

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年7月6日 (06.07.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/070637 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 101/10 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023323
- (22) 国際出願日: 2005年12月20日 (20.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2004-378894  
2004年12月28日 (28.12.2004) JP
- (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): 矢野 理子 (YANO, Ayako) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ高砂工業所内 Hyogo (JP). 岡本 敏彦 (OKAMOTO, Toshihiko) [JP/JP]; 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ高砂工業所内 Hyogo (JP).
- (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).
- (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, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, 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.
- (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, LV, 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).
- 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

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: A curable composition, which comprises: (A) an organic polymer having a reactive silicon-containing group, (B) a carboxylic acid and/or a metal salt of a carboxylic acid, (C) an amine compound having no reactive silicon group, (D) a silane compound substituted with an amino group and (E) a silane compound substituted with an epoxy group, wherein the composition has a ratio of the molar number (d) of the total amino groups of the silane compound substituted with an amino group (D) to the molar number (e) of the total epoxy groups of the silane compound substituted with an epoxy group (E), that is, (d)/(e) of 1 or more, and has a total amount of (D) component and (E) component of 30 mmol or more relative to 100 g of (A) component. The above curable composition is a curable composition comprising an organic polymer having a silicon-containing group and being crosslinkable through the formation of a siloxane bonding, which uses a curing catalyst free of an organotin compound and exhibits good adhesiveness and also stable curability even after it is stored.

(57) 要約: 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を含有する硬化性組成物において、非有機錫硬化触媒を用いて、良好な接着性、貯蔵後も安定な硬化性を得ることを課題とし、以下の硬化性組成物により解決する。(A) 反応性ケイ素含有基を有する有機重合体、(B) カルボン酸および/またはカルボン酸金属塩、(C) 反応性ケイ素基を有しないアミン化合物、(D) アミノ基置換シラン化合物、(E) エポキシ基置換シラン化合物を含有する硬化性組成物において、組成物中に含まれるアミノ基置換シラン化合物(D)の全アミノ基のモル数(d)と、組成物中に含まれるエポキシ基置換シラン化合物(E)の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)が1以上であり、(A)成分100gに対する(D)成分と(E)成分との総量が30ミリモル以上である。

WO 2006/070637 A1

## 明 細 書

### 硬化性組成物

### 技術分野

- [0001] 本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、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有する硬化性組成物に関する。

### 背景技術

- [0002] 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、室温においても湿分等による反応性ケイ素基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという性質を有することが知られている。

- [0003] これらの反応性ケイ素基を有する重合体中で、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体またはイソブチレン系重合体である有機重合体は、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。(特許文献1)、(特許文献2)

これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物は、シラノール縮合触媒を用いて硬化させており、通常、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)などの、炭素－錫結合を有する有機錫系触媒が広く使用されている。しかしながら、近年、有機錫系化合物はその毒性が指摘されており、非有機錫系触媒の開発が求められている。

- [0004] そのような非有機錫触媒として、各種カルボン酸金属塩やカルボン酸とアミン化合物を併用した触媒系が提案されている。(特許文献3)、(特許文献4)、(特許文献5)、(特許文献6)、(特許文献7)、(特許文献8)、(特許文献9)、(特許文献10)、(特許文献11)

一方、分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されるため、多種の基材に対する接着性が求められる。接着性を改善するために、アミノ基置換シラン化合物を添加する方法が一般に知られている。また、接着しにくい基材に接着させるために、エポキシ基

置換シラン化合物を併用する技術も公知である。(特許文献12)、(特許文献13)

特許文献1:特開昭52-73998号公報

特許文献2:特開昭63-6041号公報

特許文献3:特開昭55-9669号公報

特許文献4:特許第3062626号公報

特許文献5:特開平5-117519号公報

特許文献6:特開平6-322251号公報

特許文献7:特開平9-12860号公報

特許文献8:WO00-56817号公報

特許文献9:WO04-31300号公報

特許文献10:特開2000-345054号公報

特許文献11:特開2004-189946号公報

特許文献12:WO00-056818号公報

特許文献13:特開2004-107397号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許に記載されているカルボン酸金属塩やカルボン酸を使用した触媒を用いた場合、有機錫触媒を用いた場合に比べると、硬化性と接着性が劣る傾向にあるという問題があった。

[0006] 本発明は、反応性ケイ素基を有する有機重合体を成分として含有する硬化性組成物であって、毒性の少ない非有機錫硬化触媒を用いて実用的な接着性を有し、かつ貯蔵後の硬化性が初期と変わらない一液型硬化性組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、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成分として含有する組成物に、触媒としてカルボン酸および/またはカルボン酸金属塩を用い、硬化性を実用的なレベルまで向上させるために反応性ケイ素基を有しないアミン化合物(C)を添加し、さらにアミノ基置換シラン化

合物(D)と、エポキシ基置換シラン化合物(E)を併用して、(D)成分と(E)成分の総モル量が一定以上の場合に基材への接着性が飛躍的に向上することを見出した。さらに、組成物中に含まれるアミノ基置換シラン化合物(D)の全アミノ基のモル数(d)が、組成物中に含まれるエポキシ基置換シラン化合物(E)の全エポキシ基のモル数(e)より同等あるいは多い場合に、貯蔵後の硬化性が初期と変わらず良好であることを見出し、本発明を完成させた。

