(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2017-206602
(P2017-206602A)
(43)公開日　平成29年11月24日(2017.11.24)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C08G 18/10	(2006.01)	C08G	18/10		4H017
C08G 18/48	(2006.01)	C08G	18/48	066	4J002
C08K 3/00	(2006.01)	C08K	3/00		4J034
C08L 75/04	(2006.01)	C08L	75/04		
C09K 3/10	(2006.01)	C08G	18/48	004	

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 33 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2016-98902(P2016-98902)
(22)出願日　平成28年5月17日(2016.5.17)

(71)出願人　000003300
東ソー株式会社
山口県周南市開成町４５６０番地
(72)発明者　清水　義久
三重県四日市市霞１丁目８番地　東ソー株式会社　四日市事業所内
(72)発明者　大浜　俊生
三重県四日市市霞１丁目８番地　東ソー株式会社　四日市事業所内

Ｆターム(参考)　4H017 AA04　AA24　AA25　AB03　AC19　AD05　AE03

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ウレタンプレポリマー組成物及びその硬化物

(57)【要約】　（修正有）
【課題】施工性と耐発泡性、硬化性に優れるウレタンプレポリマー組成物、及び低汚染性のその硬化物を提供する。
【解決手段】活性水素含有化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）との反応生成物であるＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーと、充填剤（Ｃ）を含む硬化性樹脂組成物であって、（Ａ）が、２官能（Ａ１）及び３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）を含み、（Ａ１）と（Ａ２）のうち多い方の成分が、下記（イ）から（ニ）を満たし、かつ、ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーが（ホ）を満たす。（イ）不飽和度が０．０１０ｍｅｑ／ｇ以下。（ロ）数平均分子量が１０００以上。（ハ）（ＧＰＣ）法により求めた分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０３９以下。（ニ）（ＧＰＣ）法により求めた分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）と水酸基価（ＯＨＶ）から算出された数平均分子量（Ｍ）とが、特定の数値範囲を満たす。（ホ）（ＮＣＯ／ＯＨ）が１．３１～５．００。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
活性水素含有化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）との反応生成物であるＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーと、充填剤（Ｃ）及び添加剤（Ｄ）からなる群より選ばれる１種又は２種以上とを含有する硬化性樹脂組成物であって、
活性水素含有化合物（Ａ）が、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）及び３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）からなる群より選ばれる一種又は二種以上のポリアルキレンオキシドを含み、
２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）と３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）のうち多い方の成分が、下記（イ）から（ニ）の全てを満たし、かつ
ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーが下記（ホ）を満たすことを特徴とするウレタンプレポリマー組成物。
（イ）不飽和度が０．０１０ｍｅｑ／ｇ以下である。
（ロ）水酸基価（ＯＨＶ）から算出された数平均分子量が１０００以上である。
（ハ）ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィーにより（ＧＰＣ）法により求めた分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０３９以下である。
（ニ）ゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めた分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）と水酸基価（ＯＨＶ）から算出された数平均分子量（Ｍ）とが、下記数式（１）を満たす。
【数１】

$$Mw/Mn \leqq 1.0+M\times 0.000015 \qquad (1)$$

（ホ）ポリイソシアネート（Ｂ）の有するＮＣＯ基総量と活性水素含有化合物（Ａ）の有するＯＨ基総量の比率（ＮＣＯ／ＯＨ）が１．３１～５．００（モル比）である。
【請求項２】
ポリイソシアネート（Ｂ）が、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレ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、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ペンタメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、これらのイソシアネート含有プレポリマー、及びこれらのイソシアネートの変性物からなる群より選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）とを合わせたポリアルキレンオキシド混合物の平均官能基数f_{ave}が２．０１～３．００の範囲であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の組成物。
【請求項４】
充填材（Ｃ）として、無機充填材を一種又は二種以上を含むことを特徴とする請求項１乃至請求項３のいずれかに記載の組成物。
【請求項５】
添加剤（Ｄ）として、ウレタン化触媒、光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、及び溶剤からなる群より選ばれる一種又は二種以上を含むことを特徴とする請求項１乃至請求項４のいずれかに記載の組成物。
【請求項６】
ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めたポリアルキレンオキシドの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が、分離カラムに粒径３μｍの充填剤を充填したカラム４本を直列接続し、レファレンス側に抵抗管を接続、展開

溶媒にテトラヒドロフランを用いた条件で分析した分子量分布であることを特徴とする請求項１乃至請求項５のいずれかの記載の組成物。
【請求項７】
請求項１乃至請求項６のいずれかに記載の組成物を含むシーリング材組成物。
【請求項８】
請求項１乃至請求項７のいずれかに記載の組成物の硬化物からなるシーリング材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、シーリング材に好適に使用されるウレタンプレポリマー組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
シーリング材等に用いられる硬化性樹脂組成物としては、空気中の湿気により硬化させる１液型、ポリオールやポリアミン等の硬化剤を混合することにより硬化させる２液型、潜在性硬化剤を含有する１．５液型等が挙げられ、このようなポリウレタン組成物を成形するための主剤成分としては、イソシアネートとポリオールを反応させたＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマー、充填剤、添加剤を含む硬化性樹脂組成物が広く用いられており、ポリオールとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコール及びポリエステルポリオール、ポリアルキレンオキシド等が用いられる。
【０００３】
ポリエステルポリオールを用いた硬化性樹脂組成物は粘度が高くなってハンドリング性が劣りやすく、またそれを用いて得られるポリウレタン組成物はエステル基を含有するため加水分解により耐水性に劣るという課題やガラス転移温度（Ｔｇ）が高く耐寒性に劣るという課題がある。
【０００４】
さらにはこれらのポリオールは、一般に分子量４０００程度が限度であって高分子量化が困難であり、それを用いて得られるポリウレタン組成物の柔軟性の付与には限界があった。
プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドの付加重合をおこなうことによって製造されるポリアルキレンオキシドは一般に液状で粘度が低く、そのようなポリアルキレンオキシドを用いた硬化性樹脂組成物はハンドリング性や成形性に優れる。
【０００５】
ポリアルキレンオキシドは、水酸化カリウム等のアルカリ金属を触媒として用い、プロピレンオキシドやエチレンオキシド等のアルキレンオキシドの付加重合を行うことによって工業的に製造されている。
【０００６】
しかしながら、この方法でポリアルキレンオキシドを製造する場合、得られるポリアルキレンオキシドは、モノオールを多く副生し、不飽和度が高くなるため、そのようなポリアルキレンオキシドを用いた硬化性樹脂組成物は硬化性に劣るという課題を抱えており、硬化に時間を要して養生期間が長く必要である場合や触媒の増量が必要となり組成物の保存安定性が劣る場合がある。更には空気中の水分により発泡して均一な硬化物が得にくく施工性が悪いという課題を抱えている。
【０００７】
また、このような不飽和度が高いポリアルキレンオキシドを用いたポリウレタン組成物は、モノオールにより分子量が伸びにくく低分子量成分を多く含有するためウレタン組成物から経時でブリードして周囲を汚染しやすく改善が求められていた。
【０００８】
不飽和度を低減させたポリアルキレンオキシドを用いたポリウレタンとしては、例えば、水酸化セシウム等を触媒として用いて得られたポリアルキレンオキシドとポリイソシアネート化合物とを反応させたポリウレタンが提案されている（例えば、特許文献１参照）

。しかしながら、特許文献１に記載のポリアルキレンオキシドの不飽和度は依然高いものであり、得られたポリウレタンも依然十分な硬化性や低汚染性を発現していない。

【０００９】

また、特定のホスファゼニウム塩を触媒として用いて得られたポリアルキレンオキシドとポリイソシアネート化合物とを反応させたポリウレタンが提案されている（例えば、特許文献２参照）。しかしながら、特許文献２に記載のポリアルキレンオキシドも、その不飽和度は依然高いものであり、依然十分な硬化性や低汚染性が発現されているとは言いがたい。

【００１０】

不飽和度をさらに低減したポリアルキレンオキシドとして、複金属シアン化物錯体を触媒として用いることで得られるポリアルキレンオキシドが知られている（例えば、特許文献３参照。）。しかしながら、特許文献３に記載のポリアルキレンオキシドは、分子量分布が約１．１と広く粘度が高いためハンドリング性が悪い等の課題を抱えており、それを用いた硬化性樹脂組成物は粘度が上昇し、シーリング材や防水材として施工する際に施工性に劣るという課題や空気中の水分との反応により発生するガスの抜けが悪く発泡しやすいという課題がある。

【００１１】

さらには、それを用いて得られるポリウレタン組成物は不均一となりやすいため、汚染性の改善が十分ではなく、更なる改善が求められていた。

【００１２】

【特許文献１】特開平８－１７６２６３号公報
【特許文献２】特開平１１－１２４４２４号公報
【特許文献３】特開平４－５９８２５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

本発明は、上記の背景技術を鑑みてなされたものであり、その目的は、施工性と耐発泡性、硬化性に優れるウレタンプレポリマー組成物、及び低汚染性のその硬化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の不飽和度で特定の分子量分布を有するポリアルキレンオキシドのユニットとポリイソシアネートのユニットを特定の組成比で構成したＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーを含有する組成物が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【００１５】

すなわち、本発明は以下に示すシーリング材組成物に関する。

【００１６】

［１］活性水素含有化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）との反応生成物であるＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーと、充填剤（Ｃ）及び添加剤（Ｄ）からなる群より選ばれる１種又は２種以上とを含有する硬化性樹脂組成物であって、

活性水素含有化合物（Ａ）が、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）及び３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）からなる群より選ばれる一種又は二種以上のポリアルキレンオキシドを含み、

２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）と３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）のうち多い方の成分が、下記（イ）から（ニ）の全てを満たし、かつ

ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーが下記（ホ）を満たすことを特徴とするウレタンプレポリマー組成物。

（イ）不飽和度が０．０１０ｍｅｑ／ｇ以下である。

（ロ）水酸基価（ＯＨＶ）から算出された数平均分子量が１０００以上である。

（ハ）ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィーにより（ＧＰＣ）法により求めた分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０３９以下である。
（ニ）ゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めた分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）と水酸基価（ＯＨＶ）から算出された数平均分子量（Ｍ）とが、下記数式（１）を満たす。
【００１７】
【数１】

$$Mw/Mn \leqq 1.0+M\times 0.000015 \qquad (1)$$

【００１８】
（ホ）ポリイソシアネート（Ｂ）の有するＮＣＯ基総量と活性水素含有化合物（Ａ）の有するＯＨ基総量の比率（ＮＣＯ／ＯＨ）が１．３１～５．００（モル比）である。
【００１９】
［２］ポリイソシアネート（Ｂ）が、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレ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、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ペンタメチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、これらのイソシアネート含有プレポリマー、及びこれらのイソシアネートの変性物からなる群より選択される少なくとも一種であることを特徴とする上記［１］に記載の組成物。
【００２０】
［３］ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）とを合わせたポリアルキレンオキシド混合物の平均官能基数f_{ave}が２．０１～３．００の範囲であることを特徴とする上記［１］又は［２］に記載の組成物。
【００２１】
［４］充填剤（Ｃ）として、無機充填剤を一種又は二種以上を含むことを特徴とする上記［１］乃至［３］のいずれかに記載の組成物。
【００２２】
［５］添加剤（Ｄ）として、ウレタン化触媒、光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、及び溶剤からなる群より選ばれる一種又は二種以上を含むことを特徴とする上記［１］乃至［４］のいずれかに記載の組成物。
【００２３】
［６］ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めたポリアルキレンオキシドの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が、分離カラムに粒径３μｍの充填剤を充填したカラム４本を直列接続し、レファレンス側に抵抗管を接続、展開溶媒にテトラヒドロフランを用いた条件で分析した分子量分布であることを特徴とする上記［１］乃至［５］のいずれかの記載の組成物。
【００２４】
［７］上記［１］乃至［６］のいずれかに記載の組成物を含むシーリング材組成物。
［８］上記［１］乃至［７］のいずれかに記載の組成物の硬化物からなるシーリング材。
【発明の効果】
【００２５】
本発明のウレタンプレポリマー組成物は、低不飽和度のポリアルキレンオキシドを用いても粘度が低く、施工性、耐発泡性、硬化性に優れる。
【００２６】
また、本発明のウレタンプレポリマー組成物の硬化物からなるシーリング材は、硬化後のブリードが少なく、低汚染性であり、シーリング材として好適に使用できる。

