

(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2005-290164

(P2005-290164A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08L 33/04	C08L 33/04	4H017
C08F 8/42	C08F 8/42	4J002
// C09D 7/12	C09D 7/12	4J038
C09D 109/00	C09D 109/00	4J040
C09D 133/08	C09D 133/08	4J100
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-106140 (P2004-106140)

(22) 出願日 平成16年3月31日 (2004. 3. 31)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂

(74) 代理人 100090217

弁理士 三和 晴子

(72) 発明者 木村 和資

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72) 発明者 旭 誠司

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐候性に優れ、更に作業性も良好となる、加水分解性ケイ素含有基を有するアクリル系重合体を用いた硬化性組成物の提供。

【解決手段】 重合体と、該重合体中に分散したポリマー微粒子とを含有し、前記重合体が、主鎖にアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位を含み、加水分解性ケイ素含有基を1分子あたり少なくとも1個有する重合体(A)であり、

前記ポリマー微粒子が、主鎖にアルキレン骨格を有する重合体(b)が3次元架橋をしようおよび／またはしてなるポリマー微粒子(B)である、硬化性組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合体と、該重合体中に分散したポリマー微粒子とを含有し、

前記重合体が、主鎖にアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位を含み、加水分解性ケイ素含有基を1分子あたり少なくとも1個有する重合体（A）であり、

前記ポリマー微粒子が、主鎖にアルキレン骨格を有する重合体（b）が3次元架橋をしようおよび／またはしてなるポリマー微粒子（B）である、硬化性組成物。

【請求項 2】

前記ポリマー微粒子（B）が、架橋可能な官能基を有する前記重合体（b）の該官能基の反応により3次元架橋をしようおよび／またはしてなるポリマー微粒子（B）である請求項1に記載の硬化性組成物。 10

【請求項 3】

更に、前記重合体（A）の硬化触媒（C）を含有する請求項1または2に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記重合体（b）のアルキレン骨格が、イソブチレン単量体単位で構成される請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記重合体（b）のアルキレン骨格が、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン単量体単位で構成される請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。 20

【請求項 6】

前記重合体（b）が加水分解性ケイ素含有基を有し、前記ポリマー微粒子（B）が該重合体（b）の加水分解により3次元架橋をしようおよび／またはしてなる請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

前記重合体（b）がアルケニル基を有し、前記ポリマー微粒子（B）が該重合体（b）とヒドロシル基を有する化合物とのヒドロシル化反応により3次元架橋をしようおよび／またはしてなる請求項1～5のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

前記ポリマー微粒子（B）が、加水分解性ケイ素含有基を有する請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物。 30

【請求項 9】

前記ポリマー微粒子（B）が有する加水分解性ケイ素含有基の全部または一部が、シランカップリング剤との反応により該ポリマー微粒子（B）に導入されたものである、請求項8に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

前記シランカップリング剤が、アミノシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、メタクリルシラン、イソシアネートシラン、ケチミンシランもしくはこれらの混合物もしくは反応物である請求項9に記載の硬化性組成物。 40

【請求項 11】

前記シランカップリング剤の量が、前記重合体（A）100質量部に対し、0.1～10質量部である請求項9または10に記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

前記重合体（A）100質量部に対して、1～100質量部の前記ポリマー微粒子（B）を含有する請求項1～11のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

前記重合体（A）100質量部に対して、0.1～20質量部の前記硬化触媒（C）を含有する請求項3～12のいずれかに記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】 50

【技術分野】

【0001】

本発明は、加水分解性ケイ素含有基を有する（メタ）アクリル系重合体を用いた硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

加水分解性ケイ素含有基を有する重合体は、室温での優れた硬化性、配合設計の容易さ等から、シーリング材、接着剤等の用途の硬化性組成物に用いられている。特に、アクリル系（メタクリル系も含む。以下同じ。）の主鎖を有する重合体（例えば、特許文献1～5参照。）は、耐候性、耐熱性、耐油性および各種の被着体に対する接着性に優れるため、過酷な環境下において、シーリング材、シール剤、ポッティング剤、弾性接着剤、コーティング材、ライニング材、接着剤等の用途に好適に用いられる。また、リビングラジカル重合により合成されるアクリル系の主鎖を有する重合体は、比較的低粘度で取扱い性に優れるので、室温湿気硬化型一成分形組成物として好適に用いられる。

10

【0003】

【特許文献1】特開平9-272714号公報

【特許文献2】特開平11-43512号公報

【特許文献3】特開平11-80249号公報

【特許文献4】特開2000-154205号公報

【特許文献5】特開2003-96106号公報

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述したアクリル系の主鎖と加水分解性ケイ素含有基とを有する重合体を用いた組成物は、ポリイソブチレン系、シリコン系のシーリング材組成物と比べて、接着性、非汚染性に優れているものの、耐候性が劣るという問題を有しており、特に、建築用シーリング材としての使用には改善する余地があった。

したがって、本発明は、耐候性に優れ、更に作業性も良好となる、加水分解性ケイ素含有基を有するアクリル系重合体を用いた硬化性組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0005】

本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、加水分解性ケイ素含有基を有するアクリル系重合体に、特定の重合体が3次元架橋をしうるおよび／またはしてなるポリマー微粒子を分散させると、耐候性に優れ、作業性も良好となる硬化性組成物となることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、以下の（1）～（13）に示す硬化性組成物を提供する。

【0006】

（1）重合体と、該重合体中に分散したポリマー微粒子とを含有し、

上記重合体が、主鎖にアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位を含み、加水分解性ケイ素含有基を1分子あたり少なくとも1個有する重合体（A）であり、

40

上記ポリマー微粒子が、主鎖にアルキレン骨格を有する重合体（b）が3次元架橋をしうるおよび／またはしてなるポリマー微粒子（B）である、硬化性組成物。

【0007】

（2）上記ポリマー微粒子（B）が、架橋可能な官能基を有する上記重合体（b）の該官能基の反応により3次元架橋をしうるおよび／またはしてなるポリマー微粒子（B）である上記（1）に記載の硬化性組成物。

【0008】

（3）更に、上記重合体（A）の硬化触媒（C）を含有する上記（1）または（2）に記載の硬化性組成物。

50

【0009】

(4) 上記重合体 (b) のアルキレン骨格が、イソブチレン単量体単位で構成される上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の硬化性組成物。

【0010】

(5) 上記重合体 (b) のアルキレン骨格が、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン単量体単位で構成される上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の硬化性組成物。

【0011】

(6) 上記重合体 (b) が加水分解性ケイ素含有基を有し、上記ポリマー微粒子 (B) が該重合体 (b) の加水分解により3次元架橋をしうるおよび／またはしてなる上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の硬化性組成物。

10

【0012】

(7) 上記重合体 (b) がアルケニル基を有し、上記ポリマー微粒子 (B) が該重合体 (b) とヒドロシル基を有する化合物とのヒドロシル化反応により3次元架橋をしうるおよび／またはしてなる上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の硬化性組成物。

【0013】

(8) 上記ポリマー微粒子 (B) が、加水分解性ケイ素含有基を有する上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の硬化性組成物。