- [0008] すなわち本発明は、成分として、(A)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、(B)カルボン酸および／またはカルボン酸金属塩、(C)反応性ケイ素基を有しないアミン化合物、(D)アミノ基置換シラン化合物、(E)エポキシ基置換シラン化合物、を含有する硬化性組成物であり、組成物中に含まれるアミノ基置換シラン化合物(D)の全アミノ基のモル数(d)と、組成物中に含まれるエポキシ基置換シラン化合物(E)の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)が1以上であり、さらに、(A)成分100gに対する(D)成分と(E)成分との総量が30ミルモル以上であることを特徴とする一液型硬化性組成物に関する。
- [0009] (A)成分の有機重合体の好ましい主鎖骨格としては、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、および(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種の重合体であり、より好ましいポリオキシアルキレン系重合体はポリオキシプロピレン系重合体である。
- [0010] また、(B)成分のカルボン酸および／またはカルボン酸金属塩は、好ましくはカルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素のカルボン酸および／またはカルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素のカルボン酸金属塩である。カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素のカルボン酸金属塩のうち、さらに好ましくは、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素のカルボン酸錫塩である。
- [0011] (C)成分の反応性シリル基を有しないアミン化合物は、(B)成分の活性を上げるために必要な成分である。
- [0012] (D)成分のアミノ基置換シラン化合物と、(E)成分のエポキシ基置換シラン化合物は、基材との接着性を向上させるのに必要な成分である。
- [0013] 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一液型接着剤または一液型シーリング材が挙げられる。

### 発明の効果

- [0014] 本発明の硬化性組成物は、非有機錫触媒を使用しながら、接着性と貯蔵安定性に優れる一液型硬化性組成物である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下、本発明について詳しく説明する。

- [0016] 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。

- [0017] 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ビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； $\epsilon$ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、 $\epsilon$ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 $\epsilon$ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；たとえばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアルキルフタレート系重合体等が例示される。

- [0018] 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。
- [0019] また、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、接着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。
- [0020] (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℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-20℃以下であることが特に好ましい。ガラス転移温度が20℃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。
- [0021] また、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、透湿性が高く一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。
- [0022] 本発明の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、硬化触媒によって加速される反応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(2)：
- $$-(\text{SiR}^3_{2-b} \text{X}_b \text{O})_m - \text{SiR}^2_{3-a} \text{X}_a \quad (2)$$
- (式中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>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(R')<sub>3</sub>SiO<sub>3</sub>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<sup>2</sup>またはR<sup>3</sup>が二個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。ここでR'は炭素原子数1から20の炭化水素基であり3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基または加水分解性基を示し、Xが二個以上存在する時、それらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2または3を、bは0、1、または2をそれぞれ示す。またm個の(SiR<sup>3</sup><sub>2-b</sub> X<sub>b</sub> O)基におけるbについて、それらは同一であってもよく、異なってもよい。mは0から19の整数を示す。但し、a + Σb ≥ 1を満足するものと

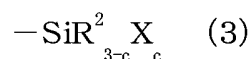
する)で表される基があげられる。

[0023] 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。

[0024] 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、 $(a + \Sigma b)$ は1～5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。

[0025] 反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は1個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、20個以下であることが好ましい。

[0026] とくに、一般式(3)：



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{X}$ は前記と同じ。 $c$ は1～3の整数)で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

[0027] また上記一般式(2)、(3)における $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基や、 $\text{R}'$ がメチル基、フェニル基等である $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

[0028] 反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリスプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基が挙げられる。活性が高く良好な硬化性が得られることから、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基が特に好ましい。また、貯蔵安定性の点からはジメトキシメチルシリル基が特に好ましい。また、トリエトキシシリル基およびジエトキシメチル

シリル基は、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールが、エタノールであり、より高い安全性を有することから特に好ましい。

- [0029] 反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。
- [0030] (イ)分子中に水酸基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。
- [0031] (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。
- [0032] (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。
- [0033] 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。
- [0034] (イ)の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類;トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類;メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類;ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これ



らのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましく、特にアルコキシシラン類は、得られる硬化性組成物の加水分解性が穏やかで取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。

[0035] (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、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

[0036] (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、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

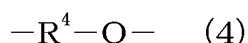
[0037] トリメトキシシラン等の一つのケイ素原子に3個の加水分解性基が結合しているシラン化合物は不均化反応が進行する場合がある。不均化反応が進むと、ジメトキシシランのようなかなり危険な化合物が生じる。しかし、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシランや $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシランでは、このような不均化反応は進行しない。このため、ケイ素含有基としてトリメトキシシリル基など3個の加水分解性基が一つのケイ素原子に結合している基を用いる場合には、(ロ)または(ハ)の合成法を用いることが好ましい。

[0038] 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。

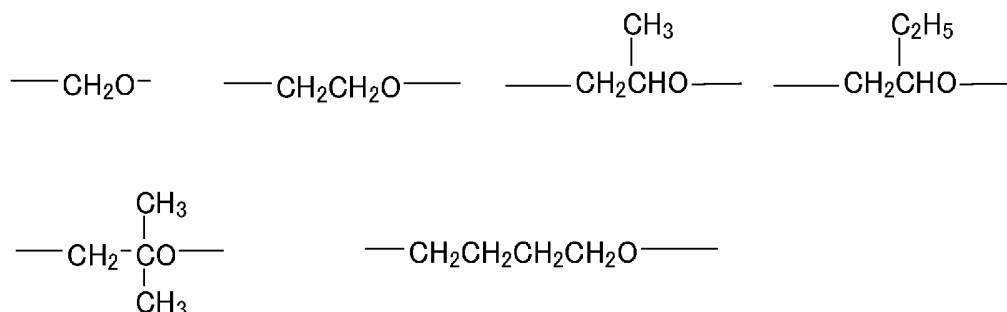
[0039] 高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物を得るためには、有機重合体に含有される反応性ケイ素基は重合体1分子中に平均して少なくとも1個、好ましくは1.1～5個存在するのがよい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が平均して1個未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。反応性ケイ素基は、有機重合体分子鎖の主鎖の末端あるいは側鎖の末端にあってもよいし、また、両方にあってもよい。特に、反応性ケイ素基が分子鎖の主鎖の末端のみあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる有機重合体成分の有効網目長が長くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

