

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-150380

(P2010-150380A)

(43) 公開日 平成22年7月8日(2010.7.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 101/10 (2006.01)</b>	CO8L 101/10	4J002
<b>CO8G 77/42 (2006.01)</b>	CO8G 77/42	4J005
<b>CO8L 71/02 (2006.01)</b>	CO8L 71/02	4J246
<b>CO8G 65/333 (2006.01)</b>	CO8G 65/333	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-329829 (P2008-329829)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成20年12月25日 (2008.12.25)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	佐藤 功 茨城県神栖市東和田25番地 旭硝子ウレタン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】硬化物の良好な柔軟性および伸びが得られるとともに、硬化速度、および塗料との密着性も良好である硬化性組成物を提供する。

【解決手段】  $-Si(OR^1)_3$  [  $R^1$  は炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基を表わす。 ] で表される反応性ケイ素基を 1 分子中に平均して 1 . 2 個以上 4 個以下有する重合体 ( A ) 1 0 0 質量部、および  $-Si(OR^1)_3$  [  $R^1$  は同上。 ] で表される反応性ケイ素基を 1 分子中に平均して 0 . 8 個以上 1 . 2 個未満有する重合体 ( B ) 1 ~ 2 0 0 質量部を含有することを特徴とする硬化性組成物。

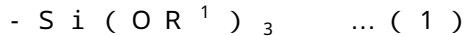
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下式(1)で表される反応性ケイ素基を1分子中に平均して1.2個以上4個以下有する重合体(A)100質量部、および

下式(1)で表される反応性ケイ素基を1分子中に平均して0.8個以上1.2個未満有する重合体(B)1~200質量部を含有することを特徴とする硬化性組成物。



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~6の1価の有機基を表わす。)

## 【請求項 2】

前記重合体(A)の数平均分子量が8000以上、5万以下であり、

10

前記重合体(B)の数平均分子量が300以上、15000以下であって、重合体(B)の数平均分子量が前記重合体(A)の数平均分子量よりも小さい、請求項1記載の硬化性組成物。

## 【請求項 3】

前記重合体(B)が、水酸基を1個だけ有する水酸基含有重合体(P1)に前記反応性ケイ素基を導入して得られる重合体である、請求項1または2に記載の硬化性組成物。

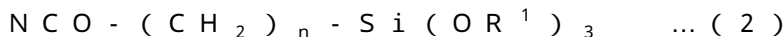
## 【請求項 4】

前記重合体(A)が、ポリオキシアルキレン鎖と上式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体(A1)を含む、および/または前記重合体(B)が、ポリオキシアルキレン鎖と上式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体(B1)を含む、請求項1~3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

20

## 【請求項 5】

前記重合体(A)が前記重合体(A1)を含み、該重合体(A1)が、ポリオキシアルキレン鎖および水酸基を有する水酸基含有重合体(P)と、下式(2)で表されるイソシアネートシラン化合物(U)とをウレタン化反応させて得られる重合体(A11)を含む、請求項4記載の硬化性組成物。



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~6の1価の有機基を表わし、nは1~8の整数である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、反応性ケイ素基を有する重合体を含有し、空気中の湿分により室温で硬化可能な硬化性組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

反応性ケイ素基を有する重合体は、反応性ケイ素基が加水分解、縮合反応してシロキサン結合を形成することによって架橋する。したがって、室温下で空気中の湿分により硬化可能であり、硬化後はゴム弾性を有する硬化物となる。得られる硬化物は様々な被着体に対して優れた特性を有していることから、シーリング材、接着剤、被覆または密封用組成物の主剤等として広く用いられている。

40

## 【0003】

一般にシーリング材、接着剤等に用いられる組成物は、その硬化物が柔軟であり、かつよく伸びることが好ましく、そのために組成物に可塑剤が配合されている。

該可塑剤としては、芳香族カルボン酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル類、グリコールエステル類、リン酸エステル類、エポキシ系可塑剤、塩素化パラフィン等が一般的に使用される。

また、アクリル系重合体、ポリエーテル系重合体を可塑剤として用いることも知られている(特許文献2)

しかしながら、これらの可塑剤は移行性があるため、シーリング部周辺の汚染、接着性への悪影響、表面塗装への汚染や密着性低下、等の問題がある。

50

## 【 0 0 0 4 】

これに対して特許文献 1 には、移行性が低い可塑剤として反応性ケイ素基を有する低分子量の重合体を用いることが記載されている。

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 2 1 3 4 4 号公報

【特許文献 2】特開平 1 0 - 6 0 2 5 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 5 】

しかしながら、本発明者等の知見によれば、反応性ケイ素基を有する高分子量のベース重合体と、反応性ケイ素基を有する低分子量の重合体との組み合わせ方によって所期の効果が得られない場合がある。

具体的には、特許文献 1 の実施例に記載されているように、ジアルコキシシリル基を有するベース重合体にトリアルコキシシリル基を有する低分子量の重合体（可塑剤）を配合すると、硬化発現が非常に遅くなる場合があることを知見した。硬化発現が遅いと作業効率が悪くなるほか、内部の硬化が遅いため表面に亀裂が生じやすい。

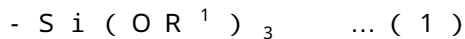
## 【 0 0 0 6 】

本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、硬化物の良好な柔軟性および伸びが得られるとともに、硬化速度、および塗料との密着性も良好である硬化性組成物を提供する。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

前記課題を解決するために、本発明の硬化性組成物は、下式（1）で表される反応性ケイ素基を 1 分子中に平均して 1 . 2 個以上 4 個以下有する重合体（A）1 0 0 質量部、および下式（1）で表される反応性ケイ素基を 1 分子中に平均して 0 . 8 個以上 1 . 2 個未満有する重合体（B）1 ~ 2 0 0 質量部を含有することを特徴とする。



（式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基を表わす。）

## 【 0 0 0 8 】

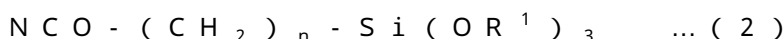
前記重合体（A）の数平均分子量が 8 0 0 0 以上、5 万以下であり、前記重合体（B）の数平均分子量が 3 0 0 以上、1 5 0 0 0 以下であって、重合体（B）の数平均分子量が前記重合体（A）の数平均分子量よりも小さいことが好ましい。