【0014】

(9) 上記ポリマー微粒子 (B) が有する加水分解性ケイ素含有基の全部または一部が、シランカップリング剤との反応により該ポリマー微粒子 (B) に導入されたものである、上記 (8) に記載の硬化性組成物。

20

【0015】

(10) 上記シランカップリング剤が、アミノシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、メタクリルシラン、イソシアネートシラン、ケチミンシランもしくはこれらの混合物もしくは反応物である上記 (9) に記載の硬化性組成物。

【0016】

(11) 上記シランカップリング剤の量が、上記重合体 (A) 100質量部に対し、0.1 ~ 10質量部である上記 (9) または (10) に記載の硬化性組成物。

【0017】

(12) 上記重合体 (A) 100質量部に対して、1 ~ 100質量部の上記ポリマー微粒子 (B) を含有する上記 (1) ~ (11) のいずれかに記載の硬化性組成物。

30

【0018】

(13) 上記重合体 (A) 100質量部に対して、0.1 ~ 20質量部の上記硬化触媒 (C) を含有する上記 (3) ~ (12) のいずれかに記載の硬化性組成物。

【発明の効果】

【0019】

以下に説明するように、本発明によれば、耐候性に優れ、更に作業性も良好となる、加水分解性ケイ素含有基を有するアクリル系重合体を用いた硬化性組成物を提供することができ、また、該硬化性組成物を用いた1成分形のシーリング材は、ポリイソブチレン系のシーリング材組成物に比べ深部硬化性が良好となるため非常に有用である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下に、本発明について詳細に説明する。

本発明の硬化性組成物は、重合体と、該重合体中に分散したポリマー微粒子とを含有し、該重合体が、主鎖にアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位を含み、加水分解性ケイ素含有基を1分子あたり少なくとも1個有する重合体 (A) であり、該ポリマー微粒子が、主鎖にアルキレン骨格を有する重合体 (b) が3次元架橋をしうるおよび／またはしてなるポリマー微粒子 (B) である、硬化性組成物である。

本発明の硬化性組成物は、実質的に、上記重合体 (A) と上記ポリマー微粒子 (B) と

50

の混合分散物となるものであり、重合体（A）の樹脂成分の共重合体やブレンド物ではなく、更に、上記重合体（A）の硬化触媒（C）を含有するのが好ましい。

次に、本発明の硬化性組成物に用いる重合体（A）、ポリマー微粒子（B）および所望により用いることができる硬化触媒（C）について詳述する。

【0021】

<重合体（A）>

本発明に用いられる重合体（A）は、主鎖がアクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位を含み、加水分解性ケイ素含有基を1分子あたり少なくとも1個有する重合体である。本発明においては、加水分解性ケイ素含有基は、重合体の分子内の末端に存在していても、側鎖に存在していてもよく、また、両方に存在していてもよい。

【0022】

アクリル酸アルキルエステル単量体単位としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-n-ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸ミリスチル、アクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸ビフェニルが挙げられる。

また、メタクリル酸エステル単量体単位としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸-n-ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ミリスチル、メタクリル酸セチル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベヘニル、メタクリル酸ビフェニルが挙げられる。

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】

重合体（A）の主鎖は、アクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位を含むものであれば特に限定されないが、これらの単量体単位の割合が50質量%を超えるのが好ましく、70質量%以上であるのがより好ましい。

【0024】

重合体（A）の主鎖は、アクリル酸アルキルエステル単量体単位および／またはメタクリル酸アルキルエステル単量体単位のほかに、これらと共重合性を有する単量体単位を含んでいてもよい。例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシ基を含有する単量体単位；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を含有する単量体単位；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を含有する単量体単位；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有する単量体単位；ポリオキシエチレンアクリレート、ポリオキシエチレンメタクリレート等は、湿分硬化性および内部硬化性の点で共重合効果を期待することができる。

そのほかに、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挙げられる。

【0025】

重合体（A）の単量体組成は、用途、目的等により適宜選択される。

例えば、単量体のアルキルエステル部分のアルキル鎖が長い場合には、ガラス転移温度が低くなり、硬化物の物性は軟らかいゴム状弾性体となる。逆に、短い場合には、ガラス

10

20

30

40

50

転移温度が高くなり、硬化物の物性も硬くなる。

一方、硬化後の物性は、重合体の分子量にも大きく依存する。

したがって、重合体（A）の単量体組成は、分子量を考慮しつつ、所望の粘度、硬化後の物性等に応じて、適宜選択すればよい。

【0026】

重合体（A）の主鎖は、制御されたビニル重合の方法等によって得ることができる。例えば、連鎖移動剤法、リビングラジカル重合法等によって、溶液重合法、塊重合法等を行って得ることができるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。

連鎖移動剤法においては、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合を行うことにより、末端に官能基を有する重合体を得ることも可能である。

10

リビングラジカル重合法においては、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することにより、ほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる。

連鎖移動剤法は、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないが、リビングラジカル重合法は、停止反応が起こりにくいため分子量分布が狭く（ M_w/M_n が1.1～1.5程度）、粘度が低い重合体を得ることができ、特定の官能基を有する単量体を重合体のほぼ任意の位置に導入することができるので好ましい。本発明においては、特開2003-313397号公報に記載されている方法が好適に用いられる。

反応は、通常、上述した単量体単位、ラジカル開始剤、連鎖移動剤、溶剤等を混合させて50～150℃で反応させることにより行われる。

20

【0027】

ラジカル開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイドが挙げられる。

連鎖移動剤としては、例えば、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等のメルカプタン類；含ハロゲン化合物が挙げられる。

溶剤としては、例えば、エーテル類、炭化水素類、エステル類等の非反応性の溶剤が好適に挙げられる。

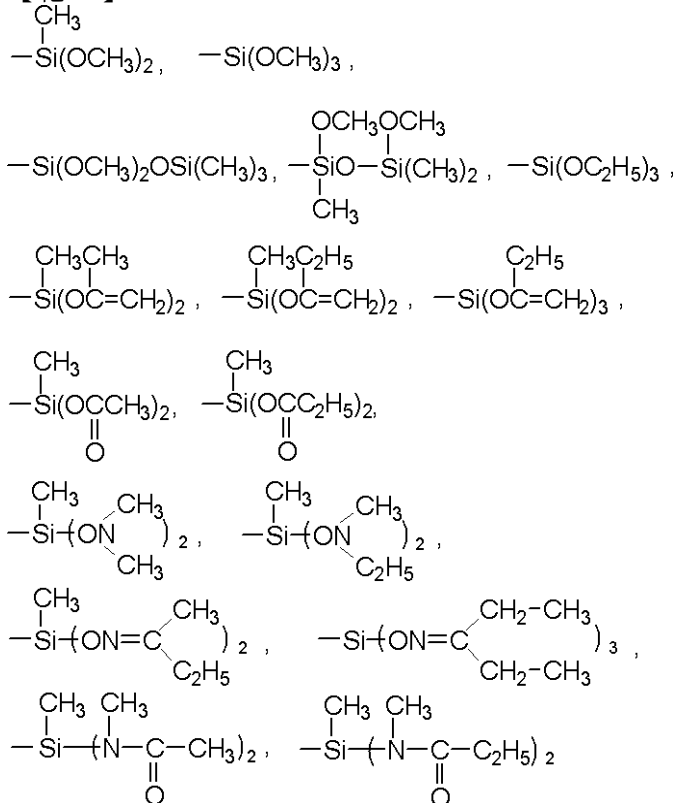
【0028】

加水分解性ケイ素含有基は、ケイ素原子に結合した1～3個のヒドロキシ基および／または加水分解性基を有し、湿気や架橋剤の存在下、必要に応じて触媒等を使用することにより縮合反応を起こしてシロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基である。例えば、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アシロキシシリル基、アミノシリル基、アミノオキシシリル基、オキシムシリル基、アミドシリル基が挙げられる。具体的には、下記式で例示される、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アシロキシシリル基、アミノシリル基、アミノオキシシリル基、オキシムシリル基、アミドシリル基等が好適に用いられる。

