

1433867

200829623

文時黏貼條碼

公告本

766689

# 發明專利說明書

100年12月9日修正替換頁

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96123987

※申請日期：96年07月02日

※IPC分類：(084 65/336(2006.01)

(084 65/110(2006.01)

(084 65/100(2006.01)

## 一、發明名稱：

(中) 氧化烯聚合物之製造方法及硬化性組成物  
(英)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 旭硝子股份有限公司  
(英) ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED

代表人：(中) 1. 門松正宏  
(英) 1. KADOMATSU, MASAHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區丸之內一丁目5番1號  
(英) 5-1, MARUNOUCHI 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO 100-8405 JAPAN

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 木村裕二  
(英) KIMURA, YUJJI

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 鹽冶源市郎  
(英) ENNA, GENICHIROU

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 田中英明  
(英) TANAKA, HIDEAKI

國籍：(中) 日本  
(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/07/03 ; 2006-183287 有主張優先權

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：氧化烯聚合物之製造方法及硬化性組成物

令具有聚氧化烯鏈和羥基之聚合物 (pP)、與具有烷氧基甲矽烷基及異氰酸酯基之化合物 (U)，於具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下，進行尿烷化，製造具有尿烷鍵，且具有聚氧化烯鏈和烷氧基甲矽烷基之氧化烯聚合物 (P)，並作成含有此聚合物的硬化性組成物。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式 2



## 九、發明說明

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有尿烷鍵，且具有烷氧基甲矽烷基之氧化烯聚合物之製造方法及含有以此製造方法所得之聚合物的硬化性組成物。

### 【先前技術】

於聚氧化烯鏈之終端具有水解性矽基之聚合物（亦稱為改質聚矽氧聚合物）所構成的硬化性組成物為進行濕分硬化並且形成橡膠彈性優良的硬化物。因此，該硬化性組成物被廣泛使用作為接黏劑、塗覆劑、密封材。其中，亦以聚氧化烯鏈之終端具有甲基二甲氧基甲矽烷基之聚合物所構成的硬化性組成物，因為其優良的延伸物性，故廣被市場接受作為密封材（參照專利文獻 1）。

更且，含有具有聚氧化烯鏈和三烷氧基甲矽烷基之聚合物的硬化性組成物為硬化速度快，且交聯密度高，故可用於作為速硬化性之接黏劑、塗覆劑、密封材（參照專利文獻 2）。

該硬化性組成物已知有具有聚氧化烯鏈和在該聚氧化烯鏈端透過  $-OCH_2CH_2CH_2-$  基或  $-SCH_2CH_2CH_2-$  基結合之三烷氧基甲矽烷基的特定聚合物、和具有聚氧化烯鏈和在該聚氧化烯鏈端透過尿烷鍵結合之三烷氧基甲矽烷基的特定聚合物、及含有具有胺基和烷氧基甲矽烷基之化合物的硬化性組成物（參照專利文獻 3）。

此硬化性組成物中具有在聚氧化烯鏈端透過尿烷鍵結合之三烷氧基甲矽烷基的特定聚合物，以往，令聚氧化烯多元醇與含有異氰酸酯基之三烷氧基矽烷化合物，以有機錫化合物等之金屬觸媒進行尿烷化反應則可取得。

但是，此有機錫化合物等之金屬觸媒為由所得之特定聚合物中未完全除去此些觸媒且於硬化性組成物中被含有時，因亦作用為硬化性組成物的硬化觸媒，故具有硬化性組成物之貯藏安定性不夠充分的問題點。

專利文獻 1：特開平 03-072527 號公報

專利文獻 2：特開平 03-047825 號公報

專利文獻 3：特開平 10-245482 號公報

## 【發明內容】

（發明所欲解決之課題）

本發明為令具有聚氧化烯鏈及羥基之聚合物、與具有烷氧基甲矽烷基及異氰酸酯基之化合物進行尿烷化反應之具有尿烷鍵且具有烷氧基甲矽烷基之氧化烯聚合物的製造方法，及含有該聚合物的硬化性組成物，以依舊維持速硬化性，且提供貯藏安定性優良的硬化性組成物為其目的。

（解決課題之手段）

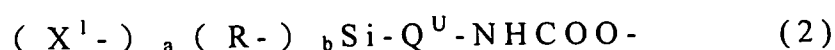
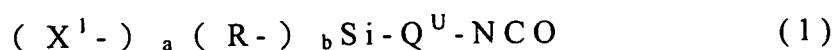
本發明者等人致力檢討之結果，發現令具有聚氧化烯鏈及羥基之聚合物、與具有烷氧基甲矽烷基及異氰酸酯基之化合物進行尿烷化反應時，經由使用具有有機配位子之

複合金屬氰化物錯合物觸媒，代替先前之有機錫化合物等之尿烷化觸媒作為觸媒，則可進行尿烷化反應，又，含有所得之聚合物的硬化性組成物，即使未除去具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒，亦為貯藏安定性優良，並且達到完成本發明。

本發明為具有下述之要旨。

1. 一種氧化烯聚合物 (P) (本發明中，亦稱為氧化烯聚合物 (P) 或聚合物 (P)) 之製造方法，其為具有尿烷鍵及烷氧基甲矽烷基之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其特徵為將具有聚氧化烯鏈及羥基之聚合物 (pP)、與具有烷氧基甲矽烷基及異氰酸酯基之化合物 (U)，於具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下，進行尿烷化反應者。

2. 如上述 1 中記載之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中化合物 (U) 為下述式 (1) 所示之化合物，且氧化烯聚合物 (P) 為具有下述式 (2) 所示基的聚合物；



(式中， $X^1$  各獨立為碳數 1~6 的烷氧基，R 為碳數 1~6 的烷基，a 為 2 或 3，b 為 0 或 1， $a+b$  為 3， $Q^U$  為碳數 1~20 的 2 價有機基)。

3. 如上述 1 或 2 中記載之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中對於聚合物 (pP) 的羥基總數之化合物 (U) 的異氰酸酯基的總數比 (異氰酸酯基 / 羥基) 為 0.8~1.05

4. 如上述 1~3 中任一項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒為，使具有活性氫原子的化合物進行環氧化物的開環聚合時所使用之具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒。

