

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年11月17日 (17.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/108500 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 101/10, C08K 5/04, 5/544, C08L 23/00, 33/04, 71/02, C09J 171/02, 201/10, C09K 3/10

株式会社カネカ高砂工業所内 Hyogo (JP). 日下部 正人 (KUSAKABE, Masato) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西五丁目 1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007805

(22) 国際出願日: 2005年4月25日 (25.04.2005)

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2番 4号 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) 優先権データ:
特願2004-139110 2004年5月7日 (07.05.2004) JP
特願2004-139111 2004年5月7日 (07.05.2004) JP
特願2004-146972 2004年5月17日 (17.05.2004) JP
特願2004-146973 2004年5月17日 (17.05.2004) JP
特願2004-146974 2004年5月17日 (17.05.2004) JP
特願2004-146976 2004年5月17日 (17.05.2004) JP
特願2004-146977 2004年5月17日 (17.05.2004) JP

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2番 4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 脇岡 正幸 (WAKIOKA, Masayuki) [JP/JP]; 〒5731163 大阪府枚方市甲斐田新町 76-20 Osaka (JP). 若林 克勇 (WAKABAYASHI, Katsuyu) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西五丁目 1-1 株式会社カネカ大阪工場内 Osaka (JP). 岡本 敏彦 (OKAMOTO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町 1-8

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION IMPROVED IN ADHESIVENESS

(54) 発明の名称: 接着性の改善された硬化性組成物

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide a curable composition containing a non-organotin catalyst and having good adhesiveness. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A curable composition comprising an organic polymer (A) having a silicon-containing group capable of causing crosslinking through the formation of siloxane linkages and at least one catalyst (B) selected from among titanium catalysts, aluminum catalysts, and zirconium catalysts, characterized in that the stress at 50% elongation is 0.01 to 0.20MPa as determined by mixing 100 parts by weight of the polymer (A) with 1.5 parts by weight of tin octylate, 0.25 part by weight of laurylamine, and 0.6 part by weight of pure water, deaerating the mixture by centrifuging, pouring the resulting mixture into a polyethylene form so carefully as not to make the mixture bubble, aging the mixture at 23°C for one hour and then at 70°C for 20 hours to form a cured sheet having a thickness of 3mm, punching a No.3 dumbbell according to JISK6251 from the cured sheet, and subjecting the dumbbell to tensile test (rate of pulling: 200mm/min) at 23°C and 50% RH.

(57) 要約: [課題] 非有機錫触媒を用いて、良好な接着性を有する硬化性組成物を提供すること。[解決手段] シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体 (A)、および、チタン触媒、アルミニウム触媒、ジルコニウム触媒から選ばれる1種以上 (B) を含有する硬化性組成物であって、かつ、成分 (A) 100重量部に対して、オクチル酸錫1.5部、ラウリルアミン0.25重量部、純水0.6重量部を加えてよく混合した後、遠心脱泡した該混合物をポリエチレン製の型枠に気泡が入らないように注意深く流し込み、23°Cで1時間、さらに70°Cで20時間養生させて得られた厚さ3mmの硬化物シートから、JISK6251に準拠して3号ダンベルを打ち抜き、23°C50%RHで引張試験 (引張速度200mm/分) を行ったときの50%伸張時応力が、0.01MPaから0.20MPaの範囲であることを特徴とする硬化性組成物。

WO 2005/108500 A1

明 細 書

接着性の改善された硬化性組成物

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り架橋し得るケイ素含有基(以下、「反応性ケイ素基」ともいう)を有する有機重合体を含む硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 分子内に反応性ケイ素基を有する有機重合体は、室温においても空気中の水分と反応してゴム状に硬化するという特徴を有する。分子内に反応性ケイ素基を有する有機重合体の中でも、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は、(特許文献1)などに開示されている。このポリオキシアルキレン系重合体は既に工業的に生産されており、シーリング材、接着剤などの用途に広く使用されている。

[0003] 上記の有機重合体を含む硬化性組成物は、シラノール縮合触媒を用いて硬化させており、通常、ジブチルスズビスアセチルアセトナートなどの有機錫系触媒が広く使用されている。しかしながら、近年、有機スズ系化合物はその毒性が指摘されており、代替となる非錫硬化触媒が望まれている。

[0004] この非有機錫系触媒としてチタン触媒を使用する脱アルコール型シリコーン組成物は、(特許文献2)、(特許文献3)などに開示されている。この脱アルコール型シリコーン組成物は既に工業的に生産されており、多くの用途に広く使用されている。

[0005] 一方、反応性ケイ素基を含む有機重合体に対して、硬化触媒としてチタン触媒、アルミニウム触媒、または、ジルコニウム触媒を組み合わせた硬化性組成物についても(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)などに開示されている。(特許文献4)および(特許文献5)の実施例では、反応性ケイ素基を含む有機重合体として、それぞれサイリル5A03およびMSポリマーS303(いずれもカネカ製)が用いられているが、これら実施例の組成物を硬化させ、その接着性を測定すると、現在一般的に使用されている有機錫系化合物を触媒として用いた場合に比べ、種々の基材に対する接着性が劣り、実用的ではないことが判明した。また、(特許文献6)および(特許文献7)の実施例で記載されている反応性ケイ素

基を含有する有機重合体を用いても、種々の基材に対する接着性が劣ることが判明した。

特許文献1:特開昭52-73998号公報

特許文献2:特公昭39-27643号公報(米国特許3175993号)

特許文献3:米国特許3334067号

特許文献4:特開平5-311063号公報

特許文献5:特開2002-249672号公報

特許文献6:特開昭58-17154号公報(特公平3-57943号公報)

特許文献7:特開昭62-146959号公報(特公平5-45635号公報)

特許文献8:特開2004-51809号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、非錫硬化触媒であるチタン触媒、アルミニウム触媒、または、ジルコニウム触媒と反応性ケイ素基を有する有機重合体を含む、接着性が改良された硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0007] 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、反応性ケイ素基を有する有機重合体を適切に選択することにより、チタン触媒、アルミニウム触媒、または、ジルコニウム触媒を用いても良好な接着性が得られることを見いだした。
- [0008] より具体的には、以下の方法により、前記触媒と組み合わせる、反応性ケイ素基を有する有機重合体の適切な選択が可能となる。
- [0009] すなわち、以下に示す測定による50%伸張時応力の値が、0.01MPa以上0.20MPa以下である反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)をチタン触媒、アルミニウム触媒、ジルコニウム触媒から選ばれる1種以上(B)と組み合わせれば、接着性が有機錫系触媒を用いた場合と同等に改良された硬化性組成物が得られるのである。
- [0010] [50%伸張時応力]
- 有機重合体100重量部に対して、オクチル酸錫1.5部、ラウリルアミン0.25重量部、純水0.6重量部を加えて混合した後、遠心脱泡した混合物をポリエチレン製の型

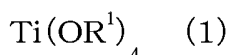
枠に気泡が入らないように流し込み、23℃で1時間、さらに70℃で20時間養生させて得られる厚さ3mmの硬化物シートから、JISK6251に準拠して3号ダンベルを打ち抜き、23℃50%RHで引張試験(引張速度200mm/分)を行って求める。

[0011] 好ましい実施態様としては、本発明の硬化性組成物は、さらに、加水分解性ケイ素基を有する分子量100～1000の低分子量化合物(C)を含有し、更に好ましくは、この低分子量化合物として、アミノ基を有するシラン化合物を含有する。

[0012] また、前記(A)、(B)、(C)の好ましい配合比率としては、有機重合体(A)100重量部に対して、チタン触媒、アルミニウム触媒、ジルコニウム触媒から選ばれる1種以上(B)0.1～20重量部、低分子量化合物(C)0.1～15重量部である。

[0013] 有機重合体(A)の主鎖骨格としては、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

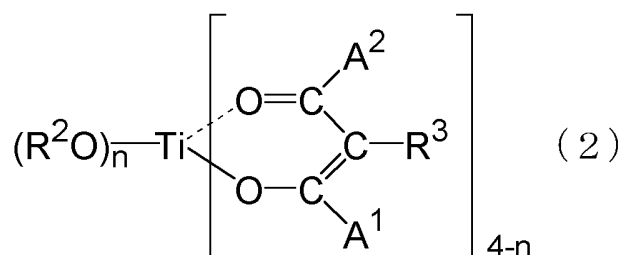
[0014] 前記チタン触媒としては、一般式(1)：



(式中、R¹は有機基であり、4個のR¹は相互に同一であっても、異なってもよい)が好ましく、より好ましくはチタニウムキレートである。

[0015] チタニウムキレートとしては、一般式(2)：

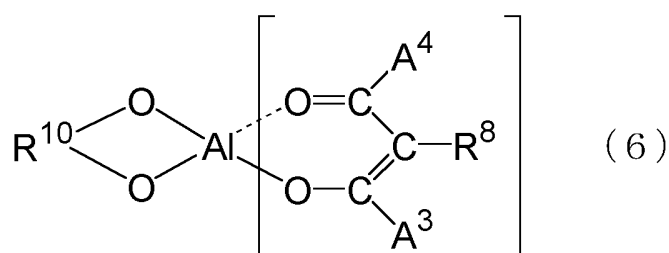
[0016] [化7]



[0017] [式中、R²、R³は水素原子または炭素原子数1から20の炭化水素基であり、R²およびR³は同一であっても、異なってもよい。n個のR²は相互に同一であっても、異なってもよく、4-n個のR³は相互に同一であっても、異なってもよい。A¹、A²は-R⁴または-OR⁴から選ばれる(ここでR⁴は炭素原子数1から20の炭化水素基である)。A¹およびA²は同一であっても、異なってもよい。4-n個のA¹は相互に同

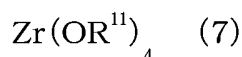
同一であっても、異なってもよく、3-m個のA⁴は相互に同一であっても、異なってもよい。mは0、1、2のいずれかである。]で表される化合物および/または一般式(6):

[0024] [化10]



[0025] (式中、R⁸、A³、A⁴は前記と同じ。R¹⁰は、炭素原子数1から20の2価の炭化水素基である。)で表される化合物が好ましい。

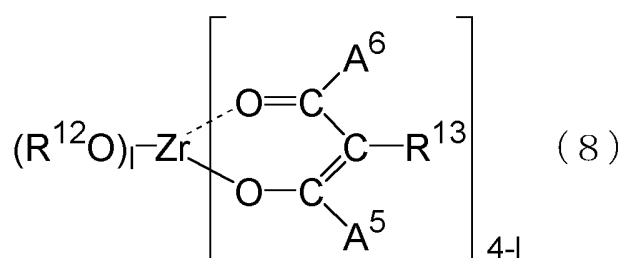
[0026] 前記ジルコニウム触媒としては、一般式(7):



(式中、R¹¹は有機基であり、4個のR¹¹は相互に同一であっても、異なってもよい)が好ましく、より好ましくはジルコニウムキレートである。

[0027] ジルコニウムキレートとしては、一般式(8):

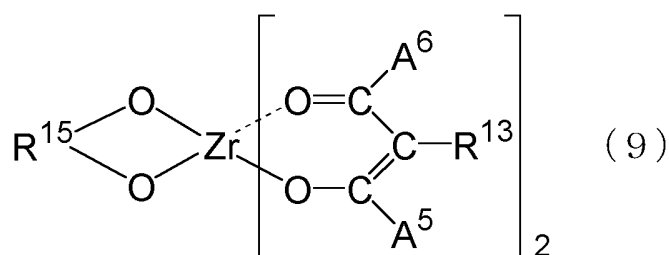
[0028] [化11]



[0029] [式中、R¹²、R¹³は水素原子または炭素原子数1から20の炭化水素基であり、R¹²およびR¹³は同一であっても、異なってもよい。l個のR¹²は相互に同一であっても、異なってもよく、4-l個のR¹³は相互に同一であっても、異なってもよい。A⁵、A⁶は-R¹⁴または-OR¹⁴から選ばれる(ここでR¹⁴は炭素原子数1から20の炭化水素基である)。A⁵およびA⁶は同一であっても、異なってもよい。4-l個のA⁵は相互に

同一であっても、異なってもよく、4-1個のA⁶は相互に同一であっても、異なってもよい。lは0、1、2、3のいずれかである。]で表される化合物および／または一般式(9):

[0030] [化12]



[0031] (式中、R¹³、A⁵、A⁶は前記と同じ。R¹⁵は、炭素原子数数1から20の2価の炭化水素基である。)で表される化合物が好ましい。

[0032] (B)成分としては、チタン触媒が好ましい。

[0033] また、本発明に係る硬化性組成物の好ましい実施態様としては、前記いずれかに記載の硬化性組成物を用いてなるシーリング材または接着剤が挙げられる。

発明の効果

[0034] 非錫硬化触媒であるチタン触媒、アルミニウム触媒、または、ジルコニウム触媒と反応性ケイ素基を有する有機重合体を含む、接着性が改良された、シーラントや接着剤などとして有用な硬化性組成物を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0035] 以下、本発明について詳しく説明する。

[0036] 本発明に用いる反応性ケイ素基を有する有機重合体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。

[0037] 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、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリ

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； ϵ -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、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 ϵ -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、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。

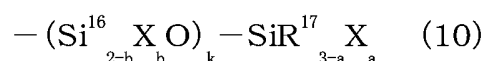
[0038] さらに、ポリイソブチレン、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエン等の飽和炭化水素系重合体や、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることからより好ましい。