前記重合体（B）が、水酸基を 1 個だけ有する水酸基含有重合体（P 1）に前記反応性ケイ素基を導入して得られる重合体であることが好ましい。

## 【 0 0 0 9 】

前記重合体（A）が、ポリオキシアルキレン鎖と上式（1）で表される反応性ケイ素基を有する重合体（A 1）を含む、および/または前記重合体（B）が、ポリオキシアルキレン鎖と上式（1）で表される反応性ケイ素基を有する重合体（B 1）を含むことが好ましい。

前記重合体（A）が前記重合体（A 1）を含み、該重合体（A 1）が、ポリオキシアルキレン鎖および水酸基を有する水酸基含有重合体（P）と、下式（2）で表されるイソシアネートシラン化合物（U）とをウレタン化反応させて得られる重合体（A 1 1）を含むことが好ましい。



（式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 6 の 1 価の有機基を表わし、 $n$  は 1 ~ 8 の整数である。）

【発明の効果】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の硬化性組成物は、硬化速度が良好であり、柔軟性および伸びが良好な硬化物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 1 1 】

< 重合体（A） >

10

20

30

40

50

本発明で用いられる重合体(A)は、上式(1)で表される反応性ケイ素基を有する。

式(1)において、 $R^1$ は炭素数1~6の1価の有機基である。 $R^1$ の炭素数は1~4が好ましい。 $R^1$ として好ましい有機基は、アルキル基、アシル基、アミノ基等が挙げられる。特に、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基が好ましい。

重合体(A)において、硬化物の伸び物性、内部硬化性、表面硬化性の点で、上式(1)で表される反応性ケイ素基は末端にあることが好ましい。

#### 【0012】

重合体(A)は式(1)で表わされる反応性ケイ素基を、1分子中に平均して1.2個以上4個以下有する。該1分子中の反応性ケイ素基の数が1.2以上であると硬化物の強度が良好であり、4以下であると硬化物の伸び物性が良好である。より好ましい反応性ケイ素基の数は、1分子中の平均が1.5~3.0個である。該反応性ケイ素基の数は反応させるシリル化剤の量によって制御できる。

10

重合体(A)は式(1)で表わされる反応性ケイ素基以外の反応性ケイ素基を有しないことが好ましい。

#### 【0013】

重合体(A)の数平均分子量( $M_n$ )は8000以上、5万以下であることが好ましい。より好ましくは10000以上、30000以下であり、更に好ましくは、15000以上、25000以下である。該数平均分子量( $M_n$ )が8000以上であると硬化物の良好な伸びが得られやすく、5万以下であると組成物が低粘度となりやすい。

本発明における数平均分子量( $M_n$ )は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりテトラヒドロフランを移動相として測定される標準ポリスチレンを基準として換算した数平均分子量( $M_n$ )を意味する。

20

#### 【0014】

重合体(A)は1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

重合体(A)の範疇に含まれる2種以上の重合体が、硬化性組成物中に共存する場合、それらの反応性ケイ素基は互いに同じであってもよく、異なってもよい。

重合体(A)として、重合体(A)の範疇に含まれる重合体を2種以上混合して用いる場合は、混合する前の各々の重合体において、1分子中の反応性ケイ素基の数の平均がそれぞれ上記の範囲内となるようにする。

#### 【0015】

30

<重合体(A1)>

重合体(A)の一部または全部が、ポリオキシアルキレン鎖と上式(1)で表される反応性ケイ素基を有する重合体(A1)であることが好ましい。重合体(A1)がポリオキシアルキレン鎖を有すると、温度依存性が小さい、硬化物に柔軟性が得られる、価格面で優れている等の利点がある。

重合体(A1)は、ポリオキシアルキレン鎖と水酸基を有する水酸基含有重合体(P)に反応性ケイ素基を導入することによって得られるものが好ましい。水酸基含有重合体(P)の水酸基は末端にあることが好ましい。

水酸基含有重合体(P)は、開始剤および触媒の存在下、アルキレンオキシドなどのモノエポキシドを重合させて得られる。

40

#### 【0016】

水酸基含有重合体(P)を得るための開始剤としては、2~10個の活性水素を有する化合物が好ましい。該活性水素の数は2~8個がより好ましく、2~4個がさらに好ましい。開始剤としてはポリヒドロキシ化合物が好ましい。

ポリヒドロキシ化合物の具体例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、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、ジグリセリン、シュークロースおよびこれらにモノエポキシドを反応させて得られるポリオールが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

50

## 【0017】

水酸基含有重合体(P)を得るためのモノエポキシドとしては、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エチレンオキシド、アリルグリシジルエーテルなどがある。プロピレンオキシドが特に好ましい。

水酸基含有重合体(P)において、ポリオキシアルキレン鎖が2種以上のオキシアルキレンの重合単位からなる場合、2種以上のオキシアルキレンの重合単位の並び方は、ブロック状であってもよくランダム状であってもよい。

水酸基含有重合体(P)を得るための触媒としては、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン等が挙げられる。

## 【0018】

好ましい水酸基含有重合体(P)は、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンテトラオールおよびポリオキシプロピレンヘキサオールである。

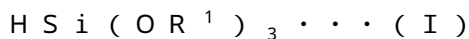
水酸基含有重合体(P)の数平均分子量(Mn)は、水酸基1個あたり、1400~25000が好ましく、1650~15000がより好ましい。更に好ましくは、2500~12500である。

## 【0019】

水酸基含有重合体(P)に反応性ケイ素基を導入する方法は公知の方法を用いることができる。例えば下記[1]~[4]の方法を用いることができる。

## 【0020】

[1]水酸基含有重合体(P)の水酸基と置換する形で不飽和基を導入したものと下式(I)で表される水素化ケイ素化合物を触媒の存在下で反応させる方法。ただし、式(I)中のR<sup>1</sup>は上式(1)と同じである。



## 【0021】

ここで、水酸基含有重合体(P)に不飽和基を導入したものは、水酸基含有重合体(P)の末端の1個以上に不飽和基を導入したものが好ましい。導入方法としては、水酸基含有重合体(P)の水酸基OHをOM(Mはアルカリ金属)とした後、塩化アリル等の不飽和基含有ハロゲン化炭化水素と反応させる方法、または水酸基と反応しうる官能基および不飽和基を有する化合物を水酸基含有重合体(P)と反応させて、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合などを介して不飽和基を導入する方法がある。

