

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6162480号
(P6162480)

(45) 発行日 平成29年7月12日(2017.7.12)

(24) 登録日 平成29年6月23日(2017.6.23)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 101/10	(2006.01)	CO8L 101/10	
CO8G 59/50	(2006.01)	CO8G 59/50	
CO9K 3/10	(2006.01)	CO9K 3/10	G
CO9D 171/02	(2006.01)	CO9K 3/10	E
CO9D 201/10	(2006.01)	CO9K 3/10	Z
請求項の数 10 (全 37 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2013-105532 (P2013-105532)	(73) 特許権者	000000941
(22) 出願日	平成25年5月17日(2013.5.17)		株式会社カネカ
(65) 公開番号	特開2014-227427 (P2014-227427A)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(43) 公開日	平成26年12月8日(2014.12.8)	(74) 代理人	100106002
審査請求日	平成28年3月22日(2016.3.22)		弁理士 正林 真之
		(74) 代理人	100131705
			弁理士 新山 雄一
		(72) 発明者	齋藤 隆博
			兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会
			社カネカ内
		(72) 発明者	若林 克勇
			兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会
			社カネカ内
		審査官	柴田 昌弘
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項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(A)、エポキシ樹脂(B)、および、エポキシ樹脂硬化剤(C)を含有する硬化性組成物であって、エポキシ樹脂(B)が有機重合体(A)100重量部に対して5~40重量部であり、かつエポキシ樹脂硬化剤(C)が有機重合体(A)100重量部に対して5~30重量部かつエポキシ樹脂(B)100重量部に対して40~100重量部であり、

前記エポキシ樹脂硬化剤(C)が3級アミンであり、

建築物の下地に防水層を形成させる防水工法において、硬化により前記防水層を形成するために用いられる硬化性組成物。

【請求項2】

エポキシ樹脂硬化剤(C)が1級アミノ基を構造に持たない請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

有機重合体(A)の主鎖が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、飽和炭化水素系重合体からなる群から選択される1種以上である請求項1または2に記載の硬化性組成物。

【請求項4】

更にシラノール縮合触媒(D)を含有する請求項1~3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

更にシランカップリング剤 (E) を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

更に可塑剤 (F) を含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。

【請求項 7】

硬化性組成物が、前記有機重合体 (A)、エポキシ樹脂硬化剤 (C)、および、アミノシラン (E) を含有する A 剤と、エポキシ樹脂 (B)、シラノール縮合触媒 (D)、可塑剤 (F)、および、水を含有する B 剤とからなる 2 液型である請求項 6 に記載の硬化性組成物。

10

【請求項 8】

カオリン、クレー、タルク、マイカの 1 種または 2 種以上を含まない、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

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)、エポキシ樹脂 (B)、および、エポキシ樹脂硬化剤 (C) を含有する硬化性組成物であって、エポキシ樹脂 (B) が有機重合体 (A) 100 重量部に対して 5 ~ 40 重量部であり、かつエポキシ樹脂硬化剤 (C) が有機重合体 (A) 100 重量部に対して 5 ~ 30 重量部かつエポキシ樹脂 (B) 100 重量部に対して 40 ~ 100 重量部である硬化性組成物を建築物の下地に直接塗布することを特徴とする防水工法。

20

【請求項 10】

前記請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる塗膜の上に、トップコート塗布する防水工法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケイ素原子上に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およびエポキシ樹脂を含有する硬化性組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

塗膜防水は、建築物の下地に、1 成分または多成分からなる合成ゴムや合成樹脂の溶液またはエマルジョンを塗布して、所定の厚さの連続皮膜化した防水層を形成させる防水工法である。狭小面積や、複雑な納まりに対応できるなどの利点があり、特に改修用途において今後も期待されている。塗膜防水には、JIS A 6021 に記載されているように、ウレタンゴム系、アクリルゴム系、クロロプレンゴム系、ゴムアスファルト系、FRP 系、シリコンゴム系など、各種の材料が使用されているが、ウレタン系塗膜防水材が、主要な材料となっている。

【0003】

40

塗膜防水材には歩行や重量物に耐えられる塗膜の伸び、硬度、引裂き強度、またそれら物性の熱安定性が要求される。

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り反応し、反応性ケイ素基のシロキサン縮合反応によって、分子量増大や架橋を成しえる。その結果、粘着性能を発現したり、ゴム状硬化物が得られることが知られている。

【0004】

これらの反応性ケイ素基を有する重合体の中でも、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体やポリアクリル酸エステル系重合体である有機重合体は、(特許文献 1)、(特許文献 2) などに開示されており、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。

50

【 0 0 0 5 】

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を、塗膜防水材料に使用する検討は、(特許文献3)、(特許文献4)、(特許文献5)、(特許文献6)などに開示されている。

【 0 0 0 6 】

反応性ケイ素基を有する有機重合体とエポキシ樹脂を含有する硬化性組成物に関する検討は、(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)などに開示されており、得られる硬化物は高い引張り強度を示すことが知られている。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【特許文献1】特開昭52-73998号公報

【特許文献2】特開平11-130931号公報(US6552118)

【特許文献3】特開昭55-160077号公報

【特許文献4】特開平6-316692号公報

【特許文献5】特開2000-319642号公報

【特許文献6】特開2012-246665号公報

【特許文献7】特開昭58-047054号公報

【特許文献8】特開昭61-268720号公報

20

【特許文献9】特開2007-224092号公報

【特許文献10】WO2005/095485号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

上記先行技術を参考に、反応性ケイ素基を有する有機重合体とエポキシ樹脂を含有する硬化性組成物を塗膜防水材料として使用することを検討したところ、硬化物が経時で硬くなり、伸びが低下したり、十分な引裂き強度が得られないという課題があることがわかった。これによりひび割れや剥がれなどの問題が起こり、十分な防水性能が得られないおそれがある。本発明は、得られる硬化物が高い引裂き強度を有し、さらに経時での硬度変化が少ない熱安定性のよい硬化性組成物を提供することを目的とする。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、以下の発明を完成させた。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明は、

(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(A)、エポキシ樹脂(B)、および、エポキシ樹脂硬化剤(C)を含有する硬化性組成物であって、エポキシ樹脂(B)が有機重合体(A)100重量部に対して5~40重量部であり、かつエポキシ樹脂硬化剤(C)が有機重合体(A)100重量部に対して5~30重量部かつエポキシ樹脂(B)100重量部に対して40~100重量部である硬化性組成物、

40

(2) .

エポキシ樹脂硬化剤(C)が1級アミノ基を構造に持たない(1)に記載の硬化性組成物、

(3) .

エポキシ樹脂硬化剤(C)が3級アミンである(1)または(2)のいずれかに記載の硬化性組成物、

50

(4) .

有機重合体 (A) の主鎖が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、飽和炭化水素系重合体からなる群から選択される 1 種以上である (1) ~ (3) のいずれかに記載の硬化性組成物、

(5) .

更にシラノール縮合触媒 (D) を含有する (1) ~ (4) のいずれかに記載の硬化性組成物、

(6) .

更にシランカップリング剤 (E) を含有する (1) ~ (5) のいずれかに記載の硬化性組成物、

(7) .

更に可塑剤 (F) を含有することを特徴とする (1) ~ (6) のいずれかに記載の硬化性組成物、

(8) .