[0039] (A)成分である有機重合体のガラス転移温度は、特に限定はないが、20°C以下であることが好ましく、0°C以下であることがより好ましく、-20°C以下であることが特に好ましい。ガラス転移温度が20°Cを上回ると、冬季または寒冷地での粘度が高くなり作業性が悪くなる場合があり、また、硬化物の柔軟性が低下し、伸びが低下する場合がある。前記ガラス転移温度はDSC測定による値を示す。

[0040] また、本発明の(B)成分であるチタン触媒、アルミニウム触媒、ジルコニウム触媒から選ばれる1種以上、および、(C)成分である加水分解性ケイ素基を有する低分子量化合物は、その添加量が多いと、得られる組成物の深部硬化性が低下する場合がある。従って、ポリオキシアルキレン系重合体および(メタ)アクリル酸エステル系重合体

は、透湿性が高く1液型組成物にした場合に深部硬化性に優れることから特に好ましく、ポリオキシアルキレン系重合体は最も好ましい。

[0041] 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(10)：



(式中、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立に、炭素原子数1から20のアルキル基、炭素原子数6から20のアリール基、炭素原子数7から20のアラルキル基または $\text{R}'_3 \text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基のいずれかを示し、 R^{16} または R^{17} 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' は炭素原子数1から20の炭化水素基、炭素原子数6から20のアリール基または炭素原子数7から20のアラルキル基であり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 k 個の $(\text{SiR}^{16}_{2-b} \text{X O})_k$ 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。 k は0から19の整数を示す。但し、 $a + \sum b \geq 1$ を満足するものとする)で表される基があげられる。

[0042] 加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知の加水分解性基であればよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの内では、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性が穏やかで取扱いやすいという観点からアルコキシ基が特に好ましい。

[0043] 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、 $(a + \sum b)$ 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。

するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。

[0050] (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。

[0051] (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。

[0052] 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ことから、(イ)の方法が特に好ましい。

[0053] (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、例えば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類;トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類;メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類;ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などが挙げられるが、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り扱いやすいため最も好ましい。アルコキシシラン類の中で、メチルジメトキシシランは、入手し易く、得られる有機重合体を含有する硬化性組成物の硬化性、貯蔵安定性、伸び特性、引張強度が高い為に特に好ましい。

[0054] (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、 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、 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エトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、(メルカプトメチル)メチルジエトキシシラン、(メルカプトメチル)メチルジメトキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

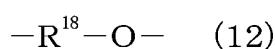
[0055] (ハ)の合成法のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、たとえば、特開平3-47825号公報に示される方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、たとえば、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、(イソシアネートメチル)トリメトキシシラン、(イソシアネートメチル)トリエトキシシラン、(イソシアネートメチル)ジメトキシメチルシラン、(イソシアネートメチル)ジエトキシメチルシランなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0056] 反応性ケイ素基を有する有機重合体は直鎖状、または分岐を有してもよく、その数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算において500~100,000程度、より好ましくは1,000~50,000であり、特に好ましくは3,000~30,000が一般的である。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、100,000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。そして、本発明で定義する50%伸張時応力が0.01~0.20MPaである単独硬化物が得られる有機重合体の好ましい分子量は、次のようである。すなわち、3000以上100000以下であり、15000以上50000以下が好ましく、より好ましくは18500以上40000以下、さらに好ましくは20000以上30000以下である。

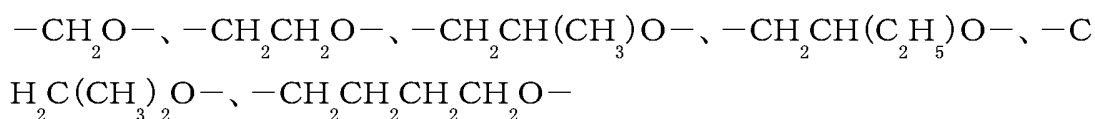
[0057] 高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物を得るためには、有機重合体に含有される反応性ケイ素基は重合体1分子中に平均して少なくとも0.5個が好ましく、より好ましくは0.5~1.6個、更に好ましくは0.7~1.5個、特に好ましくは0.9~

1. 4個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が平均して0.5個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の主鎖の末端あるいは側鎖の末端にあってもよいし、また、両方にあってもよい。特に、反応性ケイ素基が分子鎖の主鎖の末端にのみあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目長が長くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

[0058] 前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式(12)：



(式中、 R^{18} は炭素原子数1から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(12)における R^{18} は、炭素原子数1から14の、さらには2から4の、直鎖状もしくは分岐アルキレン基が好ましい。一般式(12)で示される繰り返し単位の具体例としては、



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。特にシーラント等を使用される場合には、プロピレンオキド重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的low粘度である点から好ましい。

[0059] 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。

- [0060] 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、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。
- [0061] 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。
- [0062] 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原子数2から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、イソブチレン系重合体が特に好ましい。
- [0063] 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、湿気遮断性に優れる特徴を有する。
- [0064] 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り返し単位を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。
- [0065] 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ィア重

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。

- [0066] 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号、特許公報第2539445号、特許公報第2873395号、特開平7-53882号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。
- [0067] 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。
- [0068] 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、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルジメトキシメチルシラン、メタクリロイルオキシメチルジエトキシメチルシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル

ル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ビス(トリフルオロメチル)メチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマーが挙げられる。前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体では、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとともに、以下のビニル系モノマーを共重合することもできる。該ビニル系モノマーを例示すると、スチレン、ビニルトルエン、 α -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、ステアシルマレイミド、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、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーからなる重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる(メタ)アクリル系重合体であり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーからなるアクリル系重合体である。一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーが更に好ましい。一方、自動

車用途等の耐油性等が要求される用途においては、アクリル酸エチルを主とした共重合体が更に好ましい。このアクリル酸エチルを主とした重合体は耐油性に優れるが低温特性(耐寒性)にやや劣る傾向があるため、その低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能である。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性を要求される用途にはその比率は40%以下にするのが好ましく、更には30%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性等を改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸-2-メトキシエチルやアクリル酸-2-エトキシエチル等を用いるのも好ましい。ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるので、耐熱性が要求されるときには、その比率は40%以下にするのが好ましい。各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性等の物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。例えば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性等の物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル/アクリル酸ブチル/アクリル酸-2-メトキシエチル(重量比で40~50/20~30/30~20)の共重合体が挙げられる。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を表す。

[0069] (メタ)アクリル酸エステル系重合体の合成法としては、特に限定されず、公知の方法で行えばよい。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化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重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体を得るためには、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

[0070] 「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ン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として(メタ)アクリル酸エステル系モノ

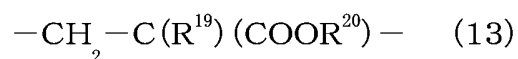
マーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティ(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁などが挙げられる。

[0071] 反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製法としては、たとえば、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に、連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合法を用いた製法が開示されている。また、特開平9-272714号公報等に、原子移動ラジカル重合法を用いた製法が開示されているが、特にこれらに限定されるものではない。

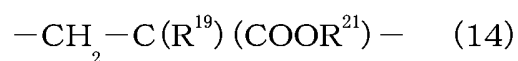
[0072] 上記の反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

[0073] これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

[0074] 反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式(13)：



(式中、 R^{19} は水素原子またはメチル基、 R^{20} は炭素原子数1から8のアルキル基を示す)で表される炭素原子数1から8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(14)：



(式中、 R^{19} は前記に同じ、 R^{21} は炭素原子数10以上のアルキル基を示す)で表される炭素原子数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体をブレンドして製造する方法である。

[0075] 前記一般式(13)の R^{20} としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素原子数1から8、好ましくは1から4、さらに好ましくは1から2のアルキル基があげられる。なお、 R^{20} 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。

[0076] 前記一般式(14)の R^{21} としては、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基等の炭素原子数10以上、通常は10から30、好ましくは10から20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 R^{21} のアルキル基は R^{20} 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。

[0077] 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(13)及び式(14)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(13)及び式(14)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(13)及び式(14)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

[0078] また式(13)の単量体単位と式(14)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。

[0079] 該共重合体に含有されていてもよい式(13)及び式(14)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 α 、 β -不飽和カルボン酸;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、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位があげられる。

[0080] 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素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1-16876

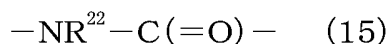
4号、特開2000-186176号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。

[0081] 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。

[0082] 一方、有機重合体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。

[0083] 前記ウレタン結合成分としては特に限定されないが、イソシアネート基と活性水素基との反応により生成する基(以下、アミドセグメントともいう)を挙げることができる。

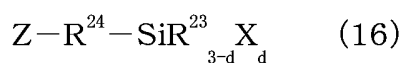
[0084] 前記アミドセグメントは一般式(15)：



(R^{22} は水素原子または置換あるいは非置換の有機基を表す)で表される基である。

[0085] 前記アミドセグメントとしては、具体的には、イソシアネート基と水酸基との反応により生成するウレタン基；イソシアネート基とアミノ基との反応により生成する尿素基；イソシアネート基とメルカプト基との反応により生成するチオウレタン基などを挙げることができる。また、本発明では、上記ウレタン基、尿素基、及び、チオウレタン基中の活性水素が、更にイソシアネート基と反応して生成する基も、一般式(15)の基に含まれる。

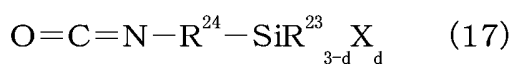
[0086] アミドセグメントと反応性ケイ素基を有する有機重合体の工業的に容易な製造方法を例示すると、末端に活性水素含有基を有する有機重合体に、過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、ポリウレタン系主鎖の末端にイソシアネート基を有する重合体とした後、あるいは同時に、該イソシアネート基の全部または一部に一般式(16)



(ただし、式中、 R^{23} は炭素原子数1から20のアルキル基、炭素原子数6から20のアリール基、炭素原子数7から20のアラルキル基または $\text{R}'_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノ

シロキシ基のいずれかを示す。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが2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。dは1、2または3である。R²⁴は、2価の有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の置換もしくは非置換の2価の炭化水素基である。Z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)から選ばれた活性水素含有基である。)で表されるケイ素化合物のZ基を反応させる方法により製造されるものを挙げるができる。この製造方法に関連した、有機重合体の公知の製造法を例示すると、特公昭46-12154号(米国特許3632557号)、特開昭58-109529号(米国特許4374237号)、特開昭62-13430号(米国特許4645816号)、特開平8-53528号(EP0676403)、特開平10-204144号(EP0831108)、特表2003-508561(米国特許6197912号)、特開平6-211879号(米国特許5364955号)、特開平10-53637号(米国特許5756751号)、特開平11-100427号、特開2000-169544号、特開2000-169545号、特開2002-212415号、特許第3313360号、米国特許4067844号、米国特許3711445号、特開2001-323040号、などが挙げられる。

[0087] また、末端に活性水素含有基を有する有機重合体に一般式(17)



(ただし、式中R²³、R²⁴、X、dは前記に同じ。)で示される反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物とを反応させることにより製造されるものを挙げるができる。この製造方法に関連した、有機重合体の公知の製造法を例示すると、特開平11-279249号(米国特許5990257号)、特開2000-119365号(米国特許6046270号)、特開昭58-29818号(米国特許4345053号)、特開平3-47825号(米国特許5068304号)、特開平11-60724号、特開2002-155145号、特開2002-249538号、WO03/018658、WO03/059981などが挙げられる。

[0088] 末端に活性水素含有基を有する有機重合体としては、末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体(ポリエーテルポリオール)、ポリアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体(ポリオレフィンポリオール)、ポリチオール化合物、ポリアミン化合物などが挙げられる。これらの中でも、ポリエーテルポリオール、ポリアクリルポリオール、および、ポリオレフィンポリオールは、

得られる有機重合体のガラス転移温度が比較的 low、得られる硬化物が耐寒性に優れることから好ましい。特に、ポリエーテルポリオールは、得られる有機重合体の粘度が低く作業性が良好であり、深部硬化性が良好である為に特に好ましい。また、ポリアクリルポリオールおよび飽和炭化水素系重合体は、得られる有機重合体の硬化物の耐候性・耐熱性が良好である為に好ましい。

- [0089] ポリエーテルポリオールとしては、いかなる製造方法において製造されたものでも使用することが出来るが、全分子平均で分子末端当り少なくとも0.7個の水酸基を末端に有するものが好ましい。具体的には、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体や、複合金属シアン化物錯体やセシウム存在下、少なくとも2つの水酸基を有するポリヒドロキシ化合物などの開始剤に、アルキレンオキシドを反応させて製造されるオキシアルキレン重合体などが挙げられる。
- [0090] 上記の各重合法の中でも、複合金属シアン化物錯体を使用する重合法は、より低不飽和度で、 M_w/M_n が狭く、より低粘度でかつ、高耐酸性、高耐候性のオキシアルキレン重合体を得ることが可能であるため好ましい。
- [0091] 前記ポリアクリルポリオールとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(共)重合体を骨格とし、かつ、分子内にヒドロキシル基を有するポリオールを挙げることができる。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なることからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。具体的には、東亜合成(株)製のUH-2000等が挙げられる。
- [0092] 前記ポリイソシアネート化合物の具体例としては、トルエン(トリレン)ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート;イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートなどを挙げることができる。
- [0093] 一般式(16)のケイ素化合物としては特に限定はないが、具体的に例示すると、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $N-(\beta\text{-アミノエチル})-\gamma\text{-アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $\gamma\text{-}(N\text{-フェニル})\text{アミノプロピルトリメトキシシラン}$ 、 $N\text{-エチルアミノイ}$

ソブチルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類； γ -ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等のヒドロキシ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；等が挙げられる。また、特開平6-211879号(米国特許5364955号)、特開平10-53637号(米国特許5756751号)、特開平10-204144号(EP0831108)、特開2000-169544号、特開2000-169545号に記載されている様に、各種の α 、 β -不飽和カルボニル化合物と一級アミノ基含有シランとのMichael付加反応物、または、各種の(メタ)アクリロイル基含有シランと一級アミノ基含有化合物とのMichael付加反応物もまた、一般式(16)のケイ素化合物として用いることができる。

[0094] 一般式(17)の反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物としては特に限定はないが、具体的に例示すると、 γ -トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート、トリメトキシシリルメチルイソシアネート、ジメトキシメチルシリルメチルイソシアネート等が挙げられる。また、特開2000-119365号(米国特許6046270号)に記載されている様に、一般式(16)のケイ素化合物と、過剰の前記ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる化合物もまた、一般式(17)の反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物として用いることができる。

[0095] 本発明の(A)成分である有機重合体の主鎖骨格中にアミドセグメントが多いと、有機重合体の粘度が高くなり、作業性の悪い組成物となる場合がある。一方、(A)成分の主鎖骨格中のアミドセグメントによって、本発明の組成物の硬化性が向上する傾向がある。従って、(A)成分の主鎖骨格中にアミドセグメントを含む場合、アミドセグメントは1分子あたり平均で、1~10個が好ましく、1.5~7個がより好ましく、2~5個が特に好ましい。1個よりも少ない場合には、硬化性が十分ではない場合があり、10個よりも大きい場合には、有機重合体が高粘度となり作業性の悪い組成物となる場合がある。

[0096] 本発明に用いる反応性ケイ素基を有する有機重合体は、主鎖骨格の種類、反応性ケイ素基の種類・導入率、分子量の大きさ、分岐の有無などに関係なく、その有機重

合体単独を硬化させて得られる硬化物の50%伸張時応力が、0.01MPaから0.20MPaの範囲であることが必須である。本明細書および特許請求の範囲で言うところの50%伸張時応力とは、有機重合体100重量部に対して、オクチル酸錫1.5部、ラウリルアミン0.25重量部、純水0.6重量部を加えてよく混合した後、遠心脱泡した該混合物をポリエチレン製の型枠に気泡が入らないように注意深く流し込み、23°Cで1時間、さらに70°Cで20時間養生させて得られた厚さ3mmの硬化物シートから、JISK6251に準拠して3号ダンベルを打ち抜き、23°C50%RHで引張試験(引張速度200mm/分)を行ったときの50%伸張時応力のことを表す。有機重合体単独の50%伸張時応力が0.20MPa以上になると、得られた組成物の接着性が著しく悪くなり、シーリング材や接着剤などに用いた場合に、実用的な接着性が得られなくなる傾向がある。一方、有機重合体単独の50%伸張時応力が0.01MPa以下になると、有機重合体の分子量が高くなりすぎることから粘度が高くなり、作業性が悪くなる、もしくは、反応性ケイ素基の導入率が低くなりすぎることから実用的な硬化性が得られなくなる傾向がある。硬化性、および、得られる組成物の接着性の点から、有機重合体の50%伸張時応力は0.02MPaから0.17MPaの範囲であることが好ましく、0.03MPaから0.15MPaの範囲であることが特に好ましい。

[0097] なお、有機重合体の単独硬化物の50%伸張時応力を調整する方法は各種挙げられる。例えば、反応性ケイ素基の導入率を変化させて調整する方法、反応性ケイ素基の種類を変化させて調整する方法、有機重合体の分子量を変化させて調整する方法、反応性ケイ素基の導入位置を分子末端にしたり分子中にしたりして調整する方法などである。

[0098] 主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体である場合を例にとると、本明細書の[背景技術]で触れた特開平5-311063号公報や特開2002-249672号公報の実施例でそれぞれ用いられているサイリル5A03およびMSポリマーS303(いずれもカネカ製)を単独硬化させた50%伸張時応力は、それぞれ0.25MPaおよび0.26MPaであるが、これらを低下させて0.01MPaから0.20MPaに調整するには、分子量を大きくしたり、反応性ケイ素基の導入率を下げる方法が例示できる。具体的には分子量を3000以上100000以下、好ましくは15000以上50000以下、より好ましくは

18500以上40000以下、さらに好ましくは20000以上30000以下にしたり、1分子中に平均して含まれる反応性ケイ素基の個数を0.5以上1.6以下、好ましくは0.7以上1.5以下、さらに好ましくは0.9以上1.4以下にする方法が採用可能である。

[0099] 上記の例示は、単独硬化物の50%伸張時応力の値によって本発明で用いる有機重合体(A)を定義せずとも、その主鎖骨格や分子量、あるいは反応性ケイ素基の導入率で有機重合体(A)の構造を特定できるかのような印象を与えるかもしれない。しかし、実際には、0.01MPaから0.20MPaの50%伸張時応力を有する硬化物を与える有機重合体(A)は、上で例示しただけでも4種類の因子が50%伸張時応力に影響するので、それらの組み合わせにより適切に構造を特定することが極めて困難である。

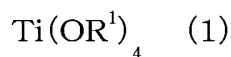
[0100] 一方で、本願発明者等は、多くの実験データから有機重合体(A)のより適切な定義を検討したが、0.20MPaという数値に極めて明瞭な臨界的意義が存在するため、本願発明の本質は、有機重合体として0.01MPaから0.20MPaの50%伸張時応力を有する有機重合体(A)を選択し、チタン触媒、アルミニウム触媒、ジルコニウム触媒から選ばれる1種以上(B)と組み合わせて用いることであるとの結論に至った。

[0101] 本発明では、(B)成分として、チタン触媒、アルミニウム触媒、ジルコニウム触媒から選ばれる1種以上を使用する。これらの触媒は、(A)成分である有機重合体の硬化触媒として機能する。従来、(A)成分である反応性ケイ素基を有する有機重合体の硬化触媒として、ジブチル錫ジラウレートやジブチル錫ビスアセチルアセトネートなどの有機錫化合物が用いられているが、本発明の触媒(B)を用いることにより、非有機錫触媒でありながら、実用的な硬化特性を有する硬化性組成物が得られる。また、有機錫触媒などの他の硬化触媒を用いた場合と比較して、アクリル樹脂などの難接着有機系被着体に対する接着性を高めることができる。

[0102] チタン触媒、アルミニウム触媒、および、ジルコニウム触媒の中では、チタン触媒が硬化性の点から好ましい。

[0103] なお、(A)成分の硬化触媒として機能しない TiO_2 などの化合物は、本発明の(B)成分に含まれない。

[0104] 前記触媒は、水酸基または置換あるいは非置換のアルコキシ基と結合したチタン原子、アルミニウム原子、または、ジルコニウム原子を有する化合物であり、前記チタン触媒の好ましい具体例としては、一般式(1)：

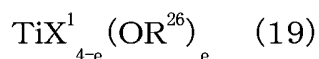


(式中、 R^1 は有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、4個の R^1 は相互に同一であっても、異なってもよい)で表され、その中でもチタニウムアルコキシドが代表的な化合物として例示できる。その他に一般式(1)で表される化合物としては、一般式(1)中の4個の OR^1 基の一部または全部が一般式(18)：



(式中、 R^{25} は有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。)で表されるアシルオキシ基であるチタニウムアシレートが挙げられる。

[0105] また、一般式(1)で表されないチタン触媒としては、一般式(19)：

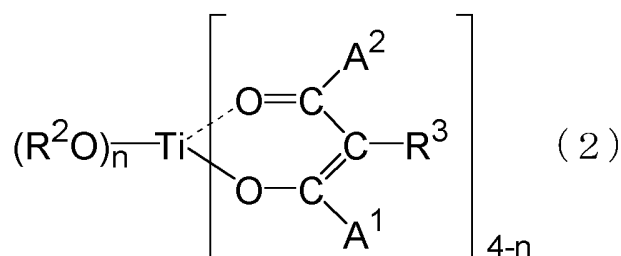


(式中、 X^1 はハロゲン原子であり、 $4-e$ 個の X^1 は相互に同一であっても、異なってもよい。 R^{26} は有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり e 個の R^{26} は相互に同一であっても、異なってもよい。 e は1、2、3のいずれかである。)で表されるハロゲン化チタニウムアルコキシドが挙げられる。

[0106] これらの中でも、チタニウムアルコキシドは、湿分に対する安定性、および、硬化性の点から好ましい。

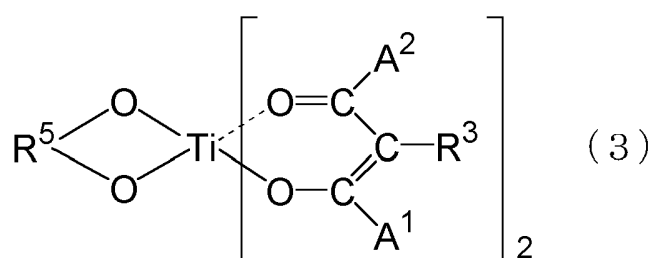
[0107] 前記一般式(1)で表されるチタン触媒の中でも、一般式(2)：

[0108] [化13]



[0109] [式中、 R^2 、 R^3 は水素原子または炭素原子数1から20の炭化水素基であり、 R^2 および R^3 は同一であっても、異なってもよい。 n 個の R^2 は相互に同一であっても、異なってもよく、 $4-n$ 個の R^3 は相互に同一であっても、異なってもよい。 A^1 、 A^2 は $-R^4$ または $-OR^4$ から選ばれる(ここで R^4 は炭素原子数1から20の炭化水素基である)。 A^1 および A^2 は同一であっても、異なってもよい。 $4-n$ 個の A^1 は相互に同一であっても、異なってもよく、 $4-n$ 個の A^2 は相互に同一であっても、異なってもよい。 n は0、1、2、3のいずれかである。]で表されるチタニウムキレートおよび/または一般式(3):

[0110] [化14]



[0111] (式中、 R^3 、 A^1 、 A^2 は前記と同じ。 R^5 は、炭素原子数1から20の2価の炭化水素基である。)で表されるチタニウムキレートが、(A)成分との相溶性、触媒活性の高さ、および、貯蔵安定性の点から、より好ましい。一般式(2)のチタニウムキレートは、触媒活性が高いことから、特に好ましい。一般式(2)の n が2であるチタニウムキレートは、比較的結晶性(融点)が低く、作業性が良好で、触媒活性が高い為、最も好ましい。

[0112] 一般式(1)で表されるチタニウムアルコキシドを具体的に例示すると、チタニウムテトラメトキシド、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラアリルオキシド、チタニウム

テトラ n -プロポキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラ n -ブトキシド、チタニウムテトライソブトキシド、チタニウムテトラ sec -ブトキシド、チタニウムテトラ $tert$ -ブトキシド、チタニウムテトラ n -ペンチルオキシド、チタニウムテトラシクロペンチルオキシド、チタニウムテトラヘキシルオキシド、チタニウムテトラシクロヘキシルオキシド、チタニウムテトラベンジルオキシド、チタニウムテトラオクチルオキシド、チタニウムテトラキス(2-エチルヘキシルオキシド)、チタニウムテトラデシルオキシド、チタニウムテトラドデシルオキシド、チタニウムテトラステアリルオキシド、チタニウムテトラブトキシドダイマー、チタニウムテトラキス(8-ヒドロキシオクチルオキシド)、チタニウムジイソプロポキシドビス(2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト)、チタニウムビス(2-エチルヘキシルオキシ)ビス(2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト)、チタニウムテトラキス(2-クロロエトキシド)、チタニウムテトラキス(2-ブロモエトキシド)、チタニウムテトラキス(2-メトキシエトキシド)、チタニウムテトラキス(2-エトキシエトキシド)、チタニウムブトキシドトリメトキシド、チタニウムジブトキシドジメトキシド、チタニウムブトキシドトリエトキシド、チタニウムジブトキシドジエトキシド、チタニウムブトキシドトリイソプロポキシド、チタニウムジブトキシドジイソプロポキシド、チタニウムテトラフェノキシド、チタニウムテトラキス(o -クロロフェノキシド)、チタニウムテトラキス(m -ニトロフェノキシド)、チタニウムテトラキス(p -メチルフェノキシド)、チタニウムテトラキス(トリメチルシリルオキシド)、などが挙げられる。

[0113] 一般式(1)中の4個の OR^1 基の一部または全部が一般式(18)で表される基であるチタニウムアシレートを具体的に例示すると、チタニウムアクリレートトリイソプロポキシド、チタニウムメタクリレートトリイソプロポキシド、チタニウムジメタクリレートジイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシドトリメタクリレート、チタニウムヘキサノエートトリイソプロポキシド、チタニウムステアレートトリイソプロポキシド、などが挙げられる。