さらに、水酸基含有重合体(P)に不飽和基を導入したものは、水酸基含有重合体(P)の製造においてモノエポキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどの不飽和基含有モノエポキシドを共重合させることによっても得られる。または開始剤として末端不飽和基含有モノヒドロキシ化合物を用いることによっても得られる。

## 【0022】

[2]水酸基含有重合体(P)と、上式(2)で表されるイソシアネートシラン化合物(U)とをウレタン化反応させる方法。この方法で後述の重合体(A11)が得られる。

上式(2)において、R<sup>1</sup>は上式(1)におけるR<sup>1</sup>と同じである。nは1~8の整数であり、好ましくは1~3である。

イソシアネートシラン化合物(U)の好ましい例として、1-イソシアネートメチルトリメトキシシラン、1-イソシアネートメチルトリエトキシシラン、1-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

## 【0023】

水酸基含有重合体(P)とイソシアネートシラン化合物(U)とのウレタン化反応において、使用される水酸基含有重合体(P)の水酸基の総数に対する、イソシアネートシラン化合物(U)のイソシアネート基の総数のモル比(イソシアネート基/水酸基)は、0.80~1.10が好ましく、0.85~1.00がより好ましい。

該「イソシアネート基/水酸基」の値が上記範囲内であると、得られる重合体(A11)

10

20

30

40

50

）の貯蔵安定性がより良好となる。その理由は、「イソシアネート基/水酸基」の値が上記範囲内であると、得られた重合体（A 1 1）中に水酸基が残存しても、該水酸基と重合体（A 1 1）中の反応性ケイ素基との架橋反応が抑制され、貯蔵中の増粘が抑えられるためと考えられる。また、ウレタン化反応における副反応（アロファネート化反応、イソシアヌレート化反応等。）が抑制され、該副反応による反応性ケイ素基の生成が生じ難く、貯蔵中の増粘が生じ難いと考えられる。

【0024】

水酸基含有重合体（P）とイソシアネートシラン化合物（U）とのウレタン化反応は、ウレタン化触媒の存在下に行ってもよい。ウレタン化触媒は、特に限定されず、公知のウレタン化触媒を適宜用いることができる。例えば、有機錫化合物（ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等。）、ビスマス化合物等の金属触媒、有機アミン等の塩基触媒が用いられる。反応温度は、20～200 が好ましく、50～150 が特に好ましい。また、ウレタン化反応は、不活性ガス（窒素ガスが好ましい。）雰囲気下に行うのが好ましい。

10

【0025】

複合金属シアン化物錯体を触媒として用いて得られた水酸基含有重合体（P）を、イソシアネートシラン化合物（U）とのウレタン化反応に用いる場合、重合残渣として含まれる複合金属シアン化物錯体を精製除去した後にウレタン化反応させてもよく、該複合金属シアン化物錯体を精製除去することなくウレタン化反応させてもよい。複合金属シアン化物錯体は、開環重合の触媒として機能するだけでなく、ウレタン化反応の触媒としても機能すると考えられることから、水酸基含有重合体（P）に重合残渣として含まれる複合金属シアン化物を精製除去することなく、水酸基含有重合体（P）とイソシアネートシラン化合物（U）をウレタン化反応させた場合には、ウレタン化反応が効率的に進行する効果がある。

20

【0026】

[3] 水酸基含有重合体（P）と、トリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基を導入した後、該イソシアネート基に下式（II）で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



式（II）中のR<sup>1</sup>は上式（1）と同じであり、R<sup>4</sup>は2価の有機基であり、Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基（1級または2級）から選ばれる活性水素含有基である。

30

[4] 水酸基含有重合体（P）に不飽和基を導入したものと、上式（II）においてWがメルカプト基であるケイ素化合物とを反応させる方法。

【0027】

<重合体（A 1 1）>

重合体（A 1）の一部または全部として、ポリオキシアルキレン鎖および水酸基を有する水酸基含有重合体（P）と、上式（2）で表されるイソシアネートシラン化合物（U）とをウレタン化反応させて得られる重合体（A 1 1）を用いることが好ましい。

重合体（A 1 1）は硬化速度や接着性の向上に寄与する。

40

【0028】

<重合体（A 2）>

重合体（A）の一部または全部が、上式（1）で表わされる反応性ケイ素基を有し、かつ（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体（A 2）であってもよい。重合体（A 2）はポリオキシアルキレン鎖を有しない。重合体（A 2）は硬化物の機械強度向上、ならびに硬化性組成物及び硬化物の耐候性向上に寄与する。重合体（A 2）は、反応性ケイ素基を末端に有することが好ましい。これにより、硬化性組成物の硬化後の伸び特性をより一層向上させることが可能になる。

【0029】

重合体（A 2）は、（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体単位のみを単量体単位

50

として含む重合体であってもよいし、これ以外の不飽和基含有単量体から誘導される単量体単位を更に含む重合体であってもよい。

本明細書において、(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位とは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルから誘導される繰り返し単位を意味する。不飽和基含有単量体とは、不飽和結合(好ましくは、炭素-炭素二重結合)を有する化合物であって重合体を形成し得る化合物のことを意味し、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとは、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステルまたは両者の混合物を意味する。

重合体(A2)に含まれる(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位の種類や数は制限されない。

#### 【0030】

重合体(A)の一部として重合体(A1)を用いる場合は、重合体(A)中の50質量%以上100質量%未満が重合体(A1)であることが好ましく、70質量%以上100質量%未満がより好ましい。

重合体(A11)は、重合体(A1)の全部として用いることが好ましい。重合体(A1)の一部として重合体(A11)を用いる場合は、重合体(A1)中の10~90質量%が重合体(A11)であることが好ましく、20~80質量%がより好ましい。

重合体(A2)を用いる場合は、重合体(A)の一部として用いることが好ましい。この場合、重合体(A)中の10~70質量%が重合体(A2)であることが好ましく、10~50質量%がより好ましい。