5. 如上述 1~4 中任一項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中聚合物 (pP) 為，在具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下，使具有活性氫原子的化合物進行環氧化物的開環聚合所得之聚合物 (pP1)，上述製造方法中之具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒為，製造該聚合物 (pP1) 所使用的具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒。

6. 如上述 1~5 中任一項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒中之有機配位子為至少 1 種選自乙二醇二甲醚 (glyme)、二乙二醇二甲醚 (diglyme)、三乙二醇二甲醚、第三丁醇、正丁醇、第二丁醇、異丁醇、第三戊醇、異戊醇、及乙二醇單第三丁醚所成群。

7. 如上述 1~5 中任一項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒中之有機配位子為乙二醇二甲醚 (glyme) 或第三丁醇。

8. 如上述 1~5 中任一項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒

中之有機配位子爲乙二醇二甲醚 (glyme)。

9. 一種硬化性組成物，其特徵爲含有如上述 1~8 中任一項之製造方法所得之具有尿烷鍵及具有烷氧基甲矽烷基的氧化烯聚合物 (P)。

10. 如上述 9 中記載之硬化性組成物，其中硬化性組成物更含有至少 1 種選自鈷、鋅及鐵所成群者，該含有量爲鈷、鋅及鐵之總量計爲 15~50ppm。

11. 如上述 9 或 10 中記載之硬化性組成物，其中氧化烯聚合物 (P) 於 50°C 下貯藏 4 週時的增黏率爲 20% 以下。

(發明之效果)

本發明之硬化性組成物可形成貯藏安定性優良，更且作業性優良，且拉伸強度等物性優良的硬化物。又，速硬化性優良。本發明之硬化性組成物可用於作爲各種用途所使用的接黏劑和密封材等。

#### 【實施方式】

於本說明書中，將數平均分子量記述爲  $M_n$ ，重量平均分子量記述爲  $M_w$ ，分子量分佈記述爲  $M_w/M_n$ 。

本發明之製造方法中所用的聚合物 (pP) 爲具有聚氧化烯鏈與羥基的聚合物。

聚合物 (pP) 中的聚氧化烯鏈爲由碳數 2~6 之環氧化物的開環聚合所形成之氧化烯聚合單位所構成爲佳，且由

環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、及環氧己烷所組成群中選出一種以上之環氧化物的開環聚合所形成之氧化烯聚合單位所構成者為更佳，並且由環氧丙烷之開環聚合所形成之氧化烯聚合單位所構成者為特佳。聚氧化烯鏈為由二種以上之氧化烯聚合單位所構成時，二種以上之氧化烯聚合單位的排列方式可為分段狀或無規狀均可。

羥基以配置於聚氧化烯鏈終端者為佳。

聚合物 ( pP ) 之每羥基的  $M_n$  為 1000~18000 為佳，且以 3000~15000 為特佳。

聚合物 ( pP ) 為在具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物的存在下，使具有活性氫原子的化合物進行環氧化物的開環聚合所得的聚合物 ( pP1 ) 。

此處，具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物，可列舉與本發明之尿烷化反應之使用作為觸媒之具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物為同樣之物質，且以六氰基鈷酸鋅或六氰基鐵鋅作為骨架，並且具有有機配位子者為佳。詳述於後。

令環氧化物開環聚合時所用之具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物的使用量，以 10~1000ppm 為佳，以 15~500ppm 為更佳，且以 20~300ppm 為再佳。

具有活性氫原子之化合物可使用一種，且亦可使用二種以上。具有活性氫原子之化合物以具有活性氫原子之有機化合物為佳，且以具有羥基或胺基之化合物為更佳，以具有 1~6 個，特別以 1~4 個羥基之化合物為特佳。

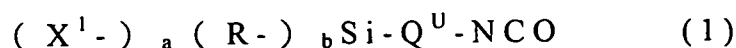
具有活性氫原子之有機化合物的具體例可列舉乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇、氫化雙酚 A、新戊二醇、聚丁二烯乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、烯丙醇、甲基丙烯酸醇、甘油、三羥甲基甲烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇等之醇類；聚氧丙烯單醇、聚氧丙烯二醇、聚氧丙烯三醇、聚氧乙烷單醇、聚氧乙烷二醇、聚氧乙烷三醇等之聚合物狀的醇類。聚合物狀醇之每羥基的  $M_n$  為 300~2000 為佳。

具有活性氫原子之化合物可使用一種，且亦可使用二種以上。於使用具有二種以上活性氫原子之化合物的情形中，使用具有二個羥基之聚合物狀醇、和具有三個羥基之聚合物狀醇為佳。

製造聚合物 ( pP1 ) 時的聚合溫度若適當選擇即可，但通常以 80~150℃ 為佳。

於本發明中，可使用一種聚合物 ( pP ) ，且亦可使用二種以上之聚合物 ( pP ) 。

本發明中所用之化合物 ( U ) 為具有烷氧基甲矽烷基及異氰酸酯基之化合物，較佳為下述式 ( 1 ) 所示之化合物。



( 式中， $X^1$  各獨立為碳數 1~6 的烷氧基， $R$  為碳數 1~6 的烷基， $a$  為 2 或 3， $b$  為 0 或 1， $a+b$  為 3， $Q^U$  為碳數 1~20 的 2 價有機基 ) 。

式 ( 1 ) 中之  $X^1$  為甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基

、戊氧基、或己氧基為佳，且以甲氧基為特佳。式（1）中之 2 個或 3 個之  $X^1$  可為相同基且亦可為不同基，且以相同基為佳。R 為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、或己基為佳，且以甲基為特佳。a 為 2 或 3，且以 3 為佳。

式（1）中之  $Q^U$  為碳數 1~20 的二價有機基。

此二價有機基為 1~14 之伸烷基為佳，且較佳為 1~10 之伸烷基，特佳為 1~5 之伸烷基。

二價有機基之特佳者為伸丙基、亞甲基。

化合物（U）之具體例可列舉 1-異氰酸酯甲基三甲氧基矽烷、2-異氰酸酯乙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯丁基三甲氧基矽烷、3-異氰酸酯戊基三甲氧基矽烷、1-異氰酸酯甲基三乙氧基矽烷、2-異氰酸酯乙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯丁基三乙氧基矽烷、3-異氰酸酯戊基三乙氧基矽烷、1-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷、1-異氰酸酯甲基二甲氧基甲基矽烷、1-異氰酸酯丙基三乙氧基矽烷，且以 3-異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷或 1-異氰酸酯甲基二甲氧基甲基矽烷為佳。