30

【0029】

【化 1】



10

20

【0030】

中でも、取扱いが容易である点で、アルコキシシリル基が好ましい。

アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基は、特に限定されないが、原料の入手が容易なことからメトキシ基、エトキシ基またはプロポキシ基が好適に挙げられる。

アルコキシシリル基のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基は、特に限定されず、例えば、水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素原子数が20以下である、アルキル基、アルケニル基もしくはアリールアルキル基が好適に挙げられる。

30

【0031】

重合体(A)が有する加水分解性ケイ素含有基の数は、1分子あたり少なくとも1個である。また、加水分解性ケイ素含有基の結合位置は、主鎖の末端であるのが好ましく、主鎖の末端のみであるのがより好ましい。

【0032】

重合体(A)の主鎖に加水分解性ケイ素含有基を導入する方法は、特に限定されず、例えば、(i)連鎖移動剤として加水分解性ケイ素含有基を含有するメルカプタンの存在下、上記単量体単位を重合させて分子末端に加水分解性ケイ素含有基を導入する方法、(ii)連鎖移動剤としてメルカプト基と加水分解性ケイ素含有基以外の反応性官能基とを有する化合物(例えば、アクリル酸)の存在下、上記単量体単位を重合させ、生成した共重合体を加水分解性ケイ素含有基とY基と反応しうる官能基とを有する化合物(例えば、イソシアネート基と $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基とを有する化合物)と反応させて分子末端に加水分解性ケイ素含有基を導入する方法、(iii)加水分解性ケイ素含有基を含有する化合物(例えば、アゾビスニトリル化合物、ジスルフィド化合物)を開始剤として上記単量体単位を重合させて分子末端に加水分解性ケイ素含有基を導入する方法、(iv)リビングラジカル重合法によって上記単量体単位を重合させて分子末端に加水分解性ケイ素含有基を導入する方法、(v)重合性不飽和結合と加水分解性ケイ素含有基とを有する化合物と上記単量体単位とを、加水分解性ケイ素含有基が1分子あたり少なくとも1個導入されるように単量体単位の使用比率、連鎖移動剤量、ラジカル開始剤量、重合温度等の重合条件

40

50

を選定して共重合させる方法が挙げられる。

【0033】

中でも、重合体（A）が、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体に加水分解性ケイ素含有基を有するヒドロシランをヒドロシリル化反応により付加することによる製造されるのが好ましい態様の一つである。

【0034】

末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体は、例えば、有機ハロゲン化合物またはハロゲン化スルホニル化合物を、開始剤と、触媒として周期表の第8族、第9族、第10族または第11族の元素を中心金属とする金属錯体とを用いて、重合することにより得られる、（メタ）アクリル系重合体の末端ハロゲン基を、アルケニル基に変換することにより製造することができる。

10

ここで、末端にハロゲン基を有する（メタ）アクリル系重合体は、従来、連鎖移動剤として、四塩化炭素、四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等のハロゲン化合物を用いて重合する方法により製造されてきた。

しかしながら、この方法では、重合体の両末端に確実にハロゲンを導入することが困難であった。

【0035】

これに対して、特開平1-247403号公報には、アルケニル基を有するジチオカーパメートまたはジアリルジスルフィドを連鎖移動剤として用いることにより、両末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体の製造方法が記載されている。また、特開平6-211922号公報には、水酸基含有ポリスルフィドまたはアルコール系化合物を連鎖移動剤として、末端に水酸基を有するアクリル系重合体を製造し、更に、水酸基の反応を利用して末端にアルケニル基を有するアクリル系重合体を製造する方法が記載されている。

20

しかしながら、これらの方法では、通常、重合体末端に確実にアルケニル基を導入することは困難である。

【0036】

一方、アルケニル基を経ないで加水分解性ケイ素含有基を有する（メタ）アクリル系重合体を得る方法として、特公平3-14068号公報には、（メタ）アクリル系モノマーを加水分解性ケイ素含有基含有メルカプタン、加水分解性ケイ素含有基含有ジスルフィドおよび加水分解性ケイ素含有基を有するラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法が記載されている。また、特公平4-55444号公報には、アクリル系モノマーを加水分解性ケイ素含有基含有ヒドロシラン化合物またはテトラハロシラン化合物の存在下に重合させる方法が記載されている。更に、特開平5-97921号公報には、加水分解性ケイ素含有基を有する安定カルバニオンを開始剤としてアクリル系モノマーをアニオン重合させ、重合末端を2官能性の求電子化合物と反応させて、末端に加水分解性ケイ素含有基を有するアクリル系重合体を製造する方法が記載されている。

30

しかしながら、これらの方法では、側鎖に官能基が導入されるなどの問題があった。即ち、末端に確実に加水分解性ケイ素含有基を導入することは困難であった。また、これらのラジカル重合で得られる重合体は、分子量分布が広く、粘度が高いという問題もあった。

40

【0037】

そこで、近年、アクリル系重合体の末端に官能基が確実に導入される方法として、リビングラジカル重合が注目されている。リビングラジカル重合は、特開平9-272714号公報等に記載されている。

特に、特開2000-154205号公報および特開2000-178456号公報には、リビングラジカル重合法の中でも、原子移動ラジカル重合法について詳しく記載されている。ここでは、開始剤として、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化合物またはハロゲン化スルホニル化合物が用いられ、触媒として、周期表第8族、第9族、第10族または第11族の元素を中心金属とする金属錯体が用いられる。また、末端に官能基を有する（メタ）アクリル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する

50

有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。

【0038】

また、特開2003-96106号公報には、(メタ)アクリル酸エステル単量体のラジカル重合を、開始剤として、2, 2'-アゾビス(ジメチルバレロニトリル)を用い、連鎖移動剤として、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等を用いて行うことが記載されている。ここでは、重合溶媒として2-プロパノール、イソブタノール等を用いられると、第三級炭素原子に結合した水素原子を有するため、連鎖移動剤としても作用し、連鎖移動剤の使用量を低減することができるなどの点で好ましいこと、および、芳香族溶剤を用いる場合よりも分子量分布を狭く制御することができることのため有用であると記載されている。