#### 【0031】

<重合体(B)>

重合体(B)は、上式(1)で表される反応性ケイ素基を有する。

硬化性組成物中に共存する重合体(A)と重合体(B)の反応性ケイ素基は、それぞれ独立に上式(1)で表わされるものであり、互いに同じであってもよく、異なってもよい。

重合体(B)は式(1)で表わされる反応性ケイ素基を、1分子中に平均して0.8個以上1.2個未満有する。該1分子中の反応性ケイ素基の数が1.2未満であると硬化後の伸び物性が良好である。

重合体(B)において、上式(1)で表される反応性ケイ素基は末端にあることが好ましい。

重合体(B)は式(1)で表わされる反応性ケイ素基以外の反応性ケイ素基を有しないことが好ましい。

#### 【0032】

重合体(B)の数平均分子量(Mn)は300以上、15000以下であることが好ましい。より好ましくは1000以上、12000以下であり、更に好ましくは、3000以上、10000以下である。該数平均分子量(Mn)が300以上であると硬化物強度等が良好であり、1500以下であると組成物が低粘度となりやすい。

硬化性組成物中に共存させる重合体(A)と重合体(B)において、重合体(B)は重合体(A)よりも数平均分子量が小さい。

重合体(B)は1種単独でもよく、2種以上を併用してもよい。

重合体(B)の範疇に含まれる2種以上の重合体が、硬化性組成物中に共存する場合、それらの反応性ケイ素基は互いに同じであってもよく、異なってもよい。

重合体(B)として、重合体(B)の範疇に含まれる重合体を2種以上混合して用いる場合は、混合する前の各々の重合体において、1分子中の反応性ケイ素基の数の平均がそれぞれ上記の範囲内となるようにする。

#### 【0033】

重合体(B)は、水酸基を1個だけ有する水酸基含有重合体(P1)に上式(1)で表わされる反応性ケイ素基を導入して得られる重合体であることが好ましい。このようにして得られる重合体(B)は、1分子中における反応性ケイ素基の数の平均が0.8個以上1.2個未満になりやすい。

10

20

30

40

50

水酸基含有重合体 (P1) に上式 (1) で表わされる反応性ケイ素基を導入する方法は、上記重合体 (A1) の製造方法として示した方法 [1] ~ [4] において、水酸基含有重合体 (P) を水酸基含有重合体 (P1) に置き換えた方法を用いることができる。

1個の水酸基を有する水酸基含有重合体 (P1) としては、ポリオキシアルキレン鎖を有する水酸基含有重合体 (P11) が好ましい。その中で、ポリオキシプロピレン鎖、ポリオキシエチレン鎖、及び、ポリオキシプロピレン鎖とポリオキシエチレン鎖の共重合体、ブロック重合体が好ましい。

水酸基含有重合体 (P1) として、オキシアルキレン鎖と1個の水酸基を有する水酸基含有重合体 (P11) を用いると、後述の重合体 (B1) が得られる。

#### 【0034】

<重合体 (B1)>

重合体 (B) の一部または全部が、ポリオキシアルキレン鎖と上式 (1) で表される反応性ケイ素基を有する重合体 (B1) であることが好ましい。重合体 (B1) がポリオキシアルキレン鎖を有すると、粘度が低くなりやすい利点がある。

重合体 (B1) は、上記重合体 (A1) の製造方法として示した方法 [1] ~ [4] において、水酸基含有重合体 (P) を、ポリオキシアルキレン鎖と1個の水酸基を有する水酸基含有重合体 (P11) に置き換えることにより得られる。

該水酸基含有重合体 (P11) を得るための開始剤としては、1個の活性水素を有する化合物が好ましい。該化合物としては、炭素数 1 ~ 20 の脂肪族、脂環族および芳香族のモノオール、チオール、2級アミン、カルボン酸、および該モノオールにモノエポキシドを反応させて得られるポリオキシアルキレンモノオールがある。またアリルアルコールのような、不飽和基含有モノヒドロキシ化合物も使用できる。これらは1種単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

好ましい水酸基含有重合体 (P11) は、ポリオキシプロピレンモノオールである。

水酸基含有重合体 (P11) の数平均分子量 (Mn) は、水酸基1個あたり、1000 ~ 12000 が好ましく、3000 ~ 10000 がより好ましい。

#### 【0035】

重合体 (B1) において、反応性ケイ素基以外の分子末端基は、不活性な有機基であってもよい。たとえば、末端に不飽和基を有するモノヒドロキシ化合物を開始剤として製造したポリエーテルモノオールを原料とし、末端の不飽和基に反応性ケイ素基を導入し、末端の水酸基は塩化ベンゾイルと反応させるなどの方法で不活性な有機基に変換してもよい。

#### 【0036】

<重合体 (B2)>

重合体 (B) の一部または全部が、上式 (2) で表わされる反応性ケイ素基を有し、かつ (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位を含む重合体 (B2) であってもよい。重合体 (B2) はポリオキシアルキレン鎖を有しない。重合体 (B2) は硬化物の耐候性や硬化物表面と塗料との密着性や汚染性低減に寄与する。

#### 【0037】

重合体 (B) の一部として重合体 (B1) を用いる場合、重合体 (B) 中の30質量%以上100質量%未満が重合体 (B1) であることが好ましく、50質量%以上100質量%未満がより好ましい。

重合体 (B2) を用いる場合は、重合体 (B) の一部として用いることが好ましい。この場合、重合体 (B) 中の10 ~ 90質量%が重合体 (B2) であることが好ましく、20 ~ 80質量%がより好ましい。

#### 【0038】

本発明の硬化性組成物において、重合体 (B) は重合体 (A) の100質量部に対して1 ~ 200質量部の割合で配合される。好ましくは1 ~ 100質量部である。1質量部以上であると添加効果が良好に得られる。200質量部以下であると低粘度化効果と機械物性の両立が可能である。