本發明中，聚合物（pP）與化合物（U）之尿烷化反應中所用之具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒，以鋅與鈷之組合、或鋅與鐵之組合所構成之複合金屬氰化物錯合物作為骨架者為佳。以六氰基鈷酸鋅作為骨架者、或以六氰基鐵鋅作為骨架者為特佳。

有機配位子為醚系配位子或醇系配位子為佳。醚系配

位子之具體例可列舉乙二醇二甲醚 ( glyme ) 、 二乙二醇二甲醚 ( diglyme ) 、 三乙二醇二甲醚。其中，以乙二醇二甲醚 ( glyme ) 為佳。醇系配位子之具體例可列舉第三丁醇、正丁醇、第二丁醇、異丁醇、第三戊醇、異戊醇、乙二醇單-第三丁醚。其中，以第三丁醇為佳。

本發明中，尿烷化反應中使用作為觸媒之具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物，若為令聚合物 ( pP ) 與化合物 ( U ) 進行尿烷化反應所得般被活化之狀態即可。

被活化狀態之具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒，可列舉例如，於具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物的存在下，具有使具有活性氫原子的化合物進行環氧化物的開環聚合時之狀態之有機配位子的複合金屬氰化物錯合物、和具有同樣狀態之有機配位子的複合金屬氰化物錯合物。此時，具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物可為剛開始環氧化物；開環聚合反應後的物質，且亦可為該開環聚合反應途中的物質，亦可為該開環聚合反應終了後的物質。

於本發明中，在具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下，使具有活性氫原子的化合物進行環氧化物的開環聚合所得之聚合物 ( pP1 ) ，並且未將其中所含製造聚合物 ( pP1 ) 所使用之具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒予以分離除去，就其原樣使用，且令聚合物 ( pP1 ) 與化合物 ( U ) 進行尿烷化反應為佳。於此情形中，具有令尿烷化反應為有效率地進行的效果。含有

製造聚合物 ( pP1 ) 所使用之具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒的聚合物 ( pP1 ) 組成物，可使用一種或組合使用二種以上。若使用二種以上含有製造聚合物 ( pP1 ) 所使用之具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒之聚合物 ( pP1 ) 組成物，則可調整所含有之具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒量。

具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒的使用量，若為可進行尿烷化反應的份量即可，相對於聚合物 ( pP ) 之質量，以換算金屬量為 5~200ppm 為佳，以 10~150ppm 為較佳，以 12~100ppm 為更佳，12~80ppm 為特佳，15~50ppm 為最佳。

具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒的使用量，於該有機配位子為醇系配位子之情況，相對於聚合物 ( pP ) 之質量，以換算金屬量為 15~45ppm 為佳，且以 15~25ppm 為特佳。若未滿 15ppm，則難進行尿烷化反應，若超過 45ppm，則於尿烷化反應中引起二聚物化等之異性化反應。若引起異性化反應，則不僅所得聚合物的黏度變高，且易引起貯藏時的增黏。

具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒的使用量，於該有機配位子為醚系配位子之情況，相對於聚合物 ( pP ) 之質量，以換算所含金屬量為 30~80ppm 為佳，且以 30~50ppm 為特佳，若未滿 30ppm，則難進行尿烷化反應，若超過 80ppm，則聚合物的貯藏安定性變差。

尿烷化反應的輔助觸媒除了複合金屬氰化物錯合物觸

媒以外，亦可使用下述之硬化觸媒。該觸媒的使用量相對於聚合物（pP）之質量，以 500ppm 以下為佳，且以 200ppm 以下為更佳。使用量若為上述之範圍則尿烷化反應後之產物的貯藏安定性優良。

於本發明中，對於尿烷化反應中聚合物（pP）的羥基總數之化合物（U）的異氰酸酯基的總數比（異氰酸酯基/羥基）為 0.80~1.05 為佳，且以 0.85~1.00 為特佳。於此範圍中，具有顯著提高含有聚合物（P）之硬化性組成物的速硬化性及貯藏安定性之效果。其理由雖未必明確，但因在此範圍中，即使於所得之聚合物（P）中殘存羥基，該羥基亦少，故與聚合物（P）中的烷氧基甲矽烷基進行醇交換反應的數目少，因此可維持聚合物（P）的貯藏安定性和貯藏後之聚合物（P）的速硬化性。又，可抑制尿烷化反應中的副反應（脲甲酸酯化反應、異氰脲酸酯化反應等），故難生成副反應物，且硬化性組成物難增黏。

尿烷化反應之溫度為 20~200℃ 為佳，以 50~150℃ 為更佳，且以 50~120℃ 為特佳。又，尿烷化反應為於惰性氣體（氮氣為佳）氛圍氣下進行為佳。

經由尿烷化反應所得之聚合物（P）並未將具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒予以分離除去，就其原樣，作成本發明之硬化性組成物。

本發明為含有上述製造方法所得之聚合物（P）的硬化性組成物。本發明之硬化性組成物即使未將具有有機配位子複合金屬氰化物錯合物觸媒分離除去，亦為貯藏安定

性優良。

於本發明之硬化性組成物中，含有至少一種選自鈷、鋅及鐵所成群為佳，且其含量為以鈷、鋅及鐵之合計量為15~50ppm為佳。

鈷、鋅及鐵為來自複合金屬氰化物錯合物觸媒的鈷、鋅及鐵為佳，特別，以來自六氰基鈷酸鋅或六氰基鐵鋅為佳。

本發明中，聚合物（P）於50℃貯藏4週時的增黏率為20%以下為佳，且以15%以下為較佳，以12%以下為更佳，以10%以下為特佳。

本發明之硬化性組成物於硬化時，可含有硬化觸媒。

此硬化觸媒若為以聚合物（P）之烷氧基甲矽烷基之水解反應催化交聯反應的化合物，則無特別限定。硬化觸媒的具體例可列舉有機錫化合物，含有錫以外金屬之有機金屬化合物、金屬有機醇鹽、含有錫以外金屬之錯合物、有機胺、其他觸媒。

