

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-91737

(P2004-91737A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 18/10	C08G 18/10	4H017
C08G 18/62	C08G 18/62	4J034
C08G 18/71	C08G 18/71	
C09K 3/10	C09K 3/10	D
	C09K 3/10	E
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)		

(21) 出願番号	特願2002-257947 (P2002-257947)	(71) 出願人	000103541 オート化学工業株式会社 東京都港区西新橋2丁目23番1号
(22) 出願日	平成14年9月3日(2002.9.3)	(74) 代理人	100092314 弁理士 岡▲崎▼ 秀雄
		(72) 発明者	森田 栄一 茨城県新治郡千代田町上稲吉2044番地 6号 オート化学工業株式会社技術研究所 内
		(72) 発明者	守屋 雅博 茨城県新治郡千代田町上稲吉2044番地 6号 オート化学工業株式会社技術研究所 内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物及びシーリング材組成物

(57) 【要約】

【課題】水分硬化により低モジュラスで大きな伸びを有するゴム状弾性体となる、製造し易く、作業性の良い、特に耐候性が良好で、接着性などに優れた低粘度の一液湿気硬化型の硬化性組成物及びシーリング材組成物を提供する。

【解決手段】硬化成分としてイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及びノ又はメタクリル系樹脂を含有する硬化性組成物、及びシーリング材組成物である。イソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及びノ又はメタクリル系樹脂は、ポリアクリル及びノ又はメタクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを反応させて得られる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

ポリアクリル及び/又はメタクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂を硬化成分として含有すること、を特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】

ポリアクリル及び/又はメタクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂と、前記イソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂以外のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとを硬化成分として含有すること、を特徴とする硬化性組成物。

10

【請求項 3】

前記有機モノイソシアネートが脂肪族モノイソシアネートである、請求項 1 又は 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

更に添加剤を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記添加剤が、可塑剤、耐候安定剤、架橋触媒、充填剤、カップリング剤、揺変剤、保存安定性改良剤及び/又はつや消し剤である、請求項 4 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

ポリアクリル及び/又はメタクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂を硬化成分として含有すること、を特徴とするシーリング材組成物。

20

【請求項 7】

ポリアクリル及び/又はメタクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂と、前記イソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂以外のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとを硬化成分として含有すること、を特徴とするシーリング材組成物。

30

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、大気中などの水分により硬化してゴム状弾性体となる、作業性、接着性、耐久性などに優れた硬化性組成物及びシーリング材組成物に関する。

【0002】**【従来技術】**

従来から、建築物用、土木用、自動車用などの防水シーリング材、接着剤、塗料などの硬化性組成物に使用される湿気硬化型の樹脂成分として、ポリウレタン樹脂が、作業性や接着性などに優れている点から、広く使用されている。

40

従来シーリング材組成物は、例えば、水酸基含有ビニル重合体とポリイソシアネートとの反応物を成分としている(例えば、特許文献 1 参照。)。

【0003】**【特許文献 1】**

特開 2001 - 348560 号公報 (第 2 頁、第 8 頁)

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、近年、建築物、土木、自動車などの分野においては長期に渡って性能を維持する、いわゆる超長寿命化のニーズが高まり、これらに使用されるシーリング材、接着剤、塗料などに対しても、接着性や、耐水性、耐候性などの耐久性のさらなる向上が求め

50

られている。ポリウレタン樹脂は、硬化後のモジュラスが適度で伸びが大きくゴム弾性が良好で、接着性や耐水性に優れ、製造し易く、比較的安価であるという利点を有するものの、耐候性が劣るといふ欠点を有する。また、特開2001-348560号公報(特許文献1)に開示のシーリング材組成物は、モジュラスや伸びなどの硬化樹脂物性が不十分である。

【0005】

本発明の目的は、上記従来公知技術の問題点を解決して、製造し易く、かつ作業性の良い、大気中などの水分により硬化して低モジュラスで大きな伸びを有するゴム状弾性体となる、特に耐候性が良好で、接着性などに優れた低粘度の一液湿気硬化型の硬化性組成物及びシーリング材組成物を提供することである。

10

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、鋭意検討を重ねた結果、ポリアクリル及び/又はメタクリル系ポリオールに有機ポリイソシアネートを反応させてウレタン結合を介してイソシアネート基を導入する際、水酸基の一部と有機モノイソシアネートとを反応させることにより、粘度の低い樹脂が得られること、及びこのイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂を硬化成分として含有する硬化組成物が低粘度で作業が良く、湿気(水分)と反応硬化した後、低モジュラスで高い伸びを有するとともに接着性に優れ、かつ耐候性に極めて優れた硬化物を与えることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、以下の(1)~(7)に示されるものである。

20

【0007】

(1) ポリアクリル及び/又はメタクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂を硬化成分として含有すること、を特徴とする硬化性組成物。

【0008】

(2) ポリアクリル及び/又はメタクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂と、前記イソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂以外のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとを硬化成分として含有すること、を特徴とする硬化性組成物。

30

【0009】

(3) 前記有機モノイソシアネートが脂肪族モノイソシアネートである、前記(1)又は(2)の硬化性組成物。

【0010】

(4) 更に添加剤を含有する、前記(1)~(3)のいずれかの硬化性組成物。

【0011】

(5) 前記添加剤が、可塑剤、耐候安定剤、架橋触媒、充填剤、カップリング剤、揺変剤、保存安定性改良剤及び/又はつや消し剤である、前記(4)の硬化性組成物。

【0012】

(6) ポリアクリル及び/又はメタクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂を硬化成分として含有すること、を特徴とするシーリング材組成物。