【発明を実施するための形態】
【００２７】
以下に本発明について詳細に説明する。
【００２８】
本発明のウレタンプレポリマー組成物は、活性水素含有化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）との反応生成物であるＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーと、充填剤（Ｃ）及び添加剤（Ｄ）からなる群より選ばれる１種又は２種以上とを含有する硬化性樹脂組成物であって、
活性水素含有化合物（Ａ）が、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）及び３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）からなる群より選ばれる一種又は二種以上のポリアルキレンオキシドを含み、
２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）と３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）のうち多い方の成分が、下記（イ）から（ニ）の全てを満たし、かつ
ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーが下記（ホ）を満たすことをその特徴とする。
（イ）不飽和度が０．０１０ｍｅｑ／ｇ以下である。
（ロ）水酸基価（ＯＨＶ）から算出された数平均分子量が１０００以上である。
（ハ）ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィーにより（ＧＰＣ）法により求めた分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０３９以下である。
（ニ）ゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めた分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）と水酸基価（ＯＨＶ）から算出された数平均分子量（Ｍ）とが、上記数式（１）を満たす。
（ホ）ポリイソシアネート（Ｂ）の有するＮＣＯ基総量と活性水素含有化合物（Ａ）の有するＯＨ基総量の比率（ＮＣＯ／ＯＨ）が１．３１～５．００（モル比）である。
【００２９】
＜ポリアルキレンオキシドの化学組成＞
本発明において、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）としては、特に限定するものではないが、例えば、活性水素含有化合物Ｒ［－Ｈ］ｍを一種又は二種以上用い、炭素数が２～１２の３員環のアルキレンオキシドを一種又は二種以上付加したアルキレンオキシド付加物であることが好ましく、また、下記一般式（１）で表されるポリアルキレンオキシドであることが好ましい。
【００３０】
【化１】

$$R\text{-}[\text{-}(ZO)_p\text{-}(AO)_q\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_r\text{-}H]_m \quad (1)$$

【００３１】
［上記一般式（１）中、Ｒは、活性水素含有化合物（Ｒ［－Ｈ］$_m$）からｍ個の活性水素を除いたｍ価の基であり、Ｚは炭素数２～１２のアルキレン基又はシクロアルキレン基であり、Ａは炭素数３のアルキレン基である。複数のＺ又はＡがある場合、それぞれは同一でも異なっていてもよい。ｍは２、ｐは０又は１～５００の整数、ｑは１～１０００の整数、ｒは０又は１～５００の整数である。］
また、本発明において、３官能のポリアルキレンオキシド（Ａ２）としては、特に限定するものではないが、例えば、活性水素含有化合物Ｒ［－Ｈ］ｍを一種又は二種以上用い、炭素数が２～１２の３員環のアルキレンオキシドを一種又は二種以上付加したアルキレンオキシド付加物であることが好ましく、また、上記一般式（１）において、Ｒが、活性水素含有化合物（Ｒ［－Ｈ］ｍ）からｍ個の活性水素を除いたｍ価の基であり、Ｚは炭素数２～１２のアルキレン基又はシクロアルキレン基であり、Ａは炭素数３のアルキレン基であり（複数のＺ又はＡがある場合、それぞれは同一でも異なっていてもよい）、ｍは３～１００の整数、ｐは０又は１～５００の整数、ｑは１～１０００の整数、ｒは０又は１～５００の整数であるポリアルキレンオキシドであることが好ましい。
【００３２】

これらのうち、オキシアルキレン基を有し、ポリマー末端、分岐鎖末端といった任意の箇所に分子内に１分子当たり活性水素基を少なくとも１個有している化合物が好ましい。

【００３３】

活性水素含有化合物（Ｒ［－Ｈ］$_m$）としては、活性水素基を有していれば特に限定されないが、例えば、水、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、１，６－ヘキサンジオール、トリプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリオキシアルキレンジオール等の２官能のジオール類、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＡＤ等のビスフェノール類、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン等のジヒドロキシベンゼン類、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のアミン類等の２個の活性水素基を有する化合物が挙げられる。活性水素含有化合物（Ｒ［－Ｈ］$_m$）としては、これらの中からから選ばれる一種又は二種以上の混合物を用いることができる。

【００３４】

活性水素含有化合物（Ｒ［－Ｈ］$_m$）に付加させるアルキレンオキシドとしては、分子内にエポキシ環を１個以上有している化合物であればよく、特に限定されないが、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の炭素数２～１２のアルキレンオキシドが挙げられ、一種又は二種以上のアルキレンオキシドを用いてもよい。

【００３５】

これらのなかでも、工業的に入手が容易なプロピレンオキシド、エチレンオキシド等の炭素数が２～３のアルキレンオキシドを含む一種又は二種以上のアルキレンオキシドが好ましく、プロピレンオキシドを含む一種又は二種以上のアルキレンオキシドが更に好ましい。

【００３６】

上記一般式（１）中のＺＯとしては、粘度が低くなりやすく良好なウレタン成形性を示しやすいため、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等の炭素数２～１２のアルキレンオキシド由来のポリエーテル構造を有することが好ましい。更に好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドから選ばれる一種又は二種以上のアルキレンオキシド由来のポリエーテル構造であり、最も好ましくはエチレンオキシド、プロピレンオキシドから選ばれる一種のポリエーテル構造である。

【００３７】

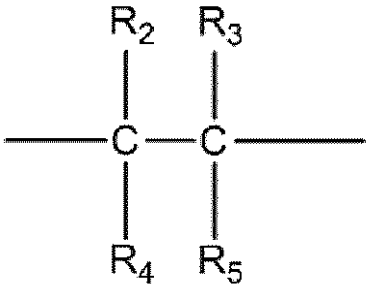
上記一般式（１）中のｐは０又は１～５００の整数であり、好ましくはｐ＝０又は１～１００の整数であり、更に好ましくはｐ＝０である。

【００３８】

上記一般式（１）中のＺとしては、例えば、下記一般式（２）で示される構造が挙げられる。

【００３９】

【化２】



（２）

【００４０】

［上記一般式（２）中、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$は各々独立して、水素原子、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数３～１０のシクロアルキルを表す。但し、Ｒ$_2$～Ｒ$_5$の合計の

炭素数が１０を超えることはない。また、R_2～R_5のいずれか２つが結合してシクロアルキル基を形成してもよい。］

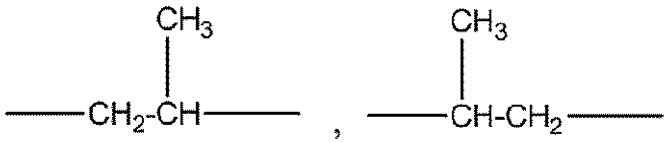
また、上記一般式（１）中のＡＯとしては、粘度が低くなりやすくポリウレタンとした際に良好な機械物性を示しやすいため、プロピレンオキシド等の炭素数３のアルキレンオキシド由来のポリエーテル構造であることが好ましい。

【００４１】

上記一般式（１）中のＡとしては、例えば、下記式で示される構造が挙げられる。

【００４２】

【化３】



【００４３】

上記一般式（１）中のｑは１～１０００の整数であり、好ましくはｑ＝１０～５００の整数であり、更に好ましくはｑ＝１５～２５０の整数である。

【００４４】

上記一般式（１）中のｒは、０又は１～５００の整数である。低温で固化しにくくハンドリング性に優れやすいため、好ましくはｒ＝０又は１～９０の整数であり、更に好ましくはｒ＝０である。

【００４５】

上記一般式（１）中のｐとｑとｒの関係としては、粘度が低くなりやすくポリウレタンとした際に良好な機械物性を示しやすいため、ｐ＋ｑ＞ｒ（但し、ｐ＋ｑが１０～１０００、ｑが１０～１０００、ｒが０又は１～９０）を満たすことが好ましい。更に好ましくは、ｐ＋ｑ＞５ｒ（但しｐ＋ｑが３０～６００、ｑが３０～５００、ｒが０又は１～９０）を満たすことであり、最も好ましくはｐ＋ｑ＞１０ｒ（但しｐ＋ｑが５０～６００、ｑが５０～５００、ｒが０又は１～９０）を満たすことである。

【００４６】

ポリアルキレンオキシド（Ａ１）としては、上記一般式（１）中のｍは２である。ポリアルキレンオキシド（Ａ２）としては、上記一般式（１）中のｍは３～１００の範囲であれば特に限定されないが、３～５の範囲であることが好ましい。

【００４７】

ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）とを組み合せて使用する場合、分子量分布が狭くなりやすくハンドリング性に優れやすいため、好ましくはポリアルキレンオキシド（Ａ）がｍ＝２のジオール、ポリアルキレンオキシド（Ｂ）がｍ＝３のトリオールの組み合わせである。

【００４８】

また、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）とを組み合せて使用する場合、ポリアルキレンオキシド（Ａ）、ポリアルキレンオキシド（Ｂ）、それぞれが上記構造を有する方がより好ましいが、含有量の多い方のポリアルキレンオキシドの分子構造が上記構造を有していれば好適に使用できる。

【００４９】

＜ポリアルキレンオキシドの分子量分布＞

活性水素含有化合物（Ａ）として、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）を単独で使用する場合、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めたその分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０３９以下である。好ましくは１．００３～１．０２９の範囲であり、更に好ましくは１．００５～１．０１９の範囲であり、最も好ましくは１．００６～１．０１６の範囲である。

【００５０】

活性水素含有化合物（Ａ）として、３官能のポリアルキレンオキシド（Ａ２）を単独で使用する場合、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めたその分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）としては、特に限定されないが１．０６９以下であることが好ましい。さらに好ましくは１．００３～１．０３９の範囲であり、更に好ましくは１．００５～１．０１９の範囲である。

【００５１】

さらに、活性水素含有化合物（Ａ）として、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）と３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）とを併用する場合、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めた、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）、ポリアルキレンオキシド（Ａ２）それぞれの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記範囲内であることがより好ましいが、含有量の多い方のポリアルキレンオキシドの分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が上記範囲内であれば好適に使用できる。

【００５２】

この分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０３９を超えると、高分子量成分の増加及びモノオールの減少が要因と考えられる粘度の上昇に加え、低分子量成分の影響と考えられる硬化性の悪化を引き起こしやすく、それを用いた硬化性樹脂組成物をシーリング材用途に用いた際に気泡が抜けにくいため施工性が悪く生産性に劣り、硬化の際に発生した気泡も粘調なため抜けず、耐発泡性に劣りやすい。

【００５３】

なかでもポリアルキレンオキシド（Ａ１）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０３９を超える場合、又は後述する不飽和度が０．０２９ｍｅｑ／ｇを超える場合には、バルクでのハンドリング性が悪く、更には充填材や添加剤の混和性も悪化し、反応や組成が不均一となる場合や反応が不均一となり、そのような硬化性樹脂組成物の硬化物は、低分子量成分等により下地への汚染を引き起こしやすいため、ポリアルキレンオキシド（Ａ２）１００重量部に対してポリアルキレンオキシド（Ａ１）が２０重量部未満の範囲であることが好ましく、１０重量部未満の範囲であることがさらに好ましい。

【００５４】

なお、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）が１．０２９以下になると、顕著な粘度低減効果が得られ、バルクでのハンドリング性が向上し、添加剤の混和性も良好であり、反応や組成が均一となりやすい。

