクリル酸ステアリル由来の単位を含んでいる。（メタ）アクリル系重合体（A-5）の全構成単位のうち、メタクリル酸ステアリルに由来する単位が占める割合は、3重量%である（配合したモノマーの重量比から計算した）。

[0137] [合成例6：ポリオキシアルキレン系重合体（B-1）の合成]

下記の手順により、分子末端にメチルジメトキシシリル基が導入されたポリオキシアルキレン系重合体（B-1）を合成した。

1. プロピレンオキシドを重合して、数平均分子量：約28,500のポリプロピレンオキシドを得た。開始剤には、ポリオキシプロピレンジオールを用いた（分子量：約10,000）。触媒には、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体を用いた。得られたポリプロピレンオキシドは、分子の両末端が水酸基である。

2. ポリプロピレンオキシド分子末端の水酸基に対して1.2当量のNaOMeを、メタノール溶液として加えた。メタノールは留去した。

3. 塩化アリルを加えて、ポリプロピレンオキシド分子末端の水酸基をアリル基に変換した。これにより、未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。

4. 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、300重量部のn-ヘキサンおよび300重量部の水を混合して攪拌した。その後、遠心分離により水を除去した。

5. 得られた溶液に、300重量部の水を再度混合して攪拌した。その後

、遠心分離により水を除去した。

6. 減圧脱揮によりヘキサンを除去した。これにより、精製されたアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。

7. 精製されたアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、0.96重量部のメチルジメトキシシランを加えて、90℃にて2時間反応させた。触媒には、白金ビニルシロキサン錯体のイソプロパノール溶液（白金含量：3wt%）を用いた。触媒の系内濃度は、150ppmであった。これにより、ポリオキシアルキレン系重合体（B-1）を得た。

[0138] ポリオキシアルキレン系重合体（B-1）は、末端にメチルジメトキシシリル基が導入されているポリプロピレンオキシドであり、数平均分子量は約28,500であった。¹H-NMRで測定したところ、ポリオキシアルキレン系重合体（B-1）の分子末端におけるメチルジメトキシシリル基導入率は、78%であった。

[0139] [合成例7：ポリオキシアルキレン系重合体（B-2）の合成]

下記の手順により、分子末端にメチルジメトキシシリル基が導入されたポリオキシアルキレン系重合体（B-2）を合成した。

1. プロピレンオキシドを重合して、数平均分子量：約25,500のポリプロピレンオキシドを得た。開始剤には、ポリオキシプロピレンジオールを用いた（分子量：約3,000）。触媒には、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体を用いた。得られたポリプロピレンオキシドは、分子の両末端が水酸基である。

2. 合成例6の工程2～6と同様の手順により、精製されたアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。

3. 精製されたアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、0.90重量部のメチルジメトキシシランを加えて、90℃にて2時間反応させた。触媒には、白金ビニルシロキサン錯体のイソプロパノール溶液（白金含量：3wt%）を用いた。触媒の系内濃度は、150ppmであった。これにより、ポリオキシアルキレン系重合体（B-2）を得た。

[0140] ポリオキシアルキレン系重合体（B-2）は、末端にメチルジメトキシシリル基が導入されているポリプロピレンオキシドであり、数平均分子量は約25,500であった。¹H-NMRで測定したところ、ポリオキシアルキレン系重合体（B-2）の分子末端におけるメチルジメトキシシリル基導入率は、70%であった。

[0141] [合成例8：ポリオキシアルキレン系重合体（B-3）の合成]

下記の手順により、分子末端にトリメトキシシリル基が導入されたポリオキシアルキレン系重合体（B-3）を合成した。

1. 合成例6の工程7において、精製されたアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、メチルジメトキシシランの代わりに1.5重量部のトリメトキシシランを加えて、90℃にて2時間反応させた。触媒には、白金ビニルシロキサン錯体のイソプロパノール溶液（白金含量：3wt%）を用いた。触媒の系内濃度は、150ppmであった。これにより、ポリオキシアルキレン系重合体（B-3）を得た。

[0142] ポリオキシアルキレン系重合体（B-3）は、末端にトリメトキシシリル基が導入されているポリプロピレンオキシドであり、数平均分子量は約28,500であった。¹H-NMRで測定したところ、ポリオキシアルキレン系重合体（B-3）の分子末端におけるトリメトキシシリル基導入率は、78%であった。