40

【0013】

(7) ポリアクリル及び/又はメタクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂と、前記イソシアネート基含有ウレタン変性ポリアクリル及び/又はメタクリル系樹脂以外のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとを硬化成分として含有すること、を特徴とするシーリング材組成物。

50

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明における硬化成分としてのイソシアネート基含有ポリアクリル及び/又はメタクリル系（以下、「アクリル及び/又はメタクリル系」を（メタ）アクリル系という。）樹脂は、イソシアネート基が湿気（水分）と反応し、尿素結合を形成して架橋、硬化するものであり、ポリ（メタ）アクリル系ポリオールと、有機モノイソシアネートと、有機ポリイソシアネートとを、合計で水酸基に対してイソシアネート基過剰の条件で、逐次或いは同時に反応させて得られるものが好適である。

更に具体的には、ポリ（メタ）アクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートと有機ポリイソシアネートとを、イソシアネート基/水酸基の当量比が1.1以上、更には1.2～2.5/1.0となる範囲で同時に反応させて、好適に製造することができる。

また、まず、ポリ（メタ）アクリル系ポリオールと有機モノイソシアネートとを、好ましくは反応生成物の分子内に水酸基が0.1～9個、更には0.2～4個、特に0.2～2個残存するように、イソシアネート基に対し水酸基過剰の条件で、イソシアネート基/水酸基の当量比が0.1～0.99/1.0、更には0.2～0.8/1.0となる範囲で反応させて、ウレタン変性ポリ（メタ）アクリル系アルコールを合成し、次いで、このウレタン変性ポリ（メタ）アクリル系アルコールと有機ポリイソシアネートとを、原料合計のイソシアネート基/水酸基の当量比が1.1以上、更には1.2～2.5/1.0となる範囲で反応させて、好適に製造することができる。

【0015】

ポリ（メタ）アクリル系ポリオールは、水酸基含有（メタ）アクリル系単量体を少なくとも含有するエチレン性不飽和化合物を重合開始剤の存在下又は不存在下に、そして溶剤の存在下又は不存在下において、バッチ式又は連続重合等の公知のラジカル重合の方法により、好ましくは150～350、更に好ましくは210～250で高温連続重合反応して得られるものが、反応生成物の分子量分布が狭く低粘度になるため好適である。ポリ（メタ）アクリル系ポリオールは水酸基含有（メタ）アクリル系単量体を単独で重合して得られるものであってもよく、更に、これとこれ以外のエチレン性不飽和化合物とを共重合して得られるものであってもよい。これらのうち、ポリ（メタ）アクリル系ポリオールの水酸基の含有量を調節することが容易で、硬化樹脂の物性を選択しやすい点から、水酸基含有（メタ）アクリル系単量体とこれ以外のエチレン性不飽和化合物を共重合して得られるものが好ましい。この共重合の際、水酸基含有（メタ）アクリル系単量体を、ポリ（メタ）アクリル系ポリオール1分子当たり平均水酸基官能数が1.1～10個含有するように使用するのが好ましく、更に1.2～6個、特に1.5～3個含有するように使用するのが好ましい。平均水酸基官能数が10個を超えると、硬化後の物性が硬くなり過ぎてゴム状弾性がなくなる。このうち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～50,000、更に2,000～20,000（数平均分子量が500～30,000、更に1,000～10,000）、Tgが0以下、更に-70～-20、特に-70～-30、25における粘度が100,000 mPa・s以下、特に50,000 mPa・s以下のポリ（メタ）アクリル系ポリオールが好ましい。重量平均分子量50,000、Tg 0、25における粘度100,000 mPa・sをそれぞれ超えると、硬化性組成物の作業性が悪くなる。

【0016】

水酸基含有（メタ）アクリル系単量体としては、有機モノイソシアネート及び有機ポリイソシアネートのイソシアネート基との反応性の良さ、及び得られるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ（メタ）アクリル系樹脂の粘度の低さから、アルコール性水酸基含有（メタ）アクリル系単量体が好ましく、具体的には例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート等のヒドロキシアルキルアクリレート類、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレ

ート、ヒドロキシブチルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート類、ペンタエリスリトールトリアクリレート、グリセリンモノアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート等の多価アルコールのモノ又は水酸基残存ポリアクリレート類、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノステアレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジトリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート等の多価アルコールのモノ又は水酸基残存ポリメタクリレート類、シクロヘキセンオキシドとアクリル酸との付加物等のエポキシドとアクリル酸との付加物、シクロヘキセンオキシドとメタクリル酸との付加物等のエポキシドとメタクリル酸との付加物が挙げられる。

その他のエチレン性不飽和化合物としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、クロロプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、クロルスチレン、2-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ベンジル、グリシジルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、エトキシ化フェノールアクリレート、エトキシ化パラクミルフェノールアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、プロポキシ化ノニルフェノールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、N-ビニル-2-ピロリドン、イソボルニルアクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリウレタンジアクリレート、アクリル酸ダイマー、ポリエステルポリアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ステアрилアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンジアクリレート、ジルクジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアрилメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、エトキシジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、ジルクメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートが挙げられる。これらのうち、エチレン性不飽和化合物としては、耐候性と共に硬化後の物性などの点から、アクリル酸エステル系化合物のモノマー、メタクリル酸エステル系化合物のモノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル等の(メタ)アクリル系化合物が好ましく、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メ