硬化性組成物が、前記有機重合体 (A)、エポキシ樹脂硬化剤 (C)、および、アミノシラン (E) を含有する A 剤と、エポキシ樹脂 (B)、シラノール縮合触媒 (D)、可塑剤 (F)、および、水を含有する B 剤とからなる 2 液型である (7) に記載の硬化性組成物、

(9) .

前記 (1) から (8) のいずれかに記載の硬化性組成物を建築物の下地に直接塗布することを特徴とする防水工法、

(10) .

前記 (1) から (8) のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させてなる塗膜の上に、トップコートを塗布する防水工法、

に関する。

【発明の効果】

【0011】

反応性ケイ素基含有有機重合体とエポキシ樹脂とエポキシ重合触媒を特定の量比で組み合わせた硬化性組成物を使用することで、熱安定性が良好で高い引裂き強度を有する硬化塗膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明について詳しく説明する。

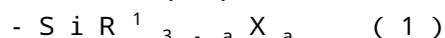
【0013】

本発明における重合体とは以下の定義に順ずる。重合体とは、その重合体の製造工程によって得られる重合体成分全てを含有するものであり、分子量や構造、置換基の数、などが異なる成分を含む。重合体の同定には平均分子量や分子量分布、一分子あたりに平均して含有される置換基の導入量 (平均の個数や含有率) を使用する。また、本発明の説明においては、便宜的に代表的な分子構造を記載する場合もある。

【0014】

本発明は、反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A) を使用する。

有機重合体 (A) の反応性ケイ素基は、一般式 (1) :



(R^1 は、それぞれ独立に炭素原子数 1 から 20 の置換あるいは非置換のアルキル基、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、 $-OSiR'^3$ (R' は、それぞれ独立に炭素原子数 1 から 20 の炭化水素基である) で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X は、それぞれ独立にヒドロキシ基または加水分解性基である。更に、 a は 1 から 3 の整数である) で表される。

【0015】

加水分解性基としては、特に限定されず、具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子

10

20

30

40

50

、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、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、メルカプト基等が挙げられる。これらの中では、ハロゲン、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基が活性が高いため好ましく、加水分解性が穏やかで取扱いやすいことからメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。またエトキシ基やイソプロペノキシ基は、反応により脱離する化合物がそれぞれエタノール、アセトンであり、安全性の点で好ましい。

【0016】

加水分解性基やヒドロキシ基は、1個のケイ素原子に1から3個の範囲で結合することができる。加水分解性基やヒドロキシ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。

10

【0017】

上記一般式(1)におけるaは、硬化性の点から、2または3であることが好ましく、特に速硬化性を求める場合には3であることが好ましく、貯蔵中の安定性を求める場合には2であることが好ましい。

【0018】

また上記一般式(1)におけるR¹の具体例としては、例えばメチル基、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、トリメチルシロキシ基、クロロメチル基、メトキシメチル基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。

20

【0019】

反応性ケイ素基のより具体的な例としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基、トリス(2-プロペニルオキシ)シリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(エトキシメチル)ジメトキシシリル基が挙げられる。汎用で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、ジメトキシメチル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、トリエトキシシリル基が特に好ましい。クロロメチルジメトキシシリル基、メトキシメチルジメトキシシリル基は特に高い硬化性を示すため好ましい。トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などの3官能性シリル基を有する有機重合体から得られる硬化物は還元性が高くなる傾向があり、好ましい。

30

【0020】

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。

【0021】

(I) ヒドロシリル化：先ず、有機重合体(A)の原料となる重合体(前駆重合体と記すこともある)に不飽和結合を導入し、この不飽和結合に対してヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応により付加させる方法である。不飽和結合の導入方法は任意の方法を利用できるが、例えば、水酸基などの官能基を有する前駆重合体に、この官能基に対して反応性を示す基および不飽和基を有する化合物を反応させ、不飽和基含有重合体を得る方法や、不飽和結合を有する重合性モノマーを共重合させる方法がある。

40

【0022】

(II) 反応性基含有重合体(前駆重合体)とシランカップリング剤との反応：水酸基、アミノ基、不飽和結合などの反応性基を有する前駆重合体と、その反応性基と反応して結合を形成し得る基および反応性ケイ素基の両方を有する化合物(シランカップリング剤とも呼ばれる)とを反応させる方法である。前駆重合体の反応性基とシランカップリング剤の反応性基の組合せとしては、水酸基とイソシアネート基、水酸基とエポキシ基、アミノ基とイソシアネート基、アミノ基とチオイソシアネート基、アミノ基とエポキシ基、アミ

50

ノ基とアクリル構造とのマイケル付加、カルボン酸基とエポキシ基、不飽和結合とメルカプト基などが挙げられるがこれに限らない。

【 0 0 2 3 】

(I)の方法は、反応が簡便で、反応性ケイ素基の導入量の調整や、得られる反応性ケイ素基含有重合体の物性が安定であるため好ましい。(II)の方法は反応の選択肢が多く、反応性ケイ素基導入率を高めることが容易で好ましい。

【 0 0 2 4 】

(I)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、(クロロメチル)ジメトキシシラン、(メトキシメチル)ジメトキシシラン、1 - [2 - (トリメトキシシリル)エチル] - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン、トリス(2 - プロペニルオキシ)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。これらのうちでは入手性の点でハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。アルコキシシラン類は、加水分解性が穏やかで取り扱いやすいため好ましい。

【 0 0 2 5 】

(II)の方法で使用できるシランカップリング剤としては、以下の化合物があげられる。不飽和結合と反応する、3 - メルカプトプロピル(メトキシメチル)(メトキシ)メチルシランなどのメルカプトシラン類；水酸基と反応する、3 - イソシアネートプロピル(メトキシメチル)(メトキシ)メチルシランなどのイソシアネートシラン類；水酸基、アミノ基、カルボン酸基と反応する、3 - グリシドキシプロピル(メトキシメチル)(メトキシ)メチルシランなどのエポキシシラン類；イソシアネート基、チオイソシアネート基と反応する、3 - アミノプロピル(メトキシメチル)(メトキシ)メチルシランなどのアミノシラン類；ヒドロキシアルキルシラン類などがある。上記のシランカップリング剤は一例であり、類似の反応を利用または応用してシリル基を導入することができる。

反応性ケイ素基含有有機重合体(A)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、下限は 1 . 2 個以上が好ましく、1 . 3 個以上がより好ましく、1 . 4 個以上が特に好ましい。上限は 5 個以下であることが好ましく、4 個以下がより好ましく、3 個以下が特に好ましい。(A)成分に含有される反応性ケイ素基が少ないと、硬化したシートの硬度が低くなりすぎ、耐久性が低下する傾向がある。一方、反応性ケイ素基が多いと、硬度が高くなりすぎ、柔軟性や伸縮性が低下する傾向がある。特に低温において脆いシートとなるため適さない傾向にある。

【 0 0 2 6 】

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、高伸びを示すゴム状硬化物が得られやすくなり、好ましい。

【 0 0 2 7 】

反応性ケイ素基含有有機重合体(A)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 8 0 0 から 5 0 , 0 0 0 程度、より好ましくは 1 , 5 0 0 から 4 0 , 0 0 0 であり、特に好ましくは 2 , 0 0 0 から 3 0 , 0 0 0 である。(A)成分の数平均分子量が小さいと、反応性ケイ素基の導入量が多くなり、製造コストの点で不都合になる場合がある。一方、分子量が大きいと、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。