[0040] 前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式(4)：



(式中、 $R^4$ は炭素原子数1～14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である。)で示される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式(4)における $R^4$ は、炭素原子数1～14の、さらには2～4の、直鎖状もしくは分岐アルキレン基が好ましい。一般式(4)で示される繰り返し単位的具体例としては、

[0041] [化1]



[0042] 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。特にシーリング材等を使用される場合には、プロピレンオキシド重合体を主成分とする重合体から

成るものが非晶質であることや比較的low粘度である点から好ましい。

- [0043] 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。
- [0044] 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。
- [0045] 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。
- [0046] 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1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。

- [0047] 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。
- [0048] 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。
- [0049] 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ター重合(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。
- [0050] 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。
- [0051] 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。
- [0052] 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、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 $\gamma$ -(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)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸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)アクリル酸トリフルオロメチルパーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマーが挙げられる。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、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン

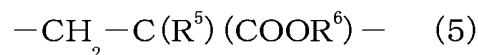
類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーからなる重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる(メタ)アクリル系重合体であり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーからなるアクリル系重合体である。一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーが更に好ましい。一方、自動車用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ず、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。

[0053] (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

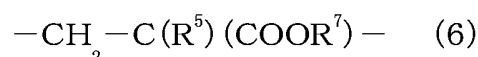
法で行えばよい。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化剤などを用いる通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低い(メタ)アクリル酸エステル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体を得るためには、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

- [0054] 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化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ー(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁などが挙げられる。
- [0055] 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。
- [0056] 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。
- [0057] 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。
- [0058] 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(5)：



(式中、 $\text{R}^5$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^6$ 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(6)：



(式中、 $\text{R}^5$ は前記に同じ、 $\text{R}^7$ 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。

[0059] 前記一般式(5)の $\text{R}^6$ 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または2のアルキル基があげられる。なお、 $\text{R}^6$ 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。

[0060] 前記一般式(6)の $\text{R}^7$ 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10~30、好ましくは10~20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 $\text{R}^7$ のアルキル基は $\text{R}^6$ 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。

[0061] 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(5)及び式(6)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(5)及び式(6)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(5)及び式(6)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

[0062] また式(5)の単量体単位と式(6)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。

[0063] 該共重合体に含有されていてもよい式(5)及び式(6)以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-



メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 $\alpha$ -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。

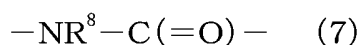
[0064] 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系共重合体をブレンドしてなる有機重合体は、特開平1-168764号、特開2000-186176号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

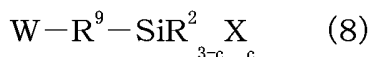
[0068] 前記アミドセグメントは一般式(7)：



( $\text{R}^8$ 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。

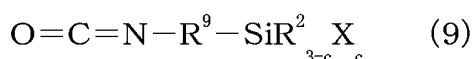
[0069] 前記アミドセグメントとしては、具体的には、イソシアネート基と水酸基との反応により生成するウレタン基；イソシアネート基とアミノ基との反応により生成する尿素基；イソシアネート基とメルカプト基との反応により生成するチオウレタン基などを挙げることができる。また、本発明では、上記ウレタン基、尿素基、及び、チオウレタン基中の活性水素が、更にイソシアネート基と反応して生成する基も、一般式(7)の基に含まれる。

[0070] 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(8)



(ただし、式中、 $R^2$ 、 $X$ 、 $c$ は前記と同じ。 $R^9$ 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。 $W$ は水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(非置換または一置換)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 $W$ 基を反応させる方法により製造されるものを挙げる事ができる。この製造方法に関連した、有機重合体の公知の製造方法を例示すると、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。

[0071] 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(9)



(ただし、式中 $R^2$ 、 $R^9$ 、 $X$ 、 $c$ 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事ができる。この製造方法に関連した、有機重合体の公知の製造方法を例示すると、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。

[0072] 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low作業性が良好であり、深部硬化性が良好である為特に好ましい。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より好ましい。

- [0073] 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。
- [0074] 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。
- [0075] 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)製のアルフォンUH-2000等が挙げられる。
- [0076] 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。

[0077] 一般式(8)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、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメキシシラン、 $\gamma$ -(N-フェニル)アミノプロピルトリメキシシラン、N-エチルアミノイソブチルトリメキシシラン、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キシシラン、等のアミノ基含有シラン類； $\gamma$ -ヒドロキシプロピルトリメキシシラン等のヒドロキシ基含有シラン類； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメ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 $\alpha$ 、 $\beta$ -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(8)のケイ素化合物として用いることができる。

[0078] 一般式(9)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、 $\gamma$ -トリメキシシリルプロピルイソシアネート、 $\gamma$ -トリエキシシリルプロピルイソシアネート、 $\gamma$ -メチルジメキシシリルプロピルイソシアネート、 $\gamma$ -メチルジエキシシリルプロピルイソシアネート、トリメキシシリルメチルイソシアネート、ジメ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(8)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(9)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。

[0079] 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、主鎖骨格中にアミドセグメントを有する有機重合体を(A)成分として用いた場合、(B)成分と組合せた組成物は、非有機錫触媒を用いながらより速硬化

性を有する為に好ましい。(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。

- [0080] 本発明では、(B)成分として、カルボン酸(b1)および/またはカルボン酸金属塩(b2)を使用する。これら(B)成分は、(A)成分である有機重合体に含有されるケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基からシロキサン結合を形成させ得る、いわゆるシラノール縮合触媒として機能する。
- [0081] カルボン酸(b1)およびカルボン酸金属塩(b2)はそれぞれ単独で使用してもよいし、併用してもよい。いずれも非有機錫触媒として、環境への負荷が小さいことから好ましい。
- [0082] カルボン酸(b1)としては、カルボン酸だけに限定されず、カルボン酸無水物、エステル、アミド、ニトリル、塩化アシルなどの加水分解によってカルボン酸を生じるカルボン酸誘導体も含まれる。カルボン酸(b1)としては、触媒活性の高さから特にカルボン酸が好ましい。
- [0083] カルボン酸(b1)を具体的に例示すると、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類;ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミストレイン酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類;リノエライジン酸、リノール酸、10,12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 $\alpha$ -エレオステアリン酸、 $\beta$ -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8,11,14-エイコサトリ