[0143] [合成例9：ポリオキシアルキレン系重合体（P-1）の合成]

下記の手順により、分子末端にメチルジメトキシシリル基が導入されたポリオキシアルキレン系重合体（P-1）を合成した。

1. プロピレンオキシドを重合して、数平均分子量：約16,400のポリプロピレンオキシドを得た。開始剤には、ポリオキシプロピレントリオールを用いた（分子量：約3,000）。触媒には、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体を用いた。得られたポリプロピレンオキシドは、分子の3つの末端が水酸基である。

2. 合成例6の工程2～6と同様の手順により、精製されたアリル末端ポ

リプロピレンオキシドを得た。

3. 精製されたアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、1.80重量部のメチルジメトキシシランを加えて、90℃にて2時間反応させた。触媒には、白金ビニルシロキサン錯体のイソプロパノール溶液（白金含量：3wt%）を用いた。触媒の系内濃度は、150ppmであった。これにより、ポリオキシアルキレン系重合体（P-1）を得た。

[0144] ポリオキシアルキレン系重合体（P-1）は、末端にメチルジメトキシシリル基が導入されているポリプロピレンオキシドであり、数平均分子量は約16,400であった。¹H-NMRで測定したところ、ポリオキシアルキレン系重合体（P-1）の分子末端におけるメチルジメトキシシリル基導入率は、70%であった。ポリオキシアルキレン系重合体（P-1）は、数平均分子量が20,000未満であるので、本発明における（B）成分には該当しない。

[0145] [合成例10：ポリオキシアルキレン系重合体（P-2）の合成]

下記の手順により、分子末端にメチルジメトキシシリル基が導入されたポリオキシアルキレン系重合体（P-2）を合成した。

1. ポリオキシプロピレンジオール（数平均分子量：約3,000）をジヤンプ反応させて、分子鎖を伸ばした。これにより、数平均分子量：約14,000のポリプロピレンオキシドを得た。得られたポリプロピレンオキシドは、分子の両末端が水酸基である。

2. 合成例6の工程2～6と同様の手順により、精製されたアリル末端ポリプロピレンオキシドを得た。

3. 精製されたアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、1.50重量部のメチルジメトキシシランを加えて、90℃にて2時間反応させた。触媒には、白金ビニルシロキサン錯体のイソプロパノール溶液（白金含量：3wt%）を用いた。触媒の系内濃度は、150ppmであった。これにより、ポリオキシアルキレン系重合体（P-2）を得た。

[0146] ポリオキシアルキレン系重合体（P-2）は、末端にメチルジメトキシシ

リル基が導入されているポリプロピレンオキシドであり、数平均分子量は約14,000であった。¹H-NMRで測定したところ、ポリオキシアルキレン系重合体(P-2)の分子末端におけるメチルジメトキシシリル基導入率は、60%であった。ポリオキシアルキレン系重合体(P-2)は、数平均分子量が20,000未満であるので、本発明における(B)成分には該当しない。

[0147] [材料]

実施例および比較例では、下記の材料を用いて硬化性組成物を調製した。

●可塑剤

- ・ジイソデシルフタレート：DIDP（株式会社ジェイ・プラス製）
- ・ジイソノニルフタレート：DINP（株式会社ジェイ・プラス製）
- ・N-n-ブチルベンゼンスルホンアミド：トップサイザー7号（富士アミドケミカル株式会社製）
- ・ポリプロピレングリコール：PPG3000（三井化学株式会社製、分子量：3000）
- ・シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イソノニル：HEXAMOLL DINCH（BAS F製）

●フィラー

- ・ヒュームドシリカ：AEROSIL R812（EVONIK製）

●接着性付与剤

- ・アミノプロピルトリメトキシシラン：A-1110（Momentive製）

●硬化触媒

- ・ジブチル錫系硬化触媒：FOMREZ SUL-11C（Momentive製）
- ・カリウム系硬化触媒：TIB KAT K25（TIB CHEMICAL製）
- ・ジオクチル錫系硬化触媒：ネオスタンU-810（日東化成株式会社製）

[0148] [測定方法]

[数平均分子量]

数平均分子量の測定には以下の装置を用いた。測定値は、ポリスチレン換

算分子量である。

- ・送液システム：HLC-8120GPC（東ソー株式会社製）
- ・カラム：TSK-GEL Hタイプ（東ソー株式会社製）
- ・溶媒：THF

[0149] [末端シリル基の導入率]