【 0 0 2 8 】

有機重合体(A)の分子量分布(Mw / Mn)は特に限定されないが、狭いことが好ましく、2 . 0 未満が好ましく、1 . 6 以下がより好ましく、1 . 5 以下がさらに好ましく

10

20

30

40

50

、 1 . 4 以下が特に好ましい。

【 0 0 2 9 】

本発明に用いる反応性ケイ素基含有有機重合体 (A) 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。

【 0 0 3 0 】

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

【 0 0 3 1 】

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。

【 0 0 3 2 】

(A) 成分である有機重合体のガラス転移温度は、特に限定は無いが、 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 D S C 測定により求めることができる。

【 0 0 3 3 】

飽和炭化水素系重合体、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などの有機重合体は、接着剤やシーリング材のベースポリマーとして使用した際に、低分子量成分の接着基材への移行などによる汚染が少なく好ましい。

【 0 0 3 4 】

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 1 液型組成物にした場合に深部硬化性に優れ、更に接着性にも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。ポリオキシアルキレン系重合体の中でも、ポリオキシプロピレン系重合体が特に好ましい。

【 0 0 3 5 】

前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式 (2) :



(R² 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、重合体の全ての繰り返し単位中に一般式 (2) で表

10

20

30

40

50

される繰り返し単位が50重量%以上存在することが好ましい。一般式(2)における R^2 は、炭素原子数1から14の、更には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(2)で示される繰り返し単位的具体例としては、

-CH₂O-、-CH₂CH₂O-、-CH₂CH(CH₃)O-、-CH₂CH(C₂H₅)O-、-CH₂C(CH₃)₂O-、-CH₂CH₂CH₂CH₂O-

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に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粘度である点から好ましい。

【0036】

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。

【0037】

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。

【0038】

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。

【0039】

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。

【0040】

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、および、湿気遮断性に優れる特徴を有する。

【0041】

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

10

20

30

40

50

より好ましく、90から99重量%含有するものが特に好ましい。

【0042】

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ァ-重合(J. P. Kennedyら、J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 1977年、15巻、2869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から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。

【0043】

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、例えば、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。

【0044】

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。

【0045】

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、(メタ)アクリル酸(3-トリメトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸(3-ジメトキシメチルシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸(2-トリメトキシシリル)エチル、(メタ)アクリル酸(2-ジメトキシメチルシリル)エチル、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルメチル、(メタ)アクリル酸(ジメトキシメチルシリル)メチル、(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。

【0046】

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およびその塩等のスチレン系モノマー；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

10

20

30

40

50

レイン酸のモノアルキルエステルおよ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およ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。

10

【0047】

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および（メタ）アクリル酸系モノマーからなる共重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマーおよ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。

【0048】

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。

20

【0049】

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。

30

【0050】

（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。

40

【0051】

「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

50

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。

【0052】

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、例えば、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。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。

10

【0053】

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。

【0054】

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(3)：



(R^3 は水素原子またはメチル基、 R^4 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(4)：



(R^3 は前記に同じ、 R^5 は炭素原子数9以上のアルキル基を示す)で表される炭素原子数9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。

20

30

【0055】

前記一般式(3)の R^4 としては、例えば、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、 R^4 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。

【0056】

前記一般式(4)の R^5 としては、例えば、ノニル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ペヘニル基等の炭素原子数9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^5 のアルキル基は R^4 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。

40

【0057】

該(メタ)アクリル酸エステル系重合体の分子鎖は実質的に一般式(3)および一般式(4)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一般式(3)および一般式(4)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。一般式(3)および一般式(4)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

50

【0058】

また、一般式(3)の単量体単位と一般式(4)の単量体単位の存在比は、重量比で95:5から40:60が好ましく、90:10から60:40がさらに好ましい。

該共重合体に含有されていてもよい一般式(3)および一般式(4)以外の単量体単位としては、例えば、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、 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。

10

【0059】

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。

【0060】

更に、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。

20

【0061】

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。

【0062】

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。

【0063】

前記アミドセグメントは一般式(5)：

$$-NR^6-C(=O)- \quad (5)$$
 (R⁶は炭素数1から20個の有機基または水素原子を表す)で表される基である。この構造は極性が比較的高いため、硬化物の強度や基材への接着性が高くなる傾向にあり望ましい。

30

【0064】

主鎖にウレタン結合やエステル結合を含有する重合体からなる硬化性組成物を硬化させた硬化物は、熱などによりウレタン結合やエステル結合部分で主鎖が開裂する恐れがあり、硬化物の強度が著しく低下する場合がある。

【0065】

本発明の重合体(A)の主鎖骨格中にアミドセグメントが多いと、重合体の粘度が高くなる傾向がある。また、貯蔵後に粘度が上昇する場合もあり、得られる組成物の作業性が低下する可能性がある。さらに、前記したように、熱などによってアミドセグメントが開裂する可能性がある。従って、貯蔵安定性や作業性の優れた組成物を得るためには、実質的にアミドセグメントを含まないことが好ましい。一方、重合体(A)の主鎖骨格中のアミドセグメントによって、硬化性が向上する傾向がある。従って、重合体(A)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、1.5~5個がより好ましく、2~3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、重合体が高粘度となり取り扱い難くなる可能性がある。

40

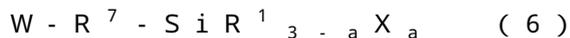
50

【0066】

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ヒドロキシ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、および、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(5)の基に含むものとする。

【0067】

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(6)：



(R^1 、 X 、 a は前記と同じ。 R^7 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の炭化水素基である。 W はヒドロキシ基、カルボキシ基、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 W 基を反応させる方法により製造されるものを挙げることができる。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号等が挙げられる。

【0068】

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(7)：



(R^7 、 R^1 、 X 、 a 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ことができる。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等が挙げられる。

【0069】

末端に活性水素含有基を有する有機重合体としては、末端にヒドロキシ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、末端にヒドロキシ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、ポリアミン化合物等が挙げられる。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、深部硬化性および接着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より好ましい。

【0070】

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個のヒドロキシ基を末端に有するものが好ましい。具体的には、従来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つのヒドロキシ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。

【0071】

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。

【0072】

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、高压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。

【0073】

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。

【0074】

一般式(6)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、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ 、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ 、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ 、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ 、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ 等のアミノ基含有シラン類； $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ 等のヒドロキシ基含有シラン類； $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ 等の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、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ 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(6)のケイ素化合物として用いることができる。

【0075】

一般式(7)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、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ トリメトキシシリルメチルイソシアネート、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ トリエトキシメチルシリルメチルイソシアネート、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ ジメトキシメチルシリルメチルイソシアネート、 $\text{-NH(CH}_2\text{)}_2\text{N(CH}_2\text{)}_2\text{Si(CH}_3\text{)}_2\text{R}$ ジエ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(6)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(7)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。