エン酸、7, 10, 13-ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリン酸、アラキドン酸、8, 12, 16, 19-ドコサテトラエン酸、4, 8, 12, 15, 18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類; 2-メチル酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、2-エチルヘキサ酸、イソ吉草酸、ツベルクロステアリン酸、ピバル酸、ネオデカン酸、2-フェニル酪酸などの枝分れ脂肪酸類; プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレペニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類; ナフテン酸、マルバリン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルビン酸、ショールムーグリニン酸、ゴルリン酸などの脂環式カルボン酸類; アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9, 10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸などの含酸素脂肪酸類; クロロ酢酸、2-クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体等が挙げられる。脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、オキシ二酢酸などの飽和ジカルボン酸; マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、等が挙げられる。脂肪族ポリカルボン酸としては、アコニット酸、クエン酸、イソクエン酸などのトリカルボン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、9-アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸; フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸、等が挙げられる。その他、アラニン、ロイシン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アルギニン、システイン、メチオニン、フェニルアラニン、トリプトファン、ヒスチジンなどのアミノ酸が挙げられる。

[0084] 特に入手が容易で安価であり、(A)成分との相溶性が良好である点から、カルボン酸(b1)は、2-エチルヘキサ酸、オクチル酸、ネオデカン酸、オレイン酸、または

ナフテン酸などが好ましい。

[0085] カルボン酸の融点が高い(結晶性が高い)場合には、得られる硬化性組成物が取り扱い難い(作業性の悪い)ものとなる傾向がある。従って、カルボン酸(b1)の融点は、65℃以下であることが好ましく、-50～50℃であることがより好ましく、-40～35℃であることが特に好ましい。

[0086] また、カルボン酸の炭素数が大きい(分子量が大きい)場合にも、固状または粘度の高い液状となり、取り扱い難い(作業性の悪い)ものとなる。逆に、カルボン酸(b1)の炭素数が小さい(分子量が小さい)と、加熱によって揮発しやすいため、触媒能が低下する場合がある。特に、組成物を薄く引き延ばした(薄層)条件では加熱による揮発が大きく、触媒能が大きく低下する場合がある。従って、カルボン酸(b1)は、カルボニル基の炭素を含めた炭素原子数が、2から20であることが好ましく、6から17であることがより好ましく、8から12であることが特に好ましい。

[0087] カルボン酸(b1)の取り扱い易さ(作業性、粘度)の点から、ジカルボン酸またはモノカルボン酸であることが好ましく、モノカルボン酸がより好ましい。

[0088] また、カルボン酸(b1)は、カルボニル基に隣接する炭素原子が3級炭素であるカルボン酸(2-エチルヘキサン酸など)や4級炭素であるカルボン酸(ネオデカン酸、ピバル酸など)が、硬化速度が速いことからより好ましく、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸が特に好ましい。また、カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸は、その他のカルボン酸に比べ、接着性にも優れる傾向がある。

[0089] カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸としては一般式(10):

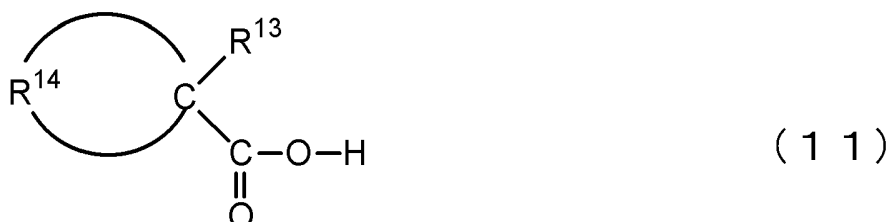
[0090] [化2]



[0091] (式中、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>およびR<sup>12</sup>はそれぞれ独立した置換あるいは非置換の1価炭化水素

基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。)で表される鎖状脂肪酸、または一般式(11):

[0092] [化3]



[0093] (式中、 $R^{13}$ は置換あるいは非置換の1価炭化水素基、 $R^{14}$ は置換あるいは非置換の2価炭化水素基であり、それぞれカルボキシル基を含んでいてもよい。)および一般式(12):

[0094] [化4]



[0095] (式中、 $R^{15}$ は置換あるいは非置換の3価炭化水素基であり、カルボキシル基を含んでいてもよい。)で表される構造を含有する環状脂肪酸が挙げられる。具体的に例示すると、ピバル酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2, 2-ジエチル酪酸、2, 2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2, 2-ジエチル吉草酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジエチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルオクタ酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸などの鎖状モノカルボン酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-ジメチルこはく酸、2, 2-ジエチルこはく酸、2, 2-ジメチルグルタル酸などの鎖状ジカルボン酸、3-メチルイソクエン酸、4, 4-ジメチルアコニット酸などの鎖状トリカルボン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1-メ



チルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、2-メチル-7-オキサビスシクロ[2.2.1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-カルボン酸、ビスシクロ[2.2.2]オクタン-1-カルボン酸などの環状カルボン酸などが挙げられる。このような構造を含有する化合物は天然物に多く存在するが、もちろんこれらも使用できる。