10

20

30

40

50

タクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシルが更に好ましい。

これらはいずれも単独で或いは 2 種以上を混合して使用できる。

【0017】

有機モノイソシアネートは、物性調整のためイソシアネート基の官能基数を調節する目的と得られる樹脂の粘度を低下させる目的で使用するものであり、分子内にイソシアネート基を 1 個含有すればよい。すなわち、有機モノイソシアネートのイソシアネート基以外の有機基は湿気などによる水分硬化性の官能基を含有していない、好ましくは疎水性の有機基である。具体的には、n - ブチルモノイソシアネート、n - ヘキシルモノイソシアネート、n - テトラデシルモノイソシアネート、n - ヘキサデシルモノイソシアネート、オクタデシルモノイソシアネート、n - クロロエチルモノイソシアネートなどの脂肪族モノイソシアネート、クロロフェニルモノイソシアネート、3, 5 - ジクロロフェニルモノイソシアネート、p - フルオロフェニルモノイソシアネート、2, 4 - ジフルオロフェニルモノイソシアネート、o - トリフルオロメチルフェニルモノイソシアネート、p - ニトロフェニルモノイソシアネート、p - イソプロピルフェニルモノイソシアネート、2, 6 - ジイソプロピルモノイソシアネート、p - トルエンシルホニルモノイソシアネート、p - ベンジルオキシフェニルモノイソシアネートなどの芳香族モノイソシアネート、その他に 2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートが挙げられる。このうち、得られる樹脂の粘度が低い点で脂肪族モノイソシアネートが好ましく、特にオクタデシルモノイソシアネートが好ましい。

10

20

これらは単独で或いは 2 種以上混合して使用できる。

【0018】

有機ポリイソシアネートは分子内にイソシアネート基を 2 個以上含有する化合物であり、具体的には、4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2 - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、4, 4 - ジフェニルエーテルジイソシアネート、3, 3 - ジメチルジフェニル - 4, 4 - ジイソシアネート、4, 4 - ジフェニルプロパンジイソシアネート、1, 2 - フェニレンジイソシアネート、1, 3 - フェニレンジイソシアネート、1, 4 - フェニレンジイソシアネート、1, 4 - ナフタレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、3, 3 - ジメトキシジフェニル - 4, 4 - ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル等の脂肪族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トルエンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等の有機ジイソシアネートが挙げられる。また、これら有機ジイソシアネートのアダクト変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体、ウレトニミン変性体、ウレトジオン変性体、カルボジイミド変性体等のいわゆる変性イソシアネートも使用できる。更に、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、クルードトルエンポリイソシアネート等のような、いわゆるポリメリック体といわれるポリイソシアネートも使用できる。これらのうち得られる樹脂の粘度が低い点と硬化後の耐候性が優れている点で、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートが好ましく、特にキシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが好ましい。

30

40

これらの有機ポリイソシアネートは単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【0019】

本発明におけるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂の合成には、オクテン酸錫などの、亜鉛、錫、鉛、ジルコニウム、ビスマス、コバルト、マンガン、鉄などの金属とオクテン酸、ナフテン酸などの有機酸との金属塩、ジブチル錫ジアセチ

50

ルアセトナート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート、EXCESTAR C-501（旭硝子社製）などの有機金属キレート化合物、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機金属化合物、トリエチレンジアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン等の有機アミンやその塩等の公知のウレタン化触媒を用いることができる。これらのうち有機酸金属塩が好ましい。また、更に公知の有機溶媒を用いることもできる。

【0020】

本発明におけるイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂のイソシアネート基含有量は0.1~15.0質量%が好ましく、特に0.3~10.0質量%が好ましく、最も好ましくは0.3~5.0質量%である。イソシアネート基含有量が0.1質量%未満の場合は、樹脂中の架橋点が少ないため、十分な接着性が得られない。イソシアネート基含有量が15.0質量%を超える場合は、樹脂中の架橋点が多くなりゴム弾性が悪化する点と、湿気との反応による炭酸ガスの発生量が多くなり硬化物が発泡する点で好ましくない。

10

【0021】

本発明においては、前記イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂を硬化成分として単独でも使用できるが、それ以外の湿気硬化性樹脂を硬化成分として併用することができる。それ以外の湿気硬化性樹脂としては、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーであって、前記イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂以外のものが好適に挙げられる。イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、イソシアネート基が湿気(水分)と反応し、尿素結合を形成して架橋、硬化するものであり、前記有機ポリイソシアネートと、高分子ポリオールと、場合により更に鎖延長剤とを、活性水素(基)に対してイソシアネート基過剰の条件で反応させて得られるものが好適である。

20

【0022】

高分子ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、動植物系ポリオール、これらのコポリオール等、又はこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの高分子ポリオールのうち、作業性、接着性、耐候性などが優れている点から、ポリエーテルポリオールが好ましい。

30

【0023】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸等のポリカルボン酸、酸エステル、又は酸無水物等の1種以上と、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド或いはプロピレンオキサイド付加物、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等の低分子アルコール類、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン等の低分子アミン類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の低分子アミノアルコール類の1種以上との脱水縮合反応で得られる、ポリエステルポリオール又はポリエステルアミドポリオールが挙げられる。

40

また例えば、低分子アルコール類、低分子アミン類、低分子アミノアルコール類を開始剤として、 ϵ -カプロラクトン、 ϵ -バレロラクトン等の環状エステル(ラクトン)モノマーの開環重合で得られるラクトン系ポリエステルポリオールが挙げられる。