【0076】

本発明の硬化性組成物ではエポキシ樹脂(B)を使用する。エポキシ樹脂としては、分

10

20

30

40

50

子内に一個以上のエポキシ基を含有する化合物であれば、特に制限はなく、各種のものを
用いることができる。具体例としては例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフ
ェノールB型エポキシ樹脂、ビスフェノールC型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポ
キシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビス
フェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂
；上記ビスフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂を水添して得られる水添ビ
スフェノール型ジグリシジルエーテル（例えば水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、
グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、エチレングリコ
ールジグリシジルエーテル、1,3-プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,
2-プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジル
エーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1,8-オクタジオール
ジグリシジルエーテル、1,10-デカンジオールジグリシジルエーテル、2,2-ジメ
チル-1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシ
ジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコ
ールジグリシジルエーテル、ヘキサエチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-シ
クロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、1,1,1-トリ（グリシジルオキシ
メチル）プロパン、1,1,1-トリ（グリシジルオキシメチル）エタン、1,1,1-
トリ（グリシジルオキシメチル）メタン、1,1,1,1-テトラ（グリシジルオキシメ
チル）メタン、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシ
ジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサ
グリシジルエーテル等の脂肪族多価アルコールのグリシジルエーテル；プロピレングリコ
ール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコールに2種以上のアルケン
オキシドを付加することによって得られるポリエーテルポリオールポリグリシジルエ
ーテル；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルノボラック型エポキシ樹脂、ピフ
ェニルノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、ビスフ
ェノールAノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ化
合物等のノボラック型エポキシ化合物；ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジ
エン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、アントラセン型エポキシ樹脂、3,4-
エポキシ-3-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-3-メチルシクロヘキサ
ンカルボキシレート、3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エ
ポキシ-5-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシ
クロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレ
ート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサン、ビス（3,4-エポキシ
シクロヘキシルメチル）アジペート、メチレンビス（3,4-エポキシシクロヘキサン）
、イソプロピリデンビス（3,4-エポキシシクロヘキサン）、ジシクロペンタジエンジ
エポキシド、エチレンビス（3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、1,
2-エポキシ-2-エポキシエチルシクロヘキサン等の脂環式エポキシ化合物；フタル酸
ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシ
ジルエステルなどの二塩基酸のグリシジルエステル；フッ素化エポキシ樹脂、臭素化エ
ポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂、テトラプロ
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、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-アミノフェノール型エポキシ樹脂、
ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン結合を有する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
-o-トルイジン、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのような不飽和重合体の
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得る。これらエポキシ樹脂は単独で用いても良く2種以上併
用しても良い。

【0077】

10

20

30

40

50

上記エポキシ樹脂としては市販のものを用いることもでき、例えば、UVR - 6100、UVR - 6105、UVR - 6110、UVR - 6128、UVR - 6200、UVR - 6228、ERL - 4299、ERL - 4221（以上、ユニオンカ - バイド社製）、セロキサイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、セロキサイド2000、セロキサイド3000、サイクロマ - A200、サイクロマ - M100、サイクロマ - M101、エポリ - ドGT - 301、エポリ - ドGT - 302、エポリ - ドGT - 401、エポリ - ドGT - 403、EHP E3150、エポリ - ドHD300ETHB、エポブレンド（以上、ダイセル化学工業社製）、アデカレジンEP - 4000、アデカレジンEP - 4003S、アデカレジンEP - 4010S、アデカレジンEP - 4011S、アデカレジンEPR - 4030、アデカレジンEPR - 4033、アデカレジンEP - 4080、アデカレジンEP - 4085、アデカレジンEP - 4088、アデカレジンEP - 4100、アデカレジンEP - 4100G、アデカレジンEP - 4100E、アデカレジンEP - 4100TX、アデカレジンEP - 4300E、アデカレジンEP - 4340、アデカレジンEP - 4400、アデカレジンEP - 4500A、アデカレジンEP - 4520S、アデカレジンEP - 4520TX、アデカレジンEP - 4530、アデカレジンEP - 4900、アデカレジンEP - 4901、アデカレジンEP - 4901F、アデカレジンEP - 4950、アデカレジンEP - 5100 - 75X、アデカレジンED - 505、アデカレジンED - 506、アデカレジンEPU - 78 - 13S、アデカレジンEP - 49 - 23、アデカレジンEP - 49 - 25、アデカレジンKRM - 2110、アデカレジンKRM - 2199、アデカレジンKRM - 2720、アデカグリシロールED - 509S、アデカグリシロールED - 518S、アデカグリシロールED - 501、アデカグリシロールED - 502S、アデカグリシロールED - 509E、アデカグリシロールED - 529、アデカグリシロールED - 518、アデカグリシロールED - 503、アデカグリシロールED - 506、アデカグリシロールED - 523T、アデカグリシロールED - 515、アデカグリシロールED - 505、アデカグリシロールED - 505R（以上、旭電化工業社製）、jER190P、jER191P、jERYX310、jERDX255、jER517、jER545、jERYX8000、jERYX8034、jERYX4000、jERYL6121H、jERYL6640、jERYL6677、jER604、jER801、jER825、jER827、jER828、jER834、jER801、jER801P、jER802、jER815、jER816A、jER819、jER1001、jER1002、jER1003、jER1055、jER1004、jER1007、jER1009、jER1010、jER1003F、jER1004F、jER1005F、jER806、jER806L、jER807、jER4004P、jER4007P、jER4010P、jER4110、jER4210、jER1256、jER4250、jER4275、jER1255HX30、jER5580BPX40、jERYX8100BH30、jER152、jER154、jER157S70、jER180S70、jER1031S、jER1032H60、jER604、jER630、jER871、jER872、jER872X75、jER1031、jERRXE15、jERYDE - 205、jERYDE - 305、jERBGE、jERYED111、jERYED111A、jERYED111E、jERYED122、jERYED205、jERYED216（以上、ジャパンエポキシレジン社製）PY - 306、0163、DY - 022（以上、チバガイギ - 社製）、エポライトM - 1230、エポライトEH DG - L、エポライト40E、エポライト100E、エポライト200E、エポライト400E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト400P、エポライト1500NP、エポライト1600、エポライト80MF、エポライト100MF、エポライト4000、エポライト3002、エポライトFR - 1500（以上、共栄社化学社製）、R - 508、R - 531、R - 710（三井化学社製）、スミエポキシELM - 120、スミエポキシELM - 434（住友化学社製）、デナコールEX - 111、デナコールEX - 121、デナコールEX - 141、デナコールEX - 145、デナコールEX - 1