- [0096] これらの中でも、取り扱い易さ、入手性の観点から、ネオデカン酸、バーサチック酸、2,2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2,5-ジメチルヘキサン酸が特に好ましい。
- [0097] 一方、カルボン酸金属塩(b2)としては、カルボン酸錫、カルボン酸鉛、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸チタン、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸ハフニウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸コバルト、カルボン酸ニッケル、カルボン酸セリウムが触媒活性が高いことから好ましく、更にはカルボン酸錫、カルボン酸鉛、カルボン酸ビスマス、カルボン酸チタン、カルボン酸鉄、カルボン酸ジルコニウムがより好ましく、特にカルボン酸錫が好ましく、2価のカルボン酸錫が最も好ましい。
- [0098] カルボン酸金属塩(b2)の酸基を有するカルボン酸としては、上記のカルボン酸(b1)で例示した各種のカルボン酸が挙げられる。
- [0099] また、カルボン酸金属塩(b2)を用いると、良好な還元性、耐久性、および、耐クリープ性を有する硬化性組成物が得られる。また、耐水接着性や高温高湿条件での接着耐久性、残留タック、埃付着性、汚染性、表面耐候性、耐熱性、コンクリート接着性等にも効果が期待できる。
- [0100] (B)成分の使用量としては、(A)成分100重量部に対して、0.01~20重量部が好ましく、更には0.1~15重量部がより好ましく、特に1~10重量部が好ましい。(B)成分の配合量がこの範囲を下回ると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ったり、貯蔵安定性が悪くなる傾向がある。

- [0101] 本発明では(C)成分として反応性ケイ素基を有しないアミン化合物を使用し、(C)成分を添加することにより、硬化性が向上する傾向がある。
- [0102] (C)成分の反応性ケイ素基を有しないアミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一級アミン類;ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二級アミン類;トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三級アミン類;トリアリルアミン、オレイルアミン、などの脂肪族不飽和アミン類;ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類;および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ベンジルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)、1, 5-ジアザビシクロ(4, 3, 0)ノネン-5(DBN)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。
- [0103] また、(C)成分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。
- [0104] ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ジアミノブタン、2, 3-ジアミノブタン、ペンタメチレン

ジアミン、2, 4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p, p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン; 1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン; ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン; ポリオキシアルキレン系ポリアミン;  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン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; シクロペンタン、トリメチルシクロペンタン、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 $\beta$ -ジカルボニル化合物; などが使用できる。

[0105] 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、前記アミン化合物と併用してもよい。

[0106] これら(C)成分としては、(C)成分自体の構造や(A)成分との相溶性などにより助触媒能が大きく異なるため、用いる(A)成分の種類に応じて適した化合物を選ぶことが好ましい。例えば(A)成分としてポリオキシアルキレン系重合体を用いる場合は、助触媒能の高さから、オクチルアミン、ラウリルアミン等の第1級アミンが好ましく、また、少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物が好ましい。ここで言うヘテロ原子としてはN、O、S等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このようなアミン化合物としては、上記のその他のアミン類に例示されたものなどが挙げられる。その中でも、2位ないし4位の炭素原子上にヘテロ原子を有す

る炭化水素基、を有するアミン化合物がより好ましい。このようなアミン化合物としては、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、3-メキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、N-メチル-1, 3-プロパンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-(1-ピペラジニル)プロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミン等が挙げられる。中でも3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミンが助触媒能の高さから、より好ましい。3-ジエチルアミノプロピルアミンは接着性、作業性、貯蔵安定性も良好な硬化性組成物を与える傾向があることから、特に好ましい。また、(A)成分としてイソブチレン系重合体を用いる場合は、ジオクチルアミンやジステアリルアミンなどの比較的長鎖の脂肪族第二アミン類やジシクロヘキシルアミンなどの脂肪族第二アミン類が、助触媒能が高い点から好ましい。

[0107] 前記(C)成分であるアミン化合物の配合量は、(A)成分の有機重合体100重量部に対して0.01~20重量部程度が好ましく、更に0.1~5重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が0.01重量部未満であると十分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、アミン化合物の配合量が20重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎて、作業性が悪くなり、また基材との接着性が低下する傾向がある。また、逆に硬化速度が遅くなる場合がある。

[0108] 本発明では(D)成分として、アミノ基置換シラン化合物を用いる。

[0109] (D)成分の具体例としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -(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、 $\gamma$ -(2-(2-アミノエチル)アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(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、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリメトキ

シシラン、 $\gamma$ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、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を挙げることができる。

[0110] これらのうち、良好な接着性を確保するためには、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

[0111] 前記(D)成分であるアミノ基置換シラン化合物の配合量は、(E)成分の配合量とともに決定する必要がある。(A)成分100gに対する(D)成分と(E)成分との総量が30ミリモル以上でなければならない。その際の(D)成分の配合量は、具体的には、(A)成分の有機重合体100重量部に対して2~20重量部程度が好ましく、更に3~10重量部がより好ましい。(D)成分の配合量が2重量部未満であると十分な接着性が得られない場合がある。一方、(D)成分の配合量が20重量部を越えると、硬化物もろくなって十分な強度が得られなくなり、また硬化速度が遅くなる場合がある。さらに、組成物中に含まれるアミノ基置換シラン化合物(D)の全アミノ基のモル数(d)と、組成物中に含まれるエポキシ基置換シラン化合物(E)の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)が1以上が好ましい。(d)/(e)が1よりも少ない場合には、貯蔵後の硬化性が著しく低下する。

[0112] 本発明では(E)成分として、エポキシ基置換シラン化合物を用いる。

[0113] (E)成分の具体例としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(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を挙げることができる。