【００５５】

活性水素含有化合物（Ａ）として、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）又は３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）を単独で使用する場合、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めたその分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）と、後述する水酸基価（ＯＨＶ）より算出した数平均分子量（Ｍ）との関係は上記した数式（１）を満たす。

【００５６】

好ましくは下記数式（２）を満たすことであり、

【００５７】

【数２】

$$1.003 \leqq Mw/Mn \leqq 1.0+M\times 0.000012 \qquad (2)$$

【００５８】

さらに好ましくは下記数式（３）を満たすことである。

【００５９】

【数３】

$$1.0+M\times 0.000002 \leqq Mw/Mn \leqq 1.0+M\times 0.00001 \quad (3)$$

【００６０】
また、活性水素含有化合物（Ａ）として、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）と３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）とを併用する場合、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）それぞれが上記数式を満たすことが好ましいが、含有量の多い方のポリアルキレンオキシドが上記数式を満たすのであれば好適に使用できる。
【００６１】
ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により求めた分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は、後述する理由から、分離カラムに粒径３μｍの充填剤を充填したカラム４本を直列接続し、レファレンス側に抵抗管を接続、展開溶媒にテトラヒドロフランを用いた条件で測定して分析した分子量分布であることが好ましく、標準ポリスチレンを用いた３次近似曲線検量線を用いて算出した分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）であることが望ましい。
【００６２】
分離カラムの本数としては、分離能（理論段数）が高くベースラインの揺らぎや液中の不純物の微小ピークにより分子量分布が広がることを抑制しやすいため、好ましくは３～５本であり、特に好ましく４本である。
【００６３】
分離カラムの充填剤の粒径は、測定時間が適正で、ベースラインの揺らぎや液中の不純物の微小ピークにより分子量分布が広がることを抑制しやすいため、好ましくは１～４．５μｍであり、特に好ましくは３μｍである。
【００６４】
分離カラムの排除限界は好ましくは５万～３００万であり、更に好ましくは６万～４０万である。分離カラムの内径は好ましくは５～７．５ｍｍφであり、更に好ましくは６ｍｍφである。分離カラムの長さ、好ましくは１０～２５ｃｍであり、更に好ましくは１５ｃｍである。
【００６５】
このような分離カラムとしては、例えば、東ソー社製ＴｓｋｇｅｌＳｕｐｅｒＨ４０００、Ｔｓｋｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ３０００等が挙げられる。最も好ましい分離カラムの構成は、東ソー製ＴｓｋｇｅｌＳｕｐｅｒＨ４０００×２本とＴｓｋｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ３０００×２本との計４本を直列接続する構成である。
【００６６】
分離カラム側の流速は好ましくは０．５～０．９ｍｌ／ｍｉｎであり、更に好ましくは０．６ｍｌ／ｍｉｎである。カラム温度は好ましくは３０℃～５０℃であり、更に好ましくは４０℃である。
【００６７】
また、レファレンス側にはポンプの脈動により分子量分布が広がることを抑制しやすいため、抵抗管２本～６本を接続することが好ましく、更に好ましくは抵抗管５本の接続であり、最も好ましくは抵抗管５本と分離カラム１本の接続である。
【００６８】
抵抗管としては長さが２ｍ、内径が０．１ｍｍφのもの等が好適なものとして挙げられる。
【００６９】
レファレンス側の流速は、ポンプの脈動周期が短くベースラインの揺らぎを抑制しやすくポンプの脈動により分子量分布が広がることを抑制しやすいため、抵抗管５本の状態で好ましくは０．１～０．６ｍｌ／ｍｉｎであり、更に好ましくは０．１５ｍｌ／ｍｉｎである。
【００７０】
３次近似曲線検量線の標準物質に用いるポリスチレンは、好ましくは６点～１０点であり、更に好ましくは８点である。分子量既知の標準物質に用いるポリスチレンの分子量と

しては好ましくは３００～３０００００００の範囲からの選択であり、更に好ましくは４５０～１１０００００の範囲からの選択である。具体的には、例えば５００、１０１０、２６３０、１０２００、３７９００、９６４００、４２７０００、１０９００００の８点選択等が挙げられ、標準物質の測定は５００、２６３０、３７９００、４２７０００の４点と１０１０、１０２００、９６４００、１０９００００の４点等２回に分けて測定してもよい。

【００７１】

展開溶媒としては、好ましくはジメチルホルムアミド又はテトラヒドロフランであり、更に好ましくは和光純薬社製のＢＨＴ安定剤含有特級テトラヒドロフランである。

【００７２】

サンプル濃度としては好ましくは０．５～２ｍｇ／ｍｌであり、更に好ましくは１ｍｇ／ｍｌである。サンプル溶液の注入量はピークがブロードになりにくく分子量分布が広がりにくい１０～９０μｌが好ましく、更に好ましくは２０μｌである。

【００７３】

ゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法における低分子量成分の面積比率は、ピーク全体の４．５％以下であることが好ましく、２％以下であることが更に好ましい。低分子量成分の面積比率減少に伴い粘度は上昇しやすいが、ポリウレタンエラストマーとした際に移行成分が少なくハンドリング性や機械物性に優れやすいため好ましい。

【００７４】

本発明において、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）、（Ａ２）のゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法における低分子量成分の面積比率は、ピーク全体の４．５％以下であることが好ましく、２％以下であることがさらに好ましい。低分子量成分の面積比率減少に伴い粘度は上昇しやすいが、ポリウレタンとした際に移行成分が少なくハンドリング性や機械物性に優れやすいため好ましい。

【００７５】

ここで、ゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法における「低分子量成分の面積比率」とは、ポリスチレンを標準物質としてゲルパーミエッションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）法により分子量分布を測定する際に算出される数平均分子量（Ｍｎ）の１／３以下の数平均分子量の低分子量成分を指し、ベースラインと分子量分布を測定する際に算出される数平均分子量（Ｍｎ）の１／３の点でピーク分割して低分子量成分の面積％を求めることができる。

【００７６】

＜ポリアルキレンオキシドの性状＞

活性水素含有化合物（Ａ）として、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）又は３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）を単独で使用する場合、その不飽和度は、０．０１０ｍｅｑ／ｇ以下である。好ましくは、０．００２～０．００９ｍｅｑ／ｇの範囲であり、更に好ましくは０．００４～０．００８ｍｅｑ／ｇの範囲である。

【００７７】

また、活性水素含有化合物（Ａ）として、２官能のポリアルキレンオキシド（Ａ１）と３官能以上のポリアルキレンオキシド（Ａ２）とを併用する場合、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）それぞれの不飽和度が上記範囲内であることが好ましいが、含有量の多い方のポリアルキレンオキシドの不飽和度が上記範囲内であれば好適に使用できる。

【００７８】

０．０１０ｍｅｑ／ｇを超える不飽和度が高いポリアルキレンオキシドを用いて得られるポリウレタンは、良好に硬化せず移行成分が多く発生して耐汚染性に劣り、硬化に時間を要して施工性の悪化により使用が困難である。更には低分子量のモノオールを多く副生し、数平均分子量低下の要因となるためポリアルキレンオキシドの高分子量化が困難となるとともに、分子量分布の狭いポリアルキレンオキシドを得ること自体も困難となる。

【００７９】

本発明において、ポリアルキレンオキシドの「不飽和度（ｍｅｑ／ｇ）」とは、ポリアルキレンオキシドの１ｇ当たりに含まれる不飽和基の総量のことであり、ＪＩＳ　Ｋ１５５７　６．７に規定された方法に準拠して測定した値である。ポリアルキレンオキシドの不飽和度はポリアルキレンオキシド中に存在するモノオール量の指標となり、増加することで粘度は低下するが、ポリアルキレンオキシドの平均官能基数が低下することがあり、ポリウレタン原料として用いた際に停止反応となり、ポリウレタンの分子量低下や未架橋の低分子量成分の増加につながったり、ポリウレタン中でダングリング鎖として作用することで硬化性が低下することがある。

【００８０】

本発明において、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）又はポリアルキレンオキシド（Ａ２）のうち多い方の成分のＯＨＶから算出した数平均分子量（Ｍ）は１０００以上である。ポリアルキレンオキシド（Ａ１）又はポリアルキレンオキシド（Ａ２）のうち多い方の成分のＯＨＶから算出した数平均分子量は、特に限定されないが、好ましくは４０００～３００００の範囲であり、さらに好ましくは、７０００～３００００の範囲である。

【００８１】

ポリアルキレンオキシド（Ａ１）又はポリアルキレンオキシド（Ａ２）のうち多い方の成分の数平均分子量（Ｍ）が１０００未満では、不飽和度や分子量分布の差異が小さくなり、硬化性樹脂組成物の施工性改善、やその硬化物の汚染性改善の顕著な効果が得られない。

【００８２】

一方、ポリアルキレンオキシド（Ａ２）のＯＨＶから算出した数平均分子量は特に限定されないが、２０００～３００００の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、４０００～３００００の範囲である。シーリング材に用いる場合、ポリアルキレンオキシド（Ｂ）の数平均分子量は４０００～３００００の範囲が好ましく、更に好ましくは５０００～３００００の範囲である。

【００８３】

本発明において、ポリアルキレンオキシドのＯＨＶから算出した数平均分子量（Ｍ）は、ポリアルキレンオキシドの水酸基価（ＯＨＶ、単位はｍｇＫＯＨ／ｇ）に基づき、下記数式（４）を用いて計算した値をいう。

【００８４】

【数４】

$$\text{数平均分子量} = (56100 / \text{OHV}) \times \text{１分子当たりの水酸基数} \qquad (4)$$

【００８５】

ここで、「ＯＨＶ」は、ＪＩＳ　Ｋ１５５７　６．４に準拠して測定した値である。また、「１分子当たりの水酸基数」とは、ポリアルキレンオキシド（Ａ）を製造するときに原料として用いた開始剤である活性水素含有化合物１分子あたりの活性水素原子の数をいう。市販品で開始剤の活性水素原子の数を特定できない場合、公称官能基数を用いる。

【００８６】

本発明において、活性水素含有化合物（Ａ）として用いるポリアルキレンオキシド（Ａ１）は、室温環境下で液体であり、非晶性の化合物が好ましい。室温環境下で液体で非晶性であれば、加熱をせず使用しやすい等成形性に優れやすい。

【００８７】

また、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）のガラス転移温度はハンドリング性に優れやすく得られる硬化性樹脂組成物の低温特性が良好となりやすいことから－３０℃以下が好ましい。

【００８８】

活性水素含有化合物（Ａ）として用いるポリアルキレンオキシド（Ａ）の２５℃条件における粘度は、特に限定されず、用途により適宜選択されるが、好ましくは０．１～２０００Ｐａ・ｓ（２５℃）の範囲であり、更に好ましくは０．２～２００Ｐａ・ｓ（２５℃

）の範囲である。ポリアルキレンオキシド（Ａ）の粘度が０．１～２０００Ｐａ・ｓ（２５℃）の範囲であれば成形しやすく、その硬化物の物性を制御しやすい。

【００８９】

本発明において、２５℃条件における「粘度」とは、ＪＩＳ　Ｋ１５５７－５　６．２．３項のコーンプレート回転粘度計で測定した値を指す。具体的には、せん断速度０．１（１／ｓ）条件での粘度を指すが、粘度が測定範囲に入らない場合、測定範囲に入るようせん断速度範囲を０．０１～１０（１／ｓ）の範囲で調整しても良い。

【００９０】

本発明において、活性水素含有化合物（Ａ１）として、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）とを併用する場合、それらの添加量としては、本発明の趣旨を損なわない範囲であれば、特に限定されないが、好ましくはポリアルキレンオキシド（Ａ１）１００重量部に対して０．５～２５０重量部の範囲であり、さらに好ましくは５～１３０重量部の範囲である。なかでもポリアルキレンオキシド（Ａ２）の不飽和度が０．０２９ｍｅｑ／ｇを超える場合、又は分子量分布が１．０６９を超える場合、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）１００重量部に対してポリアルキレンオキシド（Ａ２）が２０重量部未満の範囲であることが好ましく、１０重量部未満の範囲がさらに好ましい。