46、デナコールEX-147、デナコールEX-171、デナコールEX-192、デナコールEM-150、デナコールEX-201、デナコールEX-211、デナコールEX-212、デナコールEX-252、デナコールEX-313、デナコールEX-314、デナコールEX-321、デナコールEX-322、デナコールEX-411、デナコールEX-421、デナコールEX-512、デナコールEX-521、デナコールEX-611、デナコールEX-612、デナコールEX-614、デナコールEX-622、デナコールEX-711、デナコールEX-721、デナコールEX-731、デナコールEX-810、デナコールEX-811、デナコールEX-821、デナコールEX-830、デナコールEX-832、デナコールEX-841、デナコールEX-850、デナコールEX-851、デナコールEX-861、デナコールEX-911、デナコールEX-941、デナコールEX-920、デナコールEX-931（以上、ナガセケムテックス社製）、エピオールB、エピオールEH、エピオールL-41、エピオールSK、エピオールA、エピオールP、エピオールSB、エピオールTB、エピオールBE-200、エピオールOH、エピオールG-100、エピオールE-100、エピオールE-400、エピオールE-1000、エピオールNPG-100、エピオールTMP-100、マーブルーフG-0115S、マーブルーフG-0130S-P、マーブルーフG-0150M、マーブルーフG-0250S、マーブルーフG-1005S、マーブルーフG-1005SA、マーブルーフG-1010S、マーブルーフG-2050M、マーブルーフG-01100、マーブルーフG-017581、ニューサイザー510R、ニューサイザー512（以上、日油社製）、PY-306、0163、DY-022（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、エポトートYD-011、エポトートYD-012、エポトートYD-013、エポトートYD-014、エポトートYD-017、エポトートYD-019、エポトートYD-020G、エポトートYD-115、エポトートYD-118T、エポトートYD-127、エポトートYD-128、エポトートYD-134、エポトートYD-171、エポトートYD-172、エポトートYD-175X75、エポトートYD-6020、エポトートYD-716、エポトートYD-7011R、エポトートYD-901、エポトートYD-902、エポトートYD-903N、エポトートYD-904、エポトートYD-907、エポトートYD-6020、エポトートYDF-170、エポトートYDF-2001、エポトートYDF-2004、エポトートYDF-2005RL、エポトートYD-8125、エポトートYDF-8170C、エポトートZX-1059、エポトートYD-825GS、エポトートYD-870GS、エポトートPG-207GS、エポトートZX-1658GS、エポトートZX-1542、エポトートYDPN-638、エポトートYDCN-700-2、エポトートYDCN-700-3、エポトートYDCN-700-5、エポトートYDCN-700-7、エポトートYDCN-700-10、エポトートYDCN-704、エポトートYH-300、エポトートYH-300、エポトートYH-301、エポトートYH-315、エポトートYH-324、エポトートYH-325、ネオトートPG-202、ネオトートPG-207N、ネオトートPP-101、ネオトートS、エポトートST-3000、エポトートST-4000D（以上、東都化成社製）BREN-S、EPPN-201、EPPN-501N、EOCN-1020、GAN、GOT（日本化薬社製）、SB-20（岡村製油社製）、エピクロン720（大日本インキ化学社製）、ARUFONUG-4000、ARUFONUG-4010、ARUFONUG-4030、ARUFONUG-4040、ARUFONUG-4070（以上、東亜合成製）等を挙げることができる。これらのエポキシ樹脂は、単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。

【0078】

これらのエポキシ樹脂の中でもエポキシ基を一分子中に少なくとも2個有するものが、硬化に際し、反応性が高く硬化物が3次元網目を作りやすいなどの点から好ましい。

【0079】

本発明の硬化性組成物において、(A)成分100重量部に対して(B)成分は5~4

10

20

30

40

50

0重量部使用し、好ましくは10～35重量部の範囲、さらに好ましくは20～30重量部の範囲で使用されるのが良い。5重量部未満では、下地への接着強度や耐水接着性、塗膜強度が低下する傾向がある。40重量部を超えると硬化物が硬くなり、ひび割れの問題が生じることがある。

【0080】

本発明の硬化性組成物にはエポキシ樹脂(B)を硬化させるエポキシ樹脂硬化剤(C)を使用する。エポキシ樹脂用硬化剤としては、従来公知のものを広く使用することができる。例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、メチルペンタメチレンジアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、グアニジン、テトラメチルグアニジン、オレイルアミン等の脂肪族アミン類；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン、ピペリジン、N,N'-ジメチルピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、BASF社製ラミロンC-260、CIBA社製Araldite HY-964、ロームアンドハース社製メンセンジアミン、1,2-ジアミノシクロヘキササン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ポリシクロヘキシルポリアミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)等の脂環族アミン類；m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン類；(CH₃)₂N(CH₂)_nN(CH₃)₂(式中nは1～10の整数)で示される直鎖状ジアミン、(CH₃)₂-N(CH₂)_n-CH₃(式中nは0～10の整数)で示される直鎖第3級アミン、N{(CH₂)_nCH₃}₃(式中nは1～10の整数)で示されるアルキル第3級モノアミン；ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の脂肪芳香族アミン類；3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン(ATU)、モルホリン、N-メチルモルホリン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、ポリオキシエチレンジアミン等のエーテル結合を有するアミン類；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の水酸基含有アミン類；トリエチレンジアミン、ピリジン、ピコリン、ジアザビシクロウンデセン、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデシル無水コハク酸等の酸無水物類；ダイマー酸にジエチレントリアミンやトリエチレンテトラミン等のポリアミンを反応させて得られるポリアミドや各種ポリアミド樹脂、ダイマー酸以外のポリカルボン酸を使ったポリアミド等のポリアミドアミン類；2-エチル-4-メチルイミダゾール等の各種イミダゾール類；ジシアンジアミドおよびその誘導体；ポリオキシプロピレン系ジアミン、ポリオキシプロピレン系トリアミン等のポリオキシプロピレン系アミン類；フェノール類；上記アミン類にエポキシ化合物を反応させて得られるエポキシ変性アミン、上記アミン類にホルマリン、フェノール類を反応させて得られるマンニヒ変性アミン、マイケル付加変性アミン、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られるケチミンといった変性アミン類；2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールの2-エチルヘキサ酸塩等のアミン塩；特開平7-242737公報段落[0021]～[0026]に例示されるようなケチミン化合物、等が挙げられる。

【0081】

上記エポキシ樹脂用硬化剤としては市販のものを用いることもでき、例えば、アンカミンAD、アンカミンT-1、アンカミン1644、アンカミン1769、アンカミン1833、アンカミン1856、アンカミン2089M、アンカミン2089J、アンカミン2390、アンカミン2410、アンカミン2422、アンカミン2432、アンカミン2606、アンカミン2049、アンカミン2167、アンカミン2264、アンカミンMCA、アンカミン1618、アンカミン1732、アンカミン1884、アンカミン1

10

20

30

40

50

943、アンカミン2074、アンカミン2143、アンカミン2199、アンカミン2280、アンカミン2558、アンカミン2559、アンカミン2596、アンカミン2631、アンカミン2632、アンカミン2228、アンカミン2489、アンカミン2558、アンカミン2597、アンカミン2620、アンカミンハードナーPH-815、ハードナーPH-816、ハードナーPH-821、ハードナーPH-826、ハードナーPH-875、ハードナーPH-895、(以上ピーティアイジャパン社製)が挙げられる。また、EH-426-1、EH-433、EH-427、EH-267S、EH-427E、EH-424B、EH-267W、EH-425、EH458、EH-471、EH-451D、EH-451B、EH-451BA、EH-451K、EH-455、EH-253-9、EH-253-9A、EH-227B、EH-406A-2、EH-464EH-262W-4C、EH-4198-1、EH-4199-4、EH-4199-4B、EH-461、EH-273、EH-233W、EH-233B、EH-3895、EH-404(以上、ADEKA社製)、エポメートB001、エポメートB002、エポメートB002W、エポメートB002R、エポメートC002、エポメートN001、エポメートN002、エポメートP002、エポメートRX2、エポメートRX221、エポメートRX3、エポメートRX32、エポメートQX2、エポメートQX3、エポメートLX1N、エポメートLX1S、エポメートLX1SW、エポメートRD1、エポメートLX2S、エポメートLX2W、エポメートSA1、(以上、ジャパンエポキシレジン社製)、トーマイド210、トーマイド215X、トーマイド225E、トーマイド225X、トーマイド225R、トーマイド225ND、トーマイド235A、トーマイド235R、トーマイド235S、トーマイド241、トーマイド245、トーマイド245S、トーマイド245HS、トーマイド245LP、トーマイド252A、トーマイド255A、トーマイド275FA、トーマイド280C、トーマイド290CA、トーマイド290FA、トーマイド292A、トーマイド296、トーマイド2151、トーマイド2400、トーマイド2500、トーマイド2510、トーマイド2602、トーマイドRS640、トーマイドHR11、トーマイドTXE524、トーマイド410N、トーマイド215-70X、トーマイド423、トーマイド437、トーマイドTXC636A、トーマイドTXS53C、トーマイドTXH674B、フジキュアー5000、フジキュアー5001、フジキュアー5003、フジキュアー5100、フジキュアー5260F、フジキュアー5300、フジキュアー5400、フジキュアー5405、フジキュアー5410、フジキュアー5420A、フジキュアー5420F、フジキュアーZS4、フジキュアー4233F、フジキュアー6300、フジキュアーFXU822、フジキュアーFXU848、フジキュアーFXU870、フジキュアー4011、フジキュアー4025、フジキュアー4030、フジキュアーFXI919、フジキュアーFXH927、フジキュアーFXR1020、フジキュアー1030、フジキュアー1081(以上、富士化成製)が挙げられる。