10

20

30

40

50



## 【0039】

<その他の成分>

本発明の硬化性組成物は、重合体(A)、(B)の他に、硬化組成物において公知の成分を含むことができる。具体的には硬化触媒、充填剤、添加剤、溶剤、可塑剤等である。

## 【0040】

<硬化触媒>

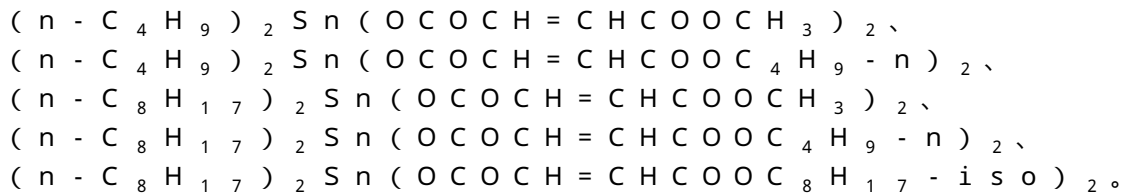
硬化触媒としては下記の化合物が使用できる。

アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、ビスマストリス-2-エチルヘキソエート等の金属塩；リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸等の酸性化合物；ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン等の脂肪族モノアミン；、エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン等の脂肪族ジアミン；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等の脂肪族ポリアミン類；ピペリジン、ピペラジン等の複素環式アミン類；メタフェニレンジアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン類；トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミン等のアミン化合物。

ジオクチル酸錫、ジナフテン酸錫、ジステアリン酸錫等の2価の錫と上記アミン類の混合物。

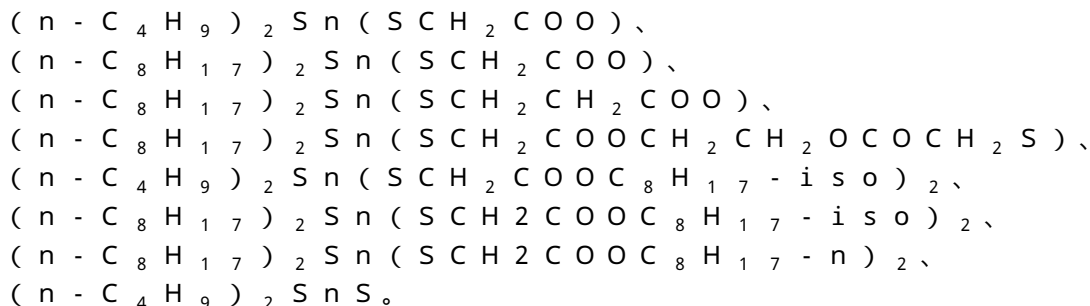
## 【0041】

ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレートおよび下記のカルボン酸型有機錫化合物；これらのカルボン酸型有機錫化合物と上記のアミン類との混合物。



## 【0042】

下記の含硫黄型有機錫化合物。

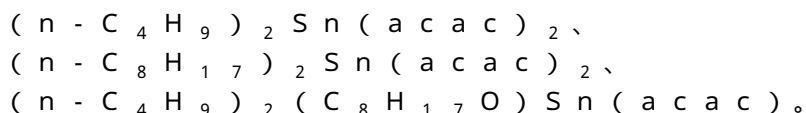


## 【0043】

(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>SnO、(n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>SnO等の有機錫オキシド；およびこれらの有機錫オキシドとエチルシリケート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル等のエステル化合物との反応生成物。

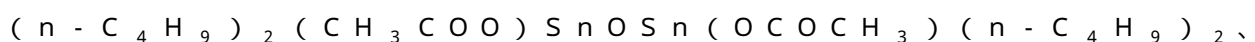
## 【0044】

下記のキレート錫化合物およびこれらの錫化合物とアルコキシシランとの反応生成物(ただし、acacはアセチルアセトナト配位子)。



## 【0045】

下記の錫化合物。



$(n - C_4H_9)_2(C_2H_5O)_2SnOSn(OCH_3)(n - C_4H_9)_2$ 。

【0046】

< 充填剤 >

充填剤としてはたとえば下記の充填剤が使用できる。

表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、さらにこれを微粉末化した平均粒径  $1 \mu m$  以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径  $1 \sim 3 \mu m$  の軽質炭酸カルシウム、平均粒径  $1 \sim 20 \mu m$  の重質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、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、シラスバルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤。石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤。

10

【0047】

充填剤の使用量は重合体(A)と重合体(B)の合計に対して  $1 \sim 1000$  質量%が好ましく、 $50 \sim 250$  質量%がより好ましい。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0048】

< 可塑剤 >

重合体(B)のほかに可塑剤を含有してもよいが、可塑剤を実質的に使用しないことが好ましい。

20

可塑剤としては、たとえばフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸アルキルエステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸アルキルエステル類；ペンタエリスリトールエステル等のグルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン；等が単独または2種以上の混合物で使用できる。

【0049】

しかし、このような可塑剤のうち、低分子可塑剤は本発明の硬化性組成物の硬化後にブリードアウトしやすいという問題があるので、低分子可塑剤は使用しないことが好ましい。すなわち、本発明の硬化性組成物がさらに可塑剤を含有する場合は、その可塑剤として低分子可塑剤を含有しないことが好ましい。低分子可塑剤とは化合物自体が低分子量であり、かつ反応性基を有しない可塑剤を指す。たとえばフタル酸アルキルエステル類である。

30

【0050】

< 脱水剤 >

硬化性組成物は、貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加することができる。脱水剤としては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル等のオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル等のオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等の加水分解性有機シリコン化合物、加水分解性有機チタン化合物等が挙げられる。これらの中でも、ビニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシランがコスト及び効果の点から特に好ましい。特に、硬化性組成物が、硬化触媒を含有した状態で防湿容器に充填された一液型の場合、脱水剤を用いることが有効である。

40

【0051】

< 接着性付与剤 >

接着性付与剤の具体例としては、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシラン、エポキシ基を有するシラン、アミノ基を有するシラン、カルボキシル基を有するシラン等の有機シランカップリング剤；イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)プロピルトリメトキシチタネート、3-メルカプトプロピルトリメトキシチタネート等の有機金属

50

カップリング剤；エポキシ樹脂が挙げられる。

エポキシ基を有するシランの具体例としては、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

アミノ基を有するシランの具体例としては、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N - [(N - ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル] - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アニリノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

10

#### 【0052】

<その他の添加剤>

本発明の硬化性組成物において、硬化物の物性や硬化性を調節する目的で分子量300未満の反応性ケイ素基含有化合物を任意に添加してもよい。そのような化合物としては具体的にはテトラメチルシリケート、ビニルトリメトキシシラン、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などやこれらのメトキシ基がエトキシ基に置換された化合物などが例示できる。