【００９１】

活性水素含有化合物（Ａ）として、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）とを併用する場合は、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）を合わせたポリアルキレンオキシド混合物の平均官能基数f_{ave}が２．０１～３．００の範囲であることが好ましい。平均官能基数f_{ave}の値が高すぎると、シーリング材の柔軟性が低下して、下地への追従性が悪化しやすいため、２．０１～２．７０の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは２．０１～２．４９の範囲である。

【００９２】

本発明において、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）とポリアルキレンオキシド（Ａ２）を合わせたポリアルキレンオキシド混合物としての平均官能基数f_{ave}は、下記数式（５）より算出した値である。

【００９３】

【数５】

$$f_{ave}=(f_{A1}\times W_{A1}/M_{A1}+f_{A2}\times W_{A2}/M_{A2})/(W_{A1}/M_{A1}+W_{A2}/M_{A2}) \qquad (5)$$

【００９４】

ここで、f_{A1}はポリアルキレンオキシド（Ａ１）の平均官能基数、W_{A1}はポリアルキレンオキシド（Ａ１）の重量部、M_{A1}はポリアルキレンオキシド（Ａ１）の数平均分子量を表し、f_{A2}はポリアルキレンオキシド（Ａ２）の平均官能基数、W_{A2}はアルキレンオキシド（Ａ２）の重量部、M_{A2}はポリアルキレンオキシド（Ａ２）の数平均分子量を表す。

【００９５】

なお本発明の平均官能基数は、副生したモノオールによる実質的な官能基数の低下は加味せず、２官能の開始剤を用いて得られるジオールは２、３官能の開始剤を用いて得られるトリオールは３として計算することができる。

【００９６】

また活性水素含有化合物（Ａ）として、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルポリオール、低分子量ジオールや低分子量ジアミンといった鎖延長剤等の、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）、（Ａ２）以外のその他の活性水素含有化合物を含有しても良い。その他の活性水素含有化合物の含有量としては、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）、（Ａ２）のうち、含有量が多い方のポリアルキレンオキシド１００重量部に対して５０重量部未満の範囲が好ましく、さらに好ましくは５重量部未満の範囲であり、最も好ましくは含まないことである。

【００９７】
＜ポリアルキレンオキシドの製造＞
本発明において、ポリアルキレンオキシド（Ａ１）の製造方法としては、特に限定するものではないが、例えば、活性水素含有化合物と塩基触媒、ルイス酸の存在下に、アルキレンオキシドの開環重合を行うことにより製造することができる。
【００９８】
例えば、活性水素含有化合物と塩基触媒を混合し、減圧処理して触媒活性種前駆体を調整する際に十分に水分や溶媒を除去すること、
更にルイス酸を混合し、減圧処理して触媒活性種を調整する際に十分に副生物を除去すること及び沸点が低い副生物となる特定のルイス酸を選定することで分子量分布を広げる要因となるルイス酸由来のポリアルキレンオキシドを抑制すること、
副反応が少ない塩基触媒と特定のルイス酸を組み合わせた触媒を用いてアルキレンオキシドを付加する製造プロセスを経ること、
水分値が１００ｐｐｍ以下と少ないアルキレンオキシドを用いること、
等により、製造することが好ましいが、特に限定されない。
【００９９】
また、ポリアルキレンオキシド（Ａ２）の製造方法としては、特に制限はなく、従来公知の製造方法で製造することができる。例えば、３官能以上の開始剤にセシウム金属化合物触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、フォスファゼン触媒、イミノ基含有フォスファゼニウム塩触媒、水酸化バリウム触媒等を用いて所定の分子量までアルキレンオキシドを付加する方法が挙げられる。
【０１００】
不飽和度が低く、分子量分布が狭い低粘度のポリアルキレンオキシド（Ａ２）が得やすく、それを用いたウレタンプレポリマーを含有する硬化性樹脂組成物のハンドリング性の向上や得られるウレタン硬化物の耐汚染性が優れやすいため、活性水素含有化合物とイミノ基含有フォスファゼニウム塩等の塩基触媒、ルイス酸触媒の存在下に、アルキレンオキシドの開環重合を行うことにより製造することが好ましい。
【０１０１】
塩基触媒として、特に限定するものではないが、アルキレンオキシドの適応範囲が広くて重合活性が高く、低不飽和度となりやすいため、塩基触媒とルイス酸とを併用した触媒系を用いることが好ましい。
【０１０２】
ここで、ルイス酸としては、特に限定するものではないが、例えば、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、ホウ素化合物等を挙げることができる。そして、これらの中でも、触媒性能に優れるアルキレンオキシド重合触媒となることから、有機アルミニウム、アルミノキサン、有機亜鉛が好ましく、更に好ましくは、有機アルミニウムである。
【０１０３】
アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリイソブトキシアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジフェニルモノイソブチルアルミニウム、モノフェニルジイソブチルアルミニウム等の有機アルミニウム；メチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン、メチル－イソブチルアルミノキサン等のアルミノキサン；塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等の無機アルミニウムを挙げることができる。
【０１０４】
これらの中でも、触媒活性種調製の際の副生物の沸点が１００℃以下と低くて除去しやすく、分子量分布を広げる要因となるルイス酸由来のポリアルキレンオキシドを抑制しやすいトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリノルマルヘキシルアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム等が好ましい。触媒活性種調製の際に副生する化合物はルイス酸の構造より判

断でき、例えばトリメチルアルミニウムではアルミニウム上の置換基のメチル基にＨが付加したメタン、トリイソブチルアルミニウムではアルミニウム上の置換基のイソブチル基にＨが付加したイソブタン、トリイソプロポキシアルミニウムではイソプロポキシ基にＨが付加したイソプロパノールである。

【０１０５】

亜鉛化合物としては、例えば、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジフェニル亜鉛等の有機亜鉛；塩化亜鉛、酸化亜鉛等の無機亜鉛を挙げることができる。

【０１０６】

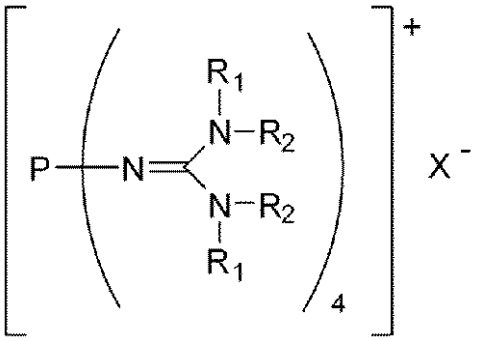
ホウ素化合物としては、トリエチルボラン、トリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリイソプロポキシボラン、トリフェニルボラン、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリフルオロボラン等を挙げることができる。

【０１０７】

塩基触媒としては特に限定されないが、Ｐ－Ｎ結合を有する塩基化合物が望ましい。さらに好ましくは、イミノ基及びＰ－Ｎ結合を有する塩基化合物であり、例えば下記一般式（３）で示されるイミノフォスファゼニウム塩化合物が挙げられる（例えば、特開２０１１－１３２１７９号公報参照）。

【０１０８】

【化４】



（３）

【０１０９】

［上記一般式（３）中、R_1及びR_2は、各々独立して、水素原子又は炭素数１～２０の炭化水素基を表す。なお、R_1とR_2が互いに結合して環構造を形成していても良いし、R_1同士又はR_2同士が互いに結合して環構造を形成していても良い。X^-は、ヒドロキシアニオン、炭素数１～４のアルコキシアニオン、カルボキシアニオン、炭素数２～５のアルキルカルボキシアニオン、又は炭酸水素アニオンを表す。］

塩基触媒とルイス酸との割合は、特に限定するものではなく、アルキレンオキシド重合触媒としての作用が発現する限りにおいて任意であるが、例えば塩基触媒：ルイス酸＝１：０．００２～５００（モル比）の範囲である。

【０１１０】

本発明において用いられるポリアルキレンオキシドを製造する際の重合温度としては、特に限定されないが、ポリアルキレンオキシドが分解して分子量分布が広がりにくく触媒活性を発現しやすいため、７０～１５０℃の範囲が好ましく、更に好ましくは９０～１１０℃の範囲である。

【０１１１】

本発明において用いられるポリアルキレンオキシドを製造する際の重合圧力は、特に限定されないが、０．０５～１．０ＭＰａの範囲、好ましくは０．１～０．６ＭＰａの範囲である。

【０１１２】

本発明において用いられるポリアルキレンオキシドを製造する際の撹拌速度としては、特に限定されず重合容器の形状や内容積、撹拌翼形状等によるが、内容積２Ｌの円筒型の重合容器でイカリ型の撹拌翼の場合、３００ｒｐｍ以上で十分に撹拌することが好ましい。

【０１１３】
イミノフォスファゼニウム塩とルイス酸を組み合わせた触媒を用い、活性水素含有化合物にアルキレンオキシドを付加する場合、イミノフォスファゼニウム塩（その前駆体を含む）、ルイス酸、及び活性水素含有化合物を同時に混合し、加熱・減圧処理等を行って触媒活性種を調製する方法、これらのうちの１成分に他の２成分を混合し加熱・減圧処理等を行って触媒活性種を調製する方法、これらのうちの２成分に他の１成分を混合し加熱・減圧処理等を行って触媒活性種を調製する方法、これらのうちの２成分を混合し加熱・減圧処理等を行って触媒活性種前駆体を調製後、他の１成分を混合し更に加熱・減圧処理等を行って触媒活性種を調製する方法等の如何なる方法を用いても良い。これらのうち、副生物や不純物が除去されやすく狭い分子量分布のポリアルキレンオキシドを得やすいため、好ましくはイミノフォスファゼニウム塩と活性水素含有化合物とを混合した後に加熱・減圧処理を行って、その後にルイス酸を混合し更に加熱・減圧処理等を行って触媒活性種を調製してアルキレンオキシドを付加する製造プロセスを経ることが好ましい。
【０１１４】
その際の加熱・減圧処理の温度としては副生物や不純物が除去されやすく狭い分子量分布のポリアルキレンオキシドを得やすいため１００℃以上が好ましく、更に好ましくは１００～１３０℃の範囲である。加熱・減圧処理の際の圧力としては、副生物や不純物が除去されやすく狭い分子量分布のポリアルキレンオキシドを得やすいため０．５ｋＰａ未満が好ましく、更に好ましくは０．００１～０．２ｋＰａの範囲である。その際の加熱・減圧処理の時間としては、反応容器の形状等により異なるがイミノフォスファゼニウム塩及び又はその前駆体、ルイス酸、及び活性水素含有化合物を混合後２時間以上であることが好ましく、更に好ましくはイミノフォスファゼニウム塩及び又はその前駆体と活性水素含有化合物を混合後２時間以上の加熱・減圧留去に加え、ルイス酸混合後更に加熱・減圧留去を２時間以上行うことが好ましい。更に不純物除去のため低沸点の脱水溶媒を添加し、共沸操作を行って不純物を除去してもよい。
【０１１５】
本発明において用いられるポリアルキレンオキシドとしては、特に限定するものではないが、触媒が残存すると粘度が上昇することがあるため、重合後に触媒を除去したものであることが好ましい。ポリアルキレンオキシドの触媒残渣量としては２００ｐｐｍ以下が好ましく、１００ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。ここで、触媒残渣量としては、触媒を２種類以上併用して用いる場合、合算した触媒残渣量を指す。
【０１１６】
＜ポリイソシアネート＞
本発明において、ポリイソシアネート（Ｂ）としては、特に限定するものではないが、例えば、少なくとも２個のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。
【０１１７】
具体的には、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレ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、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリ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、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ペンタメチレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、１，６，１１－ウンデカントリイソシアネート、１，８－ジイソシアネート－４－イソシアネートメチルオクタン、１，３，６－ヘキサメチレントリイソシアネート、ビシクロヘプタントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、それらとポリオールとの反応によるイソシアネート含有プレポリマー、及びこれらの二種以上の混合物等が例示される