$^1\text{H-NMR}$ 測定の結果から、末端シリル基の導入率を計算した。 $^1\text{H-NMR}$ 測定には以下の装置を用いた。

- ・測定器：JNM-LA400（日本電子株式会社製）
- ・溶媒： CDCl_3

[0150] [硬化性組成物の相溶性]

（メタ）アクリル系重合体、ポリオキシアルキレン系重合体および可塑剤を混練して得られた硬化性組成物を透明な8K瓶に入れて、 23°C 50%RHにて3日間静置した。その後、目視にて外観を観察し、成分の相溶性を評価した。具体的には、硬化性組成物の構成成分の一部が分離したことによる境界線の有無を確認した。境界線がなければ、相溶性が高いと言える。

[0151] [硬化物の透明性（ヘイズおよび全光線透過率）]

ヘイズとは、プラスチックの曇り度合いであり、光が散乱するほど大きな値となる。全光線透過率とは、試験サンプルを通過した光量を入射した光量で割った値であり、透明度が高いほど大きい値となる。

[0152] 色彩・濁度同時測定器（COH400、日本電色工業株式会社製）を用いて、ヘイズおよび全光線透過率を測定した。ヘイズの測定はJIS K 7136に基づいて行われている。全光線透過率の測定は、JIS K 7361-1に基づいて行われている。ヘイズおよび全光線透過率の値は、測定値を補正して、サンプルの厚みが3mmである場合の値に変換している。

[0153] [硬化物の伸び（破断強度および破断時の伸び）]

以下の手順で硬化物の伸びを評価した。

1. 得られた硬化物から、JIS 3号ダンベル型の試験片を打ち抜いた。
2. オートグラフ（株式会社島津製作所製）を用いて引張試験を行い、破

断強度 (MPa) および破断時の伸び (%) を測定した。引張速度は 200 mm/分であった。測定時の環境は 23℃、50%RH であった。

[0154] [実施例 1～3、7、8、比較例 1～9]

以下の手順により、フィラーを含有しない硬化性組成物および硬化物を調製した。評価結果を表 1 に示す。

1. (メタ) アクリル系重合体、ポリオキシアルキレン系重合体および可塑剤を、表 1 に記載の分量だけ加えて混練し、硬化性組成物を得た。
2. 得られた硬化性組成物に、接着付与剤および硬化触媒を、表 1 に記載の分量だけ加えて混練した。
3. 得られた混合物を厚さ約 3 mm のシート状に成形し、23℃、50%RH にて 3 日間硬化させた。その後、50℃ にて 4 日間さらに硬化させた。これにより、硬化物を得た。

[0155] 合成例 3～5 に記載の通り、(メタ) アクリル系重合体 (A-3)～(A-5) は、イソブチルアルコール溶液として得られた。硬化性組成物の調製の際には、イソブチルを除去した。具体的には、(メタ) アクリル系重合体およびポリオキシアルキレン系重合体を攪拌して均一になるまで混合した後、エバポレーターを用いて減圧し、イソブチルアルコールを除去した。表 1 に記載の (メタ) アクリル系重合体 (A-3)～(A-5) の量には、イソブチルアルコールは含まれない。

[0156] [実施例 4～6]

以下の手順により、フィラーを含有する硬化性組成物および硬化物を調製した。評価結果を表 1 に示す。

1. (メタ) アクリル系重合体、ポリオキシアルキレン系重合体、可塑剤およびフィラーを、表 1 に記載の分量だけ加えて混練した。
2. 3 本ペイントロールに 3 回かけてさらに分散させることにより、硬化性組成物を得た。
3. 実施例 1 の工程 2、3 と同様の手順により、硬化物を得た。

[0157]

[表1]