10

【0039】

以上のような、いずれかの重合法により得られる(メタ)アクリル系重合体から製造される重合体は、分子量分布が、通常のコポリ重合により得られる(メタ)アクリル系重合体と比較して、2.0以上であるのに対し、1.5以下と極めて狭く制御することができるという特徴を有しうするため、低粘度であり、末端への官能基導入率も極めて高い。

【0040】

重合体(A)の分子量は、特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)におけるポリスチレン換算での数平均分子量が500~100,000であるものが、重合時の難易度、相溶性、取扱い粘度の点で好ましい。中でも、数平均分子量1,000~50,000のものが強度と粘度とのバランスの点で好ましく、2,000~30,000のものが、作業性等取扱いの容易さ、接着性等の点で、より好ましい。

20

【0041】

重合体(A)は、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

【0042】

このような重合体(A)としては、公知のものを用いることができる。具体的には、例えば、鐘淵化学工業社製のSMA P(カネカテレケリックポリアクリレート) SA100S、SA110S、SA120SおよびSA200SX、鐘淵化学工業社製のカネカMSポリマーS943が挙げられる。

【0043】

<ポリマー微粒子(B)>

30

本発明に用いられるポリマー微粒子(B)は、主鎖にアルキレン骨格を有する重合体(b)が3次元架橋を施すおおよび／またはしてなるポリマー微粒子であり、上述した重合体(A)中に分散している。

以下に、重合体(b)について説明する。

【0044】

<重合体(b)>

重合体(b)は、主鎖にアルキレン骨格を有する重合体であって、架橋可能な官能基を有しているのが好ましい。

【0045】

重合体(b)の主鎖は、アルキレン骨格を有するものであれば特に限定されないが、イソブチレン単量体単位またはエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン単量体単位で構成されたアルキレン骨格を有しているのが好ましい。また、これらの単量体単位の割合が50質量%を超えるのが好ましく、70質量%以上であるのがより好ましい。

40

【0046】

ここで、イソブチレン単量体単位で構成されたアルキレン骨格は、具体的には、実質的にポリイソブチレン(PIB)で形成されたものである。

【0047】

また、エチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエン単量体単位で構成されたアルキレン骨格は、実質的に、エチレンと α -オレフィンと非共役ポリエンとをランダム共重合して製造したゴム状の三元共重合体(EPDM)で形成されたものである。なお、このEPD

50

Mは、エチレンプロピレンターポリマー（EPT）とも呼ばれているものである。

【0048】

ここで、 α -オレフィンとは、炭素原子数3～20の α -オレフィンが好ましく、その具体例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、炭素原子数3～10の α -オレフィン、特にプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。

10

【0049】

共重合体（EPDM）中に占めるエチレンと α -オレフィンとの割合（モル比）は、エチレン/ α -オレフィンで表して、60/40～80/20、好ましくは62/38～79/21、特に好ましくは65/35～78/22の範囲にある。この範囲であれば、良好なゴム弾性を示す共重合体を得られる。

【0050】

上記非共役ポリエンとしては、具体的には、例えば、1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエンなどの鎖状非共役ジエン；メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(2, 3-ジメチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-エチル-3-ブテニル)-2-ノルボルネン、5-(6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-メチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(3, 4-ジメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(3-エチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-(7-オクテニル)-2-ノルボルネン、5-(2-メチル-6-ヘプテニル)-2-ノルボルネン、5-(1, 2-ジメチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(5-エチル-5-ヘキセニル)-2-ノルボルネン、5-(1, 2, 3-トリメチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネンなどの環状非共役ジエン；2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2, 2-ノルボルナジエンなどのトリエン；等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0051】

共重合体（EPDM）中に占める非共役ポリエンの含量をヨウ素価で表すと、ヨウ素価が10～50、好ましくは15～40、さらに好ましくは18～35、特に好ましくは20～30であることが望ましい。ヨウ素価がこの範囲にあると、適度な有効網目鎖密度が得られることから圧縮永久歪みが小さく、また耐環境劣化性が良好である。

40

【0052】

このような共重合体（EPDM）は、その1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いることができ、その変性物を用いることもできる。なお、この共重合体（EPDM）は、「ポリマー製造プロセス」（（株）工業調査会発行、P. 309～330）などに記載されている方法によって容易に製造することができる。

【0053】

このような主鎖を有する重合体（b）は、架橋可能な官能基として加水分解性ケイ素含

50

有基もしくはアルケニル基を有している重合体であるのが好ましい。

【0054】

重合体 (b) が加水分解性ケイ素含有基を有する場合の該加水分解性ケイ素含有基の数は、1分子あたり少なくとも1個である。また、加水分解性ケイ素含有基の結合位置は、主鎖末端、主鎖中、側鎖（グラフト体を含む。）中のいずれであってもよいが、主鎖末端であるのが好ましく、主鎖末端のみであるのがより好ましい。

ここで、架橋可能な官能基として有する加水分解性ケイ素含有基は、上述した重合体 (A) で説明したものと同様である。

【0055】

重合体 (b) の主鎖に加水分解性ケイ素含有基を導入する方法は特に限定されず、例えば、特開平9-208622公報等に記載する方法が挙げられる。 10

具体的には、イソブチレンまたはエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンを主体とする単量体を重合させた後に、1, 9-デカジエン、アリルメチルシラン、ハロゲン化アリル等の重合停止剤を添加して反応させることで得られるアルケニル基を有する重合体に、加水分解性ケイ素含有基を有するヒドロシランをヒドロシリル化反応により付加することによる製造する方法が挙げられる。

ここで、加水分解性ケイ素含有基を有するヒドロシランは、水酸基や加水分解性基と結合したケイ素基を分子内に1個以上有し、かつ、1個以上のSi-H基を分子内に有している化合物であれば特に限定されず、その具体例としては、トリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルクロルシラン、フェニルジクロルシラン、トリメチルシロキシメチルクロルシラン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1-ブロモジシロキサンなどの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、トリメチルシロキシメチルメトキシシラン、トリメチルシロキシジエトキシシランなどの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、トリアセトキシシラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシラン、トリメチルシロキシジアセトキシシランなどの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、ビス（ジエチルケトキシメート）トリメチルシロキシシラン、ビス（メチルエチルケトキシメート）メチルシラン、トリス（アセトキシメート）シランなどのケトキシメートシラン類；メチルイソプロペニルオキシシランなどのアルケニルオキシシラン類；等が挙げられる。 20 30 40

【0056】

また、上記ヒドロシリル化反応においては、VIII族遷移金属触媒を用いることが好ましく、例えば、白金、ロジウム、コバルト、パラジウム、ニッケル等のVIII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等を有効に用いることができる。

具体的には、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、Ptメタル、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等のような化合物が使用できるが、ヒドロシリル化の反応性の点から、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体のいずれかであることが特に好ましい。 40

【0057】

重合体 (b) がアルケニル基を有する場合の該アルケニル基の数は、1分子あたり少なくとも1個である。また、アルケニル基の結合位置は、主鎖末端、主鎖中、側鎖（グラフト体を含む。）中のいずれであってもよいが、主鎖末端であるのが好ましく、主鎖末端のみであるのがより好ましい。