。更に、これらのイソシアネートの変性物（例えば、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、イソシアヌレート基、アミド基、イミド基、ウレトンイミン基、ウレトジオン基又はオキサゾリドン基含有変性物）やポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）等の縮合体（多核体と称されることもある）も包含される。

【０１１８】

これらのなかでも、生産性が優れ、更には硬化性が優れる硬化性樹脂組成物を得やすいため、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（ポリメリックＭＤＩ）、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレ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、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、ペンタメチレンジイソシアネート、これらのイソシアネート基含有プレポリマー、これらのイソシアネートの変性物（例えば、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、イソシアヌレート基、アミド基、イミド基、ウレトンイミン基、ウレトジオン基又はオキサゾリドン基含有変性物）等が好ましい。

【０１１９】

また柔軟性が優れることから、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、これらのイソシアネートの変性物（例えば、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、イソシアヌレート基、アミド基、イミド基、ウレトンイミン基、ウレトジオン基又はオキサゾリドン基含有変性物）等が好適に使用できる。これらイソシアネートは一種又は二種以上混合して使用してもよい。

【０１２０】

イソシアネート含有プレポリマーとしては、例えば、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、イソトリデカノール、ヘキシルデカノール、エチルヘキサノール、ブチルテトラグリコール等のモノオール、ポリオール、モノアミン又はポリアミン等と、対応するイソシアネートとの反応生成物が挙げられる。

【０１２１】

ポリイソシアネート（Ｂ）の官能基数（１分子中のＮＣＯ官能基の数）としては特に限定されないが、２～６官能であることが好ましく、さらに好ましくは２～３官能である。

【０１２２】

ポリイソシアネート（Ｂ）の添加量としては、ポリイソシアネート（Ｂ）の有するＮＣＯ基総量と活性水素含有化合物（Ａ）の有するＯＨ基総量の比率（ＮＣＯ／ＯＨ比と記載）が１．３１～５．０（モル比）となる添加量の範囲であることが好ましい。シーリング材として、柔軟で下地への追従性が良くなりやすいため、１．３１～３．０の範囲であることがさらに好ましく、１．３１～２．３の範囲が特に好ましい。

【０１２３】

このＮＣＯ／ＯＨ比が１．３１未満では硬化性樹脂組成物が増粘してハンドリングできずシーリング材の用途での使用が困難な場合があり、特に１．０未満では硬化が不十分となるため、該用途への使用が困難となる場合がある。

【０１２４】

ポリイソシアネート（Ｂ）の使用量としては、本発明の趣旨を損なわない範囲であれば特に限定されないが、好ましくはポリアルキレンオキシド（Ａ１）、（Ａ２）のうち、含有量が多い方のポリアルキレンオキシド１００重量部に対して０．５～２００重量部の範囲であり、更に好ましくは５～７０重量部の範囲であり、最も好ましくは１０～５０重量部の範囲である。

【０１２５】

＜ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマー＞

本発明において、硬化性樹脂組成物に用いられるＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーと

しては、例えば、上記した活性水素含有化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）との反応生成物である、末端にＮＣＯ基を１つ以上有する化合物が挙げられる。その性状としては液状であることが好ましい。

【０１２６】

本発明において、硬化性樹脂組成物中のＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーの含有量としては、特に限定するものではないが、硬化性樹脂組成物中の２０～９９．９重量％の範囲であることが好ましく、２０～８０重量％の範囲であることがさらに好ましく、２５～６５重量％の範囲であることが最も好ましい。

【０１２７】

本発明において、ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーの標準ポリスチレン換算の数平均分子量は、特に限定されないが、適度な粘度でハンドリング性が優れやすいため、１０００～１０００００の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは１０００～４００００の範囲である。ここで、標準ポリスチレン換算の数平均分子量は、カラム温度４０℃、流速１．０ｍｌ／ｍｉｎ、溶媒ＴＨＦの条件でＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定を行い、標準ポリスチレンを用いた３次近似曲線検量線として算出することができる。

【０１２８】

本発明において、ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーの粘度は特に限定されないが、施工性が良好となりやすいため、１０００～２０００００ｍＰａ．ｓの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは３０００～１０００００ｍＰａ・ｓの範囲である。

【０１２９】

本発明において、ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーの合成方法としては特に限定されず、例えば、上記した活性水素含有化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）、及び後述する添加剤（Ｃ）の存在下、ウレタン化反応させる方法等が挙げられる。このため、得られたＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーを含む硬化性樹脂組成物は、添加剤（Ｃ）を含んでいてもよい。

【０１３０】

ウレタンプレポリマーを合成する際の反応温度としては、特に限定されないが５０℃～１３０℃の範囲であることが好ましい。

【０１３１】

＜充填剤、添加剤＞

本発明において用いられる硬化性樹脂組成物は、充填剤（Ｃ）及び添加剤（Ｄ）からなる群より選ばれる１種又は２種以上を含有する。

【０１３２】

充填剤（Ｃ）としては、特に限定されず、例えば、無機充填剤、有機充填剤、繊維状充填材等任意の充填剤を選択して使用することができる。

【０１３３】

具体的には、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、含水ケイ酸等のシリカ、脂肪酸処理炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化亜鉛、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、カオリン、ゼオライト、ベントナイト、有機ベントナイト、アルミニウム、フリント粉末等の顔料、シラスバルーン、ガラスミクロバルーン、フェノール樹脂・塩化ビニリデン樹脂、ポリ塩化ビニル・ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン等の合成樹脂粉末、石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント等が挙げられる。このような充填材は、１種類を単独で又は２種類以上を混合して使用でき、また適宜の表面処理剤で表面処理しておいてもよい。

【０１３４】

これらのなかでも、得られる硬化物の汚染性や弾性率、耐久性の点から、好ましくは無機充填材であり、具体的には、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、含水ケイ酸等のシリカ、脂肪酸処理炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化鉄、酸化亜鉛、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、カオリン、ゼオライト、ベントナイト、有機ベントナイト、アルミニウム、フリント粉末等の顔料が好適な無機充填剤として例示される。

【０１３５】

充填材を用いる場合のその含有量としては特に限定されないが、硬化物物性の観点から硬化性樹脂組成物中の０．１～８０重量％の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは２０～８０重量％の範囲である。

【０１３６】

添加剤（Ｄ）としては、例えば、ウレタン化触媒、光安定剤、酸化防止剤、可塑剤、溶剤、レベリング材、チキソトロピー剤、整泡剤、消泡剤、難燃剤、発泡剤、離型剤、潜在性硬化剤、帯電防止剤、シランカップリング剤等が挙げられる。これらの添加剤のうち、いずれか１種以上を含むことが好ましく、さらに好ましくはこれらの添加剤のうち、いずれかを２種以上を含むことである。

【０１３７】

添加剤（Ｄ）は、用途や要求物性により適宜選択されるが、例えば、硬化物の長期の耐汚染性を保持しやすいことから、光安定剤、酸化防止剤が好ましく使用される。

【０１３８】

酸化防止剤としては、特に限定はされず、例えば、チオエーテル系化合物、リン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系化合物等ポリマー鎖の酸化を抑制する効果がある化合物が挙げられ、商品名としてはチバ社製イルガノックスやアデカ社製アデカスタブ等である。

【０１３９】

なかでも、酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、ウレタンに対する酸化防止性を得やすいことから、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール（ＢＨＴ）、チバ・ジャパン製ＩＲＧＡＮＯＸ－１０１０、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０２４、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０３５、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０７６、ＩＲＧＡＮＯＸ－１０８１から選ばれる１種以上の酸化防止剤を用いることが特に好ましい。

【０１４０】

光安定剤としては、特に限定はされないが、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系光安定剤、ベンゾフェノン系光安定剤、ベンゾエート系化合物等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤等耐光性や耐候性等を付与する効果がある化合物が挙げられ、商品名としてはチバ・ジャパン製チヌビン等である。

【０１４１】

なかでも、光安定剤としてはチヌビン２３４、チヌビン１４４、チヌビンＣ３５３、チヌビンＢ７５から選ばれる１種以上を用いることが好ましい。これら酸化防止剤、光安定剤を混合して用いることもできる。

【０１４２】

また、高い硬化性を発現して施工性が良好になりやすいことからウレタン化触媒が好ましく使用される。

【０１４３】

ウレタン化触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクトエート、及び２－エチルヘキサン酸錫等の有機錫化合物、鉄アセチルアセトナート、塩化鉄等の鉄化合物、オクチル酸鉛等の鉛化合物、オクチル酸ビスマス等のビスマス化合物、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の三級アミン系触媒等が挙げられ、好ましくは有機錫化合物、オクチル酸鉛、オクチル酸ビスマスから選ばれる１種以上の触媒が好ましい。

【０１４４】

また、柔軟性を発現して下地への追従性を高めるため可塑剤が好ましく使用される。

【０１４５】
可塑剤としては、特に限定はされず、例えば、フタル酸エステル類、非芳香族二塩基酸エステル類、脂肪族エステル類、ポリアルキレングリコールのエステル類、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、炭化水素系油、プロセスオイル類、ポリエーテル類、エポキシ可塑剤類、ポリエステル系可塑剤類等が挙げられ、好ましくはフタル酸エステル類である。具体的には、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ（２－エチルヘキシル）フタレート、ジオクチルフタレート、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、トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等が挙げられる。
【０１４６】
このような可塑剤は、１種類を単独で又は２種類以上を混合して使用でき、またウレタンプレポリマーの製造時に配合しておいてもよい。
【０１４７】
また、低粘度化して施工性が高まることから溶剤が好ましく使用される。
【０１４８】
溶剤としては、希釈して硬化性樹脂組成物の粘度を下げ、作業性を向上させる目的で使用され、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジプロピルエーテル、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット等の石油系溶剤等が挙げられる。
【０１４９】
なかでも、作業性の観点から、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、ミネラルスピリット等が好ましい。
【０１５０】
整泡剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコーン系化合物が挙げられる。消泡剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコーン系化合物が挙げられる。難燃剤としては、特に限定されないが、例えば、トリスクロロプロピルホスフェート等のリン系化合物、塩素系化合物が挙げられる。離型剤としては、特に限定されないが、例えば、シリコーン系化合物が挙げられる。潜在性硬化剤としては、特に限定されないが、例えば、アルジミン化合物、オキシム化合物、ケチミン、オキサゾリジン等が挙げられる。チキソトロピー剤としては、特に限定されないが、例えば、脂肪酸アミドやＢＹＫ４１０等のウレア誘導体が挙げられる。
【０１５１】
添加剤（Ｄ）を用いる場合、その含有量としては、特に限定するものではないが、好ましくは添加剤の各成分が本発明の硬化性樹脂組成物の３０重量％以下の範囲であり、更に好ましくは１５重量％以下の範囲であり、最も好ましくは０．５重量％以下の範囲である。ウレタン化反応触媒を用いる場合、硬化性樹脂組成物の０．０００１～１重量％の範囲で用いることが好ましく、さらに好ましくは０．００１～０．１重量％の範囲である。
【０１５２】
また、本発明の硬化性樹脂組成物には、本趣旨を損なわない範囲で、ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマー以外のイソシアネート化合物を含んでも良く、好ましくは硬化性樹脂用組成物中の３０重量％未満の範囲であり、さらに好ましくは含まないことである。
【０１５３】
本発明においては、添加剤（Ｄ）として、硬化性樹脂組成物中にウレタン化触媒を０．００１～０．１重量％、酸化防止剤を０．００１～０．５重量％、及びＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーを１９～９８．５重量％、無機充填材を１～８０重量％を含むことが特に好ましい。
【０１５４】
＜ウレタンプレポリマー組成物＞