【0082】

これらの硬化剤は、単独で用いてもよく2種以上併用してもよい。特に限定はされないが、これらエポキシ樹脂用硬化剤の中では、硬化物の強度に優れる点から、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の脂肪芳香族アミン類が好ましく、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールが特に好ましい。また、硬化物の透明性や非着色性に優れる点から脂肪族アミン系硬化剤が好ましく、硬化性組成物の硬化性やビニル系重合体との相溶性の観点から、変性脂肪族アミンであることがさらに好ましい。このような変性脂肪族アミンとしては、例えばフジキュアーFXU870やフジキュアー5420Fが挙げられる。

【0083】

(C)成分は、(B)成分100重量部に対し40~100重量部使用し、好ましくは45~90重量部の範囲、さらに好ましくは50~80重量部の範囲で使用されるのが良い。40重量部未満ではエポキシ樹脂の硬化が不十分となり硬化物経時で硬くなり、ひび

10

20

30

40

50

割れが生じる等の問題が生じることがある。また、100重量部を超えると硬化物表面へのブリード等により外観を損ねる等の問題が生じることがある。

【0084】

さらに、(C)成分は、(A)成分100重量部に対し5~30重量部使用し、好ましくは10~25重量部の範囲、さらに好ましくは15~20重量部の範囲で使用されるのが良い。5重量部未満では、引裂き強度が不足する。また、30重量部を超えると耐候性の低下により、経時でのひび割れや黄変等の問題が生じることがある。

【0085】

本発明の硬化性組成物では、シラノール縮合触媒(D)を添加することができる。シラノール縮合触媒の代表として有機錫系硬化触媒が挙げられる。有機錫系触媒の具体例としては、ジメチル錫ジアセテート、ジメチル錫ビス(アセチルアセトナート)、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(エチルアセトアセトナート)、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、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ビス(アセチルアセトナート)等の4価の有機錫化合物；であるが、これらに限定されるものではない。

【0086】

上記に示した有機錫系以外の、硬化触媒も使用することができる。その具体例としては、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(アセチルアセトナート)ジイソプロポキシチタン、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトセテート)などのチタン化合物；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。また、カルボン酸および/またはカルボン酸金属塩を硬化触媒として使用することもできる。また、WO2008/078654号公報に記載されているようなアミジン化合物も使用できる。アミジン化合物の例として、1-(o-トリル)ピグアニド、1-フェニルグアニジン、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン等を挙げるができるが、これらに限られるものではない。

【0087】

上記(D)成分の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.01から10重量部、好ましくは0.05から8重量部、更に好ましくは0.1から5重量部である。0.01重量部未満では適切な硬化性が発現しなくなり、10重量部を越えると硬化が速すぎて、適切な硬化物を形成できず、所望の性能が十分発揮できなくなるためである。

【0088】

本発明の硬化性組成物には、シランカップリング剤(E)を添加することができる。シランカップリング剤(E)としてはアミノシランが好ましい。アミノシランとは、分子中に反応性ケイ素基とアミノ基を有する化合物であり、通常、接着付与剤と称される。これを使用することで、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、塩化ビニル、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

10

20

30

40

50

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。他にも物性調整剤、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。

【0089】

アミノシランの反応性ケイ素基の具体的な例としては、既に例示した基を挙げることができるが、メトキシ基、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。アミノシランの具体例としては、

- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- アミノプロピルトリエトキシシラン、
- アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、
- アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
- アミノプロピルメチルジエトキシシラン、
- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
- (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、
- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、
- (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、
- (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、
- (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、
- (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、
- ウレイドプロピルトリメトキシシラン、
- ウレイドプロピルトリエトキシシラン、
- N-フェニル-
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- N-ベンジル-
- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- N-ビニルベンジル-
- 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。

【0090】

これらのうち良好な接着性を確保するためには、

- アミノプロピルトリメトキシシラン、
- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
- (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。アミノシランは1種類のみ使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。
- (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランは他のアミノシランに比べて刺激性があることが指摘されており、このアミノシランを減量する代わりに、
- アミノプロピルトリメトキシシランを併用することで刺激性を緩和させることができる。

【0091】

本発明の組成物には、アミノシラン以外のシランカップリング剤を使用することができる。アミノシラン以外のシランカップリング剤の具体例としては、

- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
- グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
- (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、
- (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；
- イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、
- イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、
- 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；
- メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
- メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
- メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、
- メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、
- 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；
- カルボキシエチルトリエトキシシラン、
- 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-
- (カルボキシメチル)アミノエチル-
- 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、
- 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、 - 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； - 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。

【0092】

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、塩化ビニル、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。

10

【0093】

(E)成分のシランカップリング剤は(A)成分100重量部に対して、0.1~15重量部程度が好ましく、0.5~10重量部程度がより好ましく、1~7重量部程度が特に好ましい。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る。一方、配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の伸びが低下したり、深部硬化性が十分

20

【0094】

接着性付与剤として、上記のシランカップリング剤以外にも、特に限定されないが、例えば、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使用できる。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。

本発明では、可塑剤(F)を使用してもよい。可塑剤の例としては、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、コハク酸ジ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、アセチルリシリ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。

30

【0095】

また、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジノルマルヘキシル、フタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジノルマルオクチル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジイソウンデシル、フタル酸ビスブチルベンジル等のフタル酸エステル類も使用することはできるが、人体や環境への影響を考慮すると、これらの使用量は少ない方が好ましく、使用しないことが望ましい。また、上記のフタル酸エステル類を水添加して得られる、シクロヘキサンジカルボキシレートは、安全性を憂慮せずに使用することができる。この可塑剤は、BASF社からHexamol 1 D INCHという商品名で販売されており、容易に入手することができる。

40

【0096】

また、本硬化性組成物には、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

50

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、更には1,000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ヒドロキシ基をエステル基、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- -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。

【0097】

これらの高分子可塑剤のうちで、(A)成分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/また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更に好ましい。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更に好ましい。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。この可塑剤は、東亜合成株式会社からアルフォンという商品名で販売されている。

【0098】

高分子可塑剤の数平均分子量は、好ましくは500から15,000であるが、より好ましくは800から10,000であり、更に好ましくは1,000から8,000、特に好ましくは1,000から5,000である。最も好ましくは1,000から3,000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