表 1

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A) 成分 (メタ)アクリル系重合体	(メタ)アクリル系重合体 (A-1) 数平均分子量: 27,000	70		70	70	70	50			
	(メタ)アクリル系重合体 (A-2) 数平均分子量: 12,000		70							
	(メタ)アクリル系重合体 (A-3) 数平均分子量: 9,700							50		
	(メタ)アクリル系重合体 (A-4) 数平均分子量: 9,400								50	
	(メタ)アクリル系重合体 (A-5) 数平均分子量: 10,600									50
(B) 成分 ポリオキシアルキレン系重合体	ポリオキシアルキレン系重合体 (B-1) 数平均分子量: 28,500	30	30	30	30	30	50	50		50
	ポリオキシアルキレン系重合体 (B-2) 数平均分子量: 25,500									
	ポリオキシアルキレン系重合体 (B-3) 数平均分子量: 28,500								50	
(B) 成分ではない ポリオキシアルキレン系重合体	ポリオキシアルキレン系重合体 (P-1) 数平均分子量: 16,400									
	ポリオキシアルキレン系重合体 (P-2) 数平均分子量: 14,000									
(C) 成分 可塑剤	ジイソデシルフタレート	70	70		70			80	80	80
	ジイソニルフタレート						70			
	N-n-ブチルベンゼンスルホンアミド			70		70				
(C) 成分ではない 可塑剤	ポリプロピレングリコール									
	シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イソノール									
ファイバー	ヒュームドシリカ				5	5	5			
接着性付与剤	アミノプロピルトリアキシシラン	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硬化触媒	ジブチル錫系硬化触媒	1	1	1	1	1		0.5		0.5
	カリウム系硬化触媒						1			
	ジオクチル錫系硬化触媒									0.1
硬化性組成物	外観 (境界線の有無)	無	無	無	無	無	無	無	無	無
硬化物	透明性	A	A	A	B	B	A	A	A	B
	ヘイズ	26	28	24	34	36	21	47	32	51
	全光線透過率	82	82	88	83	66	82	74	84	76
	破断強度 (MPa)	0.09	0.12	0.09	0.24	0.23	-	0.12	0.14	0.21
	破断時の伸び (%)	110	110	110	220	190	-	240	160	150

硬化物の透明性評価基準 A: ヘイズが 30 未満 B: ヘイズが 30-55 C: ヘイズが 55 超

表 1 の続き

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A) 成分 (メタ)アクリル系重合体	(メタ)アクリル系重合体 (A-1) 数平均分子量: 27,000	70	50	50	50	50		70	50		
	(メタ)アクリル系重合体 (A-2) 数平均分子量: 12,000						70				
	(メタ)アクリル系重合体 (A-3) 数平均分子量: 9,700									50	
	(メタ)アクリル系重合体 (A-4) 数平均分子量: 9,400										
	(メタ)アクリル系重合体 (A-5) 数平均分子量: 10,600										50
(B) 成分 ポリオキシアルキレン系重合体	ポリオキシアルキレン系重合体 (B-1) 数平均分子量: 28,500	30	50					30	50	50	50
	ポリオキシアルキレン系重合体 (B-2) 数平均分子量: 25,500			50							
	ポリオキシアルキレン系重合体 (B-3) 数平均分子量: 28,500										
(B) 成分ではない ポリオキシアルキレン系重合体	ポリオキシアルキレン系重合体 (P-1) 数平均分子量: 16,400				50						
	ポリオキシアルキレン系重合体 (P-2) 数平均分子量: 14,000					50	30				
(C) 成分 可塑剤	ジイソデシルフタレート	50	50	50	50	50	70			10	10
	ジイソニルフタレート										
	N-n-ブチルベンゼンスルホニアミド										
(C) 成分ではない 可塑剤	ポリプロピレングリコール							70			
	シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸イソニル フィラー								70		
接着性付与剤	アミノプロピルトリメキシラン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硬化触媒	ジブチル錫系硬化触媒	1	1	1	1	1	1	1	1	0.5	0.5
	カリウム系硬化触媒										
	ジオクチル錫系硬化触媒										
硬化性組成物	外観 (境界線の有無)	無	有	有	無	無	無	有	有	有	無
硬化物	透明性	C	C	C	B	C	A	C	C	C	C
	ヘイズ	65	88	80	33	58	23	91	84	94	93
	全光線透過率	87	88	66	82	79	83	83	88	49	47
	破断強度 (MPa)	0.13	0.20	0.17	0.14	0.09	0.03	0.19	0.16	0.49	0.35
	破断時の伸び (%)	130	200	200	80	100	40	250	200	270	225

硬化物の透明性評価基準 A: ヘイズが 30 未満 B: ヘイズが 30-55 C: ヘイズが 55 超

[0158] [結果]

実施例 1～9 に係る硬化物は、(A) 成分、(B) 成分および (C) 成分の全てを含んでいた。同じく、実施例 1～9 に係る硬化物における (C) 成分の配合量は、(A) 成分および (B) 成分の合計を 100 重量部とすると、60 重量部以上であった。その結果、実施例 1～9 に係る硬化物は、透明性が高かった (とりわけ、ヘイズが低かった)。