その他の添加剤として、チキソ性付与剤；顔料；各種の安定剤；オリゴエステルアクリレートのような表面改質を目的とした光硬化性化合物等が挙げられる。また、粘度を調製する目的で溶剤を使用することもできる。

20

#### 【0053】

<硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、重合体(A)および(B)を含む主剤とは別に、硬化剤組成物として、硬化触媒、充填材、水等の成分を配合しておき、該硬化剤組成物と重合体組成物を使用前に混合する、2成分型として調製することもできる。

#### 【0054】

1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。

30

2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤中に硬化触媒を配合する必要がないので、主剤中に若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。

脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール；n - プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、 -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

40

#### 【0055】

脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は重合体(A)と重合体(B)の合計量100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。

#### 【0056】

本発明によれば、反応性ケイ素基を有する高分子量の重合体(ベース重合体)と、反応性ケイ素基を有する低分子量の重合体(可塑剤成分)を組み合わせる硬化性組成物を調製

50

する際に、特にベース重合体として、反応性ケイ素基のケイ素原子に結合している加水分解性基（ $-OR^1$ ）が3個である重合体（A）を用い、かつ可塑剤成分としても反応性ケイ素基のケイ素原子に結合している加水分解性基（ $-OR^1$ ）が3個である重合体（B）を用いることにより、硬化物の良好な柔軟性および伸びが得られるとともに、良好な硬化速度が得られる。したがって本発明の硬化性組成物は、特にシーリング材、接着剤用途に好適である。

具体的には、後述の比較例に示されるように、メチルジメトキシシリル基を有する高分子量のベース重合体に、トリメトキシシリル基を有する低分子量の重合体（可塑剤）を配合した場合は、硬化速度が非常に遅くなり、100～30分後でも未硬化の状態である。

これに対して、本発明における特定の重合体（A）に特定の重合体（B）を配合した硬化性組成物は、良好な硬化速度が得られるとともに、可塑剤を添加しても硬化物の引張時の応力低下は見られず、可塑剤の添加により最大伸びは向上する。その理由は明確ではないが、重合体（B）の末端に反応基（加水分解性基）が3つ存在するため、架橋時に架橋点となり、硬化物の強靱性が増加すると考えられる。

#### 【0057】

また本発明の硬化性組成物は、ベース重合体として用いる重合体（A）の反応性ケイ素基が加水分解性基（ $-OR^1$ ）を3個有するため、重合体（B）と併用した場合に、十分な硬化性が得られる。

#### 【実施例】

#### 【0058】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

（製造例1：重合体（A1-1））

プロパンジオールにプロピレンオキシドを開環付加して得られたポリオキシアルキレンジオール（分子量3200）の1000gを開始剤として用い、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒1.06gの存在下でプロピレンオキシドの4312gを重合させ、水酸基1個当たりの数平均分子量が8500のポリオキシプロピレンジオール（p-1）を得た。

ポリオキシプロピレンジオール（p-1）の水酸基に対して1.05当量のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を加え、加熱減圧下でメタノールを留去してポリオキシプロピレンジオール（p-1）の水酸基を $-ONa$ 基に変換した。ついで、 $-ONa$ 基に対して1.20当量の塩化アリルを加えて反応させた後、減圧下で未反応の塩化アリルを除去し、さらに副生した塩を精製により除去し、アリル基末端オキシアルキレン重合体（p-2）を得た。

該重合体（p-2）の1000gに対して、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランの28gおよび2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（以下、AMBNという。）の4gを加えて、70℃で12時間加熱して反応させ、分子末端にトリメトキシシリル基を有する重合体（A1-1）を得た。1分子中に存在するトリメトキシシリル基の個数の平均は1.8である。このポリマーの数平均分子量は17000であり、分子量分布は1.29であった。

#### 【0059】

（製造例2：重合体（A11-1））

プロパンジオールにプロピレンオキシドを開環付加して得られたポリオキシアルキレンジオール（分子量3200）の1000gを開始剤として用い、配位子がtert-ブチルアルコールである亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒の存在下、プロピレンオキシドの3688gを重合させ、水酸基1個当たりの数平均分子量が7500のポリオキシプロピレンジオール（p-3）を得た。

得られたポリオキシプロピレンジオール（p-3）の100質量部に対して、酸化防止剤としてイルガノックス1010を0.5質量部の比率で添加し、90℃で2時間攪拌し安定剤を溶解させた。その後、温度を下げて、セパラブルフラスコに3000gわけとっ

10

20

30

40

50

た。重合体の水分が50 ppm以下であることを確認した後、50 で錫触媒（製品名：U860、日東化成社製）0.15 g 添加し30分攪拌した。

その後、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランを82 g 添加し、80 まで加温し、4時間反応させた。反応後、IRでイソシアネート基が消失していることを確認した。こうして得られた重合体（A11-1）は、トリメトキシシリル基を有し、数平均分子量は15500、分子量分布は1.15であった。1分子中に存在するトリメトキシシリル基の個数の平均は1.98である。

#### 【0060】

（製造例3：重合体（C）、比較例）

本例では、比較重合体として、反応性ケイ素基がメチルジメトキシシリル基である重合体（C）を製造した。 10

すなわち、グリセリンにプロピレンオキシドを開環付加して得られたポリオキシアルキレントリオール（分子量5000）の1000 gを開始剤として用い、亜鉛ヘキサシアノコバルテート-グライム錯体触媒0.8 gの存在下でプロピレンオキシドの3000 gを重合させ、数平均分子量が20000のポリオキシプロピレントリオール（p-4）を得た。

この重合体（p-4）の300 gと製造例1で得られるポリオキシプロピレンジオール（p-1）の700 gとを混合した。

該重合体混合物中の水酸基に対して1.05当量のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を加え、加熱減圧下でメタノールを留去してポリオキシアルキレングリコールの水酸基を-ONa基に変換した。ついで、-ONa基に対して1.20当量の塩化アリルを加えて反応させた後、減圧下で未反応の塩化アリルを除去し、さらに副生した塩を精製により除去し、アリル基末端オキシアルキレン重合体（p-5）を得た。 20