ここで、アルケニル基を有する重合体 (b) は、上述した、イソブチレンまたはエチレン・ α -オレフィン・非共役ポリエンを主体とする単量体を重合させたアルケニル基を有する重合体が挙げられる。

【0058】

このような重合体 (b) の分子量は、特に限定されないが、GPCにおけるポリスチレ 50

ン換算での数平均分子量が500～100,000であるものが、重合時の難易度、相溶性、取扱い粘度の点で好ましい。

【0059】

重合体(b)は、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

【0060】

重合体(b)としては、公知のものを用いることができる。具体的には、例えば、PIB骨格のものとしては、鐘淵化学工業社製のEPION（両末端反応性ポリイソブチレンオリゴマー）EP100S、EP303S、EP505S、EP200A、EP400A、EP600A等が挙げられ、EPDM骨格のものとしては、三井化学社製の三井-EPTが挙げられる。

10

【0061】

ポリマー微粒子(B)は、上述した重合体(b)が3次元架橋をしうるおよび／またはしてなる。3次元架橋の態様は、特に限定されない。

例えば、重合体(b)が架橋可能な官能基として加水分解性ケイ素含有基を有している場合は、水等の添加による加水分解により3次元架橋させる態様が挙げられる。この加水分解の際、スズ触媒、アミン触媒等の従来公知の触媒（例えば、上述した重合体(A)の硬化触媒として例示する硬化触媒(C)）を用いることができる。

また、重合体(b)が架橋可能な官能基としてアルケニル基を有している場合は、上記で例示した加水分解性ケイ素含有基を有するヒドロシランや、その他のヒドロシリル基を有する化合物（例えば、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、 α , ω -ポリオルガノハイドロポリシロキサン）とのヒドロシリル化反応により3次元架橋させる態様が挙げられ、上述した白金、ロジウム、コバルト、パラジウム、ニッケル等のVII族遷移金属元素から選ばれた金属錯体触媒等を用いることができる。

20

【0062】

ポリマー微粒子(B)は、上述した重合体(A)中に分散している。

分散させる方法は特に限定されないが、重合体(A)中に、ポリマー微粒子(B)、好ましくはゲル状態のポリマー微粒子(B)を添加し、高速かくはんすることで分散させる方法が挙げられる。

特に、重合体(b)が架橋可能な官能基としてアルケニル基を有している場合は、重合体(A)中に、該重合体(b)および上述したヒドロシリル基を有する化合物を添加し、高速でかくはんすることで、該重合体(b)の3次元架橋を進行させながらポリマー微粒子(B)を分散させてもよい。

30

高速でかくはんするためには、例えば、バイブロミキサー、ジャイロミキサー、高速ディスパー等を有するかくはん機を用いることができ、重合体(A)を含む流体と容器壁面やかくはん翼との外部せん断力を用いたものでも、流体自身の内部せん断力（レイノルズ応力）を用いたものでよい。

【0063】

本発明においては、ポリマー微粒子(B)が、加水分解性ケイ素含有基を有するのが好ましい態様の一つである。ポリマー微粒子(B)が加水分解性ケイ素含有基を有すると、重合体(A)の加水分解性ケイ素含有基が加水分解して硬化する際に、ポリマー微粒子(B)の加水分解性ケイ素含有基も同時に加水分解して反応するため、重合体(A)とポリマー微粒子(B)との間の結合が形成され、硬化後の物性がより優れたものになる。

40

ポリマー微粒子(B)が加水分解性ケイ素含有基を有するようにする方法は、特に限定されないが、その全部または一部がシランカップリング剤との反応により導入されるのが好ましい。例えば、重合体(b)が官能基を有する場合には、この官能基と反応しうる官能基と加水分解性ケイ素含有基とを有するシランカップリング剤を直接に反応させる方法が挙げられる。

【0064】

このようなシランカップリング剤は特に限定されないが、アミノシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、(メタ)アクリルシラン、イソシアネートシラン、ケチミンシランも

50

しくはこれらの混合物もしくは反応物であるのが好ましい。

【0065】

アミノシランとしては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルエチルジエトキシシラン、ビストリメトキシシリルプロピルアミン、ビストリエトキシシリルプロピルアミン、ビスメトキシジメトキシシリルプロピルアミン、ビスエトキシジエトキシシリルプロピルアミン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルエチルジエトキシシランが挙げられる。

10

ビニルシランとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス-(2-メトキシエトキシ)ビニルシランが挙げられる。

エポキシシランとしては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(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が挙げられる。

メタクリルシランとしては、例えば、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

20

イソシアネートシランとしては、例えば、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が挙げられる。

ケチミンシランとしては、例えば、ケチミン化プロピルトリメトキシシランが挙げられる。

これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0066】

シランカップリング剤の量は、上述した重合体(A)100質量部に対し、0.1~10質量部であるのが好ましい。

【0067】

これらの方法においては、ポリマー微粒子(B)の生成後にシランカップリング剤と反応させることもでき、ポリマー微粒子(B)の生成中にシランカップリング剤と反応させることもできる。

30

【0068】

ポリマー微粒子(B)は、重合体(A)中に均一に分散する点、接着性および硬化後の伸びが優れたものになる点等から、平均粒子径が0.01~100 μ mであるのが好ましく、0.1~50 μ mであるのがより好ましい。

【0069】

本発明の硬化性組成物におけるポリマー微粒子(B)の含有量は、上述した重合体(A)100質量部に対し、1~100質量部、好ましくは5~70質量部、より好ましくは10~40質量部である。上記範囲であると、従来の硬化性組成物と同等以上の作業性(例えば、粘度、揺変性等の物性)、外観特性(例えば、色調、光沢等)等を有する硬化性組成物となる。

40

【0070】

<硬化触媒(C)>

本発明の硬化性組成物は、上記重合体(A)およびポリマー微粒子(B)の他に、重合体(A)の硬化触媒(C)を含有することが好ましい。硬化触媒を含有することにより、本発明の硬化性組成物は、硬化反応の進行を促進して硬化に到る作業時間の短縮を図ることができ、これによりタックフリータイムも短縮され、実用上優れる。

【0071】

硬化触媒(C)は、特に限定されず、例えば、オクタン酸亜鉛、オクタン酸鉄、オクタ

50

ン酸マンガ、ン、オクタン酸スズ、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸鉄、ブタン酸スズ、カプリル酸スズ、オレイン酸スズのようなカルボン酸金属塩；ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオレエート、ジオクチルスズジラウレート、ジフェニルスズジアセテート、酸化ジブチルスズ、酸化ジブチルスズとフタル酸エステルとの反応生成物、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルスズ（トリエトキシシロキシ）、ジブチルスズジアセチルアセトナート、ジブチルスズシリケートのような有機スズ化合物；ジブチルスズジアセチルアセトナートのようなスズキレート化合物；テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラ-2-エチルヘキシルオキシチタン、テトライソプロペニルオキシチタンのようなチタン酸エステル；ジイソプロポキシチタンビス（アセチルアセトナート）、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトアセテート）、1,3-プロパンジオキシチタンビス（アセチルアセトナート）、1,3-プロパンジオキシチタンビス（エチルアセトアセテート）、チタントリス（アセチルアセトナート）のようなチタンキレート化合物；テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、トリブトキシジルコニウムステアレートのようなジルコニウムアルコキシド；ジルコニウムテトラ（アセチルアセトナート）のようなジルコニウムキレート化合物；トリエトキシアルミニウム、トリプロポキシアルミニウム、トリブトキシアルミニウムのようなアルミニウムアルコキシド；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）、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）のようなアルミニウムキレート化合物；ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミンのような第1級アミン；ジブチルアミンのような第2級アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、キシリレンジアミンのようなポリアミン；トリエチレンジアミン、モルホリン、N-メチルホルホルリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセンのような環状アミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンのようなアミノアルコール化合物；2,4,6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノールのようなアミノフェノール化合物等のアミン化合物およびそのカルボン酸塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセタートのような第4級アンモニウム塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量アミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物等が挙げられる。これらの硬化触媒（C）は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0072】