【0024】

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、前述のポリエステルポリオールの合成に

50

用いられる低分子アルコール類とホスゲンとの脱塩酸反応、あるいは前記低分子アルコール類とジエチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等とのエステル交換反応で得られるものが挙げられる。

【0025】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、前述のポリエステルポリオールの合成に用いられる低分子アルコール類、低分子アミン類、低分子アミノアルコール類を開始剤として、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン等を開環重合させたポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオール、これらを共重合したポリエーテルポリオール、更に、前述のポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールを開始剤としたポリエステルエーテルポリオールが挙げられる。また、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの変性用として、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどのモノアルコール類を開始剤として、前記プロピレンオキサイドなどのポリオキシアルキレンモノオールなども使用できる。これらのうち、特にポリオキシプロピレンポリオールが好ましい。

10

【0026】

ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、水酸基含有ポリブタジエン、水素添加した水酸基含有ポリブタジエン、水酸基含有ポリイソプレン、水素添加した水酸基含有ポリイソプレン、水酸基含有塩素化ポリプロピレン、水酸基含有塩素化ポリエチレンが挙げられる。

【0027】

動植物系ポリオールとしては、例えば、ヒマシ油系ジオールが挙げられる。

20

【0028】

また、活性水素基を有するものであれば、例えば、ダイマー酸系ジオール、水素添加ダイマー酸系ジオールの他に、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ロジン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、クマロン樹脂、ポリビニルアルコール等の樹脂類も高分子ポリオールとして使用できる。

【0029】

これらの高分子ポリオールの数平均分子量は500~30,000、特に1,000~20,000が好ましい。

【0030】

鎖延長剤としては、前記のポリエステルポリオールの合成に用いられる低分子アルコール類、低分子アミン類、低分子アミノアルコール類のうち分子量500未満のもの等、又はこれらの2種以上の混合物が好適に例示される。

30

【0031】

本発明におけるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは、一括仕込み反応法、多段階仕込み反応法のいずれでも合成できるが、プレポリマーの分子中にイソシアネート基を残す必要がある。有機ポリイソシアネートのイソシアネート基と高分子ポリオール、場合により更に鎖延長剤の活性水素(基)とのイソシアネート基/活性水素(基)の当量比は、1.1~5.0が好ましく、更に1.3~2.0が好ましい。このようにして得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのイソシアネート基含有量は0.1~15.0質量%が好ましく、特に0.3~10.0質量%が好ましく、最も好ましくは0.4~5.0質量%である。イソシアネート基含有量が0.1質量%未満の場合は、分子量が大きくなりすぎて粘度が増大し作業性が低下する。また、プレポリマー中の架橋点が少ないため、十分な接着性が得られない。イソシアネート基含有量が15.0質量%を超える場合は、硬化成分樹脂が湿気と反応硬化する際、炭酸ガスの発生量が多くなり硬化物が発泡するため好ましくない。

40

【0032】

本発明におけるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの合成にも、イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂の合成において挙げた公知のウレタン化触媒を用いることができる。これらのうちジブチル錫ジラウレートが好ましい。また、更

50

に公知の有機溶媒を用いることもできる。

【0033】

本発明の硬化性組成物において、イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂とイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーとの存在割合は、イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂100重量部に対してイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーは0~10,000重量部、更に0~1,000重量部であることが好ましい。

【0034】

次に、本発明の硬化性組成物における添加剤について説明する。

本発明における添加剤としては、可塑剤、耐候安定剤、架橋触媒、充填剤、カップリング剤(その部分加水分解縮合物を含む)、揺変剤、保存安定性改良剤(脱水剤)、つや消し剤、着色剤などが挙げられる。 10

【0035】

可塑剤は、硬化性組成物の粘度を下げて作業性を改善するために使用され、耐候安定剤は、硬化樹脂の酸化や光劣化、熱劣化を防止して、耐候性だけでなく耐熱性を更に向上させるために使用されるものである。耐候安定剤としては具体的には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光硬化性化合物を挙げることができる。

【0036】

可塑剤としては、具体的には、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類、ペンタエリスリトールエステルなどのアルコールエステル類、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類、塩素化パラフィン、前記のイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの合成に使用されるポリエーテルポリオールをエーテル化又はエステル化などした水酸基を含有しないポリオキシアルキレン類、中でもシュークロースなどの糖類多価アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加重合したポリエーテルポリオールをエーテル化又はエステル化などした水酸基を含有しない糖類系ポリオキシアルキレン類、ポリ- -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレンのオリゴマー類、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水素添加ポリブテンなどのオリゴマー類などのイソシアネート基と反応しない可塑剤が挙げられる。 20

可塑剤は、各樹脂(イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂とイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー)の合計100重量部に対して、1~200重量部、特に2~50重量部配合するのが好ましい。 30

【0037】

酸化防止剤としてはヒンダードアミン系やヒンダードフェノール系の酸化防止剤が挙げられ、ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、デカン二酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-1(オクチルオキシ)-4-ピペリジル)エステル、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、メチル1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-[2-{3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-4-{3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル}{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミ 40 50

ノ}]、N, N - ビス(3 - アミノプロピル)エチレンジアミン - 2, 4 - ビス[N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)アミノ] - 6 - クロロ - 1, 3, 5 - トリアジン縮合物が挙げられる。また、旭電化工業社製、商品名アデカスタブ LA - 63P、LA - 68LD などの高分子量のヒンダードアミン系酸化防止剤も挙げられる。