[0114] 一般式(19)のハロゲン化チタニウムアルコキシドを具体的に例示すると、チタニウムクロライドトリイソプロポキシド、チタニウムジクロライドジイソプロポキシド、チタニウムイソプロポキシドトリクロライド、チタニウムブロマイドトリイソプロポキシド、チタニウムフルオライドトリイソプロポキシド、チタニウムクロライドトリエトキシド、チタニウムクロライドトリブトキシド、などが挙げられる。

[0115] 一般式(2)または一般式(3)のチタニウムキレートを具体的に例示すると、チタニウムジメトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジメトキドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジエトキドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(メチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(t-ブチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(メチル-3-オキソ-4, 4-ジメチルヘキサノエート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチル-3-オキソ-4, 4, 4-トリフルオロペンタノエート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、チタニウムジ-n-ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジ-n-ブトキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジイソブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジイソブトキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジ-t-ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジ-t-ブトキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジ-2-エチルヘキソキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジ-2-エチルヘキソキシドビス(アセチルアセトネート)、1, 2-ジオキシエタンチタニウムビス(エチルアセトアセテート)、1, 3-ジオキシプロパンチタニウムビス(エチルアセトアセテート)、2, 4-ジオキシペンタンチタニウムビス(エチルアセトアセテート)、2, 4-ジメチル-2, 4-ジオキシペンタンチタニウムビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(トリエタノールアミネート)、チタニウムテトラキス(エチルアセトアセテート)、チタニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、チタニウムビス(トリメチルシロキシ)ビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムビス(トリメチルシロキシ)ビス(アセチルアセトネート)、などが挙げられる。これらの中でも、チタニウムジエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジエトキドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(アセチルアセトネート)、チタニウムジブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジブトキシドビス(アセチルアセトネート)が、入手性および触媒活性の点から好ましく、チタニウムジエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、チタニウムジイソプロポキシドビス(

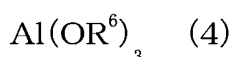
エチルアセトアセテート)、チタニウムジブトキシドビス(エチルアセトアセテート)がより好ましく、チタニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)が最も好ましい。

[0116] また、上記以外のチタン触媒を具体的に記載すると、チタニウムトリス(ジオクチルフォスフェート)イソプロポキシド、チタニウムトリス(ドデシルベンゼンスルフォネート)イソプロポキシド、ジヒドロキシチタニウムビスラクテート、などが挙げられる。

[0117] また、前記チタニウムキレートスキームのキレート配位子を形成し得るキレート試薬の具体例としては、アセチルアセトン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン、アセト酢酸エチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸t-ブチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸(2-メタクリロキシエチル)、3-オキソ-4, 4-ジメチルヘキササン酸メチル、3-オキソ-4, 4, 4-トリフルオロブタン酸エチルなどのβ-ケトエステル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのβ-ジエステルが硬化性の点から好ましく、β-ジケトンおよびβ-ケトエステルが硬化性および貯蔵安定性の点からより好ましく、β-ケトエステルが特に好ましい。また、硬化性、貯蔵安定性および入手性の点から、アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルがより好ましく、アセト酢酸エチルが特に好ましい。また、キレート配位子が2個以上存在する場合、それぞれのキレート配位子は同一であっても異なってもよい。

[0118] 前記チタニウムキレートを本発明の(B)成分として添加する場合、以下に述べる(ニ)または(ホ)の方法を用いることができる。(ニ)予めキレート化したチタン触媒を添加する方法。(ホ)チタニウムテトライソプロポキシドやチタニウムジクロライドジイソプロポキシドなどのキレート試薬と反応し得るチタン化合物と、アセト酢酸エチルなどのキレート試薬を、本発明の組成物に添加し、組成物中にてキレート化させたチタニウムキレートをを用いる方法。

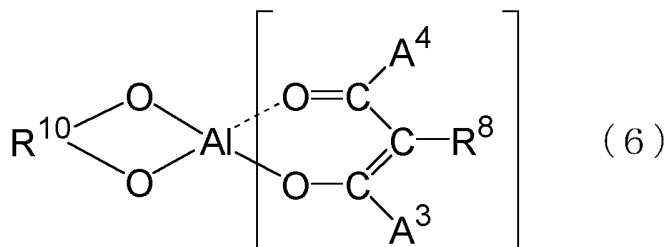
[0119] 前記アルミニウム触媒の好ましい具体例としては、一般式(4)：



(式中、 R^6 は有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、3個の R^6 は相互に同一であっても、異なってもよい)で表され、その中でもアルミニウムアルコキシドが代表的な化合物として例示できる。そ

ていてもよい。mは0、1、2のいずれかである。]で表されるアルミニウムキレートおよび/または一般式(6):

[0125] [化16]



[0126] (式中、 R^8 、 A^3 、 A^4 は前記と同じ。 R^{10} は、炭素原子数1から20の2価の炭化水素基である。)で表されるアルミニウムキレートが、(A)成分との相溶性、触媒活性の高さ、および、貯蔵安定性の点から、より好ましい。一般式(5)のアルミニウムキレートは、触媒活性が高いことから、特に好ましい。

[0127] 一般式(4)で表されるアルミニウムアルコキシドを具体的に例示すると、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリアリルオキシド、アルミニウムトリ*n*-プロポキシド、アルミニウムトリス*n*-ブトキシド、アルミニウムトリス*n*-ペンチルオキシド、アルミニウムトリシクロペンチルオキシド、アルミニウムトリヘキシルオキシド、アルミニウムトリシクロヘキシルオキシド、アルミニウムトリベンジルオキシド、アルミニウムトリオクチルオキシド、アルミニウムトリス(2-エチルヘキシルオキシド)、アルミニウムトリデシルオキシド、アルミニウムトリドデシルオキシド、アルミニウムトリステアリルオキシド、アルミニウムトリブトキシドダイマー、アルミニウムトリス(8-ヒドロキシオクチルオキシド)、アルミニウムイソプロポキシドビス(2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト)、アルミニウムジイソプロポキシド(2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト)、アルミニウム(2-エチルヘキシルオキシ)ビス(2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト)、アルミニウムビス(2-エチルヘキシルオキシ)(2-エチル-1, 3-ヘキサジオラト)、アルミニウムトリス(2-クロロエトキシド)、アルミニウムトリス(2-ブロモエトキシド)、アルミニウムトリス(2-メトキシエトキシド)、アルミニウムトリス(2-エトキシエトキシド)、アルミニウムブトキシドジメトキシド、アルミニウムメ

トキシドジブトキシド、アルミニウムブトキシドジエトキシド、アルミニウムエトキシドジブトキシド、アルミニウムブトキシドジイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシドジブトキシド、アルミニウムトリフェノキシド、アルミニウムトリス(o-クロロフェノキシド)、アルミニウムトリス(m-ニトロフェノキシド)、アルミニウムトリス(p-メチルフェノキシド)、などが挙げられる。

[0128] 一般式(4)中の3個のOR⁶基の一部または全部が一般式(20)で表される基であるアルミニウムアシレートを具体的に例示すると、アルミニウムアクリレートジイソプロポキシド、アルミニウムメタクリレートジイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシドジメタクリレート、アルミニウムヘキサノエートジイソプロポキシド、アルミニウムステアレートジイソプロポキシド、などが挙げられる。

[0129] 一般式(21)のハロゲン化アルミニウムアルコキシドを具体的に例示すると、アルミニウムクロライドジイソプロポキシド、アルミニウムイソプロポキシドジクロライド、アルミニウムブロマイドジイソプロポキシド、アルミニウムフルオライドジイソプロポキシド、アルミニウムクロライドジエトキシド、アルミニウムクロライドジブトキシド、などが挙げられる。

[0130] 一般式(5)または一般式(6)のアルミニウムキレートを具体的に例示すると、アルミニウムメトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムメトキシドビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムエトキシドビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(メチルアセトアセテート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(t-ブチルアセトアセテート)、アルミニウムジメトキシド(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジメトキシド(アセチルアセトネート)、アルミニウムジエトキシド(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジエトキシド(アセチルアセトネート)、アルミニウムジイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジイソプロポキシド(メチルアセトアセテート)、アルミニウムジイソプロポキシド(t-ブチルアセトアセテート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(メチル-3-オキソ-4, 4-ジメチルヘキサノエート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(エチル-3-オキソ-4, 4, 4-トリフルオロペンタノエート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(アセチルアセトネート)、アルミニウム

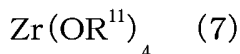
イソプロポキシドビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、アルミニウム n -ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウム n -ブトキシドビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムイソブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムイソブトキシドビス(アセチルアセトネート)、アルミニウム t -ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウム t -ブトキシドビス(アセチルアセトネート)、アルミニウム2-エチルヘキソキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウム2-エチルヘキソキシドビス(アセチルアセトネート)、1, 2-ジオキシエタンアルミニウム(エチルアセトアセテート)、1, 3-ジオキシプロパンアルミニウム(エチルアセトアセテート)、2, 4-ジオキシペンタンアルミニウム(エチルアセトアセテート)、2, 4-ジメチル-2, 4-ジオキシペンタンアルミニウム(エチルアセトアセテート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(トリエタノールアミネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウム(アセチルアセトネート)ビス(エチルアセトアセテート)などが挙げられる。これらの中でも、アルミニウムエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムエトキシドビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムブトキシドビス(アセチルアセトネート)、アルミニウムジメトキシド(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジメトキシド(アセチルアセトネート)、アルミニウムジエトキシド(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジエトキシド(アセチルアセトネート)、アルミニウムジイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジイソプロポキシド(メチルアセトアセテート)、アルミニウムジイソプロポキシド(t -ブチルアセトアセテート)が、入手性および触媒活性の点から好ましく、アルミニウムエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジメトキシド(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジエトキシド(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)がより好ましく、アルミニウムイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムジイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)が最も好ましい。

[0131] また、上記以外のアルミニウム触媒を具体的に記載すると、アルミニウムビス(ジオクチルフォスフェート)イソプロポキシド、アルミニウムビス(ドデシルベンゼンスルフォネート)イソプロポキシド、ヒドロキシアルミニウムビスラクテート、などが挙げられる。

[0132] また、前記アルミニウムキレートのキレート配位子を形成し得るキレート試薬の具体例としては、アセチルアセトン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン、アセト酢酸エチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸t-ブチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸(2-メタクリロキシエチル)、3-オキソ-4, 4-ジメチルヘキサノ酸メチル、3-オキソ-4, 4, 4-トリフルオロブタン酸エチルなどのβ-ケトエステル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどのβ-ジエステルが硬化性の点から好ましく、β-ジケトンおよびβ-ケトエステルが硬化性および貯蔵安定性の点からより好ましく、β-ケトエステルが特に好ましい。また、キレート配位子が2個以上存在する場合、それぞれのキレート配位子は同一であっても異なってもよい。

[0133] 前記アルミニウムキレートを本発明の(B)成分として添加する場合、以下に述べる(ニ)または(ホ)の方法を用いることができる。(ニ)予めキレート化したアルミニウム触媒を添加する方法。(ホ)アルミニウムトリイソプロポキシドやアルミニウムクロライドジイソプロポキシドなどのキレート試薬と反応し得るアルミニウム化合物と、アセト酢酸エチルなどのキレート試薬を、本発明の組成物に添加し、組成物中にてキレート化させたアルミニウムキレートを用いる方法。

[0134] 前記ジルコニウム触媒の好ましい具体例としては、一般式(7)：



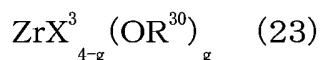
(式中、R¹¹は有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、4個のR¹¹は相互に同一であっても、異なってもよい)で表され、その中でもジルコニウムアルコキシドが代表的な化合物として例示できる。その他に一般式(7)で表される化合物としては、一般式(7)中の4個のOR¹¹基の一部または全部が一般式(22)：



(式中、R²⁹は有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。)で表されるアシルオキシ基であるジルコニウムアシレートが

挙げられる。

[0135] また、一般式(7)で表されないジルコニウム触媒としては、一般式(23)：

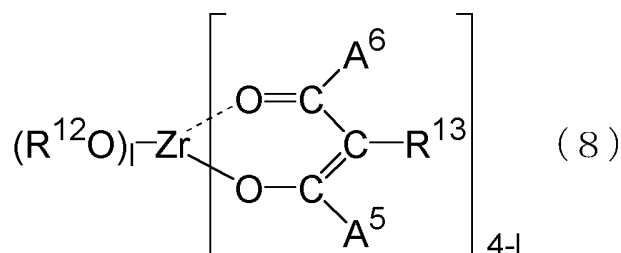


(式中、 X^3 はハロゲン原子であり、 $4-g$ 個の X^3 は相互に同一であっても、異なってもよい。 R^{30} は有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり g 個の R^{30} は相互に同一であっても、異なってもよい。 g は1、2、3のいずれかである。)で表されるハロゲン化ジルコニウムアルコキシドが挙げられる。