【0099】

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)はGPC法(ポリスチレン換算)で測定される。

【0100】

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。

【0101】

可塑剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して5から150重量部、好ましくは8から100重量部、更に好ましくは12から50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。

【0102】

本発明の硬化性組成物には、水を添加することができる。水は、(A)成分の硬化過程における加水分解反応に必要であり、一般的な水道水や工業用水、純水等が用いられる。また、冬場における使用では、凝固点降下作用のある各種塩類やアルコール等を添加することも可能である。添加量は、(A)成分100重量部に対し、通常0.1~5重量部程度の範囲、好ましくは0.2~4重量部の範囲が良い。0.1重量部未満では内部硬化性

10

20

30

40

50

が不十分であり、5重量部を超えると接着性の低下等が起こり好ましくない。

【0103】

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、フュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、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、ペントナイト、有機ペントナイト、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；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100重量部に対して1から250重量部、好ましくは10から200重量部である。

10

【0104】

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、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、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、(A)成分100重量部に対し、1から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、(A)成分100重量部に対して、5から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。

20

【0105】

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から300 μ mが好ましい。

30

【0106】

本発明で得られる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BASFジャパン株式会社製); MARK LA-57, MARK LA-62, MARK LA-67, MARK LA-63, MARK LA-68(以上いずれも株式会社ADEKA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(以上いずれも三共ライフテック株式会社製)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、(A)成分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。

40

50

【0107】

本発明で得られる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、(A)成分100重量部に対して0.1~5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。

【0108】

本発明で得られる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BAS Fジャパン株式会社製)；MARK LA-57、LA-62、LA-67、LA-63(以上いずれも株式会社ADEKA製)；サノールLS-765、LS-292、LS-2626、LS-1114、LS-744(以上いずれもBAS Fジャパン株式会社製)などの光安定剤が例示できる。

【0109】

本発明で得られる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、(A)成分100重量部に対して0.1~5重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2~3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。

【0110】

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、サイディングボード、特に窯業系サイディングボード、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から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、耐薬品性が優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。

【0111】

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。

【0112】

直径は0.1mm以上、好ましくは0.1から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から5.0mm程度や0.5mmから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から1/5程度の薄さ(0.01から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。

【0113】

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から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

10

20

30

40

50

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。

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。

【0114】

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。

【0115】

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、これらのみで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使用することもできる。例えば、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接着性付与剤で表面処理することなどが挙げられる。

【0116】

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から5.0mm程度や0.5mmから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。バルーンの種類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から25vol%の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの種類が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から22vol%である。

【0117】

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。

【0118】

バルーンの種類は特開平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。

【0119】

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から1mm、更には0.2から0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性組成物中に5から100重量%、更には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

10

20

30

40

50

いられるものであれば限定されないが、変成シリコン系のシーリング材が好ましい。

【0120】

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。

10

【0121】

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100重量部に対して0.1から20重量部、好ましくは0.5から10重量部である。

【0122】

シリケートの具体例としては、例えば、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、メト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。

20

【0123】

テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、本発明の復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果がテトラアルコキシシランよりも大きい為により好ましい。

【0124】

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、例えば、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。

30

【0125】

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、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン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、-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(
-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；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。

40

50

【0126】

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、デカノール等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等の 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等のヒドロキシ基数が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。

10

【0127】

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。更に特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な反応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。

【0128】

物性調整剤は、(A)成分100重量部に対して、0.1から20重量部、好ましくは0.5から10重量部の範囲で使用される。

20

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から500 μm 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(A)成分100重量部に対して、0.1から20重量部の範囲で使用される。

30

【0129】

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、アクリル系また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(またはブチレン、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または分子量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, および(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株式会社の製品である。)

40

【0130】

50

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頁から、第106頁から、第117頁から)に詳細な例示があり、これらを単独または混合し、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、(A)成分100重量部に対して0.1から20重量部、好ましくは0.5から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。

10

【0131】

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から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、ポイル油変性物など)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、(A)成分100重量部に対して0.1から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から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。

20

30

【0132】

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。

【0133】

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

40

【0134】

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、イソプロピルアルコ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

50

使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0135】

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。

【0136】

本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物また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。

【0137】

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、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。硬化性組成物を硬化してなる塗膜の強度の発現速度の点からは、2成分型が好ましい。

【0138】

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または減圧脱水法、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。かかる脱水乾燥法に加えて、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し、水と反応させて脱水してもよい。また、3-エチル-2-メチル-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。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。アルコキシシラン化合物やオキサゾリジン化合物、および、イソシアネート化合物の添加により、貯蔵安定性が向上する。

【0139】

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、(A)成分100重量部に対して、0.1から20重量部、好ましくは0.5から10重量部の範囲が好ましい。

【0140】

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うる。

【0141】

2成分型とする場合、有機重合体(A)、エポキシ樹脂硬化剤(C)、および、シランカップリング剤(E)を含有する脱水されたA剤と、エポキシ樹脂(B)、シラノール縮

10

20

30

40

50

合触媒(D)、可塑剤(F)、および、水を含有するB剤とからなる2液型硬化性組成物とすることが好ましい。この場合、A剤の脱水方法は、前述の1成分型の脱水方法と同様な方法で脱水することができる。可塑剤はA剤に含有させても良いが、B剤に充填材を加える場合は作業性改善のためにB剤へ含有させることが好ましい。

【0142】

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。

【0143】

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、防水材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用
10
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、強度、柔軟性、接着性に優れることから、これらの中でも、シーリング材、防水材または接着剤として用いることがより好ましい。

【0144】

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、サイディ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、
20
電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガスカート、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】

【0145】

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。

【0146】

(合成例1)

数平均分子量が約2,000のポリ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、数平均分子量約14,600(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
40
換算分子量)のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基を有する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、更にポリプロピレンオキシドの水酸基に対して2.0倍当量の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。

【0147】

得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、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、1分子あたり平均して約2.0個のアリル基を有する、GPCでのポリスチレン換算の数平均分子量が約14,600のポリプロピレンオキシド(P-1)を得た。

10

20

30

40

50

得られたアリル基を有するポリプロピレンオキシド(P-1)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45ppmを触媒として、トリエトキシシラン2.8重量部と90で2時間反応させ、1分子あたり平均して1.6個のトリエトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシドを得た。

得られたトリエトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド100重量部に対し、0.5wt%の塩酸のメタノール溶液0.24重量%を触媒として使用し、20重量部のメタノールを添加して70で2時間混合攪拌して、末端のトリエトキシシリル基をトリメトキシシリル基に変換し、エタノールを減圧脱揮することにより、1分子あたり平均して1.6個のトリメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(A-1)を得た。

【0148】

(合成例2)

分子量約2,000のポリオキシプロピレントリオールと分子量約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の重合を行い、数平均分子量約19,000のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基を有する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、更にポリプロピレンオキシドの水酸基に対して2.0倍当量の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。

【0149】

得られた未精製のアリル基を有する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、1分子あたり平均して約2.5個のアリル基を有する、GPCでのポリスチレン換算の数平均分子量が約19,000のポリプロピレンオキシドを得た。

【0150】

得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、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36ppmを触媒として、メチルジメトキシシラン1.3重量部と90で2時間反応させ、1分子あたり平均して1.7個のメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(A-2)を得た。

【0151】

(合成例3)