【0038】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、例えば、ペンタエリスリトール - テトラキス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N, N - ヘキサ - 1, 6 - ジイルビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオアミド]、ベンゼンプロパン酸3, 5 - ビス(1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシC7 - C9 側鎖アルキルエステル、2, 4 - ジメチル - 6 - (1 - メチルペンタデシル)フェノールが挙げられる。

10

【0039】

紫外線吸収剤としては、例えば、2 - (3, 5 - ジ - tert - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - [(ヘキシル)オキシ] - フェノールなどのトリアジン系紫外線吸収剤、オクタベンゾンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル - 3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート系紫外線吸収剤が挙げられる。

20

【0040】

光硬化性化合物としては、アクリロイル基やメタクリロイル基などの光によって反応硬化する基を分子内に1個以上含有する化合物が挙げられ、具体的には、例えば、イソシアネート基含有ウレタン樹脂に水酸基含有アクリレート化合物や水酸基含有メタクリレート化合物を反応させたウレタンアクリレートやウレタンメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートやトリメチロールプロパントリメタクリレートなどのエステルアクリレートやエステルメタクリレート、ポリエチレンアジペートポリオールのアクリレートやメタクリレートなどのポリエステルアクリレートやポリエステルメタクリレート、ポリエーテルポリオールのアクリレートやメタクリレートなどのポリエーテルアクリレートやポリエーテルメタクリレート、あるいはポリケイ皮酸ビニル類、アジド化樹脂などが挙げられ、分子量10,000以下、更に分子量5,000以下の単量体、オリゴマーが好ましく、特にアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を1分子当たり平均して2個以上含有するものが好ましい。

30

【0041】

耐候安定剤は、各樹脂の合計100重量部に対して、0.01~30重量部、特に0.1~10重量部配合するのが好ましい。

【0042】

架橋触媒は、本発明の硬化組成物及びシーリング材組成物の硬化を促進する触媒であり、前記のイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂やイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの合成の際に使用することのできるウレタン化触媒が挙げられる。このうち、反応速度が高く、毒性及び揮発性の比較的低い液体である点から、有機金属キレート化合物が好ましく、ジブチル錫ジアセチルアセトナートが更に好ましい。架橋触媒は、各樹脂の合計100重量部に対して、10重量部以下、特に5重量部以下配合するのが好ましい。

40

【0043】

充填剤、カップリング剤(その部分加水分解縮合物を含む)、揺変剤、保存安定性改良剤(脱水剤)、着色剤は、接着性向上、補強、だれ防止、着色などのために、本発明の硬化性組成物に配合して使用することができる。

【0044】

50

充填剤としては、マイカ、カオリン、ゼオライト、グラファイト、珪藻土、白土、クレー、タルク、スレート粉、無水ケイ酸、石英微粉末、アルミニウム粉末、亜鉛粉末、沈降性シリカなどの合成シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、アルミナ、酸化カルシウム、酸化マグネシウムなどの無機粉末状充填剤、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状充填剤、ガラスバルーン、シラスバルーン、シリカバルーン、セラミックバルーンなどの無機系バルーン状充填剤などの無機系充填剤、あるいはこれらの表面を脂肪酸などの有機物で処理した充填剤、木粉、クルミ穀粉、もみ殻粉、パルプ粉、木綿チップ、ゴム粉末、熱可塑性あるいは熱硬化性樹脂の微粉末、ポリエチレンなどの粉末や中空体、サランマイクロバルーンなどの有機系バルーン状充填剤などの有機系充填剤などの他、水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウムなどの難燃性付与充填剤なども挙げられ、粒径0.01~1,000 μm のものが好ましい。

10

【0045】

カップリング剤としては、シラン系、アルミニウム系、ジルコアルミネート系などの各種カップリング剤及び/又はその部分加水分解縮合物が挙げられる。

シラン系カップリング剤としては、具体的には、メチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどのアルコキシシリル基を含有する分子量500以下、好ましくは400以下の低分子化合物及び/又はこれらシラン系カップリング剤の1種又は2種以上の部分加水分解縮合物で分子量200~3,000の化合物が挙げられる。

20

【0046】

揺変剤としては、コロイダルシリカ、石綿粉、前記脂肪酸処理炭酸カルシウムなどの無機揺変剤、有機ペントナイト、変性ポリエステルポリオール、脂肪酸アמידなどの有機揺変剤が挙げられる。

30

【0047】

保存安定性改良剤としては、組成物中に存在する水分と反応する、ビニルトリメトキシシランなどの低分子の架橋性シリル基含有化合物、酸化カルシウム、p-トルエンスルホンイソシアネートなどが挙げられる。

【0048】

着色剤としては、酸化チタンや酸化鉄などの無機系顔料、銅フタロシアニンなどの有機系顔料、カーボンブラックなどが挙げられる。

40

【0049】

つや消し剤は、本発明の硬化性組成物をシーリング材として使用したときに、硬化後の表面光沢度を低下させ、表面を艶消しし、シーリングの目地を目立たせず、外壁材の特徴的美観を損なわなくし、また、硬化後の表面粘着をなくし、埃などの付着による汚染を防止することができる。つや消し剤としては、例えば、パラフィンワックスやステアリン酸アミドなどの高級脂肪族化合物、桐油や亜麻仁油などの乾性油に代表される空気中の酸素と反応する化合物、前記充填剤として例示したもので、粒径が100~1,000 μm と大きなもの、水と反応して第1級及び/又は第2級アミンを生成する化合物などが挙げられる。