[0159] 実施例 1～3 と実施例 4、5 とを比較すると、フィラーの配合により、硬化物の透明性がやや低下する傾向にあることが分かった。実施例 4、5 と実施例 6 とを比較すると、カリウム系硬化触媒を用いると、フィラーを配合した場合でも、硬化物の透明性を高く保てること分かった。

[0160] 実施例 7～9 では、(A) 成分として、シリル基が主鎖中にランダムに導入された (メタ) アクリル系重合体 (A-3)～(A-5) を使用した。実

実施例 7～9 においては、(A) 成分および (B) 成分の混合物には白濁が見られたが、さらに (C) 成分を加えることにより透明化した。このときに加えた (C) 成分の量は、(A) 成分および (B) 成分の合計を 100 重量部とすると、60 重量部以上 (80 重量部) であった。実施例 7～9 に係る硬化物の透明性は、最終的に、他の実施例と同等またはそれ以上であった。

[0161] 比較例 1～3 に係る硬化物における (C) 成分の配合量は、(A) 成分および (B) 成分の合計を 100 重量部とすると、60 重量部未満であった。比較例 1～3 に係る硬化物は、透明性に劣る傾向にあった。

[0162] 比較例 4～6 に係る硬化物は、ポリオキシアルキレン系重合体の数平均分子量が 20,000 未満であり、したがって (B) 成分を含んでいなかった。比較例 4～6 に係る硬化物は、伸びが不足する傾向にあった。

[0163] 比較例 7、8 に係る硬化物は、芳香環を含まない可塑剤のみが配合されており、したがって (C) 成分を含んでいなかった。比較例 7、8 に係る硬化物は、透明性に劣る傾向にあった。

[0164] 比較例 9、10 における (C) 成分の配合量は、(A) 成分および (B) 成分の合計を 100 重量部とすると、60 重量部未満 (10 重量部) であった。その結果、比較例 9、10 に係る硬化物は、実施例 7 に係る硬化物と比較して透明性に劣っていた。

[0165] 比較例 1 と比較例 2、3 とを比較すると、硬化性組成物の外観 (境界線の有無) は、硬化物の透明性とは相関しないことが分かる。すなわち、特許文献 1 に記載されている相溶性評価は、硬化物の透明性は異なる性質を評価していることが分かる。

[0166] 実施例 9 に示すように、側鎖が長鎖である (メタ) アクリル系モノマーに由来する単位を少量含んでいる (A) 成分であっても、(B) 成分および (C) 成分と適切に組合せれば、透明性に優れた硬化物が得られることが分かる。ただし、材料コストの観点からは、側鎖が長鎖である (メタ) アクリル系モノマーの使用量は、多くなりすぎない (例えば、5 重量%以下) ことが好ましい。

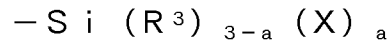
産業上の利用可能性

[0167] 本発明は、例えば、コンクリート構造物のコーティングに利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) シリル基含有（メタ）アクリル系重合体と、
(B) 数平均分子量が20,000以上である、シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体と、
(C) 芳香環を有する可塑剤と、
を含む硬化性組成物であって、
上記（A）の全構成単位のうち、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$
（式中、 R^1 は水素原子またはメチル基であり、 R^2 は炭素数が9個以上の基である）に由来する単位が占める割合は、5重量%以下であり、
上記硬化性組成物は、上記（A）および上記（B）の合計100重量部に対して、上記（C）を60重量部以上含有し、
下記手順で測定される硬化物のヘイズが55以下である、硬化性組成物：
1. 上記硬化性組成物を、23℃、50%RHにて厚みが約3mmになるように伸ばし、23℃、50%RHにて3日間硬化させる（ただし、上記硬化性組成物に硬化触媒が含まれていない場合は、上記硬化性組成物100重量部に対して1重量部のジブチル錫ジラウレートを加えた後で硬化させる）；
2. 50℃にて4日間さらに硬化させて、測定サンプルを得る；
3. JIS K 7136に従って、上記測定サンプルのヘイズを測定する；
4. 3mm厚のサンプルにおけるヘイズに換算する。
- [請求項2] 上記（A）は、分子の末端または主鎖の末端部分にシリル基を有する、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 上記（A）は、分子の末端にシリル基を有する、請求項1または2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 上記（B）は、下記式で表されるシリル基を有する、請求項1～3