これらの中でも、保存中および取り扱い中に揮発しにくいことから、金属化合物が好ましく、中でも微量の配合で優れた触媒能が得られることから、アミン化合物とカルボン酸金属塩、有機スズ化合物、スズキレート化合物およびチタン酸エステルが好ましい。

【0073】

また、硬化触媒（C）の含量は、重合体（A）100質量部に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.1～10質量部であることがより好ましい。硬化触媒（C）の含有量がこの範囲であると、硬化触媒の作用を十分に発揮でき、他の成分との相溶性に関しても問題がなく、硬化時に局所的な発熱や発泡が生じることもない。

【0074】

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、相溶化剤を含有するのが好ましい態様の一つである。相溶化剤は、種々の目的で含有される。目的としては、例えば、ポリマー微粒子の生成、ポリマー微粒子の分散、硬化後の物性の調整が挙げられる。

相溶化剤は、一般的には、例えば、ポリマーAとポリマーBとが非相溶な混合系となる場合に、ポリマーAのモノマーとポリマーBのモノマーとの共重合体が、界面活性剤のような役割を果たし、ポリマーAとポリマーBとの界面において、界面張力を低下させたり、界面層の制御や分散層の反発作用等の機能を発揮する。即ち、相溶化剤は、微細分散化、界面での両者の接着性向上等の重要な機能を担う。

【0075】

10

20

30

40

50

このような相溶化剤としては、例えば、ブレンド成分と同じもの；ブレンド成分と相溶性のある他成分が一部同じもの；ポリマーAおよびポリマーBとは別のモノマーを含む共重合体であって、それぞれの溶解性パラメータの値が同じか、または近いもの；ポリマーAまたはポリマーBと反応して、他のポリマーと相溶性を示す別のモノマーの共重合体；ポリマーAとポリマーBとのブレンド過程で反応により、グラフトおよび／またはブロック共重合体の一部形成されて相溶化剤として作用するものが挙げられる。

【0076】

また、本発明における相溶化剤は、異なる化学的特性の二つ以上の物質を、同一の分子中に有するものであり、その機能により、界面活性剤、混和剤、乳化剤、可溶化剤、分散剤等と呼ばれる。

10

本発明に用いられる相溶化剤としては、例えば、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、レシチン、サポニン、アミンエトキシレート、アルコールエトキシレート等の非イオン性界面活性剤が好適に挙げられる。

相溶化剤は、ポリマー微粒子(B)の分散方法が重合体(A)中にポリマー微粒子(B)を添加してかくはんする方法である場合は、分散時に添加するのが好ましく、重合体(A)中で重合体(b)の3次元架橋を進行させながらポリマー微粒子(B)を分散させる方法である場合は、ポリマー微粒子(B)の生成後に添加してもよく、ポリマー微粒子(B)の生成中もしくはポリマー微粒子(B)の生成初期に添加してもよく、種々の条件に応じて、適宜方法を選択するのが好ましい。

20

【0077】

相溶化剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上を併用する場合の割合は、本発明の硬化性組成物が用いられる用途、本発明の硬化性組成物に要求される物性等に応じて、適宜決定することができる。

相溶化剤の含有量は、上述した重合体100質量部に対し、0.1～10質量部、好ましくは0.2～5質量部である。

【0078】

本発明の硬化性組成物は、炭酸カルシウムを含有するのが好ましい態様の一つである。

本発明に用いられる炭酸カルシウムは、特に限定されず、例えば、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム）、コロイダル炭酸カルシウムが挙げられる。

30

また、脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル、高級アルコール付加イソシアネート化合物等により表面処理された表面処理炭酸カルシウムも用いることができる。具体的には、脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウムとして、カルファイン200（丸尾カルシウム社製）、ライトン26-A（重質炭酸カルシウム、備北粉化工業社製）、白艶華CCR（白石工業社製）、変性脂肪酸で表面処理された炭酸カルシウムとして、ライトンA-4（重質炭酸カルシウム、備北粉化工業社製）、脂肪酸エステルで表面処理された炭酸カルシウムとして、シーレッツ200（丸尾カルシウム社製）、スノーライトSS（重質炭酸カルシウム、丸尾カルシウム社製）等が好適に用いられる。中でも、脂肪酸、変性脂肪酸、脂肪酸エステル、高級アルコール付加イソシアネート化合物等で表面処理されたものが、特に好ましい。表面処理炭酸カルシウムは、粘度を高くするため形状保持性および作業性に寄与し、また、表面が疎水性であるため貯蔵安定性に寄与する。

40

これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0079】

炭酸カルシウムの含有量は、上述した重合体(A)100質量部に対し、50～400質量部であるのが好ましい。

【0080】

本発明の硬化性組成物は、分子量1000以下の加水分解性化合物を含有するのが好ましい態様の一つである。加水分解性化合物は、重合体、炭酸カルシウム等が持つ水分を吸収し、貯蔵安定性を向上させるために効果的に用いられる。

50

このような加水分解性化合物としては、例えば、ビニルシラン、オキシムシラン、アミノシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン等の比較的分子量のシランカップリング剤；オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、2-フェニル-3-オキサゾリジンエタノール、ポリオキシアルキレン-メチルステアロキシポリシロキサンコポリマー等の加水分解性化合物が挙げられる。

これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0081】

分子量1000以下の加水分解性化合物の含有量は、上述した重合体（A）100質量部に対し、0.1～10質量部であるのが好ましい。

【0082】

本発明の硬化性組成物は、ポリマー微粒子（B）に加水分解性ケイ素含有基を導入させるためのものとは別に、上述したシランカップリング剤を更に含有することができる。

シランカップリング剤の含有量は、ポリマー微粒子（B）に加水分解性ケイ素含有基を導入させるためのものと別に含有させるものとの合計で、上記範囲とするのが好ましい。

【0083】

本発明の硬化性組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記各種成分以外に、必要に応じて、各種の添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、炭酸カルシウム以外の充填剤、可塑剤、軟化剤、チクソトロピー性付与剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接着性付与剤、分散剤、溶剤が挙げられる。

【0084】

炭酸カルシウム以外の充填剤としては、各種形状のものを使用することができる。例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ；けいそう土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー；カーボンブラック等の有機または無機充填剤；これらの脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル処理物、脂肪酸エステルウレタン化合物処理物；樹脂バルーンが挙げられる。