有機錫化合物之具體例可列舉二醋酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OCOCH=CHCOO(n-C_4H_9))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOOCH_3)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOO(n-C_4H_9))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(OCOCH=CHCOO(iso-C_8H_{17}))_2$ 等之有機錫羧酸鹽； $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO)$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2CH_2COO)$ 、 $(n-$

$C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOCH_2CH_2OCOCH_2S)$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(SCH_2COO(iso-C_8H_{17}))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO(iso-C_8H_{17}))_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COO(n-C_8H_{17}))_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2SnS$ 、 $(C_8H_{17})_2Sn(SCH_2COOC_8H_{17})_2$  等之含有硫原子的有機錫化合物； $(n-C_4H_9)_2SnO$ 、 $(n-C_8H_{17})_2SnO$  等之有機錫氧化物化合物；有機錫氧化物與酯（矽酸乙酯、順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸二乙酯、順丁烯二酸二辛酯、苯二甲酸二甲酯、苯二甲酸二乙酯、苯二甲酸二辛酯等）反應所得之反應產物； $(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(acac)$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(etac)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(etac)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(etac)$ 、雙乙醯丙酮錫等之有機錫化合物的嵌合物；有機錫化合物之嵌合物與烷氧基矽烷（四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷等）反應所得之反應產物； $(n-C_4H_9)_2(CH_3COO)SnOSn(OCOCH_3)(n-C_4H_9)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2(CH_3O)SnOSn(OCH_3)(n-C_4H_9)_2$  等之具有  $-SnOSn-$  鍵的有機錫化合物；2-乙基己酸錫、正辛酸錫、環烷酸錫、硬脂酸錫等之二價錫羧酸鹽。但， $acac$  為表示乙醯丙酮配位子， $etac$  為表示乙醯醋酸乙酯配位子（以下相同）。

含有錫以外金屬之有機金屬化合物的具體例可列舉羧酸鈣、羧酸鋯、羧酸鐵、羧酸鈾、三-2-乙基己酸鉍等之羧酸鉍、羧酸鉛、羧酸鈦、羧酸鎳。

有機金屬醇鹽之具體例可列舉四異丙基鈦酸酯、四丁基鈦酸酯、四甲基鈦酸酯、四(2-乙基己基鈦酸酯)等之鈦醇鹽；異丙醇鋁、單-第二丁氧基鋁二異丙醇鹽等之鋁醇鹽；正丙醇銦、正丁醇銦等之銦醇鹽；四乙醯丙酮鈦、乙基乙醯醋酸鈦、伸辛基乙二醇鈦、乳酸鈦等之鈦醇鹽。

含有錫以外金屬之錯合物的具體例可列舉三乙醯丙酮鋁、三乙基乙醯醋酸鋁、二異丙氧基鋁乙基乙醯醋酸酯等之鋁嵌合物；四乙醯丙酮銦、雙乙醯丙酮銦、乙醯丙酮銦雙乙基乙醯醋酸酯、醋酸銦等之銦嵌合物。

有機胺之具體例可列舉丁胺、己胺、辛胺、癸胺、月桂胺等之脂肪族單胺；乙二胺、己二胺等之脂肪族二胺；三乙胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺等之脂肪族聚胺；哌啶、哌吡等之雜環式胺類；間苯二胺等之芳香族胺；單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等之烷醇胺；環氧樹脂硬化中所用的各種改質胺。

其他之硬化觸媒的具體例可列舉磷酸、對-甲苯磺酸、苯二甲酸。

硬化觸媒由操作性之觀點而言，以有機錫化合物為佳。由速硬化性之觀點而言，以 $(n-C_4H_9)_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_8H_{17})_2Sn(acac)_2$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})(acac)$ 、 $(n-C_4H_9)_2Sn(etac)_2$ 、或 $(n-C_8H_{17})_2Sn(etac)_2$ 為特佳。

又，亦可適當選擇硬化觸媒以控制硬化性組成物的硬化速度。例如，經由選擇活性低之觸媒作為硬化觸媒，則

亦可減慢本發明之硬化性組成物的硬化速度。

活性低之觸媒的具體例可列舉特定之配位子中含有硫原子的有機錫化合物（Clonpton 公司製商品名 UL-29、日東化成公司製商品名 Neostan U-860 等）。

本發明之硬化性組成物，亦可含有一種硬化觸媒，且亦可含有二種以上之硬化觸媒。含有二種以上硬化觸媒時，本發明之硬化性組成物由於硬化性優良，故含有有機錫化合物與有機胺為佳。

本發明之硬化性組成物為相對於聚合物（P）之 100 質量份，含有硬化觸媒 0.001~10 質量份為佳。此時，硬化速度快，且硬化時的發泡被抑制，更且具有硬化物之耐久性優良的效果。

本發明之硬化性組成物亦可進一步含有充填材、可塑劑、接黏性賦予劑、溶劑、脫水劑、觸變賦予劑、防老化劑、及顏料所成群中選出一種以上之添加劑。

本發明中充填劑的具體例可列舉碳酸鈣、碳酸鈣、二氧化矽、矽酸酐、碳黑、碳酸鎂、矽藻土、黏土、滑石、氧化鈦、膨潤土、氧化鐵、氧化鋅、木炭、木漿、木綿片、雲母、核桃殼粉、稻殼粉、充填材可為微小粉體，且亦可為微小中空體（二氧化矽球、cirrus 球、玻璃球、樹脂球等）。本發明之硬化性組成物可含有一種充填材，且亦可含有二種以上之充填材。