重合体（p-5）を1000 gセパラブルフラスコに入れて、100 で2時間脱水した後、80 まで降温し、イソプロパノールに溶解させた塩化白金酸を7 ppmになるように投入した。その後、メチルジメトキシシランを80 で4時間反応させ、その後同温度で2時間未反応のシランを除去し、重合体（C）を得た。重合体（C）は、粘度15000 mPa·s（25 ）、数平均分子量17000、分子量分布1.35であった。1分子中に存在するメチルジメトキシシリル基の個数の平均は1.60である。 30

#### 【0061】

（製造例4：重合体（B1-1））

ブタノールにプロピレンオキシドを開環付加して得られたポリオキシアルキレンモノオール（分子量700）の1000 gを開始剤として用い、配位子がtert-ブチルアルコールである亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒0.37 gの存在下でプロピレンオキシドの6412 gを重合させ、水酸基1個当たりの数平均分子量が5100であるポリオキシプロピレンモノオール（p-6）を得た。

得られたポリオキシプロピレンモノオール（p-6）を、製造例2と同様にして、重合体末端の水酸基に3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランをウレタン化反応させて重合体（B1-1）を得た。1分子中に存在するトリメトキシシリル基の個数の平均は0.98である。 40

重合体（B1-1）は粘度1500 mPa·s（25 ）、数平均分子量が5800で分子量分布が1.15であった。

#### 【0062】

（製造例5：重合体（B1-2））

製造例4で得られたポリオキシプロピレンモノオール（p-6）に対して、製造例2と同様にして、重合体末端の水酸基に3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランをウレタン化反応させて重合体（B1-2）を得た。1分子中に存在するトリエトキシシリル基の個数の平均は0.98である。

重合体（B1-2）は粘度1100 mPa·s（25 ）、数平均分子量が5600で分子量分布が1.15であった。 50

## 【 0 0 6 3 】

( 実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 5 )

上記製造例で得た各成分および下記の市販の成分を用い、表 1、2 に示す配合で硬化性組成物を調製し、特性を評価した。表に示す配合割合の単位は「質量部」である。

表 1 の配合は重合体の作用効果を正確に検証するため、接着性付与剤等の余分な配合剤を省いた処方を用いた。当配合で、ポリマーの硬化速度を比較した。表 2 の配合は、実際に使用される配合に近いもので、機械物性（強度や伸び物性）を確認した。

## 【 0 0 6 4 】

表 1、2 中の ( 1 ) ~ ( 7 ) は、下記のものを使用した。

( 1 ) 従来可塑剤：E L 3 0 2 0 ( 製品名 )、旭硝子社製、反応性ケイ素基を有しないポリオキシプロピレングリコール、数平均分子量 3 0 0 0。 10

( 2 ) 白艶華 C C R ( 製品名 )：白石工業社製、表面処理炭酸カルシウム、充填剤。

( 3 ) ホワイトン S B ( 製品名 )：白石カルシウム工業社製、重質炭酸カルシウム、充填剤。

( 4 ) K B M - 1 0 0 3 ( 製品名 )：信越化学社製、ビニルトリメトキシシラン、脱水剤。

( 5 ) K B M - 4 0 3 ( 製品名 )：信越化学社製、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、接着性付与剤。

( 6 ) K B M 6 0 3 ( 製品名 )：信越化学社製、N - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、接着性付与剤。 20

( 7 ) 錫化合物：U 8 6 0 ( 製品名 )、日東化成社製、化合物名：ジ - n - オクチル錫ビス(メルカプト酢酸イソオクチルエステル)、硬化触媒。

( 8 ) 水：脱イオン水。

( 9 ) 触媒：# 9 1 8 ( 製品名 )、ジブチル錫オキサイドとジオクチルフタレートとの加熱反応物。

## 【 0 0 6 5 】

( 硬化試験 )

表 1 の配合に従って実施例及び比較例の硬化性組成物を調製した。まず、触媒以外の成分を良く混練した後、触媒を添加し、室温で 3 0 秒間攪拌した後、ステンレスパット(サイズ：縦 4 . 5 c m × 横 9 . 5 c m × 深さ 1 . 0 c m ) に 3 2 g 入れて、表面から窒素ガスを吹き付けて気泡を取り除いた。その後、1 0 0 のオープンヘステンレスパットが水平になるように置き、3 0 分間養生し、オープンから取り出した。なお、ステンレスパットに混練物を入れてからオープンへ投入するまでの時間は 1 分以内とした。オープンから取り出した後、1 5 分間室温で冷却し、D D 2 - C 2 型硬度計( A S K E R 社製)で硬度を測定した。硬度は互いに異なる 5 箇所について測定し、それらの測定値の平均値を 1 0 0 ・ 3 0 分後の硬度の値とする。 30

さらに、そのままサンプルを室温で充分放置しつつ、6 時間毎に硬度を同様にして測定し、硬度変化がなくなった時の硬度の値を最終硬度とする。

硬度の測定値に基づいて下記式( i )により初期の硬化率を計算した。初期の硬化率が高いものほど、初期の硬化性が速いことを示す。 40

$$\text{硬化率}(\%) = ( 1 0 0 \cdot 3 0 \text{分後の硬度} / \text{最終硬度} ) \times 1 0 0 \dots ( i )$$

得られた 1 0 0 ・ 3 0 分後の硬度、最終硬度、および硬化率を表 1 に示す。

## 【 0 0 6 6 】

( 引張試験 )

表 2 に示す配合成分のうち、触媒を除く全成分を 3 本ペイントロールで混練した後、触媒を添加して混練して硬化性組成物を調製した。得られた硬化性組成物を厚さ約 2 m m のシート状とし 2 3 、湿度 5 0 % にて 7 日間硬化養生した。その後、5 0 、湿度 6 5 % にて 7 日間養生した。その後 2 3 、湿度 5 0 % の条件下に 1 日放置してシート状の硬化物を得た。

ついで、前記シート状の硬化物を 3 号ダンベルの形状に打抜いたサンプルについて、 J 50

I S K 6 2 5 1 に準拠する方法で引張試験を実施した。測定は、引張速度 5 0 0 m m / 分で行い、5 0 % 引張時の応力（表に「M 5 0」と記載する。単位：N / m m <sup>2</sup>）、1 0 0 % 引張時の応力（表に「M 1 0 0」と記載する。単位：N / m m <sup>2</sup>）、最大伸び（表に「E」と記載する。単位：%）及び最大引張応力（表に「T m a x」と記載する。単位：N / m m <sup>2</sup>）を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 7 】