[0136] これらの中でも、ジルコニウムアルコキシドは、湿分に対する安定性、および、硬化性の点から好ましい。

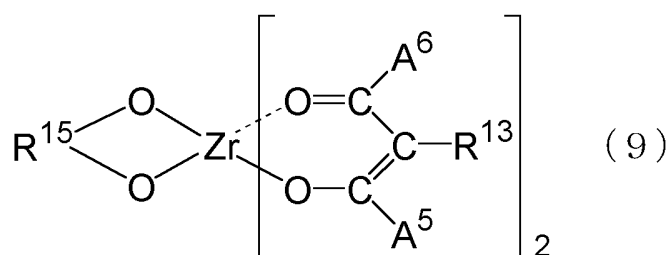
[0137] 前記一般式(7)で表されるジルコニウム触媒の中でも、一般式(8)：

[0138] [化17]



[0139] [式中、 R^{12} 、 R^{13} は水素原子または炭素原子数1から20の炭化水素基であり、 R^{12} および R^{13} は同一であっても、異なってもよい。 l 個の R^{12} は相互に同一であっても、異なってもよく、 $4-l$ 個の R^{13} は相互に同一であっても、異なってもよい。 A^5 、 A^6 は $-R^{14}$ または $-OR^{14}$ から選ばれる(ここで R^{14} は炭素原子数1から20の炭化水素基である)。 A^5 および A^6 は同一であっても、異なってもよい。 $4-l$ 個の A^5 は相互に同一であっても、異なってもよく、 $4-l$ 個の A^6 は相互に同一であっても、異なってもよい。 l は0、1、2、3のいずれかである。]で表されるジルコニウムキレートおよび/または一般式(9)：

[0140] [化18]



[0141] (式中、 R^{13} 、 A^5 、 A^6 は前記と同じ。 R^{15} は、炭素原子数1から20の2価の炭化水素基である。)

で表されるジルコニウムキレートが、(A)成分との相溶性、触媒活性の高さ、および、貯蔵安定性の点から、より好ましい。一般式(8)のジルコニウムキレートは、触媒活性が高いことから、特に好ましい。

[0142] 一般式(7)で表されるジルコニウムアルコキシドを具体的に例示すると、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラアリルオキシド、ジルコニウムテトラ n -プロポキシド、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 -ブトキシド、ジルコニウムテトライソブトキシド、ジルコニウムテトラ sec -ブトキシド、ジルコニウムテトラ t -ブトキシド、ジルコニウムテトラ n -ペンチルオキシド、ジルコニウムテトラシクロペンチルオキシド、ジルコニウムテトラヘキシルオキシド、ジルコニウムテトラシクロヘキシルオキシド、ジルコニウムテトラベンジルオキシド、ジルコニウムテトラオクチルオキシド、ジルコニウムテトラキス(2-エチルヘキシルオキシド)、ジルコニウムテトラデシルオキシド、ジルコニウムテトラドデシルオキシド、ジルコニウムテトラステアリルオキシド、ジルコニウムテトラブトキシドダイマー、ジルコニウムテトラキス(8-ヒドロキシオクチルオキシド)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(2-エチル-1,3-ヘキサジオラト)、ジルコニウムビス(2-エチルヘキシルオキシ)ビス(2-エチル-1,3-ヘキサジオラト)、ジルコニウムテトラキス(2-クロロエトキシド)、ジルコニウムテトラキス(2-ブロモエトキシド)、ジルコニウムテトラキス(2-メキシエトキシド)、ジルコニウムテトラキス(2-エトキシエトキシド)、ジルコニウムブトキシドトリメトキシド、ジルコニウムジブトキシドジメトキシド、ジルコニウムブトキシドトリエトキシド、ジルコニウムジブトキシドジエトキシド、ジルコニウムブトキシドトリイソプロポキシド、ジル

コニウムジブトキシドジイソプロポキシド、ジルコニウムテトラフェノキシド、ジルコニウムテトラキス(o-クロロフェノキシド)、ジルコニウムテトラキス(m-ニトロフェノキシド)、ジルコニウムテトラキス(p-メチルフェノキシド)、などが挙げられる。

[0143] 一般式(7)中の4個のOR¹¹基の一部または全部が一般式(22)で表される基であるジルコニウムアシレートを具体的に例示すると、ジルコニウムアクリレートトリイソプロポキシド、ジルコニウムメタクリレートトリイソプロポキシド、ジルコニウムジメタクリレートジイソプロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシドトリメタクリレート、ジルコニウムヘキサノエートトリイソプロポキシド、ジルコニウムステアレートトリイソプロポキシド、などが挙げられる。

[0144] 一般式(23)のハロゲン化ジルコニウムアルコキシドを具体的に例示すると、ジルコニウムクロライドトリイソプロポキシド、ジルコニウムジクロライドジイソプロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシドトリクロライド、ジルコニウムブロマイドトリイソプロポキシド、ジルコニウムフルオライドトリイソプロポキシド、ジルコニウムクロライドトリエトキシド、ジルコニウムクロライドトリブトキシド、などが挙げられる。

[0145] 一般式(8)または一般式(9)のジルコニウムキレートを具体的に例示すると、ジルコニウムジメトキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジメトキシドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジエトキシドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(メチルアセトアセテート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(t-ブチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリメトキシド(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリメトキシド(アセチルアセトネート)、ジルコニウムトリエトキシド(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリエトキシド(アセチルアセトネート)、ジルコニウムトリイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリイソプロポキシド(アセチルアセトネート)、ジルコニウムトリイソプロポキシド(メチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリイソプロポキシド(t-ブチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリ-n-ブトキシド(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリ-n-ブトキシド(アセチルアセトネート)、ジルコニウムメトキシドトリス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムメトキシドトリス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムエトキシドトリス(エチ

ルアセトアセテート)、ジルコニウムエトキシドトリス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムイソプロポキシドトリス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムイソプロポキシドトリス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムイソプロポキシドトリス(メチルアセトアセテート)、ジルコニウムイソプロポキシドトリス(*t*-ブチルアセトアセテート)、ジルコニウム*n*-ブトキシドトリス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウム*n*-ブトキシドトリス(アセチルアセトネート)、ジルコニウム*n*-ブトキシド(アセチルアセトネート)ビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(メチル-3-オキソ-4, 4-ジメチルヘキサノエート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(エチル-3-オキソ-4, 4, 4-トリフルオロペンタノエート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオネート)、ジルコニウムジ-*n*-ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジ-*n*-ブトキシドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジイソブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジイソブトキシドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジ-*t*-ブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジ-*t*-ブトキシドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジ-2-エチルヘキソキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジ-2-エチルヘキソキシドビス(アセチルアセトネート)、1, 2-ジオキシエタンジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、1, 3-ジオキシプロパンジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、2, 4-ジオキシペンタンジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、2, 4-ジメチル-2, 4-ジオキシペンタンジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(トリエタノールアミネート)、ジルコニウムテトラキス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトネート)、などが挙げられる。これらの中でも、ジルコニウムジエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジエトキシドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムジブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジブトキシドビス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムトリイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリイソプロポキシド(アセチルアセトネート)、ジルコニウムトリ-*n*-ブトキシド(エチルアセトアセ

テート)、ジルコニウムトリ-n-ブトキシド(アセチルアセトネート)、ジルコニウムイソプロポキシドトリス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムイソプロポキシドトリス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムn-ブトキシドトリス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムn-ブトキシドトリス(アセチルアセトネート)、ジルコニウムn-ブトキシド(アセチルアセトネート)ビス(エチルアセトアセテート)が、入手性および触媒活性の点から好ましく、ジルコニウムジエトキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジブトキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリ-n-ブトキシド(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムイソプロポキシドトリス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムn-ブトキシドトリス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムn-ブトキシド(アセチルアセトネート)ビス(エチルアセトアセテート)がより好ましく、ジルコニウムジイソプロポキシドビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムトリイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムイソプロポキシドトリス(エチルアセトアセテート)が最も好ましい。

[0146] また、上記以外のジルコニウム触媒を具体的に記載すると、ジルコニウムトリス(ジオクチルフォスフェート)イソプロポキシド、ジルコニウムトリス(ドデシルベンゼンスルフォネート)イソプロポキシド、ジヒドロキシジルコニウムビスラクテート、などが挙げられる。

[0147] また、前記ジルコニウムキレートスキームのキレート配位子を形成し得るキレート試薬の具体例としては、アセチルアセトン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオンなどの β -ジケトン、アセト酢酸エチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸t-ブチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸(2-メタクリロキシエチル)、3-オキソ-4, 4-ジメチルヘキサノ酸メチル、3-オキソ-4, 4, 4-トリフルオロブタン酸エチルなどの β -ケトエステル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチルなどの β -ジエステルが硬化性の点から好ましく、 β -ジケトンおよび β -ケトエステルが硬化性および貯蔵安定性の点からより好ましく、 β -ケトエステルが特に好ましい。また、キレート配位子が2個以上存在する場合、それぞれのキレート配位子は同一であっても異なってもよい。

[0148] 前記ジルコニウムキレートを本発明の(B)成分として添加する場合、以下に述べる(ニ)または(ホ)の方法を用いることができる。(ニ)予めキレート化したジルコニウム触

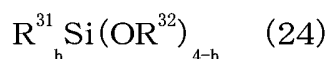
媒を添加する方法。(ホ)ジルコニウムテトライソプロポキシドやジルコニウムジクロライドジイソプロポキシドなどのキレート試薬と反応し得るジルコニウム化合物と、アセト酢酸エチルなどのキレート試薬を、本発明の組成物に添加し、組成物中にてキレート化させたジルコニウムキレートを用いる方法。

- [0149] (B)成分の使用量としては、(A)成分100重量部に対し、0.1~20重量部程度が好ましく、0.5~15重量部程度がより好ましく、1~10重量部程度が特に好ましい。(B)成分の配合量がこの範囲を下回ると実用的な硬化速度が得られない場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、(B)成分の配合量がこの範囲を上回ると可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなる傾向がある。
- [0150] (B)成分の触媒は、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。
- [0151] 本発明では、(C)成分として、加水分解性ケイ素基を有する分子量100~1000の低分子量化合物を使用しても良い。(C)成分としては、加水分解性ケイ素基を有し、分子量が100~1000の化合物であれば特に限定は無く、各種の化合物を使用することができる。具体的には、加水分解性ケイ素基とそれ以外の官能基を有するシランカップリング剤(C1)、および、官能基として加水分解性ケイ素基のみを有する化合物(C2)などを挙げるができる。
- [0152] 前記(C1)成分であるシランカップリング剤は、接着性付与剤、物性調整剤、脱水剤、無機充填材の分散性改良剤等として機能し得る化合物である。シランカップリング剤の反応性ケイ素基の例としては、一般式(10)で表される基の内Xが加水分解性基である物を挙げるができる。具体的には、加水分解性基として既に例示した基を挙げることができるが、メキシ基、エトキシ基等が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。
- [0153] 加水分解性ケイ素基以外の官能基としては、1級、2級、3級のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲン等を例示できる。これらの内、1級、2級、3級のアミノ基、エポキシ基、イソシアネート基、イソシアヌレート等は接着性改善効果が高い為に好ましく、アミノ基がより好ましく、1級アミノ基が特に好ましい。

[0154] シランカップリング剤の具体例としては、 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、(イソシアネートメチル)トリメトキシシラン、(イソシアネートメチル)ジメトキシメチルシラン、(イソシアネートメチル)トリエトキシシラン、(イソシアネートメチル)ジエトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シラン類； 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 -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 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、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(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、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(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、 γ -(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、 γ -(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、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、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン等のアミノ基含有シラン類；N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等のケチミン型シラン類； 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、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類； 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、 β -(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、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類； 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等のカルボキシシラン類;ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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トリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類;γ-クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類;トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。シランカップリング剤の反応物としては、上記アミノシランとエポキシシランの反応物、アミノシランとイソシアネートシランの反応物、各種シランカップリング剤の部分縮合体等を挙げる事ができる。

- [0155] 前記(C2)成分である、官能基として加水分解性ケイ素基のみを有する化合物は、脱水剤、架橋剤、または、物性調整剤等として機能し得る化合物である。(C2)成分としては、官能基として反応性ケイ素基のみを有し、分子量が100~1000の化合物であれば特に限定は無く、各種の化合物を使用することができるが、具体的には、一般式(24):



(式中、R³¹、R³²は炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基であり、R³¹およびR³²は同一であっても、異なってもよい。h個のR³¹は相互に同一であっても、異なってもよく、4-h個のR³²は相互に同一であっても、異なってもよい。hは0、1、2、3のいずれかである。)で表される化合物またはその部分加水分解縮合物を挙げることができる。

- [0156] (C2)成分の具体例としては、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、メキシトリエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン(テトラアルキルシリケート);メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポ

キシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン；トリメチルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシランなどのモノアルコキシシラン；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン；および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

[0157] 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製)等が挙げられる。

[0158] (C)成分の使用量としては、(A)成分100重量部に対し、0.1~15重量部程度が好ましく、1~10重量部程度がより好ましく、3~7重量部程度が特に好ましい。(C)成分の配合量がこの範囲を下回ると、接着性や貯蔵安定性が十分ではない場合があり、また引張物性改善効果が十分ではない場合がある。一方、(C)成分の配合量がこの範囲を上回ると実用的な硬化速度が得られない場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。

[0159] (C)成分の加水分解性ケイ素基を有する分子量100~1000の低分子量化合物は、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。