碳酸鈣以經脂肪酸或樹脂酸予以表面處理的碳酸鈣為佳。碳酸鈣為平均粒徑  $1\ \mu\text{m}$  以下之膠質碳酸鈣、平均粒

徑  $1\sim 3\ \mu\text{m}$  之輕質碳酸鈣、或平均粒徑  $1\sim 20\ \mu\text{m}$  之重質碳酸鈣為佳。

本發明之硬化性組成物為相對於聚合物 (P) 之 100 質量份，含有充填材 1000 質量份以下為佳，且以含有 50~250 質量份為特佳。

本發明中之可塑劑可列舉苯二甲酸二辛酯、苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸丁基苄酯等之苯二甲酸酯類；己二酸二辛酯、琥珀酸雙(2-甲基壬基)酯、癸二酸二丁酯、油酸丁酯等之脂肪族羧酸酯類；季戊四醇酯等之醇酯類；磷酸三辛酯、磷酸三甲酚酯等之磷酸酯類；環氧化大豆油、4,5-環氧六氫苯二甲酸二辛酯、環氧硬脂酸苄酯等之環氧系可塑劑；氯化石蠟；二元酸與二元醇反應所得之聚酯系可塑劑類；聚氧丙二醇等之聚醚系可塑劑；聚- $\alpha$ -甲基苯乙烯、聚苯乙烯等之苯乙烯系可塑劑；聚丁二烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、聚氯丁烯、聚異戊二烯、聚丁烯、氯化聚丁烯、環氧化聚丁二烯等之高分子可塑劑。

本發明之硬化性組成物為相對於聚合物 (P) 之 100 質量份，含有可塑劑 300 份以下為佳且以含有 20~150 質量份為特佳。

本發明中之接黏性賦予劑的具體例可列舉具有(甲基)丙烯醯氧基之矽烷、具有胺基之矽烷、具有環氧基之矽烷、具有羧基之矽烷等之有機矽烷偶合劑；異丙基三(N-胺乙基-胺乙基)丙基三甲氧基鈦酸酯、3-氫硫丙基三甲氧基鈦酸酯等之有機金屬偶合劑；環氧樹脂。

具有（甲基）丙烯醯氧基之矽烷的具體例可列舉 3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷。

具有胺基之矽烷的具體例可列舉 3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-（2-胺乙基）-3-胺丙基三甲氧基矽烷、N-（2-胺乙基）-3-胺丙基甲基二甲氧基矽烷、N-（2-胺乙基）-3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-脲丙基三乙氧基矽烷、N-（N-乙烯苄基-2-胺乙基）-3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-苯胺丙基三甲氧基矽烷。

具有環氧基之矽烷的具體例可列舉 3-縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧丙基三乙氧基矽烷。

含有羧基之矽烷類的具體例可列舉 2-羧乙基三乙氧基矽烷、2-羧乙基苯基雙（2-甲氧乙氧基）矽烷、N-（N-羧甲基-2-胺乙基）-3-胺丙基三甲氧基矽烷等。

又，亦可使用令二種以上之矽烷偶合劑反應所得的反應物。該反應物可列舉令具有胺基之矽烷與具有環氧基之矽烷反應所得的反應物、令具有胺基之矽烷與具有（甲基）丙烯醯氧基之矽烷反應所得的反應物、令具有環氧基之矽烷與具有氫硫基之矽烷反應所得的反應物、具有不同氫硫基之矽烷的反應物。

環氧樹脂的具體例可列舉雙酚 A-二縮水甘油醚型環氧樹脂、雙酚 F-二縮水甘油醚型環氧樹脂、四溴雙酚 A-

縮水甘油醚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 A-環氧丙烷加成物之縮水甘油醚型環氧樹脂、4-縮水甘油氧基苯甲酸縮水甘油酯、苯二甲酸二縮水甘油酯、四氫苯二甲酸二縮水甘油酯、六氫苯二甲酸二縮水甘油酯、二縮水甘油酯系環氧樹脂、間-胺基酚系環氧樹脂、二胺基二苯基甲烷系環氧樹脂、尿烷改質環氧樹脂、N,N-二縮水甘油基苯胺、N,N-二縮水甘油基-鄰-甲苯胺、三縮水甘油基異氰脲酸酯、聚伸烷基二元醇二縮水甘油醚、多元醇（甘油等）之縮水甘油醚、乙內醯脲型環氧樹脂、不飽和聚合物（石油樹脂等）環氧樹脂。

本發明之硬化性組成物為含有前述矽烷偶合劑時，相對於聚合物（P）之 100 質量份，含有矽烷偶合劑超過 0~30 質量份為佳。本發明之硬化性組成物為含有前述環氧樹脂時，相對於聚合物（P）之 100 質量份，含有環氧樹脂之 100 質量份以下為佳。

本發明中溶劑的具體例可列舉脂肪族烴類、芳香族烴類、鹵化烴類、醇、酮、酯、醚、酯醇、酮醇、醚醇、酮醚、酮酯、酯醚。於使用醇之情形中，提高硬化性組成物的保存安定性。醇以碳數 1~10 之烷醇為佳，且以甲醇、乙醇、異丙醇、異戊醇、或己醇為更佳，以甲醇或乙醇為特佳。

本發明之硬化性組成物為含有溶劑時，相對於聚合物（P）之 100 質量份，含有溶劑 500 質量份以下為佳。

本發明中之脫水劑的具體例可列舉鄰-甲酸三甲酯、

鄰-甲酸三乙酯、鄰-甲酸三丙酯、鄰-甲酸三丁酯等之鄰-甲酸三烷酯；鄰-醋酸三甲酯、鄰-醋酸三乙酯、鄰-醋酸三丙酯、鄰-醋酸三丁酯等之鄰-醋酸三烷酯。

本發明之硬化性組成物為含有溶劑時，相對於聚合物（P）之100質量份，含有脫水劑0.001~30質量份為佳。

本發明中之觸變賦予劑的具體例可列舉氫化蓖麻油、脂肪酸醯胺。

本發明中之防老化劑的具體例可列舉聚尿烷樹脂用之抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑。防老化劑之具體例可列舉受阻胺系、苯并三唑系、二苯酮系、苯甲酸酯系、氰基丙烯酸酯系、丙烯酸酯系、受阻酚系、磷系、或硫系之防老化劑。

本發明中顏料的具體例可列舉氧化鐵、氧化鉻、氧化鈦等之無機顏料；酞菁藍、酞菁綠等之有機顏料。

本發明之硬化性組成物的製造方法並無特別限定，例如，於含有聚合物（P）100質量份、和前述硬化觸媒、前述充填材、前述接黏性賦予劑、前述溶劑、前述觸變賦予劑、前述防老化劑、前述顏料等（以下，稱為其他成分）之情況，配合其他成分之順序並無特別限定，但將本發明之硬化性組成物與硬化觸媒以外之其他成分混合後，混合硬化觸媒為佳。