【0085】

可塑剤または軟化剤としては、例えば、可塑剤の具体例としては、例えば、フタル酸ジイソノニル（DINP）、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル類；ジ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グリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル等のリン酸エステル類；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル；エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤類；2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類等のポリエステル系可塑剤；ポリプロピレングリコールやその誘導体等のポリエーテル類；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン；パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイル等の石油系軟化剤等が挙げられる。

【0086】

チクソトロピー性付与剤（揺変剤）としては、例えば、乾式シリカ、ホワイトカーボン、水素添加ひまし油、炭酸カルシウム、テフロン（登録商標）、有機アマイドワックス、ステアリン酸カルシウム、有機ベントナイト、特開2003-171121号公報に記載の炭酸カルシウム等が挙げられる。

顔料としては、例えば、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等の無機顔料；アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等の有機顔料が挙げられる。

【0087】

10

20

30

40

50

老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、サリシレート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、フェノール系化合物、アミン系化合物、硫黄系化合物、リン系化合物が挙げられる。

帯電防止剤としては、例えば、第四級アンモニウム塩；ポリグリコール、エチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

【0088】

難燃剤としては、例えば、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルブロマイド・ポリエーテル、臭素化ポリエーテルが挙げられる。 10

接着性付与剤としては、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

上記の各添加剤は適宜、組み合わせて用いることができる。

【0089】

上記のような各成分から本発明の硬化性組成物を製造する方法は、特に限定されないが、上述したように、重合体（A）中でポリマー微粒子（B）を分散もしくは形成させた後、その他の成分を、減圧下または窒素等の不活性ガス雰囲気下で、混合ミキサー等のかくはん装置を用いて十分に混練し、均一に分散させる方法が挙げられる。 20

【0090】

本発明の硬化性組成物は、湿気硬化型であり、1成分形の組成物として使用することができる。また、必要に応じて、硬化剤（上述した硬化触媒（C））以外を主剤とし、使用前に、主剤（A液）と硬化剤（B液）とを常法に従って混合して用いる2成分形の組成物として使用することもできる。

本発明の硬化性組成物は、湿気にさらすと、加水分解性ケイ素含有基の加水分解により、硬化反応が進行する。また、適宜水分を供給して、硬化反応を進行させることもできる。

【0091】

本発明の硬化性組成物をシーリング材等として用いる場合、被着体にプライマーを塗布してから用いてもよい。プライマーとしては、従来公知のものをを用いることができる。 30

【0092】

本発明の硬化性組成物は、土木建築用、コンクリート用、木材用、金属用、ガラス用、プラスチック用等のシーリング材、シール剤、ポッティング剤、弾性接着剤、コーティング材、ライニング材、接着剤等の用途に好適に用いられる。

【実施例】

【0093】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

（ポリマー微粒子B1の調製） 40

酢酸エチル100ml中に、重合体（EPION EP505S、鐘淵化学工業社製）100gと、スズ触媒（ニッカオクチックス錫28、日本化学産業社製）4gと、アミン触媒（ファーマン20D、花王社製）0.8gとを添加した後、20℃で8時間激しくかくはんし、反応系内に水10gを添加し、減圧下で酢酸エチルを除去することにより、ゲル体のポリマー微粒子B1を調製した。

【0094】

（重合体A1／ポリマー微粒子B2の調製）

重合体A1（SMAP SA100S、鐘淵化学工業社製）367g中に、重合体（EPION EP400A、鐘淵化学工業社製）100gと、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン10gと、白金触媒（PT-VTSC-3.0X、OMGプレ 50

シャスメタルズ・ジャパン社製) 0.01 g とを添加し、20℃で24時間激しくかくはんすることで、重合体 A 1 中にゲル体のポリマー微粒子 B 2 が分散した分散混合物である重合体 A 1 / ポリマー微粒子 B 2 を調製した。

【0095】

(ポリマー微粒子 3 の調製)

酢酸エチル 100 ml 中に、重合体 (三井-EPT、三井化学社製) 100 g と、スズ触媒 (ニッカオクチックス錫 28、日本化学産業社製) 4 g と、アミン触媒 (ファーミン 20D、花王社製) 0.8 g とを添加した後、20℃で8時間激しくかくはんし、反応系内に水 10 g を添加し、減圧下で酢酸エチルを除去することにより、ゲル体のポリマー微粒子 B 3 を調製した。

10

【0096】

(実施例 1 ~ 3 および比較例 1)

下記第 1 表に示す各成分を、第 1 表に示す組成 (質量部) で、かくはん機を用いて混合することで分散させ、第 1 表に示される 2 成分形 (A 液、B 液) の硬化性組成物を得た。

得られた各硬化性組成物について、以下のようにして作業性 (チクソ性、糸引き性)、硬化後の物性、初期タック、表面外観および耐候性を評価した。

結果を第 1 表に示す。

【0097】

<作業性>

作業性の評価として、得られた各硬化性組成物のチクソ性、糸引き性を調べた。

20

(チクソ性)

得られた硬化性組成物の調製直後のチクソインデックス (以下、単に「TI」と略す。) 値を 23℃にて測定し、チクソ性を評価した。ここで、TI 値は、20℃下、BS 型粘度計 (No. 7 ロータ) を用い、回転速度 1 rpm および 10 rpm で計測される粘度 (Pa・s) の比より求められる [TI 値 = (1 rpm での粘度) / (10 rpm での粘度)] である。

(糸引き性)

得られた硬化性組成物の調製直後の硬化性組成物をヘラですくったときの糸引き性を評価した。第 1 表中、糸を引かなかったものを○、糸を引いたものを×と評価した。

【0098】

30

<硬化後の物性試験>

得られた硬化性組成物を用いて JIS A 5758 : 1997 に準じて試験片を作製し、JIS A 1439 : 1997 に準じてオートグラフ (型番 : AGS-10Kng、島津製作所社製) を用いて引張速度 50 mm/min で引張試験を行い、伸びが 50% のときの引張応力 (M_{50}) [N/cm^2]、破断時の引張応力 (T_B) [N/cm^2] および破断時の伸び (E_B) [%] を測定した。

【0099】

<初期タック>

得られた各硬化性組成物を 23℃ 50% RH の条件で硬化させ、そのまま 24 時間養生させた後に、表面にタックがあるかどうかを指触により調べた。タックが完全でないものを○、若干タックがあるものを△、タックが大きいものを×と評価した。

40

【0100】

<表面外観>

得られた各硬化性組成物を 20℃ 60% RH の条件で硬化させ、そのまま 1 週間養生させた後の表面の外観を目視し、艶がないものを○、艶があるものを×と評価した。

【0101】

<耐候性>

得られた各硬化性組成物をアルミニウム板 (50×50×3 mm) の表面に、厚さが 5 mm となるように平滑に打設し、23℃、50% RH にて 1 週間養生し、更に 50℃下にて 1 週間養生した。その後、サンシャインウエザオメーターでの照射を 3000 時間行い