本発明においてウレタンプレポリマー組成物は、液状又はペースト状であることが好ましい。

【０１５５】

本発明においてウレタンプレポリマー組成物は、活性水素含有化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを任意のタイミングでプレポリマー化し、任意のタイミングで充填剤（Ｃ）や添加剤（Ｄ）を混合して製造できる。例えば、活性水素含有化合物（Ａ）とポリイソシアネート（Ｂ）とを混合・プレポリマー化して硬化性樹脂組成物を調製するプレポリマー法、活性水素含有化合物（Ａ）、ポリイソシアネート（Ｂ）に加え更に硬化剤を混合して系内で硬化性樹脂組成物を調製しつつ硬化するワンショット法等が挙げられるが、施工性や物性の安定性の観点からプレポリマー法が好ましい。

【０１５６】

具体的には、活性水素含有化合物（Ａ）、ポリイソシアネート（Ｂ）、必要に応じて添加剤（Ｄ）としてウレタン化触媒存在下プレポリマー化して、さらに充填剤（Ｃ）や添加剤（Ｄ）を混合して硬化性樹脂組成物を調製する方法、活性水素含有化合物（Ａ）、ポリイソシアネート（Ｂ）を充填剤（Ｃ）や添加剤（Ｄ）の存在下反応させることで、ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーを含有する硬化性樹脂組成物を調製する方法、活性水素含有化合物（Ａ）、ポリイソシアネート（Ｂ）を混合し、プレポリマー化の途中で充填剤（Ｃ）や添加剤（Ｄ）を添加して反応を進行させる方法等が挙げられる。これらの添加する順番や方法は任意であり、特に限定されない。添加剤（Ｃ）は、マスターバッチにして使用してもよい。

【０１５７】

ウレタンプレポリマー組成物に用いる活性水素含有化合物（Ａ）、充填剤（Ｃ）、添加剤（Ｄ）は真空加熱等で脱水して使用することが好ましいが、作業性や硬化性の面で脱水せず使用してもよい。

【０１５８】

ウレタンプレポリマー組成物の調製方法としては、例えば、均一に分散される様々な分散方法を用いることができる。攪拌機としては、汎用攪拌機、ディスパー分散機、ディゾルバー、ニーダー、ミキサー、ラボプラストミル、プラネタリーミキサー等を使用でき、充填材を用いる場合、ニーダー、ミキサー、ラボプラストミル、プラネタリーミキサー等で混合することが好ましい。攪拌混合は、必要に応じて窒素下で行ったり、加熱や減圧脱泡操作をしながら行ってもよい。

【０１５９】

本発明のウレタンプレポリマー組成物は、耐汚染性の観点からシーリング材組成物として好適に使用できるが、特に限定されない。例えば、合成皮革形成性組成物や、弾性繊維形成性組成物など幅広く使用することができる。

【０１６０】

＜シーリング材組成物＞

上記したウレタンプレポリマー組成物は種々の活性水素含有化合物との反応により、ウレタンプレポリマー組成物の１液、又は硬化剤との２液以上からなるシーリング材を形成することができる。

【０１６１】

１液型としては、空気中の湿気との反応により硬化させる１液湿気硬化型、潜在性硬化剤より得られる活性水素含有化合物により硬化させる１液潜在性硬化剤型（１．５液型と称されることもある。）等が挙げられ、２液以上では本発明の硬化性樹脂を含む主剤と硬化剤やその他副資材を混合して硬化させる２液硬化型が挙げられ、用途や要求特性により選択して何れも好適に使用できる。

【０１６２】

本発明のシーリング材組成物は、均一な組成を形成して硬化し耐発泡性に優れやすいため、１液型が好ましい。

【０１６３】

ここで、活性水素含有化合物としては、上記した空気中の湿気、硬化剤、潜在性硬化剤の脱保護体等が挙げられる。

【０１６４】

硬化剤としては、活性水素基を１つ以上有する化合物を１種以上含んでいれば良く、特に限定されない。例えば、水、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンプロピレングリコール、エチレングリコール（ＥＧ）、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、トリプロピレングリコール、１，４－ブタンジオール（１，４－ＢＤ）、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、及び１，４－ジヒドロキシシクロヘキサン等のジオール類、ポリプロピレントリオール、ポリエチレンプロピレントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）、トリエタノールアミン等のトリオール類、ポリプロピレンテトラオール、ポリエチレンプロピレンテトラオール、ヒマシ油やシュークローズ、ソルビトール等の４官能以上のポリオール類、３，３’－ジクロロ－４，４‘－ジアミノジフェニルメタン（ＭＯＣＡ）、アニリン等で変性した変性ＭＯＣＡ等の変性ポリアミン、トルエンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、等の芳香族アミン、エチレンジアミン等の脂肪族アミン、ジェファミンＥＤ等のポリアミン、エタノールアミンやジエタノールアミン等のアミノアルコール、及びこれらの二種以上の混合物等が挙げられる。硬化剤併用系としてはポリアルキレンオキシドに芳香族アミンを混合したＭＯＣＡ－ポリオール併用硬化剤等が挙げられる。

【０１６５】

なかでも、十分な硬化性と適度な可使時間（ポットライフ）を発現しやすく、得られるウレタン硬化物の機械物性や耐久性を発現しやすいため、ポリプロピレンポリオール、ポリエチレンプロピレンポリオール等のポリアルキレンオキシド、３，３’－ジクロロ－４，４‘－ジアミノジフェニルメタン（ＭＯＣＡ）、アニリン等で変性した変性ＭＯＣＡやトリレンジイソシアネートで変性したＭＯＣＡ等の変性ポリアミン、メタキシリレンジアミン、トルエンジアミン、ＭＯＣＡ－ポリオール併用硬化剤からなる群より選ばれる少なくとも一種以上であることが好ましい。

【０１６６】

２液硬化型のシーリング材組成物を製造する場合、上記硬化剤に充填剤（Ｃ）や添加剤（Ｄ）を加えた硬化剤液として用いることで、主剤と硬化剤液の添加体積比１：０．２～３の範囲でコントロールしやすく作業ミスの低減や施工性が向上して組成のバラつきが小さくなるため、低汚染性の２液硬化型のシーリング材組成物を得やすくなる。

【０１６７】

硬化剤にポリプロピレンポリオール、ポリエチレンプロピレンポリオール等のポリアルキレンオキシドを用いる場合、とくに限定されないが、顕著に耐汚染性が良好なウレタン樹脂を得やすいため、ポリアルキレンオキシドの不飽和度が０．０１０ｍｅｑ／ｇ以下で分子量が５００～１００００の範囲、分子量分布が１．０３９以下の範囲であり、塩基触媒とルイス酸触媒を併用して合成した２～４官能のポリアルキレンオキシドであることが好ましい。

【０１６８】

硬化剤には必要に応じて、湿潤分散剤や溶剤、レベリング材、沈降防止剤、酸化防止剤、光安定剤、充填材、可塑剤を含むことができる。

【０１６９】

硬化剤の添加量としては、硬化性樹脂組成物を含む主剤に含まれるＮＣＯ基と硬化剤に含まれる活性水素基との当量比（ＮＣＯ／ＲＨ）が０．７～２．０となる範囲で添加する事が好ましい。さらに好ましくはＮＣＯ／ＲＨが１．０～１．５となる範囲で添加することである。硬化剤の添加重量部としては、施工性が優れやすいため、硬化性樹脂組成物を含む主剤１００部に対して２０～３００重量部の範囲であることが好ましい。

【０１７０】

本発明のシーリング材組成物を用いて、ヘラ、クシ、ローラー、コテ、レーキ等での塗

工、シーリングガンでの押出やスプレー等、手塗り塗工や機械塗工により任意の厚みで塗膜やフィルムシート、厚物等任意の形状とすることができる。またダレ止め性の有する化合物を配合して立面、壁面、局面、窪地等をローラー、リシンガン、エアレスガン等で塗工して塗膜や硬化物を形成する事もできる。

【０１７１】

本発明のシーリング材組成物は、硬化性に優れやすいことから厚みのある形状、物性に優れることから低厚みの形状と幅広い形状とすることができる。例えば、硬化剤の有無に係らず低厚み～高厚みまで硬化することができるため、１０ｍｍ以下の厚みの形状とする場合に好適に使用でき、５ｍｍ厚み以下の形状とする場合に特に好適に使用できる。微硬化後に重ねてさらに高厚みとしても良い。シーリング材や床材・塗膜防水材に用いる場合、１～１０ｍｍ厚みとすることが好ましく、更に好ましくは２～４ｍｍ厚みである。

【０１７２】

＜シーリング材＞

本発明のシーリング材組成物の硬化物であるシーリング材は、耐汚染性に優れ、１液湿気硬化型、２液硬化型、１．５液型何れも好適に使用できる。

【０１７３】

本発明のシーリング材の用途としては、特に限定するものではないが、例えば、土木・建築用シーリング材、ダイレクトグレーチングやボディーシーラー等の車両用シーリング材、電気電子用のポッティング材、医療用ポッティング剤、サイディングの目地コーキング等が挙げられる。

【０１７４】

本発明のシーリング材の施工方法としては、通常シーリングガンに充填し、必要に応じて洗浄やプライマーを塗布・乾燥した下地へ直接塗布して、静置して硬化させる方法等が挙げられる。自動車用途では必要に応じてプライマーを塗布・乾燥した鋼板等の基材に必要な個所へ直接押出、ガラス等を張り合わせて基材や空気中の湿気により硬化させる方法等が挙げられる。建築用途では、通常接着面の清掃を行い、バックアップ材又はボンドブレーカーを装てん。目地の周りにマスキングテープを張り、その後施工箇所にプライマーを塗布する前処理を行う。その後、目地等の目的箇所へシーリングガンで充填し、ヘラ仕上げを行うことで施工し、清掃、養生する工程が取られる。

【０１７５】

その際に、硬化性樹脂組成物が粘調であると、目地等への充填作業で押出に時間を要し、施工性が悪くなりやすいため、カートリッジ押出し時間は５秒以内で完了できることが好ましく、４秒以内であることがさらに好ましい。シーリング材が粘調すぎると周囲への付着物の清掃に時間を要することやヘラ仕上げの際のヘラへの硬化性樹脂組成物の付着により、施工・成形が困難となる場合があり、通常の施工法であるヘラやコテで施工できる程度の粘調性であり、ハンドリング性を有する組成物であることが好ましい。

【０１７６】

２液型では、硬化性樹脂組成物を含む主剤液と硬化剤液を混合したものを必要に応じて洗浄やプライマーを塗布・乾燥した下地へ直接塗布して、静置して硬化させる方法や必要に応じて洗浄やプライマーを塗布・乾燥した下地へ機械塗工で混合しながら直接塗布して、静置して硬化させる方法等が挙げられる。

【実施例】

【０１７７】

以下、本発明を、実施例を用いて更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により限定して解釈されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例で使用した原料、及び評価方法は以下に示すとおりである。

（原料）

＜ポリオール＞

実施例又は比較例で用いたポリオールの性状を表１、表２に併せて示す。

【０１７８】

【表１】

ポリオール	(A1)	(A2)	(A3)	(A4)	(A5)	(A6)	(A7)
	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG	PPG	PTMG
分子量	2000	4300	18400	2000	4000	18400	2000
不飽和度 [meq/kg]	0.005	0.005	0.009	0.043	0.093	0.008	-
分子量分布	1.012	1.013	1.016	1.034	1.036	1.063	1.768

【０１７９】

【表２】

ポリオール	(B1)	(B2)	(B3)
	PPG	PPG	PPG
分子量	7000	4000	5000
不飽和度 [meq/kg]	0.006	0.006	0.019
分子量分布	1.011	1.018	1.041

【０１８０】

ポリオール（Ａ１）～（Ａ３）：イミノ基含有フォスファゼニウム塩（ＩＰＺ）触媒とトリイソプロポキシアルミニウムを併用して脱水・脱溶媒を十分に行い、２官能分子量４００のポリオキシプロピレングリコールに十分に脱水したプロピレンオキシドを付加した２官能ポリアルキレンオキシド。