又，本發明之硬化性組成物的硬化方法並無特別限定，但以使用令本發明之硬化性組成物與所欲之其他成分混合密封並保存，且於使用時經由空氣中的濕氣令硬化性組

成物硬化之一液型硬化組成物的硬化方法，及將本發明之硬化性組成物與所欲之其他成分於使用時混合，且適當硬化之二液型硬化組成物的硬化方法為佳。

本發明之硬化性組成物可形成硬化性和貯藏安定性高，且具有良好機械物性的硬化物。本發明之硬化性組成物為以覆被密封用之硬化組成物型式，被用於作為建築用密封膠、防水材、接黏劑、塗覆劑，特別可用於作為接黏劑。

本發明之硬化性組成物所構成之接黏劑的較佳使用態樣，可列舉將本發明之硬化性組成物與所欲之其他成分配合密封並保存，且使用時經由空氣中的濕氣令接黏劑硬化的一液硬化型接黏劑，將本發明之硬化性組成物與所欲之其他成分於使用時混合並且硬化的二液硬化型接黏劑。

#### 實施例

以下，根據實施例具體說明本發明，但本發明不被其所限定。

將相對於聚合物（pP）之羥基總量之化合物（U）的異氰酸酯基總量之比，稱為 NCO/OH。聚合物（pP）之羥基總量為根據 JIS K1557 6.4 所測定之羥基價（mgKOH/g）而算出。

分子量與分子量分佈為根據膠滲透層析法（標準品：聚苯乙烯）測定。

## 〔實施例 1〕

於附有攪拌機之不銹鋼製 10000 毫升的耐壓反應器內，將作為引發劑之聚氧丙烯二醇 ( $M_n=1000$ ) 投入 500 克、及作為觸媒之以第三丁醇為配位子之六氰基鈷酸鋅的複合金屬氰化物錯合物投入 500 毫克。反應器以氮氣更換後，升溫至  $140^\circ\text{C}$ ，於反應器中供給 50 克之環氧丙烷令其反應。反應器內之壓力降低後，將 4500 克之環氧丙烷以約 80 克/小時的速度於反應器內供給。歷 6 小時 20 分鐘終止環氧丙烷的供給，再繼續攪拌 1 小時。其間，將反應器內之內溫保持於  $140^\circ\text{C}$ 、攪拌速度保持於 300rpm，令反應進行。經由此反應所得之聚醚多元醇（多元醇 A）的數平均分子量 ( $M_n$ ) 為 10000、分子量分佈  $M_w/M_n$  為 1.091。以原子吸光法測定複合金屬氰化物錯合物的殘存量。複合金屬氰化物錯合物的殘存量，鋅為 15.6ppm，鈷為 6.7ppm。

將含有上述殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒之聚醚多元醇（多元醇 A），於 3000 毫升之耐壓反應器內投入 2000 克，於  $110^\circ\text{C}$  加溫，並且進行真空脫水。其後，反應器於氮氣更換後降溫至  $50^\circ\text{C}$  為止，令 NCO/OH（莫耳比）為 0.97 般，投入 86.5 克  $\gamma$ -異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷（純度 95%），並於殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下以  $80^\circ\text{C}$  加溫，保持 8 小時，進行尿烷化反應。所得之聚合物為以 FT-IR 確認異氰酸酯的波峯消失後，冷卻至常溫為止，取得數平均分子量 11000、分子量分佈  $M_w/M_n=1.095$  之終端具有三甲氧基甲矽烷基的聚合物（聚合物 A）

)。

[ 實施例 2 ]

除了令第三丁醇作為配位子之六氰基鈷酸鋅的複合金屬氰化物錯合物為 350 毫克以外，以實施例 1 同樣之方法，取得聚醚多元醇（多元醇 B）。此聚醚多元醇（多元醇 B）的數平均分子量（ $M_n$ ）為 10000、分子量分佈  $M_w/M_n$  為 1.091。殘存複合金屬氰化物錯合物的殘存量，鋅為 11.3ppm，鈷為 4.8ppm。

將含有上述殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒之聚醚多元醇（多元醇 B），於 3000 毫升之耐壓反應器內投入 2000 克，於 110°C 加溫，並且進行真空脫水。其後，反應器於氮氣更換後降溫至 50°C 為止，令 NCO/OH（莫耳比）為 0.97 般，投入 86.4 克  $\gamma$ -異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷（純度 95%），並於殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下以 80°C 加溫，保持 8 小時，進行尿烷化反應。所得之聚合物為以 FT-IR 確認異氰酸酯的波峯消失後，冷卻至常溫為止，取得數平均分子量 11000、分子量分佈  $M_w/M_n = 1.094$  之終端具有三甲氧基甲矽烷基的聚合物（聚合物 B）。

[ 實施例 3 ]

除了令第三丁醇作為配位子之六氰基鈷酸鋅的複合金屬氰化物錯合物為 250 毫克以外，以實施例 1 同樣之方法

，取得聚醚多元醇（多元醇 C1）。此聚醚多元醇（多元醇 C1）的數平均分子量（Mn）為 10000、分子量分佈 Mw/Mn 為 1.090。殘存複合金屬氰化物錯合物的殘存量，鋅為 7.9ppm，鈷為 3.4ppm。

除了令乙二醇二甲醚作為配位子之六氰基鈷酸鋅的複合金屬氰化物錯合物為 1000 毫克以外，以實施例 1 同樣之方法，取得聚醚多元醇（多元醇 C2）。此聚醚多元醇（多元醇 C2）的數平均分子量（Mn）為 10000、分子量分佈 Mw/Mn 為 1.150。殘存複合金屬氰化物錯合物的觸媒量，鋅為 28.7ppm，鈷為 12.3ppm。

將多元醇 C1 與多元醇 C2，以 40：60 之質量比率混合，取得多元醇 C。

將含有上述殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒之聚醚多元醇（多元醇 C），於 3000 毫升之耐壓反應器內投入 2000 克，於 110℃ 加溫，並且進行真空脫水。其後，反應器於氮氣更換後降溫至 50℃ 為止，令 NCO/OH（莫耳比）為 0.97 般，投入 86.7 克  $\gamma$ -異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷（純度 95%），並於殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下以 80℃ 加溫，保持 8 小時，進行尿烷化反應。所得之聚合物為以 FT-IR 確認異氰酸酯的波峯消失後，冷卻至常溫為止，取得數平均分子量 11000、分子量分佈 Mw/Mn=1.180 之終端具有三甲氧基甲矽烷基的聚合物（聚合物 C）。