水と反応して第1級及び/又は第2級アミンを生成する化合物としては、具体的には、ス

50

テアリルアミンやジステアリルアミンなどの融点が35以上の第1級及び/又は第2級アミン化合物と、4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン化合物或いはイソブチルアルデヒドなどのアルデヒド化合物などのカルボニル化合物とを脱水反応して得られる化合物が好適に挙げられる。

【0050】

充填剤、カップリング剤、揺変剤、保存安定性改良剤、及びつや消し剤の合計の配合量は、各樹脂の合計100重量部に対して0~500重量部、特に30~300重量部であることが好ましい。

【0051】

本発明の硬化性組成物において、前記各添加剤成分はそれぞれ1種類又は2種以上を混合して使用することができる。 10

【0052】

本発明の硬化性組成物において、必要に応じて、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、n-ヘキサンなどの脂肪族系溶剤、シクロヘキサンなどの脂環族系溶剤、トルエンやキシレンなどの芳香族系溶剤など従来公知の有機溶剤でイソシアネート基に反応しないものであればどのようなものでも使用することができる。これらは単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。その種類と使用量は硬化性組成物の用途に応じて適宜決定すれば良い。

【0053】

なお、本発明の硬化性組成物は作業性の点から1液湿気硬化型として使用するのが好ましいが、本発明の硬化性組成物を主剤とし、水などの硬化剤を混合して硬化させる2液硬化型としても使用できる。 20

【0054】

【実施例】

以下、本発明について実施例などにより更に詳細に説明する。

ここにおいて、硬化性組成物の例としてシーリング材組成物を示したが、これに限定されるものではない。

【0055】

合成例1

攪拌機、温度計、窒素シール管及び冷却器の付いた加温反応容器に、窒素気流下にポリ(メタ)アクリル系ポリオール(重量平均分子量11,000、水酸基価18.0mg KOH/g、平均水酸基数1.58個、東亜合成社製UH-2000)を800g(OH当量:0.257)仕込み、攪拌しながらオクタデシルモノイソシアネート(保土谷化学工業社製ミリオネートO、分子量295)30.2g(NCO当量:0.102)(R値(NCO当量/OH当量)=0.4)とオクテン酸錫0.05gを加えたのち、加温して70~80で2時間攪拌を行い、FTIRによりイソシアネート基のピークの消失を確認し、常温まで冷却した。次いでこの中に、キシリレンジイソシアネート(武田薬品工業社製XDI、分子量188)30.4g(NCO当量:0.323)(R値(原料合計のNCO当量/OH当量)=1.65)を加えたのち、加温して70~80で2時間攪拌して、イソシアネート基含有量が理論値(0.83質量%)以下となった時点で反応を終了し、イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂A-1を製造した。このイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂A-1は、滴定による実測イソシアネート基含有量0.80質量%、粘度35,000mPa·s/25、常温で半透明の液体であった。 30 40

【0056】

合成例2

合成例1と同様な加温反応容器に、窒素気流下にポリ(メタ)アクリル系ポリオール(重量平均分子量11,000、水酸基価18.0mg KOH/g、平均水酸基数1.58個、東亜合成社製UH-2000)を800g(OH当量:0.257)仕込み、攪拌しながらオクタデシルモノイソシアネート(保土谷化学工業社製ミリオネートO、分子量29 50

5) 30.2 g (NCO当量: 0.102) (R値(NCO当量/OH当量) = 0.4) とオクテン酸錫 0.05 g を加えたのち、加温して 70 ~ 80 で 2 時間攪拌を行い、FTIR によりイソシアネート基のピークの消失を確認し、常温まで冷却した。次いでこの中に、イソホロンジイソシアネート(住友バイエルウレタン社製デスモジュール I、分子量 222.3) 36 g (NCO当量: 0.324) (R 値(原料合計の NCO 当量/OH 当量) = 1.66) を加えたのち、加温して 70 ~ 80 で 2 時間攪拌して、イソシアネート基含有量が理論値(0.82 質量%) 以下となった時点で反応を終了し、イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂 A-2 を製造した。

このイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂 A-2 は、滴定による実測イソシアネート基含有量 0.74 質量%、粘度 30,000 mPa·s / 25、常温で半透明の液体であった。

10

【0057】

合成例 3

合成例 1 と同様な加温反応容器に、窒素気流下にポリ(メタ)アクリル系ポリオール(重量平均分子量 11,000、水酸基価 18.0 mg KOH / g、平均水酸基数 1.58 個、東亜合成社製 UH-2000) を 800 g (OH 当量: 0.257) 仕込み、攪拌しながらキシリレンジイソシアネート(武田薬品工業社製 XDI、分子量 188) 50.7 g (NCO 当量: 0.54) (R 値(NCO 当量/OH 当量) = 2.1) とオクテン酸錫 0.02 g を加えたのち、加温して 70 ~ 80 で 3 時間攪拌して、イソシアネート基含有量が理論値(1.4 質量%) 以下となった時点で反応を終了し、(オクタデシルモノイソシアネートを反応しない)イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂 B-1 を製造した。

20

このイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂 B-1 は、滴定による実測イソシアネート基含有量 1.18 質量%、粘度 61,000 mPa·s / 25、常温で半透明の液体であった。この樹脂は、合成例 1 及び 2 で得られたオクタデシルモノイソシアネートを反応したイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂 A-1 及び A-2 に比較して粘度が高く、使用し難い樹脂であった。