- [0114] これらのうち、良好な接着性を確保するためには、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。
- [0115] 前記(E)成分であるエポキシ基置換シラン化合物の配合量は、(D)成分の配合量とともに決定する必要がある。(A)成分100gに対する(D)成分と(E)成分との総量が30ミリモル以上でなければならない。その際の(E)成分の配合量は、具体的には、(A)成分の有機重合体100重量部に対して1~20重量部程度が好ましく、更に1~10重量部がより好ましい。(E)成分の配合量が1重量部未満であると十分な接着性が得られない場合がある。一方、(E)成分の配合量が20重量部を越えると硬化時間が長くなり過ぎる。さらに、組成物中に含まれるアミノ基置換シラン化合物(D)の全アミノ基のモル数(d)と、組成物中に含まれるエポキシ基置換シラン化合物(E)の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)が1以上が好ましい。(d)/(e)が1よりも少ない場合には、貯蔵後の硬化性が著しく低下する。
- [0116] 組成物中に含まれるアミノ基置換シラン化合物(D)の全アミノ基のモル数(d)と、組成物中に含まれるエポキシ基置換シラン化合物(E)の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)が1より小さい場合に、貯蔵後の硬化性が低下するのは、以下に述べる反応が生じるためと考えられる。本発明において(C)成分のアミン化合物は、(B)成分のカルボン酸および/またはカルボン酸金属塩がシラノール縮合触媒として働く際に、触媒活性を上げる効果がある。組成物中に含まれるエポキシ基置換シラン化合物(E)の全エポキシ基のモル数が、アミノ基置換シラン化合物(D)の全アミノ基のモル数よりも多いと、一液型硬化性組成物を貯蔵している間に(E)成分の過剰のエポキシ基が(C)成分のアミノ基と反応し、(B)成分の活性を上げるのに有効な(C)成分が減ってしまう。そのため、硬化性組成物を使用する際に、(B)成分の触媒活性を十分上げることができず、その結果硬化速度が遅くなってしまう。
- [0117] 本発明の組成物には、(D)成分、(E)成分以外の、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物、またはシランカップリング剤以外の化合物を接着性付与剤として添加することができる。シランカップリング剤の具体例としては、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソ

シアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、(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等のイソシアネート基含有シラン類; $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -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エトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類; $\beta$ -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -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- $\beta$ -(カルボキシメチル)アミノエチル- $\gamma$ -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、 $\gamma$ -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、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類; $\gamma$ -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(トリメトキシシリル)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、上記シラン類を部分的に縮合した縮合体も使用できる。さらに、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコン、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。本発明に用いるシランカップリング剤は、通常、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。特に、0.5~10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

- [0118] 本発明の硬化性組成物に添加されるシランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。シランカップリング剤以外の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付

与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

- [0119] 本発明では硬化触媒として、(B)成分のカルボン酸および／またはカルボン酸金属塩を使用するが、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、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラキス(アセチルアセトナート)、ビス(アセチルアセトナト)ジイソプロポキシチタンなどのチタン化合物；アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトナート)などのジルコニウム化合物類が挙げられる。これらの硬化触媒を併用させることにより、触媒活性が高くなり、深部硬化性、薄層硬化性、接着性等を改善する効果が期待できる。
- [0120] 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。
- [0121] 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 $\mu$ 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 $\mu$ 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。

[0122] 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よいし、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 $\mu$ mが好ましい。

[0123] 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。

[0124] 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。

[0125] 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。

- [0126] 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。
- [0127] 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。
- [0128] 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。
- [0129] 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。
- [0130] バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。このバルーンの種類としては、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。

- [0131] 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。
- [0132] 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。
- [0133] 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、WO97/05201号などの各公報に記載されている。
- [0134] 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。
- [0135] また、本発明の組成物には、シリケートを用いることができる。このシリケートは、架

橋剤として作用し、本発明の(A)成分である有機重合体の復元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有する。また更に、接着性および耐水接着性、高温高湿条件での接着耐久性を改善する効果も有する。シリケートとしてはテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物が使用できる。シリケートを使用する場合、その使用量は(A)成分の有機重合体100重量部に対して0.1~20重量部であることが好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。

[0136] シリケートの具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メキシトリエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン(テトラアルキルシリケート)、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

[0137] 前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、たとえば通常の方法でテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させて縮合させたものがあげられる。また、オルガノシリケート化合物の部分加水分解縮合物は、市販のものを用いることができる。このような縮合物としては、例えば、メチルシリケート51、エチルシリケート40(いずれもコルコート(株)製)等が挙げられる。

[0138] 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、ビス(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。

[0139] 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- $\alpha$ -メチルスチレン等のポリスチレン類;ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0140] 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、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。

[0141] 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。

[0142] 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(Mw/Mn)GPC法(ポリスチレン換算)で測定される。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメキシシラン、ジメチルジメキシシラン、トリメチルメキシシラン、n-プロピルトリメキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類;ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、ビニルトリメキシシラン、ビニルジメチルメキシシラン、等の不飽和基を有するアルコキシシラン類;シリコーンワニス類;ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用い

ることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

- [0147] 特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの $R_3SiOH$ を生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールあるいはソルビトールなどの水酸基数が3以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの $R_3SiOH$ を生成するシリコン化合物を生成する化合物をあげることができる。
- [0148] 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。
- [0149] 物性調整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、好ましくは0.5~10重量部の範囲で使用される。
- [0150] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。また、垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類;水添ヒマン油誘導体類;ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらチクソ性付与剤(垂れ防止剤)は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は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。

- [0151] 本発明の組成物においては、(E)成分以外のエポキシ化合物として、1分子中にエポキシ基を含有する可塑剤を使用できる。エポキシ基を有する可塑剤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可塑剤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。エポキシ可塑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0.5~50重量部の範囲で使用するのがよい。
- [0152] 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が知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン(又はブチレン、エチレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)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。

[0153] 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。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 本発明の組成物には、(E)成分以外のエポキシ化合物として、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-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルーo-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物などが例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。エポキシ基を少なくと

も分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂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。

[0159] 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、イソホロレンジアミン、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。

[0160] エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂100重量部に

対し、0.1～300重量部の範囲である。

[0161] 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一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。

[0162] ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-ジアミノブタン、2,3-ジアミノブタン、ペンタメチレンジアミン、2,4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p,p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン;1,2,3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン;ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン;ポリオキシアルキレン系ポリアミン; $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのアミノシラン;などが使用される。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類;シクロペンタン、トリメチルシクロペンタン、シクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサ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 $\beta$ -ジカルボニル化合物;などが使用できる。