【０１８１】

ポリオール（Ａ４）：市販の汎用ポリオキシプロピレングリコール（三洋化成社製ＰＰ－２０００）。

【０１８２】

ポリオール（Ａ５）：市販の汎用ポリオキシプロピレングリコール（三洋化成社製ＰＰ－４０００）。

【０１８３】

ポリオール（Ａ６）：複合金属シアン化物錯体（ＤＭＣ）触媒を用いて、２官能分子量４００のポリオキシプロピレングリコールにプロピレンオキシドを付加したポリアルキレンオキシド。

【０１８４】

ポリオール（Ａ７）：市販のポリテトラメチレングリコール（三菱化学社製ＰＴＭＧ２０００）。

【０１８５】

ポリオール（Ｂ１）、（Ｂ２）：イミノ基含有フォスファゼニウム塩（ＩＰＺ）触媒とトリイソプロポキシアルミニウムを併用して脱水・脱溶媒を十分に行い、３官能分子量４００のポリオキシプロピレンポリオールに十分に脱水したプロピレンオキシドを付加した３官能ポリアルキレンオキシド。

【０１８６】

ポリオール（Ｂ３）：イミノ基含有フォスファゼニウム塩（ＩＰＺ）触媒のみを用い、常法により、３官能分子量４００のポリオキシプロピレンポリオールにプロピレンオキシドを付加した３官能ポリアルキレンオキシド。

【０１８７】

なお、上記ポリオールは使用前に加熱・真空脱水し使用した。市販品以外は、常法によ

り触媒を除去し使用した。
【０１８８】
ポリオール（Ａ３）は不飽和度と分子量分布が狭く、ポリオール（Ａ６）と比較して低粘度であった。
【０１８９】
ポリオール（Ａ１）、（Ａ２）、（Ｂ１）、（Ｂ２）は、不飽和度と分子量分布が狭いものであった。一方、ポリオール（Ａ４）、（Ａ５）は不飽和度が高かった。
【０１９０】
＜ポリイソシアネート＞
ポリイソシアネート（Ｃ１）：４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（４，４’－ＭＤＩ、東ソー社製ミリオネートＭＴＬ）。
【０１９１】
ポリイソシアネート（Ｃ２）：ＨＤＩイソシアヌレート（東ソー社製コロネートＨＸ）。
【０１９２】
これらを精製することなくそのまま使用した。
【０１９３】
＜充填材＞
充填材（Ｄ１）：重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製ホワイトンＳＢ）。
【０１９４】
充填材（Ｄ２）：酸化チタン（石原産業社製タイペークＲ８２０）。
【０１９５】
上記市販品を使用前に加熱・真空脱水し使用した。
【０１９６】
＜添加剤＞
添加剤（Ｅ１）：ヒンダードフェノール系酸化防止剤（ＢＡＳＦ社製Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０）
添加剤（Ｅ２）：オクチル酸ビスマス（日本化学産業社製プキャット２５）
添加剤（Ｅ３）：ジオクチルフタレート（大八化学社製ＤＯＰ）
上記市販品をそのまま使用した。
【０１９７】
（硬化性樹脂組成物の評価方法）
＜水酸基価、数平均分子量＞
ポリアルキレンオキシドの水酸基価（ＯＨＶ）はＪＩＳ－Ｋ１５５７－１の方法に従い、測定した。また、ポリアルキレンオキシドの数平均分子量は、ポリアルキレンオキシドの水酸基価に基づき、上記数式（４）を用いて計算した値である。
【０１９８】
＜不飽和度＞
ＪＩＳ－Ｋ１５５７－６の方法に従い、測定した。
【０１９９】
＜分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）＞
サンプル瓶へポリオール１０ｍｇとＴＨＦ１０ｍｌを添加し、１終夜静置することで溶解し、ＰＴＦＥカードリッジフィルター（０．５μｍ）でろ過することでサンプルを得た。検出器としてＲＩ検出器ＲＩ８０２０、測定用カラムとして分離カラムに粒径３μｍの充填剤を充填した東ソー製ＴｓｋｇｅｌＳｕｐｅｒＨ４０００×２本及びＴｓｋｇｅｌＳｕｐｅｒＨ３０００×２本の計４本を直列接続し、レファレンス側は抵抗管×５本を接続、展開溶媒に和光社製ＢＨＴ安定剤含有の特級テトラヒドロフランを用い、分離カラム側の流速０．６ｍｌ／ｍｉｎ、レファレンス側の流量０．１５ｍｌ／ｍｉｎ、カラム温度４０℃の条件で分析した。分子量既知の東ソー社製標準ポリスチレン８点を用いた３次近似曲線を検量線として、分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）の解析を行った。測定装置には東ソー

製ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ、解析には東ソー製ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ－ＥＣＯＳＥＣ－ＷｏｒｋＳｔａｔｉｏｎを用いた。

【０２００】

＜施工性＞

硬化性樹脂組成物を目的箇所への充填後のヘラ仕上げの施工性を以下のとおり評価した。

【０２０１】

○：室温下でヘラやコテ等での塗工・引き伸ばし操作が可能なもの

×：粘調すぎて施工が困難なもの

なお、評価はウレタン硬化物を作成する際の注型、ヘラでの引き伸ばし操作により判断した。

＜押出性＞

ＪＩＳ　Ａ－１４３９－５．１４試験用カートリッジにより押出試験に準拠して行い、硬化性樹脂組成物を調整して二時間後に硬化性樹脂組成物を充填し、市販のシーリングガンを用いて硬化性樹脂組成物の押し出しに要する時間を測定した。

【０２０２】

○：４秒以内の時間で押出せるもの

×：押出に４秒以上を要するもの

＜硬化性＞

厚さ約２ｍｍの金属製モールド中で硬化性樹脂組成物を硬化するのに要する時間を以下のとおり評価した。硬化中の硬化性樹脂組成物を経時的に採取して、ジブチルアミンを用いた逆滴定によりＮＣＯ基の初期の含量に対して転化率が９５％に達する時間を以下のとおり評価した。

【０２０３】

○：６時間未満の場合

△：６時間以上１２時間未満の場合

×：１２時間以上を要する場合

＜発泡性＞

厚さ約２ｍｍの金属製モールドで硬化性樹脂組成物を硬化した際の硬化物の外観を目視評価した。

【０２０４】

○：目視上均一な表面外観

△：硬化物の表面の一部に気泡が残存

×：硬化物の一面に気泡が残存

＜基材の汚染性＞

硬化性樹脂組成物を硬化し、２週間後に剥離した後の金属製モールドへの汚染性を基材の汚染性の指標として評価した。珪砂７号を金属製モールド上に散布して１分静置し、逆さまにしても残存する付着物の状況を観察した。評価の基準は以下のとおり評価した。

【０２０５】

○：珪砂の付着が見られない（表面積の５％未満）

△：珪砂の付着が僅かに見られ、叩くことで除去可能（表面積の５％未満の残存）

×：珪砂の付着が見られ、叩いても表面に残存（表面積の５％以上の残存）

基材の汚染性は、○を合格、△、×を不合格とし、不合格のものは施工すると周囲を汚染する懸念があるため、シーリング材や弾性接着剤等の用途としての使用が困難と判断した。

【０２０６】

＜硬化性樹脂組成物、及びその硬化物の製造＞

実施例又は比較例で用いたウレタンプレポリマーの性状を表３、表４に併せて示す。

【０２０７】

【表３】

	プレポリマー1	プレポリマー2	プレポリマー3	プレポリマー4	プレポリマー5	プレポリマー6
ポリオール(A)	A2	A3	A1	A2	A3	A3
ポリオール(B)	B1	B1	-	B1	B1	B1
(A)と(B)の重量比[w/w]	80/20	80/20	-	80/20	80/20	65/35
ポリオール混合物の官能基数 fave	2.13	2.40	2.00	2.13	2.40	2.58
ポリイソシアネート	MDI	MDI	MDI	HDIヌレート	MDI	MDI
NCO/OH [mol比]	1.5	1.5	1.5	1.5	2.1	2.1

【０２０８】

【表４】

	プレポリマー7	プレポリマー8	プレポリマー9	プレポリマー10
ポリオール(A)	A5	A6	A4	A6
ポリオール(B)	B3	B1	-	B2
(A)と(B)の重量比[w/w]	80/20	80/20	-	90/10
ポリオール混合物の官能基数 fave	2.17	2.40	2.00	2.34
ポリイソシアネート	MDI	MDI	MDI	MDI
NCO/OH [mol比]	1.5	1.5	1.5	2.1

【０２０９】

実施例１．

撹拌翼を付した４つ口のセパラブルフラスコにポリオール（Ａ２）とポリオール（Ｂ１）を重量比で８０：２０となるように投入し、１００℃２時間で減圧脱水を行った。室温に冷却後、窒素下で４，４’－ＭＤＩ（東ソー社製ミリオネートＭＴＬ）を、ポリオール（Ａ２）とポリオール（Ｂ１）に対して４，４’－ＭＤＩの比率が、ＮＣＯ／ＯＨ比で１．５となるようにセパラブルフラスコに投入し、窒素下で無触媒８０℃でＮＣＯ基の消費が停止するまで撹拌し、ＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーを合成した。

【０２１０】

得られたＮＣＯ基末端ウレタンプレポリマーに、充填材として重質炭酸カルシウム［充填材（Ｄ１）］及び酸化チタン［充填材（Ｄ２）］、酸化防止剤としてＩｒｇａｎｏｘ１０１０［添加剤（Ｅ１）］、触媒としてオクチル酸ビスマス［添加剤（Ｅ２）］を窒素下でニーダーで混練しペースト状の硬化性樹脂組成物を得た。

【０２１１】

次に、得られた硬化性樹脂組成物を、離型剤を塗り余剰分を除去した２ｍｍ厚みの金属製モールドに流し込み脱泡後、厚みが２ｍｍとなるようにヘラで塗工・引き延ばして、２３℃５０％ＲＨ条件で静置して硬化することでウレタン硬化物を得た。

【０２１２】

得られた硬化性樹脂組成物は、低粘度でモールドへの投入や塗工・引き伸ばし操作が容易であり施工性に優れた。

【０２１３】

また、得られた硬化性樹脂組成物は硬化進行に伴う発泡が見られず耐発泡性に優れるものであり、硬化に要する時間も短いため施工性に優れ、シーリング材等への応用が期待で

きるものであった。
【０２１４】
そして、得られたウレタン硬化物は、剥離した際も金属製モールドへのブリードや汚染もなく、周囲への耐汚染性に優れるものであった。
【０２１５】
実施例２．
ポリオール（Ａ２）の代わりにポリオール（Ａ３）を用い、併せて柔軟性・反応性等を調整するため、添加剤、充填材の組成を変更した以外は、実施例１と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。
【０２１６】
得られた硬化性樹脂組成物は、モールドへの投入や塗工・引き伸ばし操作が可能であり施工性に優れる硬化性樹脂組成物であった。
【０２１７】
また、得られたウレタン硬化物は硬化進行に伴う発泡が見られず耐発泡性に優れる硬化性樹脂組成物であり、硬化に要する時間も短いため、施工性に優れるシーリング材等への応用が期待できるものであった。
【０２１８】
得られたウレタン硬化物は、剥離した際も金属製モールドへのブリードや汚染もなく、周囲への耐汚染性に優れるものであった。
【０２１９】
実施例３．
充填材量を増量し、可塑剤としてジオクチルフタレート［添加剤（Ｅ３）］を加えた以外は、実施例２と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。
【０２２０】
得られた硬化性樹脂組成物は、モールドへの投入や塗工・引き伸ばし操作が可能であり施工性に優れる硬化性樹脂組成物であった。
【０２２１】
また、得られたウレタン硬化物は硬化進行に伴う発泡が見られず耐発泡性に優れる硬化性樹脂組成物であり、硬化に要する時間も短いため、施工性に優れるシーリング材等への応用が期待できるものであった。
【０２２２】
得られたウレタン硬化物は、剥離した際も金属製モールドへのブリードや汚染もなく、周囲への耐汚染性に優れるものであった。
【０２２３】
実施例４．
ポリオール成分としてポリオール（Ａ１）のみを用い、充填材（Ｄ１）、添加剤（Ｅ２）を除いた以外は実施例１と同様の手法により半ペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。
【０２２４】
得られた硬化性樹脂組成物は、低粘度でモールドへの投入や塗工・引き伸ばし操作が容易であり施工性に優れる硬化性樹脂組成物であった。また、得られたウレタン硬化物は硬化進行に伴う発泡が見られず耐発泡性に優れる硬化性樹脂組成物であった。
【０２２５】
ウレタン化触媒を用いず３官能のポリオールを含まないため、硬化に要する時間は６時間を超えたが、１２時間以内に硬化が可能であり、シーリング材等への応用が可能なものであった。
【０２２６】
得られたウレタン硬化物は、剥離した際も金属製モールドへのブリードや汚染もなく、周囲への耐汚染性に優れるものであった。