【0058】

合成例 4

合成例 1 と同様な加温反応容器に、窒素気流下にポリ(メタ)アクリル系ポリオール(重量平均分子量 11,000、水酸基価 18.0 mg KOH / g、平均水酸基数 1.58 個、東亜合成社製 UH-2000) を 800 g (OH 当量: 0.257) 仕込み、攪拌しながらイソホロンジイソシアネート(住友バイエルウレタン社製デスモジュール I、分子量 222.3) 60 g (NCO 当量: 0.54) (R 値(NCO 当量/OH 当量) = 2.1) とオクテン酸錫 0.05 g を加えたのち、加温して 70 ~ 80 で 2 時間攪拌して、イソシアネート基含有量が理論値(1.38 質量%) 以下となった時点で反応を終了し、(オクタデシルモノイソシアネートを反応しない)イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂 B-2 を製造した。

30

このイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂 B-2 は、滴定による実測イソシアネート基含有量 1.02 質量%、粘度 92,000 mPa·s / 25、常温で半透明の液体であった。この樹脂は、合成例 1 及び合成例 2 で得られたオクタデシルモノイソシアネートを反応したイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂 A-1 及び A-2 に比較して粘度が高く、極めて使用し難い樹脂であった。

40

【0059】

合成例 5

合成例 1 と同様な加温反応容器に、窒素気流下にポリオキシプロピレンジオール(旭硝子社製エクセノール-3021、数平均分子量 3,200) 340 g (OH 当量: 0.213) とポリオキシプロピレントリオール(三井化学社製 MN-4000、数平均分子量 4,000) 100 g (OH 当量: 0.075) とトルエン 90 g を仕込み、攪拌しながらキシリレンジイソシアネート(武田薬品工業社製 XDI、分子量 188) 40.6 g (N

50

CO当量：0.432)とジブチル錫ジラウレート0.05gを加えたのち、70~80で4時間攪拌して、イソシアネート基含有量が理論値(1.06質量%)以下となった時点で反応を終了し、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーU-1を製造した。このイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーU-1の滴定による実測イソシアネート基含有量1.00質量%、粘度25,000 mPa·s/25、常温で透明の液体であった。

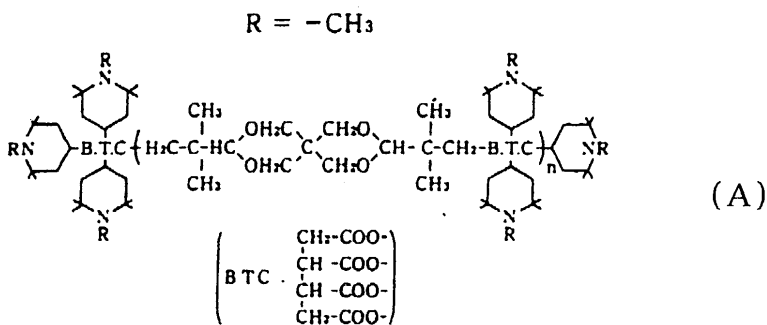
【0060】

実施例 1

加熱、冷却装置及び窒素シール管付き混練容器に、窒素気流下に、合成例2で得たイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂A-2 100g、ヒンダードアミン系酸化防止剤：下記化学式(A)で示される化合物(旭電化工業社製アデカスタプルA-63P)1.0g及びジブチル錫ジアセチルアセトナート(日東化成社製ネオスタンU-220)0.5gを仕込み、内容物が均一になるまで攪拌、混合し、次いで減圧脱泡し、容器に充填、密封して、シーリング材組成物を調製した。

【0061】

【化1】



【0062】

実施例 2

実施例1と同様の混練容器に、窒素気流下に、合成例2で得たイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂A-2 40g、合成例5で得たイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーU-1 100g、ヒンダードアミン系酸化防止剤：前記化学式(A)で示される化合物(旭電化工業社製アデカスタプルA-63P)1.0g及びジブチル錫ジアセチルアセトナート(日東化成社製ネオスタンU-220)0.5gを仕込み、内容物が均一になるまで攪拌、混合し、次いで減圧脱泡し、容器に充填、密封して、シーリング材組成物を調製した。

【0063】

比較例 1

実施例2において、イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ(メタ)アクリル系樹脂A-2を使用しない以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

【0064】

〔耐候性試験〕

前記実施例1、2と比較例1で調製した各シーリング材組成物をスレート板の表面に0.2mmの厚みで塗布し、23、50%相対湿度で7日間養生硬化させて試験体を作製し、JIS K6266-1996「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの耐候性試験方法」に準じてサンシャインウエザオメーターを用いて、照射50時間後、照射500時間後の試験体表面の状態を、目視により観察した。

試験体表面にヘアクラックがないか又は少ないものを、試験体表面にヘアクラックが多数あるものを×と評価した。

これらの結果とシーリング材組成物の組成をまとめて表1に示す。

【0065】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例		比較例
	1	2	1
原料組成 (g)			
イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ (メタ) アクリル系樹脂 A-2	100	40	
イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーU-1		100	100
ヒンダードアミン系酸化防止剤	1	1	1
ジブチル錫ジアセチルアセトナート	0.5	0.5	0.5
耐候性 (厚み0.2mm)			
50時間後	○	○	×
500時間後	○	○	×

10

【0066】

実施例 3

実施例 1 と同様の混練容器に、窒素気流下に、合成例 1 で得たイソシアネート基含有ウレタン変性ポリ (メタ) アクリル系樹脂 A - 1 200 g、合成例 5 で得たイソシアネート基含有ウレタンプレポリマー U - 1 500 g、ヒンダードアミン系酸化防止剤：前記化学式 (A) で示される化合物 (旭電化工業社製アデカスタプル A - 63P) 5 g、乾燥した炭酸カルシウム (白石カルシウム社製ホワイトン B) 350 g、フタル酸ジオクチル 200 g 及びコロイダルシリカ (日本アエロジル社製アエロジル 200) 50 g を仕込み、内容物が均一になるまで攪拌、混合し、次いで減圧脱泡し、容器に充填、密封して、シーリング材組成物を調製した。