[0163] 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。

[0164] 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、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。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。

[0165] 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。

[0166] 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、難燃剤、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。

[0167] 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。

- [0168] 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、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -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。
- [0169] 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。
- [0170] 本発明の硬化性組成物の調整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。
- [0171] 本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。
- [0172] 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、接着剤またはシーリング材として用いることがより好ましい。

[0173] また、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、弾性接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材、食品包装材、サイジングボード等の外装材の目地用シーリング材、コーティング材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、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、ダイレクトグレーシ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

[0174] 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。

[0175] (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、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)のポリプロピレンオキシド(P-1)を得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシド(P-1)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30



0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、末端がアシ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(P-2)を得た。

[0176] 得られたアシル末端ポリプロピレンオキシド(P-2)100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、トリメキシシラン1.1重量部と90℃で5時間反応させ、トリメキシシラン基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A-1)を得た。<sup>1</sup>H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl<sub>3</sub>溶媒中で測定)の測定により、末端のトリメキシシラン基は1分子あたり平均して1.3個であった。

[0177] (合成例2)

合成例1で得られた水酸基末端ポリプロピレンオキシド(P-1)100重量部に対し、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメキシシラン1.8重量部を加え、90℃で5時間反応させ、トリメキシシラン基末端で主鎖骨格にウレタン結合を有するポリオキシプロピレン系重合体(A-2)を得た。合成例1と同様に<sup>1</sup>H-NMRの測定により、末端のトリメキシシラン基は1分子あたり平均して1.3個であった。

(合成例3)

合成例1で得られたアシル末端ポリプロピレンオキシド(P-2)100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、メチルジメキシシラン0.9重量部と90℃で5時間反応させ、メチルジメキシシラン基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A-3)を得た。合成例1と同様に<sup>1</sup>H-NMRの測定により、末端のメチルジメキシシラン基は1分子あたり平均して1.3個であった。

[0178] (実施例1)

合成例1で得られたトリメキシシラン基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A-1)100重量部に対して、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名:白艶華CCR)50重量部、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム(株)商品名:ホワイトンSB)50重量部、タレ防止剤(楠本化成(株)製、商品名:デイスパロン6500)2重量部

、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名:イルガノックス1010)1重量部を計量、混合して充分混練りした後、3本ペイントロールに3回通して分散させた。この後、120°Cで2時間減圧脱水を行い、50°C以下に冷却後、接着付与剤として $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名:A-1110)5重量部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名:A-187)3重量部、硬化触媒であるカルボン酸としてネオデカン酸(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名:バーサチック10)2.5重量部、アミンとして3-ジエチルアミノプロピルアミン(和光純薬工業(株)製、DEAPAと略す)0.5重量部を加えて混練し、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、一液型硬化性組成物を得た。(D)成分であるA-1110の分子量は179.3、(E)成分であるA-187の分子量は236.3であることから、(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)は2.2である。

#### (実施例2)

実施例1におけるA-1110の使用量を3.6重量部に変更し、A-187の使用量を4.7重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)は1.0である。

#### (実施例3)

実施例1における重合体(A-1)の代わりに、合成例2で得られた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-2)を100重量部用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)は2.2である。

#### (実施例4)

実施例1におけるA-1110の代わりに $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製、商品名:A-1120)を6.2重量部用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。A-1120の分子量は222.1であることから、(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分の全エポキシ基のモル数(e)と

の比(d)/(e)は2.2である。

(実施例5)

実施例2におけるカルボン酸の代わりに、カルボン酸錫塩としてネオデカン酸錫塩(日東化成(株)製、商品名:ネオスタンU-50)を3.4重量部用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)は1.0である。

(実施例6)

実施例2における重合体(A-1)の代わりに、合成例3で得られた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-3)を100重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)は1.0である。

(比較例1)

実施例4におけるA-187の代わりにビニルシラン(日本ユニカー(株)製、商品名:A-171)を3重量部用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。本例では(E)成分を含有していない。

(比較例2)

実施例3におけるA-1110を使用せず、さらにA-187の使用量を9.4重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。本例では(D)成分を含有していない。

(比較例3)

実施例1におけるA-1110の使用量を2.3重量部に変更し、さらにA-187の使用量を6.6重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)は0.5である。

(比較例4)

比較例3における重合体(A-1)の代わりに、合成例2で得られた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-2)を100重量部用いた以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分

の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)は0.5である。

(比較例5)

実施例5におけるA-1110の使用量を3重量部に変更し、さらにA-187の使用量を2重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。本例では(D)成分と(E)成分の総モル量は25.2ミリモルである。

(比較例6)

実施例1における3-ジエチルアミノプロピルアミンを使用しないこと以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。本例では(C)成分を含有していない。

[0179] 上記実施例1~6及び比較例1~6で得られた硬化性組成物を用いて、各物性について以下のようにして測定・評価を行った。なお、初期物性は、一液型硬化性組成物を作成して23°C50%R. H. 条件に7~14日置いた後で、各物性評価を行った。

(硬化性)

23°C、50%R. H. 条件下にて上記硬化性組成物を厚みが約3mmになるよう伸ばし、ミクロスパテュラを用いてときどき硬化性組成物の表面に軽く触れ、組成物がミクロスパテュラについてこなくなるまでの時間を測定した。結果を表1に示す。

(貯蔵後の硬化性)

貯蔵安定性を評価するために、各一液型硬化性組成物を50°Cの乾燥機に28日間入れ、23°C50%R. H. 条件に1日以上置いた後、上記と同様に硬化性評価を行い、初期値との比較を行った。貯蔵後の硬化性の値が、初期の硬化性に比較して全く変化しないもの(遅延率:1.0)を◎、遅延率が1.1~1.3のものを○、遅延率が1.4~3.0を△、遅延率が3.0より大きいものを×と表記した。