## 〔實施例 4〕

將含有上述殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒之聚醚多元醇（多元醇 C2），於 3000 毫升之耐壓反應器內投入 2000 克，於 110°C 加溫，並且進行真空脫水。其後，反應器於氮氣更換後降溫至 50°C 為止，令 NCO/OH（莫耳比）為 0.97 般，投入 86.7 克  $\gamma$ -異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷（純度 95%），並於殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下以 80°C 加溫，保持 8 小時，進行尿烷化反應。所得之聚合物為以 FT-IR 確認異氰酸酯的波峯消失後，冷卻至常溫為止，取得數平均分子量 11000、分子量分佈  $M_w/M_n=1.184$  之終端具有三甲氧基甲矽烷基的聚合物（聚合物 D）。

## 〔實施例 5〕

除了使用作為引發劑之聚氧丙烯二醇（ $M_n=1000$ ）為 300 克、及作為觸媒之以乙二醇二甲醚為配位子之六氰基鈷酸鋅的複合金屬氰化物錯合物為 970 毫克以外，以實施例 1 同樣之方法，取得聚醚多元醇（多元醇 D）。此聚醚多元醇（多元醇 D）之數平均分子量（ $M_n$ ）為 15500、分子量分佈  $M_w/M_n$  為 1.190。殘存複合金屬氰化物錯合物的觸媒量，鋅為 21.5ppm，鈷為 9.2ppm。

將含有上述殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒之聚醚多元醇（多元醇 D），於 3000 毫升之耐壓反應器內投入 2000 克，於 110°C 加溫，並且進行真空脫水。其後，反應

器於氮氣更換後降溫至 50°C 為止，令 NCO/OH (莫耳比) 為 0.97 般，投入 55.1 克  $\gamma$ -異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷 (純度 95%)，並於殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下以 80°C 加溫，保持 8 小時，進行尿烷化反應。所得之聚合物為以 FT-IR 確認異氰酸酯的波峯消失後，冷卻至常溫為止，取得數平均分子量 17000、分子量分佈  $M_w/M_n=1.244$  之終端具有三甲氧基甲矽烷基的聚合物 (聚合物 E)。

[ 比較例 1 ]

將實施例 3 所得之多元醇 C1，於 3000 毫升之耐壓反應器內投入 2000 克，於 110°C 加溫，並且進行真空脫水。其後，反應器於氮氣更換後降溫至 50°C 為止，再添加 50ppm 二月桂酸二丁基錫 (DBTDL)，令 NCO/OH (莫耳比) 為 0.97 般，投入 55.1 克  $\gamma$ -異氰酸酯丙基三甲氧基矽烷 (純度 95%)，並於殘存複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下以 80°C 加溫，保持 8 小時，進行尿烷化反應。所得之聚合物為以 FT-IR 確認異氰酸酯的波峯消失後，冷卻至常溫為止，取得數平均分子量 11000、分子量分佈  $M_w/M_n=1.136$  之終端具有三甲氧基甲矽烷基的聚合物 (聚合物 F)。

[ 硬化性組成物的物性評價 ]

[ 其 1 ] 硬化性組成物之增黏率的測定例

進行聚合物 A~F 之增黏率的測定。增黏率的測定為使用 B 型黏度計（使用旋轉子：No.6、測定溫度：25℃、迴轉數：10.5 迴轉/分鐘）進行。測定剛調製後之聚合物黏度視為初期黏度（ $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ），並測定聚合物於 50℃ 分別貯藏 1 週、2 週、3 週、4 週後之聚合物的黏度視為後期黏度，算出增黏率。所謂增黏率為表示（後期黏度 - 初期黏度）/ 初期黏度之 % 值。結果示於表 1。

〔表 1〕

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1
尿烷化反應之原料多元醇							
多元醇A		100					
多元醇B			100				
多元醇C1				40			100
多元醇C2				60	100		
多元醇D						100	
多元醇中之複合金屬氰化錯 合物觸媒之殘存量							
殘存鋅量(ppm)		15.6	11.3	20.4	28.7	21.5	7.9
殘存鈷量(ppm)		6.7	4.8	8.7	12.3	9.2	3.4
殘存金屬合計量(ppm)		22.3	16.1	29.1	41.0	30.7	11.3
先前之尿烷化觸媒之使用量							
DBTDL(ppm)							50
相對於多元醇之OH基之 $\gamma$ - 異氰酸酯丙基		0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
尿烷化之聚合物(P)		聚合物A	聚合物B	聚合物C	聚合物D	聚合物E	聚合物F
黏度 (mPa·s)	初期	7520	7440	7430	7530	19010	7460
	1週後(50°C)	7540	7540	7550	7560	19150	7980
	2週後(50°C)	7650	7620	7620	7680	19240	8430
	3週後(50°C)	7760	7740	7760	7870	19500	8790
	4週後(50°C)	7860	7840	7820	7940	19970	9340
增黏率	1週後(50°C)	0%	1%	2%	0%	1%	7%
	2週後(50°C)	2%	2%	3%	2%	1%	12%
	3週後(50°C)	3%	4%	4%	5%	3%	18%
	4週後(50°C)	5%	5%	5%	5%	5%	25%

## 〔其 2〕硬化性組成物之拉引試驗例

於聚合物 A~F 之各 100 質量份中，加入作為充填材之表面處理碳酸鈣（白石工業公司製 白艷華 CCR）75 質量份、作為充填材之重質碳酸鈣（白石 Calcinm 公司製

Whiton SB) 75 質量份，作為可塑劑之苯二甲酸雙-2-乙基己酯 (DOP) 40 質量份，作為觸變性賦予劑之氫化蓖麻油 (楠本化成公司製 Dispalon 6500) 3 質量份，並以游星式攪拌器 (Clabow 公司製) 予以攪拌混合。其次，將溫度下降至 25℃ 後，加入乙烯基三甲氧基矽烷 (信越化學公司製 KBM-1003) 1 質量份、3-縮水甘油氧丙基三甲氧基矽烷 (信越化學公司製 KBM-403) 1 質量份並且攪拌混合。其次，加入作為硬化觸媒之二月桂酸二丁基錫 (DBTDL) 1 質量份，並攪拌混合取得硬化性組成物 (1) ~ (6)。