のいずれか1項に記載の硬化性組成物：



式中、

1つのシリル基に R^3 が複数含まれる場合、それらは同一であっても異なってもよく、

R^3 は、シリル基ごとに異なってもよく、炭素原子数1～20の置換または非置換の炭化水素基を表し（置換されている場合には、ヘテロ原子含有基で置換されていてもよい）、

1つのシリル基に X が複数含まれる場合、それらは同一であっても異なってもよく、

X は、シリル基ごとに異なってもよく、水酸基または加水分解性基を表し、

a は、1、2または3である。

[請求項5] 上記(C)は、芳香族酸エステルおよび芳香族酸アミドからなる群より選択される1種類以上の化合物を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化させてなる、硬化物。

[請求項7] 3mm厚とした状態におけるヘイズが55以下である、請求項6に記載の硬化物。

[請求項8] 請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を含む、コンクリート構造物のコーティング剤。

[請求項9] 請求項6もしくは7に記載の硬化物または請求項8に記載のコーティング剤により、表面の少なくとも一部が被覆されている、コンクリート構造物。

[請求項10] 請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を、コンクリート構造物の表面に塗布する工程を含む、コンクリート構造物のコーティング方法。

- [請求項11] 請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を、コンクリート構造物の表面に塗布する工程と、
塗布した上記硬化性組成物を硬化させる工程と、を含む、コンクリート構造物の製造方法。
- [請求項12] 請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を含む、シーリング材。
- [請求項13] 請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を含む、接着剤
。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/024631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 33/06</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/12</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/20</i> (2006.01)i; <i>C08L 71/02</i> (2006.01)i FI: C08L33/06; C08K5/12; C08K5/20; C08L71/02		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L33/06; C08K5/12; C08K5/20; C08L71/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-088481 A (KANEKA CORP.) 15 May 2014 (2014-05-15) claims, examples	1-13
X	JP 2009-096899 A (KANEKA CORP.) 07 May 2009 (2009-05-07) claims, examples, paragraphs [0046], [0047]	1-13
A	WO 2006/112340 A1 (KANEKA CORP.) 26 October 2006 (2006-10-26) entire text	1-13
A	JP 2005-097455 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 14 April 2005 (2005-04-14) entire text	1-13
A	JP 2001-131424 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15 May 2001 (2001-05-15) entire text	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 August 2022		Date of mailing of the international search report 06 September 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/024631

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2014-088481 A	15 May 2014	(Family: none)	
JP 2009-096899 A	07 May 2009	(Family: none)	
WO 2006/112340 A1	26 October 2006	US 2009/0087635 A1 entire text EP 1873208 A1 entire text	
JP 2005-097455 A	14 April 2005	(Family: none)	
JP 2001-131424 A	15 May 2001	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 33/06(2006.01)i; C08K 5/12(2006.01)i; C08K 5/20(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i FI: C08L33/06; C08K5/12; C08K5/20; C08L71/02</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L33/06; C08K5/12; C08K5/20; C08L71/02</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2014-088481 A (株式会社カネカ) 15.05.2014 (2014 - 05 - 15) 特許請求の範囲、実施例	1-13								
X	JP 2009-096899 A (株式会社カネカ) 07.05.2009 (2009 - 05 - 07) 特許請求の範囲、実施例、 [0046]、 [0047]	1-13								
A	WO 2006/112340 A1 (株式会社カネカ) 26.10.2006 (2006 - 10 - 26) 全文	1-13								
A	JP 2005-097455 A (東亜合成株式会社) 14.04.2005 (2005 - 04 - 14) 全文	1-13								
A	JP 2001-131424 A (旭硝子株式会社) 15.05.2001 (2001 - 05 - 15) 全文	1-13								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	29.08.2022	国際調査報告の発送日 06.09.2022								
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 北田 祐介 4J 4868 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/024631

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-088481 A	15.05.2014	(ファミリーなし)	
JP 2009-096899 A	07.05.2009	(ファミリーなし)	
WO 2006/112340 A1	26.10.2006	US 2009/0087635 A1 全文 EP 1873208 A1 全文	
JP 2005-097455 A	14.04.2005	(ファミリーなし)	
JP 2001-131424 A	15.05.2001	(ファミリーなし)	