【０２２７】
実施例５．
充填材（Ｄ１）、充填材（Ｄ２）を除き、添加剤（Ｅ２）を増量した以外は実施例１と同様の手法により液状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。
【０２２８】
得られた硬化性樹脂組成物は、モールドへの投入や塗工・引き伸ばし操作が可能であり施工性に優れる硬化性樹脂組成物であった。
【０２２９】
また、得られたウレタン硬化物は硬化進行に伴う発泡が軽微であり、充填材を用いないため泡抜け性が若干劣るが、良好な耐発泡性を示す硬化性樹脂組成物であった。硬化に要する時間も短いため、施工性に優れるシーリング材等への応用が期待できるものであった。さらには透明性が高いものであり、透明基材を用いる用途への展開が期待できるものであった。
【０２３０】
得られたウレタン硬化物は、剥離した際も金属製モールドへのブリードや汚染もなく、周囲への耐汚染性に優れるものであった。
【０２３１】
実施例６．
ポリイソシアネート（Ｃ）として、４，４’－ＭＤＩの代わりに、ＨＤＩイソシアヌレート（東ソー社製コロネートＨＸ）を用いた以外は実施例１と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。
【０２３２】
得られた硬化性樹脂組成物は、モールドへの投入や塗工・引き伸ばし操作が可能であり施工性に優れる硬化性樹脂組成物であった。
また、得られたウレタン硬化物は硬化進行に伴う発泡が見られず耐発泡性に優れる硬化性樹脂組成物であり、硬化に要する時間も短いため、施工性に優れるシーリング材等への応用が期待できるものであった。得られたウレタン硬化物は、剥離した際も金属製モールドへのブリードや汚染もなく、周囲への耐汚染性に優れるものであった。
【０２３３】
実施例７．
ＮＣＯ／ＯＨ比を２．１に変更した以外は実施例２と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。
【０２３４】
得られた硬化性樹脂組成物は、モールドへの投入や塗工・引き伸ばし操作が可能であり施工性に優れる硬化性樹脂組成物であった。
また、得られたウレタン硬化物は硬化進行に伴う発泡が見られず耐発泡性に優れる硬化性樹脂組成物であり、硬化に要する時間も短いため、施工性に優れるシーリング材等への応用が期待できるものであった。得られたウレタン硬化物は、剥離した際も金属製モールドへのブリードや汚染もなく、周囲への耐汚染性に優れるものであった。
【０２３５】
実施例８．
ポリオール（Ａ）とポリオール（Ｂ）の重量比率を６５：３５に変更した以外は実施例７と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。
得られた硬化性樹脂組成物は、モールドへの投入や塗工・引き伸ばし操作が可能であり施工性に優れる硬化性樹脂組成物であった。
【０２３６】
また、得られたウレタン硬化物は硬化進行に伴う発泡が見られず耐発泡性に優れる硬化性樹脂組成物であり、硬化に要する時間も短いため、施工性に優れるシーリング材等への

応用が期待できるものであった。

【０２３７】

得られたウレタン硬化物は、剥離した際も金属製モールドへのブリードや汚染もなく、周囲への耐汚染性に優れるものであった。

【０２３８】

以上の結果を表５に併せて示す。

【０２３９】

【表５】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
硬化性樹脂組成物［重量部］	プレポリマー1	100	－	－	－	100	－	－	－
	プレポリマー2	－	100	100	－	－	－	－	－
	プレポリマー3	－	－	－	100	－	－	－	－
	プレポリマー4	－	－	－	－	－	100	－	－
	プレポリマー5	－	－	－	－	－	－	100	－
	プレポリマー6	－	－	－	－	－	－	－	100
	充填材(D1)	80	80	120	－	－	80	80	80
	充填材(D2)	3	－	－	3	－	3	－	－
	添加剤(E1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	添加剤(E2)	0.1	0.3	0.3	－	0.5	0.3	0.3	0.3
	添加剤(E3)	－	－	10	－	－	－	－	－
評価	施工性	○	○	○	○	○	○	○	○
	押出性	○	○	○	○	○	○	○	○
	発泡性試験	○	○	○	○	△	○	○	○
	硬化性	○	○	○	△	○	○	○	○
	基材の汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○

【０２４０】

比較例１．

ポリオール（Ａ２）、ポリオール（Ｂ１）の代わりに、不飽和度の高いポリオール（Ａ５）ポリオール（Ｂ３）を用い、可塑剤として添加剤（Ｅ３）を１０部添加した以外は、実施例１と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。

【０２４１】

得られた硬化性樹脂組成物は、硬化進行に伴う発泡が多く見られ、耐発泡性に劣る硬化性樹脂組成物であり、硬化に要する時間も長いため養生期間を長く要するためシーリング材等において施工性に劣る硬化性樹脂組成物であった。

【０２４２】

得られたウレタン硬化物は、剥離した際に金属製モールドへの汚染が見られ、シーリング材等として使用した際に周囲を汚染する可能性が高いものであった。

【０２４３】

比較例２．

ポリオール（Ａ３）の代わりに、分子量１８４００と同等で分子量分布が広いポリオール（Ａ６）を用いた以外は実施例２と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。

【０２４４】

得られた硬化性樹脂組成物は、粘調で施工の際に気泡を噛みやすく施工性に劣り、硬化進行に伴う発泡が多く見られ、耐発泡性に劣る硬化性樹脂組成物であった。

【０２４５】

硬化に要する時間も比較例１より短いが、実施例２より長く養生期間を要する硬化性樹脂組成物であった。

得られたウレタン硬化物は、剥離した際に金属製モールドへの汚染が見られ、シーリング材等として使用した際に周囲を汚染する可能性が高いものであった。

【０２４６】

比較例３．

硬化性を改善するためウレタン化触媒量を増量し、充填材（Ｄ１）の添加量を低減した以外は比較例２と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。

【０２４７】

得られた硬化性樹脂組成物は、粘調で施工の際に気泡を噛みやすく施工性に劣り、硬化進行に伴う発泡が多く見られ、耐発泡性に劣る硬化性樹脂組成物であった。

【０２４８】

硬化に要する時間も改善はみられるが依然、実施例２より長く養生期間を要し、得られたウレタン硬化物も剥離した際に金属製モールドへの汚染が見られ、シーリング材等として使用した際に周囲を汚染する可能性が高いものであった。

【０２４９】

比較例４．

ポリオール（Ａ１）の代わりに不飽和度の高いポリオール（Ａ４）を用いた以外は実施例４と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。

【０２５０】

得られた硬化性樹脂組成物は、硬化進行に伴う発泡が多く見られ、耐発泡性に劣る硬化性樹脂組成物であり、硬化に要する時間も長いため養生期間を長く要するためシーリング材等において施工性に劣る硬化性樹脂組成物であった。

【０２５１】

得られたウレタン硬化物は、剥離した際に金属製モールドへの汚染が見られ、シーリング材等として使用した際に周囲を汚染する可能性が高いものであった。

【０２５２】

比較例５．

ポリオール（Ａ３）とポリオール（Ｂ１）の代わりにポリオール（Ａ６）とポリオール（Ｂ２）を用い、ポリオール（Ａ６）とポリオール（Ｂ２）の比率を９０：１０に変更した以外は実施例７と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。

【０２５３】

得られた硬化性樹脂組成物は、硬化進行に伴う発泡が多く見られ、耐発泡性に劣る硬化性樹脂組成物であり、硬化に要する時間も長いため養生期間を長く要するためシーリング材等において施工性に劣る硬化性樹脂組成物であった。

【０２５４】

得られたウレタン硬化物は、剥離した際に金属製モールドへの汚染が見られ、シーリング材等として使用した際に周囲を汚染する可能性が高いものであった。

【０２５５】

比較例６．

充填材（Ｄ１）を増量した分、施工性を改善するため、可塑剤として添加剤（Ｅ３）を１０部添加した以外は比較例５と同様の手法によりペースト状の硬化性樹脂組成物、及びウレタン硬化物を得た（プレポリマー法）。

【０２５６】

得られた硬化性樹脂組成物は、硬化進行に伴う発泡が多く見られ、耐発泡性に劣る硬化性樹脂組成物であり、硬化に要する時間も長いため養生期間を長く要するためシーリング材等において施工性に劣る硬化性樹脂組成物であった。

【０２５７】

得られたウレタン硬化物は、剥離した際に金属製モールドへの汚染が見られ、シーリン

グ材等として使用した際に周囲を汚染する可能性が高いものであった。

【０２５８】

以上の結果を表６に併せて示す。

【０２５９】

【表６】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
硬化性樹脂組成物［重量部］	プレポリマー7	100	−	−	−	−	−
	プレポリマー8	−	100	100	−	−	−
	プレポリマー9	−	−	−	100	−	−
	プレポリマー10	−	−	−	−	100	100
	充填材(D1)	80	80	50	−	80	120
	充填材(D2)	3	−	−	3	−	−
	添加剤(E1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	添加剤(E2)	0.1	0.3	0.5	−	0.3	0.3
	添加剤(E3)	10	−	−	−	−	10
評価	施工性	○	×(粘ちょう)	×(粘ちょう)	○	×(粘ちょう)	×(粘ちょう)
	押出性	○	×	×	○	×	×
	発泡性試験	×	×	×	×	×	×
	硬化性	×	△	△	×	△	△
	基材の汚染性	×	△	△	×	△	△

【０２６０】

実施例９．

プライマー処理した５ｃｍ角のＡｌ板の端面全てに、実施例１で作製した硬化性樹脂組成物を約５ｍｍ幅、２ｍｍ厚みで塗工し、ガラス基材を張り合わせて６時間静置して硬化を進行させ、ガラスと金属間のシーリング材として使用した。

【０２６１】

シーリング材組成物として容易に施工でき、シーリング材部は非発泡でタック性も低く、良好な硬化性、低汚染性、シール性を示した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	FI		テーマコード（参考）
	C09K	3/10	D

Fターム(参考) 4J002 BC032 BD032 BD102 BG062 CC032 CK021 CK041 DA036 DA096 DE106
DE116 DE136 DE236 DJ006 DJ016 DJ026 DJ036 DJ046 DL006 DM006
FA036 FD012 FD016 FD020 FD040 FD070 FD150 FD200 GJ02
4J034 BA07 BA08 CA03 CA04 CA05 CA13 CA15 CB02 CB03 CB04
CB05 CB07 CB08 CC03 CC12 CC52 CC61 CC62 CC65 CC67
CD13 DA01 DB04 DB05 DB07 DG02 DG03 DG04 DG05 DG08
DG09 DG10 DP12 EA04 EA07 EA12 HA01 HA07 HA09 HB05
HB06 HB07 HB08 HB09 HB12 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22
HC34 HC35 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 HC73
JA01 JA42 KA01 KB01 KB02 KC08 KC13 KC35 KD04 KD11
KD12 KD14 KD25 KE02 MA02 MA03 MA04 MA22 MA24 QA01
QA02 QA03 QA05 QA07 QB12 QB13 RA02 RA08 RA10 RA12
RA14