(硬化物の接着性)

硬化性組成物を各種被着体(陽極酸化アルミ、ステンレス鋼板、ガラス、アクリル板)上に密着するように乗せ、23°C50%RHの恒温恒湿条件下で7日養生した後、硬化物と基材の界面にカミノリ刃で切り込みを入れ、90度方向に引張った後、硬化物の破壊状態を観察し、凝集破壊率(CF率)を測定した。

[0180] 結果を表1に示す。表中、CF率100%を◎、50%以上100%未満を○、10%以上50%未満を△、10%未満を×と表記した。

[0181] [表1]

	実施例						比較例					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
(A) 有機重合体	100	100	100	100	100		100	100	100		100	100
						100						
(B) カルボン酸 (b1)	2.5	2.5	2.5	2.5		100	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5
カルボン酸金属塩 (b2)					3.4						3.4	
(C) アミン化合物	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(D) アミノシラン	5	3.6	5		3.6	3.6			2.3	2.3	3	5
(E) エポキシシラン	3	4.7	3	3	4.7	4.7	6.2		6.6	6.6	2	3
							3					
充填材	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
タレ防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化防止剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(D) のモル量 (mmol)	27.9	20.1	27.9	27.9	20.1	20.1	27.9	0	12.8	12.8	16.7	27.9
(E) のモル量 (mmol)	12.7	19.9	12.7	12.7	19.9	19.9	0	39.8	27.9	27.9	8.5	12.7
(D) + (E) の総モル量 (mmol)	40.6	40.0	40.6	40.6	40.0	40.0	27.9	39.8	40.7	40.7	25.2	40.6
(D) の全アミノ基のモル数(d)/(E) の全エポキシ基のモル数(e)	2.2	1.0	2.2	4.4	1.0	1.0	-	0	0.5	0.5	2.0	2.2
硬化性	50	70	40	45	45	150	50	60	70	60	40	硬化せず
	50	85	40	45	50	160	50	720	140	135	40	硬化せず
	1.0	1.2	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	12.0	2.0	2.3	1.0	-
貯蔵後の硬化性評価	◎	○	◎	◎	○	○	◎	×	△	△	○	-
接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	×	◎
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	◎	◎	×	◎
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	×	◎
	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	×	◎
接着性総合評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	◎	◎	×	◎

[0182] 実施例1～6に示すように、(A)～(C)成分に加えて、接着付与剤として(D)成分と(E)成分を併用し、さらに(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)が1以上であり、かつ(A)成分100gに対する(D)成分と(E)成分との総量が30ミリモル以上である場合には、基材への接着性が良好で、かつ貯蔵後の硬化性が初期値に比較して変化が少なく良好である。(E)成分を有しない比較例1は、基材への接着性に劣る。(D)成分を有しない比較例2は、初期に比べて貯蔵後の硬化性が大幅に低下しており、貯蔵安定性に欠ける。(D)成分と(E)成分を併用しているが、(D)成分の全アミノ基のモル数(d)と、(E)成分の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)が1未満である比較例3と比較例4は、基材への接着性は良好なもの、初期に比べて貯蔵後の硬化性が低下しており、貯蔵安定性が悪い。(D)成分と(E)成分の総モル数が25.2ミリモルと少ない比較例5は、基材への接着性に劣る。(C)成分のアミン化合物を含有しない比較例6は、室温下で7日経過しても全く硬化しなかった。

## 請求の範囲

- [1] 成分として
- (A)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、
- (B)カルボン酸および／またはカルボン酸金属塩、
- (C)反応性ケイ素基を有しないアミン化合物、
- (D)アミノ基置換シラン化合物、
- (E)エポキシ基置換シラン化合物
- を含有する硬化性組成物において、組成物中に含まれるアミノ基置換シラン化合物(D)の全アミノ基のモル数(d)と、組成物中に含まれるエポキシ基置換シラン化合物(E)の全エポキシ基のモル数(e)との比(d)/(e)が1以上であり、さらに、(A)成分100gに対する(D)成分と(E)成分との総量が30ミリモル以上であることを特徴とする一液型硬化性組成物。
- [2] (A)成分の有機重合体の主鎖骨格が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、および(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種の重合体である請求項1に記載の硬化性組成物。
- [3] ポリオキシアルキレン系重合体がポリオキシプロピレン系重合体である請求項2に記載の硬化性組成物。
- [4] (B)成分が、(b1)カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸および／または(b2)カルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [5] (b2)成分のカルボニル基に隣接する炭素原子が4級炭素であるカルボン酸金属塩が、カルボン酸錫塩であることを特徴とする請求項4に記載の硬化性組成物。
- [6] (A)成分の有機重合体の主鎖骨格中に、一般式(1)：
- $$-NR^1-C(=O)- \quad (1)$$
- (R<sup>1</sup>は水素原子または置換あるいは非置換の有機基を表す)で表される基を有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。



- [7] 請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる一液型接着剤。
- [8] 請求項1～6のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる一液型シーリング材。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/023323

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08L101/10** (2006.01) , **C08K5/00** (2006.01)

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)  
C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

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 1996-2006  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-345054 A (KANEKA Corp.) , 12 December, 2000 (12.12.00) , Full text & EP 1041119 A2 & US 6410640 B1	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
02 March, 2006 (02.03.06)

Date of mailing of the international search report  
14 March, 2006 (14.03.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L101/10(2006.01), C08K5/00(2006.01)

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. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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
X	J P 2 0 0 0 - 3 4 5 0 5 4 A (鐘淵化学工業株式会社) 2 0 0 0 . 1 2 . 1 2 , 全 文 & E P 1 0 4 1 1 1 9 A 2 & U S 6 4 1 0 6 4 0 B 1	1 - 8

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
 0 2 . 0 3 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日  
 1 4 . 0 3 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 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)  
 杉原 進  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3457