（塗料密着性試験）

表 2 に示す配合で、上記引張試験と同様にしてシート状の硬化物を作成後、室温で 3 日間養生し、その後、関西ペイント社製のアレスアクアシリコン A C I I（製品名）を、硬化物表面に所定量塗布し、室温で 3 日養生した。その後塗料と硬化物との密着性の評価を、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6 塗料一般試験に準じて、クロスカット法で行った。クロスカット剥がれが 1 5 % 以下のものを、1 6 ~ 5 0 % のものを、5 1 ~ 1 0 0 % のものを x とした。のものは、塗料と硬化物の密着性が良好で、から x になるに従い、密着性は悪くなる。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2	比較例 5	実施例 3	実施例 4
重合体A1-1				100	100	100			
重合体A11-1							100	100	100
重合体C	100	100	100						
重合体B1-1		67			67			67	
重合体B1-2			67			67			67
(1)従来の可塑性	67			67			67		
(3)ポイントSB	33	33	33	33	33	33	33	33	33
(8)水	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(9)触媒	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硬化試験	100°C30分後の硬度								
	未硬化		27.9	29.5	19.1	27.4	50.6	38.2	48.3
	最終硬度	31.3	36.1	29.6	28.9	30.3	51	50.5	50.9
	初期硬化率(%)	96	77	100	66	90	99	76	95

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40



【表 2】

	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	実施例11	実施例12	比較例15	実施例13	実施例14
重合体A1-1				100	100	100			
重合体A11-1							100	100	100
重合体C	100	100	100						
重合体B1-1		90			90			90	
重合体B1-2			90			90			90
(1)従来の可塑剤	90			90			90		
(2)白艶華CCR	130	130	130	130	130	130	130	130	130
(3)ホリトンSB	70	70	70	70	70	70	70	70	70
(4)KBM1003	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(5)KBM403	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(6)KBM603	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(7)触媒	1	1	1	1	1	1	1	1	1
M50[N/mm <sup>2</sup> ]	0.17	0.22	0.21	0.20	0.21	0.21	0.48	0.63	0.53
M100[N/mm <sup>2</sup> ]	0.30	0.37	0.37	0.37	0.37	0.38	0.77	0.96	0.84
Tmax[N/mm <sup>2</sup> ]	1.29	2.16	1.68	0.90	1.30	1.06	1.45	1.78	1.78
E[%]	900	934	964	490	740	600	370	410	440
塗料密着性	×	△	△	×	○	○	×	○	○

10

20

30

40

## 【0070】

表 1, 2 に示されるように、比較例 1, 4, 5、11, 14, 15 は、従来の可塑剤として反応性ケイ素基を有しないポリオキシプロピレングリコールを用いた例である。比較例 1, 4, 5 は、初期硬化性の観点では優れるものの、比較例 11 は比較例 12, 13 と比べて、比較例 14 は実施例 11, 12 と比べて、比較例 15 は実施例 13, 14 と比べて、弾性率 (M50) が小さいにも関わらず伸び物性が小さく、また、塗料との密着性に関して非常に悪い結果であった。

比較例 2、12、実施例 1、3、11、13 は、この従来の可塑剤をトリメトキシシリル基を有する重合体 (B1-1) に変更した例であり、比較例 3、13、実施例 2、4、

50

12、14は、トリエトキシシリル基を有する重合体(B1-2)に変更した例である。

【0071】

表1の結果より、ベース重合体として、反応性ケイ素基がメチルジメトキシシリル基である重合体(C)を用いた比較例1~3において、比較例1,3は最終硬度および初期の硬化率が良好であるのに対して、トリメトキシシリル基を有する重合体(B1-1)を用いた比較例2は、100、30分の養生でも硬化せず、硬化率は0%であった。

一方、重合体(C)と組み合わせる際に、重合体(B1-1)と重合体(B1-2)はいずれもトリアルコキシシリル基を有する低分子量の重合体(B)であるのに、トリメトキシシリル基を有する(B1-1)と、トリエトキシシリル基を有する(B1-2)とで硬化速度が大きく異なることは驚くべき知見である。

10

【0072】

ベース重合体として、反応性ケイ素基がトリメトキシシリル基である重合体(A1-1)を用いた比較例4および実施例1,2は、いずれも最終硬度は良好でほぼ同等であった。

【0073】

ベース重合体として、反応性ケイ素基がトリメトキシシリル基であってウレタン結合を有する重合体(A11-1)を用いた比較例5および実施例3,4は、いずれも最終硬度は良好でほぼ同等であった。

【0074】

また表2の結果より、比較例11~13において、可塑剤を従来可塑剤(比較例11)から重合体(B1-1)または重合体(B1-2)に変更したことにより、M50、M100、Tmax、およびEはやや増大した。また、塗料との密着性も改善する傾向は見られるが、充分ではなかった。

20

ベース重合体が重合体(A11-1)である比較例15および実施例13,14においても、M50、M100、Tmax、およびEはやや増大した。また、塗料との密着性は大幅に改善した。

【0075】

ベース重合体が重合体(A1-1)である比較例14および実施例11,12において、実施例11,12は比較例14に比べてM50およびM100はほとんど変わらず、可塑剤を重合体(B1-1)または重合体(B1-2)に変更しても、硬化物は柔らかくならなかった。また実施例11,12は比較例14に比べてEが大幅に増加し、Tmaxも増加した。すなわち可塑剤を重合体(B1-1)または重合体(B1-2)に変更したことにより伸びが充分に向上し、弾性も向上したことがわかる。更には、塗料との密着性も大幅に改善した。

30

なお、比較例1~3におけるEの値が、他の例に比べて大きいのは、ベース重合体(C)自体の物性によるものである。

---

フロントページの続き

(72)発明者 田中 英明

茨城県神栖市東和田 2 5 番地 旭硝子ウレタン株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AA03W AA03X CH05W CH05X DJ01 FD010 FD020 FD200 GH00 GJ02

4J005 AA04 BD05 BD06 BD08

4J246 AA03 BA12X BA120 BB02X BB020 BB022 BB140 BB141 BB26X BB260

BB261 CA74U CA740 CA75U CA750 CA79U CA79X CA790 CA82U CA82X

CA820 EA13 EA14 GB12 GB33 HA22 HA28 HA32