合成例1で得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド(P-1)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36ppmを触媒として、メチルジメトキシシラン1.8重量部と90で2時間反応させ、1分子あたり平均して1.6個のメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(A-3)を得た。

(合成例4)

数平均分子量が約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の重合を行い、数平均分子量約26,000のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基を有する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、更にポリプロピレンオキシドの水酸基に対して2.0倍当量の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。

【0152】

得られた未精製のアリル基を有する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、1分子あたり平均して約3.0個のアリル基を有する、GPCでのポリスチレン換算の数平均分子量が約26,000

10

20

30

40

50

0のポリプロピレンオキシドを得た。

【0153】

得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、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36ppmを触媒として、メチルジメトキシシラン1.3重量部と90で2時間反応させ、1分子あたり平均して2.3個のメチルジメトキシシリル基を有するポリプロピレンオキシド(A-4)を得た。

【0154】

(実施例1~4、比較例1~4)

表1に示す処方に従って、合成例1~4で得られた反応性ケイ素基含有有機重合体(A-1~4)、エポキシ硬化剤、シランカップリング剤、脱水剤をそれぞれ計量し、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、2液型組成物のA剤を得た。次に、表1に示す処方に従って、エポキシ樹脂、可塑剤、充填剤、酸化防止剤、シラノール縮合触媒、水、分散剤をそれぞれ計量し、ミキサーを用いて、よく混練した後、容器に密閉し、2液型組成物のB剤を得た。表1の2液型組成物は、使用時にA剤とB剤の各容器から所定量取り出し、後述の評価を行った。

【0155】

各種配合剤は、以下に示すものを使用した。

<エポキシ硬化剤> アンカミンK-54 (エアープロダクツ社製、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール)

<シランカップリング剤> Dynasylan AMMO (EVONIK社製、-アミノプロピルトリメトキシシラン)

<脱水剤> Dynasylan VTMO (EVONIK社製、ビニルトリメトキシシラン)

<エポキシ樹脂> jER828 (三菱化学社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂)

<可塑剤> アクトコール21-56 (三井化学社製、分子量2000のジオール型ポリプロピレングリコール)

<充填剤> Carbital 110S (IMERYS社製、ステアリン酸処理重質炭酸カルシウム) Lampblack 101 (Evonik社製、カーボンブラック)

<酸化防止剤> イルガノックス245 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

<シラノール縮合触媒> TIB KAT216 (TIB Chemicals社製、ジオクチル錫ジラウレート)

<分散剤> DA-375 (楠本化成社製、ポリエーテル燐酸エステル)。

【0156】

(引張物性)

上記硬化性組成物を厚さ3mmのシート状型枠に充填し23、50%RH条件で7日間静置しシート状硬化物を作成した。また、23、50%RH7日後、さらに50乾燥機で7日間養生した硬化物も作成した。237日後と507日後のシートから、JISK6251に準拠して3号ダンベル型に打ち抜いた後、島津(株)製オートグラフを用いて引張速度500mm/分で引張試験を行い、100%モジュラス、破断時の伸び(それぞれ、M100、EBと示す)を測定した。得られたM100とEBの値を用いて237日後とさらに507日養生後の変化率を次式から算出した。

(237日後の値)/(507日後の値)×100=変化率(%)。

【0157】

(引裂き強度)

上記の引張物性と同様の作製方法で得たシート状試験体を23、50%RH条件で7日間養生することにより硬化物を得た。得られた硬化物から、JISK6251に準拠してアングル形に打ち抜いた後、島津(株)製オートグラフを用いて引張速度500mm/分で引裂き試験を行い、引裂き強度を測定した。

【0158】

(接着性)

10

20

30

40

50

上記硬化性組成物をモルタルに、23 50%RH条件下にて、およそ縦30mm×横15mm×厚み10mmになるように密着させ、同条件下に7日間置いた後、90度ハンドピール試験により接着性を評価した。凝集破壊を○、界面破壊を×とした。

【0159】

【表 1】

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
A剤	反応性元素含有有機重合体 (A)							
	A-1	30			30			
	A-2		70			70		
	A-3			30			30	30
	A-4	40		40	40	40	40	40
B剤	硬化樹脂硬化剤 (C)							
	硬化樹脂硬化剤 (C)	9	12	12	12	6	12	6
	シランカップリング剤 (E)	1	1	1	1	1	1	1
	脱水剤	1	1	1	1	1	1	1
	硬化樹脂 (B)							
	硬化樹脂 (B)	20	20	20	20	20	30	20
	可塑剤	10	10	10	10	10	10	10
	充填剤	35	35	35		35	35	
		Lampblack 101	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		イソシアナート 245	1	1	1	1	1	1
酸化防止剤	0.1	1.2	1.2	1.2	0.1	1.2	1.2	
シラン縮合触媒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
水	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
分散剤	148.2	152.3	152.3	116.2	145.2	146.3	162.3	
計								
硬化塗膜の引張物性	23°C×7日後	2.8	1.2	1.4	0.9	2.2	0.9	2.0
	EB (%)	310	390	400	460	320	440	300
50°C×7日耐熱後	M100 (MPa)	2.8	1.2	1.4	0.9	2.6	1.1	2.3
	EB (%)	310	380	410	450	270	380	270
引張物性の変化率	M100	100%	100%	100%	100%	118%	122%	115%
	EB	100%	97%	103%	98%	84%	86%	90%
硬化塗膜の引裂き強度	N/mm	20	21	20	39	14	13	15
モルタルへの接着性								
		-	-	○	-	-	-	-

表 1 に、様々な反応性ケイ素基含有有機重合体を用いた硬化性組成物の組成とその硬化物の物性を示す。本発明の実施例 1 ~ 4 ではいずれも 50 加熱後のモジュラスと破断時の伸びの変化がほとんど無く、20 N/mm 以上の高い引裂き強度を示した。一方、エポキシ樹脂硬化剤を減らした場合（比較例 1、2）、エポキシ樹脂を増やした場合（比較例 3）はいずれも 50 加熱後のモジュラスと伸びの変化が生じ、経時で硬くなるシートであるといえる。エポキシ樹脂硬化剤を減らし、充填剤を加えなかった場合、引裂き強度は 20 N/mm を示すが、硬化物を 50 で加熱するとモジュラスが上昇し、伸びの低下を引き起こした（比較例 4）。以上のように本発明を使用することにより、硬化物の物性変化を抑制し、高い引裂き強度を持つ硬化物を与える硬化性組成物を提供することを可能とした。実施例 3 ではモルタルに対する接着性を確認したところ凝集破壊となった。本発明は建築物の下地へ直接塗布することが可能であり、工期の短縮やコストの削減が期待できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
<i>C 0 9 D 133/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 K 3/10</i>	L
<i>C 0 9 D 7/12</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D 171/02</i>	
<i>C 0 9 D 163/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D 201/10</i>	
<i>C 0 9 D 5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D 133/14</i>	
<i>B 0 5 D 5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D 7/12</i>	
<i>B 0 5 D 7/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 D 163/00</i>	
		<i>C 0 9 D 5/00</i>	D
		<i>B 0 5 D 5/00</i>	F
		<i>B 0 5 D 7/00</i>	L

- (56) 参考文献 特開 2 0 1 2 - 2 4 6 6 6 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 0 4 9 0 6 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 2 1 3 1 1 8 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 0 9 2 2 3 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 3 4 2 3 3 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 2 8 7 5 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 2 - 3 0 9 0 7 7 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8