20

【0067】

実施例 4

実施例 3 において、イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ (メタ) アクリル系樹脂 A - 1 の代りに A - 2 を使用した以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

30

【0068】

比較例 2

実施例 3 において、イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ (メタ) アクリル系樹脂 A - 1 の代りに B - 1 を使用した以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

【0069】

比較例 3

実施例 3 において、イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ (メタ) アクリル系樹脂 A - 1 を使用しない以外は同様にして、シーリング材組成物を調製した。

【0070】

〔性能試験〕

前記実施例 3、4 と比較例 2、3 で調製したシーリング材組成物を用いて、以下の試験を行った。

40

(1) 耐候性

シーリング材組成物をスレート板の表面に 0.2 mm の厚みで塗布し、23、50% 相対湿度で 7 日間養生硬化させたものと、シーリング材組成物をシート状にし、23、50% 相対湿度で 14 日間養生硬化させて、厚み 5 mm のシートにしたものの 2 種類の試験体を作製した。JIS K 6266 - 1996 「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの耐候性試験方法」に準じてサンシャインウエザオメーターを用いて、0.2 mm の厚みで塗布硬化した試験体については照射 100 時間後、照射 500 時間後、照射 1000 時間後の試験体表面の状態を、厚み 5 mm のシートにした試験体については照射 500 時間後、照射 10

50

00時間後、照射2000時間後の試験体表面の状態をそれぞれ目視により観察した。試験体表面にヘアクラックがないか又は少ないものを、試験体表面にヘアクラックが多数あるものを×と評価した。

(2) 押し出し性

JIS A1439:1997「建築用シーリング材の試験方法」の「4.14 試験用カートリッジによる押し出し試験」に準拠して測定した(測定温度23)。

(3) 引張接着性

JIS A1439:1997「建築用シーリング材の試験方法」の「4.21 引張接着性試験」に準拠し、養生後の試験体について引張り試験した。なお、試験体は、スレートをプライマー(OP2531、オート化学工業社製)で処理し、シーリング材組成物を打設、養生して作製した。

モジュラスは、50%引張応力(M50)の値が 25 N/cm^2 未満のものを、 25 N/cm^2 以上のものを×と評価した。

伸びは、引張試験において、 E_{max} が350%以上のものを、350%未満のものを×と評価した。

これらの結果とシーリング材組成物の組成をまとめて表2に示す。

【0071】

【表2】

	実施例		比較例	
	3	4	2	3
原料組成 (g)				
イソシアネート基含有ウレタン変性ポリ (メタ)				
アクリル系樹脂	A-1			
	200			
	A-2	200		
	B-1		200	
イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー-U-1	500	500	500	500
ヒンダードアミン系酸化防止剤	5	5	5	5
炭酸カルシウム	350	350	350	350
フタル酸ジオクチル	200	200	200	200
コロイダルシリカ	50	50	50	50
耐候性 (厚み0.2mm)				
1000時間後	○	○	○	×
500時間後	○	○	○	×
1000時間後	○	○	○	×
耐候性 (厚み5mm)				
500時間後	○	○	○	○
1000時間後	○	○	○	×
2000時間後	○	○	○	×
押し出し性 (秒)	4	4	6	4
引張接着性 (養生後)				
M50 (N/cm^2)	13.4	10.6	39.8	22.0
Tmax (N/cm^2)	78.6	71.2	119.0	161.0
Emax (%)	474	820	288	818
モジュラス	○	○	×	○
伸び	○	○	×	○

【0072】

【発明の効果】

以上説明した通り、本発明における硬化樹脂成分は粘度が低く、硬化後、低モジュラスで

伸びが大きく且つ強度などが高いため、これを含有する硬化性組成物は作業性に優れており、更に、硬化後の接着性などが優れている。また、本発明の硬化性組成物は、前記特性に加えて特に耐候性が優れているため、最近の建築物、土木、自動車などの超長寿命化、高性能化に十分適応することができる。従って、本発明の硬化性組成物は、建築用、土木用、自動車用などの接着剤、防水材、シーリング材、特に建築物外壁目地用、土木目地用、自動車目地用などの超長寿命化、高性能のシーリング材に適している。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 真人

茨城県新治郡千代田町上稲吉 2 0 4 4 番地 6 号 オート化学工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 國岡 千裕

茨城県新治郡千代田町上稲吉 2 0 4 4 番地 6 号 オート化学工業株式会社技術研究所内

(72)発明者 青野 満

茨城県新治郡千代田町上稲吉 2 0 4 4 番地 6 号 オート化学工業株式会社技術研究所内

F ターム(参考) 4H017 AA04 AA31 AB01 AB03 AC05 AD03 AD05 AE03

4J034 DA01 DB01 DB03 DB07 DF01 DF02 DG00 DG03 DG04 DG06

DH00 DP14 DP18 DP19 EA12 HA01 HA02 HA04 HA06 HA07

HA13 HB03 HB05 HB12 HB17 HC03 HC09 HC12 HC13 HC17

HC22 HC34 HC35 HC46 HC52 HC64 HC67 HC70 HC71 HC73

JA42 KA01 KB02 KC08 KC16 KC17 KC18 KC23 KC32 KC35

KD12 MA01 MA11 MA17 QB12 RA08