[0160] 本発明の硬化触媒として、チタン触媒、アルミニウム触媒、ジルコニウム触媒から選ばれる1種以上を使用するが、本発明の効果を低下させない程度に他の硬化触媒を併用することもできる。具体例としては、2-エチルヘキサン酸錫、バーサチック酸錫、2-エチルヘキサン酸ビスマス等のカルボン酸金属塩；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ジオクタノエート、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ビス(メチルマレエート)、ジブチル錫ビス(エチルマレエート)、ジブチル錫ビス(ブチルマレエート)、ジブチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジブチル錫ビス(トリデシルマレエート)、ジブチル錫ビス(ベンジルマレエート)、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ビス(エチルマレエート)、ジオクチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチル錫ビス(ノニルフェノキサイド)、ジブチル錫オキシサイド、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)、

ジブチル錫ビス(エチルアセトアセテート)、ジブチル錫オキシサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキシサイドとフタル酸エステルとの反応物等の4価の有機錫化合物が挙げられる。しかしながら、有機錫化合物は添加量に応じて、得られる硬化性組成物の毒性が強くなる場合がある。

[0161] 本発明の組成物には充填剤を添加することができる。充填剤としては、フェームシリカ、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、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機マイクロバルーン、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末の如き充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。充填剤を使用する場合、その使用量は(A)成分の重合体100重量部に対して1~250重量部、好ましくは10~200重量部である。

[0162] 前記充填剤は、特開2001-181532号公報に記載されているように、酸化カルシウムなどの脱水剤と均一に混合した後、気密性素材で構成された袋に封入し、適当な時間放置することにより予め脱水乾燥することも可能である。この低水分量充填剤を使用することにより、特に一液型組成物とする場合、貯蔵安定性を改良することができる。

[0163] また、透明性の高い組成物を得る場合には、特開平11-302527号公報に記載されているように、メタクリル酸メチルなどの重合体を原料とした高分子粉体や、非晶質シリカなどを充填剤として使用することができる。また、特開2000-38560号公報に記載されているように、その表面に疎水基が結合した二酸化珪素微粉末である疎水性シリカなどを充填剤として使用することにより透明性の高い組成物を得ることができる。二酸化珪素微粉末の表面は、一般的にシラノール基(-SiOH)となっているが、このシラノール基に有機珪素ハロゲン化物やアルコール類等を反応させることによって、(-SiO-疎水基)を生成させたものが疎水性シリカである。具体的には、二酸化珪素微粉末の表面に存在するシラノール基に、ジメチルシロキサン、ヘキサメチルジ

シラザン、ジメチルジクロルシラン、トリメトキシオクチルシラン、トリメチルシラン等を反応結合させたものである。なお、表面がシラノール基(—SiOH)で形成されている二酸化珪素微粉末は、親水性シリカ微粉末と呼ばれる。

[0164] これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対し、1~200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して5~200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。炭酸カルシウムを使用する場合、表面処理微細炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムなどの粒径が大きい炭酸カルシウムを併用することが望ましい。表面処理微細炭酸カルシウムの粒径は0.5 μ m以下が好ましく、表面処理は脂肪酸や脂肪酸塩で処理されていることが好ましい。また、粒径が大きい炭酸カルシウムの粒径は1 μ m以上が好ましく表面処理されていないものを用いることができる。

[0165] 組成物の作業性(キレなど)向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンの添加が好ましい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用することもできる。作業性(キレなど)向上には、バルーンの粒径は0.1mm以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには、5~300 μ mが好ましい。

[0166] 本発明の組成物は硬化物の耐薬品性が良好であるなどの理由により、サイジングボード、特に窯業系サイジングボード、など住宅の外壁の目地や外壁タイルの接着剤、外壁タイルの接着剤であって目地に接着剤がそのまま残るものなどに好適に用

いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和することが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物に直径が0.1mm以上、好ましくは0.1～5.0mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐薬品性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

[0167] 鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平9-53063号公報に記載されているように次の通りである。

[0168] 直径は0.1mm以上、好ましくは0.1～5.0mm程度であり、外壁の材質、模様等に合わせて適当な大きさのものが使用される。0.2mm～5.0mm程度や0.5mm～5.0mm程度のもも使用可能である。鱗片状の物質の場合には、厚さが直径の $1/10$ ～ $1/5$ 程度の薄さ(0.01～1.00mm程度)とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合されてシーリング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシーリング主材内に混合される。

[0169] 鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物や接着剤組成物等の組成物100重量部に対して、1～200重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様等によって、適当に選定される。

[0170] 鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカ等の天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナ等の無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるために、外壁の材質、模様等に合わせて、適当な色に着色される。

[0171] 好ましい仕上げ方法などは特開平9-53063号公報に記載されている。

[0172] また、同様の目的でバルーン(好ましくは平均粒径が0.1mm以上のもの)を用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平10-251618号公報に記載されているように次の通りである。

[0173] バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。このバルーンの方法としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、

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

- [0174] 砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径が0.1mm以上であることが好ましい。0.2mm～5.0mm程度や0.5mm～5.0mm程度のものも使用可能である。0.1mm未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざらつき感が発揮されない場合がある。バルーンの配合量は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易に定めることができる。通常、粒径が0.1mm以上のものを組成物中の容積濃度で5～25vol%の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの容積濃度が5vol%未満であるとざらつき感がなく、また25vol%を超えると、シーリング材や接着剤の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材や接着剤の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8～22vol%である。
- [0175] バルーンを用いる際には特開2000-154368号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号公報に記載されているような硬化物の表面を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点35℃以上の第1級および／または第2級アミンを添加することができる。
- [0176] バルーン的具体例は特開平2-129262号、特開平4-8788号、特開平4-173867号、特開平5-1225号、特開平7-113073号、特開平9-53063号、特開平10-251618号、特開2000-154368号、特開2001-164237号、WO97/05

201号などの各公報に記載されている。

[0177] また、特開2004-51701号公報または特開2004-66749号公報などに記載の熱膨張性微粒中空体を使用することができる。熱膨張性微粒中空体とは、炭素原子数1から5の炭化水素などの低沸点化合物を高分子外殻材(塩化ビニリデン系共重合体、アクリロニトリル系共重合体、または塩化ビニリンデン-アクリロニトリル共重合体)で球状に包み込んだプラスチック球体である。本組成物を用いた接着部分を加熱することによって、熱膨張性微粒中空体の殻内のガス圧が増し、高分子外殻材が軟化することで体積が劇的に膨張し、接着界面を剥離させる役割を果たす。熱膨張性微粒中空体の添加により、不要時には加熱するだけで簡単に材料の破壊を伴わずに剥離でき、且つ有機溶剤を一切用いないで加熱剥離可能な接着性組成物が得られる。

[0178] 本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含む場合も硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mm~1mm、さらには0.2~0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5~100重量%、さらには20~50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。

[0179] 本発明の組成物には粘着性付与剤を添加することができる。粘着性付与樹脂としては、特に限定されないが、常温で固体、液体を問わず通常使用されるものを使用することができる。具体例としては、スチレン系ブロック共重合体、その水素添加物、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂(例えば、カシューオイル変性フェノール樹脂、トール油変性フェノール樹脂等)、テルペンフェノール樹脂、キシレン-フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、石油樹脂(例えば、C5炭化水素樹脂、C9炭化水素樹脂、C5C9炭化水素共重合樹脂等)、水添石油樹脂、テルペン系樹脂、DCPD樹

脂石油樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。スチレン系ブロック共重合体及びその水素添加物としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体(SIBS)等が挙げられる。上記粘着性付与樹脂は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0180] 粘着性付与樹脂は有機重合体(A)100重量部に対して、5~1,000重量部、好ましくは10~100重量部の範囲で使用される。

[0181] 本発明の組成物には可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、硬化性組成物の粘度やスランプ性および組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できる。可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類;ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシル等の非芳香族二塩基酸エステル類;オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族エステル類;トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類;トリメリット酸エステル類;塩素化パラフィン類;アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル、等の炭化水素系油;プロセスオイル類;エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類をあげることができる。

[0182] 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する。更に、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- α -メチルスチレン等のポリスチレン類;ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0183] これらの高分子可塑剤のうちで、(A)成分の重合体と相溶するものが好ましい。この点から、ポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。また、ポリエーテル類を可塑剤として使用すると、表面硬化性および深部硬化性が改善され、貯蔵後の硬化遅延も起こらないことから好ましく、中でもポリプロピレングリコールがより好ましい。また、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。

[0184] 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。

[0185] 数平均分子量はビニル系重合体の場合はGPC法で、ポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で測定される。また、分子量分布(M_w/M_n)GPC法(ポリスチレ

ン換算)で測定される。

- [0186] 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。
- [0187] 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。
- [0188] 可塑剤の使用量は、(A)成分の重合体100重量部に対して5～150重量部、好ましくは10～120重量部、さらに好ましくは20～100重量部である。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する。
- [0189] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物を添加しても良い。この化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリ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。
- [0190] 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。

- [0191] 加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A) 100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲で使用される。
- [0192] 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。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。また、特開平11-349916号公報に記載されているような粒子径10~500 μ mのゴム粉末や、特開2003-155389号公報に記載されているような有機質繊維を用いると、チクソ性が高く作業性の良好な組成物が得られる。これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A) 100重量部に対して、0.1~20重量部の範囲で使用される。
- [0193] 本発明の組成物においては1分子中にエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ビス(2-エチルヘキシル)-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ート、エポキシブチルステアレート等があげられる。これらのなかではE-PSが特に好ましい。エポキシ化合物は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A) 100重量部に対して0.5~50重量部の範囲で使用するのがよい。
- [0194] 本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや耐候性を改善でき

る。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのもの知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン(又はブチレン、エチレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の単量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート(2官能)のアロニックスM-210, アロニックスM-215, アロニックスM-220, アロニックスM-233, アロニックスM-240, アロニックスM-245; (3官能)のアロニックスM-305, アロニックスM-309, アロニックスM-310, アロニックスM-315, アロニックスM-320, アロニックスM-325, 及び(多官能)のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい。(以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。)

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。光硬化性物質は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用するのがよく、0.1重量部以下では耐候性を高める効果はなく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じる傾向がある。

[0195] 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、ボイル油変性物など)などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A) 100重量部に対して0. 1~20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0. 5~10重量部である。前記使用量が0. 1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのがよい。

[0196] 本発明の組成物には酸化防止剤(老化防止剤)を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐熱性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン622LD, チヌビン144, CHIMASSORB944LD, CHIMASSORB119FL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製); MARK LA-57, MARK LA-62, MARK LA-67, MARK LA-63, MARK LA-68(以上いずれも旭電化工業株式会

社製);サノールLS-770, サノールLS-765, サノールLS-292, サノールLS-2626, サノールLS-1114, サノールLS-744(以上いずれも三共株式会社製)に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。

[0197] 本発明の組成物には光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。光安定剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。光安定剤の具体例は特開平9-194731号公報にも記載されている。

[0198] 本発明の組成物に光硬化性物質を併用する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平5-70531号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン622LD, チヌビン144, CHIMASSORB119FL(以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製);MARKLA-57, LA-62, LA-67, LA-63(以上いずれも旭電化工業株式会社製);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。

[0199] 本発明の組成物には紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリシレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましい。紫外線吸収剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~5重量部である。フェノール系や

ヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。

- [0200] 本発明の組成物にはエポキシ樹脂を添加することができる。エポキシ樹脂を添加した組成物は特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としてはエピクロルヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブ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プロピレンオキッド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、*p*-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、*m*-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジルー α -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次元網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂と反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)の使用割合は、重量比で(A)/エポキシ樹脂=100/1~1/100の範囲である。(A)/エポキシ樹脂の割合が1/100未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性の改良効果がえられがなくなり、(A)/エポキシ樹脂の割合が100/1をこえると、有機系重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂100重量部に対して(A)成分を1~100重量部、さらに好ましくは5~100重量部使用するのがよい。一方、(A)成分の硬化物の強度を改善する場合には、(A)成分100重量部に対してエポキシ樹脂を1~200重量部、さらに好ましくは5~

100重量部使用するのがよい。

- [0201] エポキシ樹脂を添加する場合、本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類；無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。
- [0202] 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重量部に對し、0.1~300重量部の範囲である。
- [0203] エポキシ樹脂の硬化剤としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。
- [0204] 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、テトラキス(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； 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などのアミノシラン；などが使用されうる。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等の β -ジカルボニル化合物；などが使用できる。

[0205] ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキサイド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエステルなどと反応させてもよい。これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂100重量部に対し、1~100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。

[0206] 本発明の硬化性組成物には、ポリリン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェートなどのリン系可塑剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、および、熱膨張性黒鉛などの難燃剤を添加することができる。上記難燃剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0207] 難燃剤は(A)成分100重量部に対して、5~200質量部、好ましくは10~100質量部の範囲で使用される。

[0208] 本発明の組成物には、組成物の粘度を低減し、チクソ性を高め、作業性を改善する目的で、溶剤を使用することができる。溶剤としては、特に限定は無く、各種の化合物を使用することができる。具体例としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサノン、石油系溶媒等の炭化水素系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、酢酸エ