50

、破断時の伸び（ E_B ）を測定した。照射後の E_B が200%以上であれば耐候性に非常に優れる。

【0102】

【表1】

第1表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
A 液	重合体A1	70		70	100
	ポリマー微粒子B1	30			
	重合体A1/ポリマー微粒子B2		100		
	ポリマー微粒子B3			30	
	コロイダル炭酸カルシウム	160	160	160	160
	重質炭酸カルシウム	50	50	50	50
	可塑剤	30	30	30	30
	紫外線吸収剤	1	1	1	1
	光安定剤	1	1	1	1
	チクソ性付与剤	1	1	1	1
	エポキシ化大豆油	30	30	30	30
B 液	スズ触媒	4.5	4.5	4.5	4.5
	アミン触媒	0.8	0.8	0.8	0.8
	可塑剤	10	10	10	10
作業性	1rpm (Pa・s)	2947	3033	2933	3039
	10rpm (Pa・s)	502	514	498	552
	チクソインデックス	5.87	5.90	5.89	5.50
	糸引き性	○	○	○	×
硬化物物性	M_{50} (N/cm ²)	16	16	16	16
	T_B (N/cm ²)	58	57	58	52
	E_B (%)	420	410	420	350
	初期タック	○	○	○	△
	表面外観	○	○	○	×
	耐候性 3000時間後の E_B (%)	260	260	280	150

【0103】

上記第1表に示される各成分は、以下のとおりである。

- ・重合体A1：SMA P SA100S、鐘淵化学工業社製
- ・コロイダル炭酸カルシウム：カルファイン200、丸尾カルシウム社製
- ・重質炭酸カルシウム：スーパーS、丸尾カルシウム社製
- ・可塑剤：フタル酸ジイソノニル（DINP、新日本理化社製）
- ・紫外線吸収剤：チヌビン327、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製
- ・光安定剤：LS-765、三共化学社製
- ・チクソ性付与剤：ディスパロン#305、楠本化成社製
- ・エポキシ化大豆油：エポキシヘキサヒドロフタル酸ジエステル系可塑剤、E-P S、新日本理化社製
- ・スズ触媒：ニッカオクチックス錫28、日本化学産業社製
- ・アミン触媒：ファーミン20D、花王社製

【0104】

（実施例4、5、比較例2および3）

下記第2表に示す各成分を、第2表に示す組成（質量部）で、かくはん機を用いて混合することで分散させ、第2表に示される1成分形の硬化性組成物を得た。なお、比較例3は、ポリマー微粒子B1の調製に用いた重合体（EPION EP505S、鐘淵化学工業社製）を樹脂成分として単独で用い、深部硬化性の評価に供した。

得られた各硬化性組成物について、作業性（チクソ性、糸引き性）、硬化後の物性、初期タック、表面外観および耐候性を上述した方法により評価し、以下のようにしてタック

フリータイムおよび深部硬化性を評価した。

結果を第 2 表に示す。

【0105】

＜タックフリータイム（TFT）＞

得られた各硬化性組成物を 23℃50%RH の条件で硬化させ、JIS A5758：1997 に準じて、タックフリータイム（分）を測定した。

【0106】

＜深部硬化性＞

得られた各硬化性組成物を 23℃50%RH の条件で硬化させ、そのまま 1 週間養生させた後の表面から内部への硬化の進行を目視により確認し、硬化が進行している深さを測定した。硬化の進行が 5mm 以上あれば深部硬化性に非常に優れる。 10

【0107】

【表 2】

第 2 表

		実施例 4	実施例 5	比較例 2	比較例 3
	重合体 A1	70		100	
	EPION 505S				100
	ポリマー微粒子 B1	30			
	重合体 A1/ポリマー微粒子 B2		100		
	コロイダル炭酸カルシウム	165	165	165	165
	重質炭酸カルシウム	20	20	20	20
	可塑剤 1	65	65	65	
	可塑剤 2				65
	紫外線吸収剤	1	1	1	1
	老化防止剤	1	1	1	1
	チクソ性付与剤	2	2	2	2
	スズ触媒	2	2	2	2
作業性	1rpm (Pa・s)	2765	2699	2621	—
	10rpm (Pa・s)	485	482	503	—
	チクソインデックス	5.70	5.60	5.21	—
	糸引き性	○	○	×	—
硬化物物性	M ₅₀ (N/cm ²)	16	16	16	—
	T _B (N/cm ²)	52	50	49	—
	E _B (%)	410	390	380	—
	初期タック	△	△	×	—
	タックフリータイム (分)	65	65	72	—
	深部硬化性 (mm)	7	7	7	3
	表面外観	○	○	×	—
	耐候性 3000 時間後の E _B (%)	330	320	170	—

20

30

【0108】

上記第 2 表に示される各成分は、以下のとおりである。 40

- ・重合体 A1：SMAP SA100S、鍾淵化学工業社製
- ・コロイダル炭酸カルシウム：カルファイン 200、丸尾カルシウム社製
- ・重質炭酸カルシウム：スーパー S、丸尾カルシウム社製
- ・可塑剤 1：フタル酸ジイソノニル（DINP、新日本理化社製）
- ・可塑剤 2：プロセスオイル（PS-32、出光興産社製）
- ・紫外線吸収剤：チヌビン 327、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製
- ・老化防止剤：キマソープ 944LD、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製
- ・チクソ性付与剤：ディスパロン #6500、楠本化成社製
- ・スズ触媒：No. 918、日東化成社製

【0109】

50

第1表、第2表に示すように、実施例1～5の硬化性組成物は、チクソ性および糸引き性が良好となることから作業性に優れ、硬化後の耐候性にも優れることが分かり、また、表面外観に艶がないため、シーリング材と非常に有用であることが分かった。更に、1成分形として用いた場合（実施例4および5）には、ポリイソブチレン系のシーリング材に該当する比較例3の組成物よりも深部硬化性が良好となることが分かった。

これに対し、ポリマー微粒子を有さない比較例1および2の硬化性組成物は、作業性および耐候性に劣り、表面外観についても艶があることが分かった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 9 D 183/00	C O 9 D 183/00	
C O 9 J 11/08	C O 9 J 11/08	
C O 9 J 109/00	C O 9 J 109/00	
C O 9 J 133/08	C O 9 J 133/08	
C O 9 J 183/04	C O 9 J 183/04	
C O 9 K 3/10	C O 9 K 3/10	E
(C O 8 L 33/04	C O 9 K 3/10	Z
C O 8 L 23:00)	C O 8 L 33/04	
	C O 8 L 23:00	

(72)発明者 吉川 篤志

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 長澤 智三

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4H017 AA03 AA25 AA31 AB01 AB07 AB17 AC01 AC05 AC14 AC17
AD02
4J002 BB152 BB182 BG021 GJ00
4J038 CA021 CA031 CG141 CH031 CH041 DL031 KA04 KA20 NA03 NA23
4J040 CA031 DF041 DF051 EK031 JA12 KA14 KA42 LA07
4J100 AA02Q AB02Q AB03Q AC03Q AE09Q AG04Q AG06Q AJ02Q AL03P AL04P
AL05P AL08Q AL10Q AM02Q AM15Q AM21Q BA04Q BA08Q BA31Q CA03
CA31 HA55 HC78 JA03 JA67