對於硬化性組成物 (1) ~ (6) 分別進行拉引試驗。拉引試驗為根據 JIS K6251 進行。具體而言，使用硬化性組成物，作成厚度 2mm 之薄片，並以 23℃、濕度 50% 硬化熟化 7 日後，以 50℃、濕度 65% 熟化 7 日。更且，以 23℃、濕度 50% 放置 24 小時以上之後，打穿成 3 號啞鈴形狀，測定厚度後，使用萬能拉伸試驗機，測定 50% 拉伸應力 ( $N/mm^2$ ) (以下，亦稱為 M50)、拉伸應力 ( $N/mm^2$ ) (以下，亦稱為 T<sub>max</sub>)、及最大應力時的伸展率 (%) (以下，亦稱為 E)。結果示於表 2。

〔表 2〕

		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	比較例1
配 合 組 成	聚合物A	100					
	聚合物B		100				
	聚合物C			100			
	聚合物D				100		
	聚合物E					100	
	聚合物F						100
質 量 份	白氾化CCR	75	75	75	75	75	75
	Whiton SB	75	75	75	75	75	75
	DOP	40	40	40	40	40	40
	Dispalon 6500	3	3	3	3	3	3
	KBM1003	3	3	3	3	3	3
	KBM403	1	1	1	1	1	1
	DBTDL	1	1	1	1	1	1
硬化性組成物之種類		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
拉 伸 試 驗	伸展度(%)	116	116	117	118	477	114
	M50(N/mm <sup>2</sup> )	0.82	0.82	0.84	0.81	0.3	0.83
	Tmax(N/mm <sup>2</sup> )	1.28	1.27	1.30	1.27	1.14	1.22

由以上之結果可知，含有聚合物（P）之硬化性組成物為增黏率低且貯藏安定性優良，令硬化性組成物硬化所得之硬化物為強度優良。

#### 產業上之可利用性

本發明之硬化性組成物可形成機械強度優良之硬化物之速硬化性的貯藏安定性優良的硬化性組成物。本發明之硬化性組成物可用於作為密封材（建築用彈性密封材密封膠、複層玻璃用密封材等）、封閉劑（玻璃端部之防銹、防水用封閉劑、太陽電池裏面封閉劑等）、電氣絕緣材料

(電線、電纜用絕緣被覆劑)等領域中所用的接黏劑。又，本發明之硬化性組成物亦可使用作為黏著劑、塗料材料、薄膜材料、墊圈材料、注模材料。

另外，於 2006 年 7 月 3 日所申請之日本專利申請 2006-183287 號之說明書、申請專利範圍、圖面及摘要的全部內容於此處引用，並且以本發明之說明書揭示型式併入。

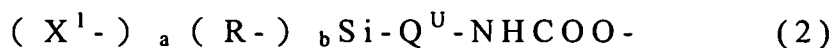
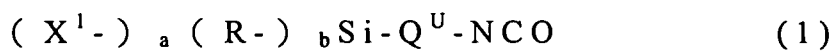
## 十、申請專利範圍

102年5月16日修正頁

1. 一種氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其特徵為於具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下，將具有使具有活性氫原子的化合物進行環氧烷的開環而得之聚氧化烯鏈及羥基之聚合物 (pP)、與具有烷氧基甲矽烷基及異氰酸酯基之化合物 (U)，在不去除製造聚合物 (pP) 時所使用之具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒下，進行尿烷化反應，

該具有有機配位子之複合金屬氰化物錯合物觸媒，當有機配位子為醇系配位子時，相對於聚合物 (pP) 之質量，以金屬量換算為 15~45ppm；當有機配位子為醚系配位子時，相對於聚合物 (pP) 之質量，以金屬量換算為 30~80ppm。

2. 如申請專利範圍第 1 項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中化合物 (U) 為下述式 (1) 所示之化合物，且氧化烯聚合物 (P) 為具有下述式 (2) 所示基的聚合物；



(式中， $X^1$  各獨立為碳數 1~6 的烷氧基，R 為碳數 1~6 的烷基，a 為 2 或 3，b 為 0 或 1，a+b 為 3， $Q^U$  為碳數 1~20 的 2 價有機基)。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中化合物 (U) 的異氰酸酯基相對於

聚合物 (pP) 的羥基總數的總數比 (異氰酸酯基 / 羥基) 爲 0.8~1.05。

4. 如申請專利範圍第 1 項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中聚合物 (pP) 爲，在具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒的存在下，使具有活性氫原子的化合物進行環氧化物的開環聚合所得之聚合物 (pP1)，如申請專利範圍第 1 項中所記載之具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒爲製造該聚合物 (pP1) 所使用的具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒。

5. 如申請專利範圍第 1 項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒中之有機配位子爲至少 1 種選自乙二醇二甲醚 (glyme)、二乙二醇二甲醚 (diglyme)、三乙二醇二甲醚、第三丁醇、正丁醇、第二丁醇、異丁醇、第三戊醇、異戊醇、及乙二醇單第三丁醚所成群。

6. 如申請專利範圍第 1 項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒中之有機配位子爲乙二醇二甲醚 (glyme) 或第三丁醇。

7. 如申請專利範圍第 1 項之氧化烯聚合物 (P) 之製造方法，其中具有有機配位子的複合金屬氰化物錯合物觸媒中之有機配位子爲乙二醇二甲醚 (glyme)。

8. 一種硬化性組成物，其特徵爲含有如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之製造方法所得之具有尿烷鍵

及具有烷氧基甲矽烷基的氧化烯聚合物 (P)。

9. 如申請專利範圍第 8 項之硬化性組成物，其中硬化性組成物更含有至少 1 種選自鈷、鋅及鐵所成群者，該含有量為鈷、鋅及鐵之總量計為 15~50ppm。

10. 如申請專利範圍第 8 項或第 9 項之硬化性組成物，其中氧化烯聚合物 (P) 於 50℃ 下貯藏 4 週時的增黏率為 20% 以下。