チル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤、エーテル系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコーン系溶剤が例示される。溶剤を使用する場合、組成物を屋内で使用した時の空気への汚染の問題から、溶剤の沸点は、150℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、250℃以上が特に好ましい。これらの溶剤は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0209] 但し、溶剤の配合量が多い場合には、人体への毒性が高くなる場合があり、また、硬化物の体積収縮などが見られる場合がある。従って、溶剤の配合量は、(A)成分の有機重合体100重量部に対して、3重量部以下であることが好ましく、1重量部以下であることがより好ましく、溶剤を実質的に含まないことが最も好ましい。

[0210] 本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、防蟻剤、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

[0211] 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、施工後空气中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調製することもできる。作業性の点からは、1成分型が好ましい。

[0212] 前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので

配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、生石灰、酸化マグネシウム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。また、3-エチルー2-メチルー2-(3-メチルブチル)-1, 3-オキサゾリジンなどのオキサゾリジン化合物を配合して水と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。

- [0213] 脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は反応性ケイ素基を有する有機重合体(A) 100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲が好ましい。
- [0214] 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または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用される。
- [0215] 本発明の硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーリング材、接着剤、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、柔軟性および接着性に優れることから、これらの中でも、シーリング材または接着剤として用いることがより好ましい。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、コンタクト型接着剤、スプレー型シール材、クラック補修材、タイル張り用接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材、食品包装材、サイジングボード等の外装材

の目地用シーリング材、コーティング材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面(切断部)の防錆・防水用封止材、自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤等の様々な用途に利用可能である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。また、本発明の硬化性組成物は、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、ダイレクトグレーディング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、としても使用可能である。

実施例

[0216] つぎに実施例および比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0217] (合成例1)

分子量約2,000のポリオキシプロピレンジオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量約25,500(送液システムとして東ソー製HLC-8120GPCを用い、カラムは東ソー製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒はTHFを用いて測定したポリスチレン換算分子量)のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約25,500の2官能ポリプロピレン

オキシドを得た(これを重合体Pとする)。

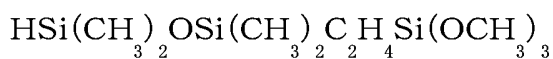
[0218] 重合体P100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、メチルジメトキシシラン0.93重量部と90℃で5時間反応させ、メチルジメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A-1)を得た。また、¹H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定)を用い、重合体Pのポリプロピレンオキシド主鎖のメチル基(1.2ppm付近)のピーク積分値に対する末端アリル基-CH₂-CH=CH₂(5.1ppm付近)のピーク積分値の相対値(Sとする)と、ヒドロシリル化反応後のシリル末端ポリプロピレンオキシド(A-1)のポリプロピレンオキシド主鎖のメチル基(1.2ppm付近)のピーク積分値に対する、末端シリル基のシリコン原子に結合したメチレン基-CH₂-CH₂-CH₂-Si(CH₃)₃(OCH₃)₂(0.6ppm付近)のピーク積分値の相対値(S'とする)を求め、シリル基導入率(S'/S)を調べると、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1.3個であった。

[0219] (合成例2)

重合体P100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、メチルジメトキシシラン0.80重量部と90℃で5時間反応させ、末端に平均1.1個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-2)を得た。

[0220] (合成例3)

重合体P100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、下記化学式、



で表されるシラン化合物2.3重量部と90℃で2時間反応させ、末端に1.1個のトリメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-3)を得た。

[0221] (合成例4)

重合体P100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、トリメトキシシラン1.1重量部と90℃で5時間反応させ、末端に平均1.3個のトリメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系

重合体(A-4)を得た。

[0222] (合成例5)

重合体P100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、トリエトキシシラン1.3重量部と90°Cで5時間反応させ、末端に平均1.1個のトリエトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-5)を得た。

[0223] (合成例6)

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の重合を行い、末端が水酸基である数平均分子量約25,500(送液システムとして東ソー製HLC-8120GPCを用い、カラムは東ソー製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒はTHFを用いて測定したポリスチレン換算分子量)の2官能ポリプロピレンオキシドを得た(これを重合体Qとする)。

[0224] 重合体Q100重量部に対し、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン1.8重量部を加え、90°Cで5時間反応させ、トリメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A-6)を得た。また、 $^1\text{H-NMR}$ (日本電子製JNM-LA400を用いて、 CDCl_3 溶媒中で測定)を用い、重合体Qのポリプロピレンオキシド主鎖のメチル基(1.2ppm付近)のピーク積分値に対する末端水酸基-OH(3.8ppm付近)の反応前のピーク積分値の相対値(Uとする)と、反応後のピーク積分値の相対値(U'とする)を求め、シリル基導入率 $[(U-U')/U]$ を調べると、末端のトリメトキシシリル基は1分子あたり平均して1.4個であった。

[0225] (合成例7)

重合体Q100重量部に対し、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン1.1重量部を加え、90°Cで5時間反応させ、末端に平均1.0個のトリメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-7)を得た。

[0226] (合成例8)

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37,500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0.61重量部と反応させ、末端に平均1.2個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-8)を得た。

[0227] (合成例9)

重合体P100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1.0重量部と90°Cで5時間反応させ、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プロピレン系重合体(A-9)を得た。

[0228] (合成例10)

重合体Q100重量部に対し、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン2.2重量部を加え、90°Cで5時間反応させ、末端に平均1.7個のトリメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-10)を得た。

[0229] (合成例11)

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、合成例1と同様の手順でアリル末端3官能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1.1重量部と反応させ、末端に平均1.9個のメチルジメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A-11)を得た。

[0230] (合成例12)

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、メチルジメトキシシラン1.8重量部と反応させ、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プロピレン系重合体(A-12)を得た。

[0231] (合成例13)

分子量約2,000のポリオキシプロピレンジオールと分子量約3,000のポリオキシプロピレントリオールの1/1(重量比)混合物を開始剤とし、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19,000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1.35重量部と反応させ、末端に平均1.7個のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-13)を得た。

[0232] (合成例14)

特開昭58-17154号公報の実施例1に記載のメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-14)を得た。

[0233] (合成例15)

特開昭62-146959号公報の合成例1に記載の方法に従い、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-15)を得た。

[0234] (有機重合体単独を硬化させて得られる硬化物の引張試験)

合成例1~15で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-1~A-15)またはサイリル5A09(カネカ製)またはMSポリマーS303(カネカ製)100重量部に対して、オクチル酸錫1.5部、ラウリルアミン0.25重量部、純水0.6重量部を加えてよく混合した後、遠心脱泡した該混合物をポリエチレン製の型枠に気泡が入らないように注意深く流し込み、23°Cで1時間、さらに70°Cで20時間養生させて得られた厚さ3mmの硬化物シートから、JISK6251に準拠して3号ダンベルを打ち抜き、23°C50%RHで引張試験(引張速度200mm/分)を行い、50%伸張時応力を調べた。結果を表1に示す。(重合体単独の50%伸張時応力)

(実施例1~10、比較例1~12)

合成例1~15で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-1~A-15)ま

たはサイリル5A09(カネカ製)またはMSポリマーS303(カネカ製)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、可塑剤ジイソデシルフタレート(新日本理化製、サンソサイザーDIDP)15~110重量部、チクソ性付与剤(楠本化成製、デイスパロン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(住友化学製、スミソープ400)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、(C)成分のビニルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン製、A-171)2重量部と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(東レ・ダウコーニング・シリコーン製、A-1120)3重量部もしくはテトラエトキシシラン(コルコート製、エチルシリケート28)2重量部と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(信越化学工業製、KBE-603)3.6重量部、および(B)成分のチタニウムジイソプロポキシジビス(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)7.5重量部添加し、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。

[0235] 作成した各1液型硬化性組成物を用いて、以下の要領で各種物性を調べた。

[0236] (硬化物引張試験)

カートリッジから各硬化性組成物をポリエチレン製の型枠に気泡が入らないように注意深く流し込み、23°Cで3日間、さらに50°Cで4日間養生させて得られた厚さ3mmの硬化物シートから、ミニダンベルを打ち抜き、23°C50%RHで引張試験(引張速度200mm/分)を行い、50%伸張時応力を調べた。結果を表1に示す。(配合物の50%伸張時応力)

(接着性試験)

カートリッジから各硬化性組成物を各種被着体(アルミ板、硬質塩化ビニル)に密着するように押し出し、サンプルを作製した。作製したサンプルを23°C×7日養生した後、90度ハンドピール試験により、接着性の評価を行った。破壊モードで判定し、凝集破壊率が90~100%をA、50~90%をB、10~50%をC、0~10%をDとした。結果を表1に示す。

[0237] [表1]

組成(重量部)		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)成分	A-1	100	100										
	A-2			100	100								
	A-3					100							
	A-4						100						
	A-5							100					
	A-6								100				
	A-7									100			
	A-8										100		
	A-9											100	
	A-10												100
	A-11												
	A-12												
	A-13												
	サイリル5A03												
	MSポリマーS303												
A-14													
A-15													
充填剤	白艶華CCR	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	
可塑剤	DIDP	55	30	55	15	55	55	55	55	55	55	55	
酸化チタン	タイペークR-820	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
チタン性付与剤	ディスパロン6500	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
紫外線吸収剤	スミソープ400	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
光安定剤	サノールLS765	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
酸化防止剤	イルガノックス1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
(B)成分	TC-750	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
(C)成分	A-171	2	2	2	2	2	2		2	2	2	2	
	エチルシリケート28							2					
	A-1120	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	
	KBE-603							3.6					
重合体単独の50%伸張時応力(MPa)		0.14	0.14	0.07	0.07	0.12	0.11	0.14	0.08	0.03	0.09		
配合物の50%伸張時応力(MPa)		0.39	0.51	0.29	0.49	0.36	0.28	0.46	0.30	0.18	0.31		
接着性	アルミ板	A	A	C	A	A	A	A	A	B	A	A	
	硬質塩化ビニル	A	A	A	A	A	A	A	B	B	A	A	

組成(重量部)		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)成分	A-1												
	A-2												
	A-3												
	A-4												
	A-5												
	A-6												
	A-7												
	A-8												
	A-9	100											
	A-10		100										
	A-11			100									
	A-12				100	100							
	A-13						100	100	100				
	サイリル5A03									100			
	MSポリマーS303										100		
A-14											100		
A-15												100	
充填剤	白艶華CCR	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	120	
可塑剤	DIDP	55	55	55	55	110	55	30	90	55	55	55	
酸化チタン	タイペークR-820	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
チタン性付与剤	ディスパロン6500	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
紫外線吸収剤	スミソープ400	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
光安定剤	サノールLS765	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
酸化防止剤	イルガノックス1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
(B)成分	TC-750	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	
(C)成分	A-171	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	エチルシリケート28												
	A-1120	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	KBE-603												
重合体単独の50%伸張時応力(MPa)		0.21	0.30	0.31	0.32	0.32	0.27	0.27	0.27	0.25	0.26	0.27	
配合物の50%伸張時応力(MPa)		0.49	0.59	0.58	0.60	0.35	0.57	0.83	0.40	0.53	0.55	0.58	
接着性	アルミ板	D	D	D	D	A	D	D	D	D	D	D	
	硬質塩化ビニル	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	

[0238] 表1に示す通り、反応性ケイ素基を有する有機重合体単独を硬化させて得られる硬化物の50%伸張時応力が、0.01MPaから0.20MPaの範囲である場合(実施例1~10)には、配合物の50%伸張時応力の大きさ、および、可塑剤ジイソデシルフタレ

ートの添加量に関係なく、各種基材に対して優れた接着性を示した。それに対して、重合体単独の50%伸張時応力が、0.20MPaより大きい場合(比較例1~12)には、配合物の50%伸張時応力の大きさ、および、可塑剤ジイソデシルフタレートの添加量に関係なく、各種基材に対する接着性が悪かった。

[0239] (実施例11~13、比較例13)

合成例1または合成例4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)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、可塑剤ジイソデシルフタレート(新日本理化製、サンソサイザーDIDP)55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(住友化学製、スミソープ400)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、(C)成分のビニルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング・シリコーン製、A-171)2重量部と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(東レ・ダウコーニング・シリコーン製、A-1120)3重量部、および(B)成分のチタニウムジイソプロポキシジビス(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)7.5重量部、または、ジルコニウムn-ブトキシド(アセチルアセトネート)ビス(エチルアセトアセテート)[36wt%1-ブタノール含有](マツモト交商製、オルガチックスZC-570)、または、アルミニウムジイソプロポキシド(エチルアセトアセテート)[50wt%7号ソルベント(石油系溶媒)含有](川研ファインケミカル製、ALCH-50F)、または、有機錫触媒であるジブチルスズビス(アセチルアセトネート)(日東化成製、ネオスタンU-220)を表2に示す部数計量し、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。

[0240] 作成した各1液型硬化性組成物を用いて、前記と同様の要領で「重合体単独の50%伸張時応力」を測定し、前記と同様の要領でポリカーボネートとアクリルに対する接着性試験を行った。接着性の判定は、凝集破壊率が90~100%をA、50~90%をB、10~50%をC、0~10%をDとした。結果を表2に示す。

[0241] [表2]

組成(重量部)		実施例			比較例
		11	12	13	13
(A)成分	A-1	100			100
	A-4		100	100	
充填剤	白艶華CCR	120	120	120	120
可塑剤	DIDP	55	55	55	55
酸化チタン	タイペークR-820	20	20	20	20
チクソ性付与剤	ディスパロン6500	2	2	2	2
紫外線吸収剤	スミソープ400	1	1	1	1
光安定剤	サノールLS765	1	1	1	1
酸化防止剤	イルガノックス1010	1	1	1	1
(B)成分	TC-750	7.5			
	ZC-570		14.3		
	ALCH50F			11	
有機錫触媒	U-220				1
(C)成分	A-171	2	2	2	2
	A-1120	3	3	3	3
重合体単独の50%伸張時応力(MPa)		0.14	0.11	0.11	0.14
接着性	ポリカーボネート	A	A	A	C
	アクリル	A	A	A	D

[0242] 表2に示す通り、有機錫触媒(U-220)を用いた場合(比較例13)には、アクリル等の難接着被着体への接着性は十分ではないが、本発明の(B)成分であるチタン触媒またはジルコニウム触媒またはアルミニウム触媒を用いた場合(実施例11~13)には、良好な接着性を示した。

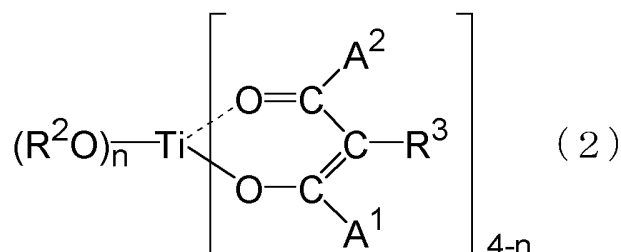
請求の範囲

- [1] シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体であって、下記の測定による50%伸張時応力の値が、0.01MPa以上0.20MPa以下である有機重合体(A)、および、チタン触媒、アルミニウム触媒、ジルコニウム触媒から選ばれる1種以上(B)を含有する硬化性組成物。
- [50%伸張時応力]
- 有機重合体100重量部に対して、オクチル酸錫1.5部、ラウリルアミン0.25重量部、純水0.6重量部を加えて混合した後、遠心脱泡した混合物をポリエチレン製の型枠に気泡が入らないように流し込み、23℃で1時間、さらに70℃で20時間養生させて得られる厚さ3mmの硬化物シートから、JISK6251に準拠して3号ダンベルを打ち抜き、23℃50%RHで引張試験(引張速度200mm/分)を行って求められる50%伸張時応力
- [2] さらに、加水分解性ケイ素基を有する分子量100~1000の低分子量化合物(C)を含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。
- [3] (C)の低分子量化合物として、アミノ基を有するシラン化合物を含有することを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物。
- [4] 有機重合体(A)100重量部に対して、チタン触媒、アルミニウム触媒、ジルコニウム触媒から選ばれる1種以上(B)0.1~20重量部、低分子量化合物(C)0.1~15重量部を含有することを特徴とする請求項2または3のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [5] 有機重合体(A)の主鎖骨格が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1から4のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [6] 前記チタン触媒が一般式(1):
- $$\text{Ti}(\text{OR}^1)_4 \quad (1)$$
- (式中、R¹は有機基であり、4個のR¹は相互に同一であっても、異なってもよい)で表されることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [7] 前記チタン触媒が、前記一般式(1)で表されるチタニウムキレートであることを特徴

とする請求項6に記載の硬化性組成物。

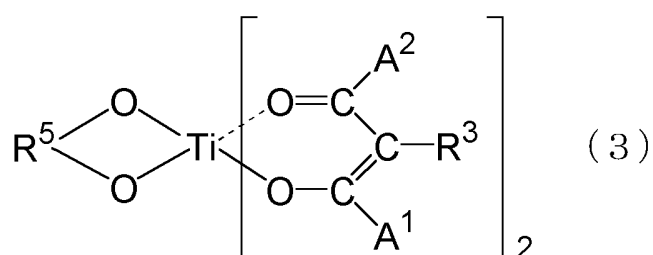
[8] 前記チタニウムキレートが一般式(2):

[化1]



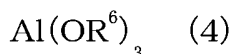
[式中、 R^2 、 R^3 は水素原子または炭素原子数1から20の炭化水素基であり、 R^2 および R^3 は同一であっても、異なってもよい。 n 個の R^2 は相互に同一であっても、異なってもよく、 $4-n$ 個の R^3 は相互に同一であっても、異なってもよい。 A^1 、 A^2 は $-\text{R}^4$ または $-\text{OR}^4$ から選ばれる(ここで R^4 は炭素原子数1から20の炭化水素基である)。 A^1 および A^2 は同一であっても、異なってもよい。 $4-n$ 個の A^1 は相互に同一であっても、異なってもよく、 $4-n$ 個の A^2 は相互に同一であっても、異なってもよい。 n は0、1、2、3のいずれかである。]で表される化合物および/または一般式(3):

[化2]



(式中、 R^3 、 A^1 、 A^2 は前記と同じ。 R^5 は、炭素原子数1から20の2価の炭化水素基である。)で表される化合物であることを特徴とする請求項7に記載の硬化性組成物。

[9] 前記アルミニウム触媒が、一般式(4):



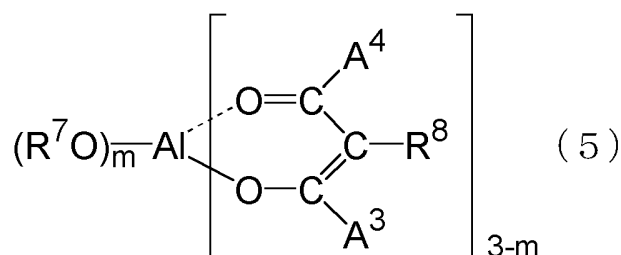
(式中、 R^6 は有機基であり、3個の R^6 は相互に同一であっても、異なってもよい)

で表されることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の硬化性組成物。

[10] 前記アルミニウム触媒が、前記一般式(4)で表されるアルミニウムキレートであることを特徴とする請求項9に記載の硬化性組成物。

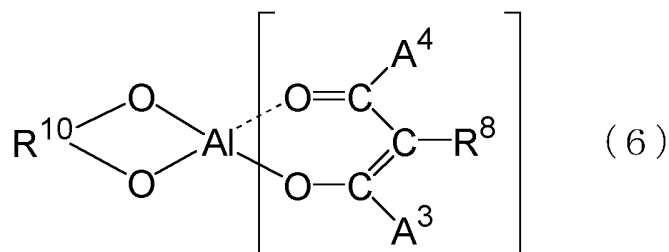
[11] 前記アルミニウムキレートが、一般式(5)：

[化3]



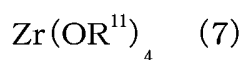
[式中、 R^7 、 R^8 は水素原子または炭素原子数1から20の炭化水素基であり、 R^7 および R^8 は同一であっても、異なってもよい。 m 個の R^7 は相互に同一であっても、異なってもよく、 $3-m$ 個の R^8 は相互に同一であっても、異なってもよい。 A^3 、 A^4 は $-\text{R}^9$ または $-\text{OR}^9$ から選ばれる(ここで R^9 は炭素原子数1から20の炭化水素基である)。 A^3 および A^4 は同一であっても、異なってもよい。 $3-m$ 個の A^3 は相互に同一であっても、異なってもよく、 $3-m$ 個の A^4 は相互に同一であっても、異なってもよい。 m は0、1、2のいずれかである。]で表される化合物および/または一般式(6)：

[化4]



(式中、 R^8 、 A^3 、 A^4 は前記と同じ。 R^{10} は、炭素原子数1から20の2価の炭化水素基である。)で表される化合物であることを特徴とする請求項10に記載の硬化性組成物。

[12] 前記ジルコニウム触媒が、一般式(7)：

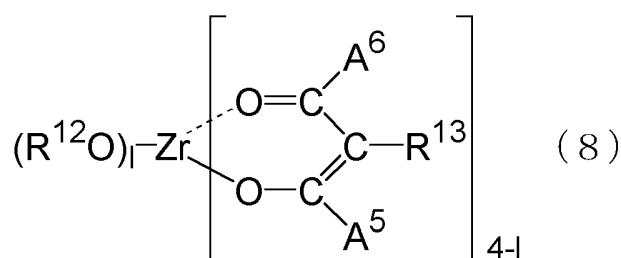


(式中、 R^{11} は有機基であり、4個の R^{11} は相互に同一であっても、異なってもよい)で表されることを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の硬化性組成物。

[13] 前記ジルコニウム触媒が、前記一般式(7)で表されるジルコニウムキレートであることを特徴とする請求項12に記載の硬化性組成物。

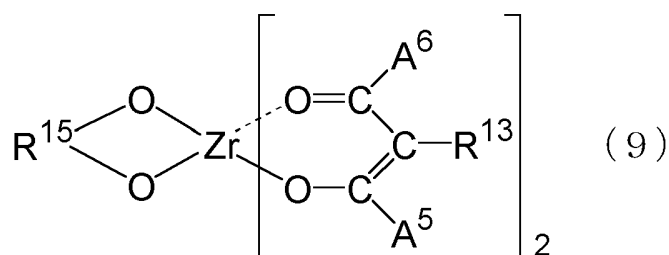
[14] 前記ジルコニウムキレートが、一般式(8):

[化5]



[式中、 R^{12} 、 R^{13} は水素原子または炭素原子数1から20の炭化水素基であり、 R^{12} および R^{13} は同一であっても、異なってもよい。1個の R^{12} は相互に同一であっても、異なってもよく、4-1個の R^{13} は相互に同一であっても、異なってもよい。 A^5 、 A^6 は $-\text{R}^{14}$ または $-\text{OR}^{14}$ から選ばれる(ここで R^{14} は炭素原子数1から20の炭化水素基である)。 A^5 および A^6 は同一であっても、異なってもよい。4-1個の A^5 は相互に同一であっても、異なってもよく、4-1個の A^6 は相互に同一であっても、異なってもよい。lは0、1、2、3のいずれかである。]で表される化合物および/または一般式(9):

[化6]



(式中、 R^{13} 、 A^5 、 A^6 は前記と同じ。 R^{15} は、炭素原子数1から20の2価の炭化水素基

である。)で表される化合物であることを特徴とする請求項13に記載の硬化性組成物
。

- [15] (B)成分が、チタン触媒であることを特徴とする請求項1から8のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [16] 請求項1から15のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなるシーリング材。
- [17] 請求項1から15のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08L101/10, C08K5/04, 5/544, C08L23/00, 33/04, 71/02, C09J171/02, 201/10, C09K3/10		
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) Int.Cl. ⁷ C08L101/10, C08K5/04, 5/544, C08L23/00, 33/04, 71/02, C09J171/02, 201/10, C09K3/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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.
A	WO 2003/035755 A1 (Kaneka Corp.), 01 May, 2003 (01.05.03), Claims; description, page 4, line 10 to page 5, line 15; page 14, line 23 to page 15, line 20; page 18, line 14 to page 19, line 21; page 23, table 1 & EP 1445283 A1 & US 2005/004327 A1	1-17
A	JP 2002-249672 A (Nitto Kasei Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims; Par. Nos. [0006] to [0028], [0035] to [0043] (Family: none)	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 15 July, 2005 (15.07.05)		Date of mailing of the international search report 02 August, 2005 (02.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007805

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-11298 A (Kaneka Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims; Par. Nos. [0014], [0017], [0030] to [0031], [0034] to [0035], [0042], [0048] to [0062] (Family: none)	1-17
A	JP 11-209540 A (Kaneka Corp.), 03 August, 1999 (03.08.99), Claims; Par. Nos. [0005] to [0028], [0030] to [0035], [0050], [0053] to [0058] (Family: none)	1-17
A	JP 5-311063 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 22 November, 1993 (22.11.93), Claims; Par. Nos. [0008] to [0025], [0030], [0034] (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L101/10, C08K5/04, 5/544, C08L23/00, 33/04, 71/02, C09J171/02, 201/10, C09K3/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L101/10, C08K5/04, 5/544, C08L23/00, 33/04, 71/02, C09J171/02, 201/10, C09K3/10

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

日本国实用新案公報	1922-1996年
日本国公開实用新案公報	1971-2005年
日本国实用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録实用新案公報	1994-2005年

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)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 2003/035755 A1 (株式会社カネカ)2003.05.01, 特許請求の範囲, 明細書4頁10行~5頁15行、14頁23行~15頁20行、1 8頁14行~19頁21行、23頁の表1 & EP 1445283 A1 & US 2005/004327 A1	1-17
A	JP 2002-249672 A (日東化成株式会社)2002.09.06, 特許請求の範囲, 段落【0006】 - 【0028】、【0035】 - 【0043】 (ファミリーなし)	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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矛盾するものではなく、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

国際調査を完了した日

15.07.2005

国際調査報告の発送日

02.08.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

8930

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-11298 A (鐘淵化学工業株式会社)2001.01.16, 特許請求の範囲, 段落【0014】, 【0017】, 【0030】 - 【0031】, 【0034】 - 【0035】, 【0042】, 【0048】 - 【0062】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 11-209540 A (鐘淵化学工業株式会社)1999.08.03, 特許請求の範囲, 【0005】 - 【0028】, 【0030】 - 【0035】, 【0050】, 【0053】 - 【0058】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 5-311063 A (積水化学工業株式会社)1993.11.22, 特許請求の範囲, 【0008】 - 【0025】, 【0030】 - 【0034】 (ファミリーなし)	1-17