

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157860 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 3/20 (2006.01) C08K 5/541 (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01) C08K 5/544 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01) C08L 101/10 (2006.01)
C08K 5/057 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/001165

(22) 国際出願日: 2024年1月17日(17.01.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-007743 2023年1月23日(23.01.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 張冬(ZHANG, Dong).

(74) 代理人: 弁理士法人有古特許事務所 (ARCO PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒6510088 兵庫県神戸市中央区小野柄通7丁目1番1号 日本生命三宮駅前ビル5階 Hyogo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物の製造方法

(57) Abstract: This method for producing a curable composition contains: an organic polymer (A) having a reactive silicon group represented by the formula $-\text{SiR}^1_{3-a}\text{X}_a$; a curing catalyst (B); and a silane compound (C) which has a molecular weight of 100-1500 and has a hydrolyzable silicon group and an amino group. The curing catalyst (B) includes: an amidine structure-containing compound (b1e) represented by the formula $\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3-\text{NR}^4_2$ or an ammonium hydroxide compound (b1f); and a titanium compound represented by the formula $\text{Ti}(\text{OR}^9)_d\text{Y}_{4-d}$ or a condensate thereof (b2). This production method includes a mixing step for mixing the organic polymer (A) with the curing catalyst (B) to obtain an intermediate mixture, and then mixing the intermediate mixture with the silane compound (C).

(57) 要約: 式: $-\text{SiR}^1_{3-a}\text{X}_a$ で表わされる反応性ケイ素基を有する有機重合体 (A)、硬化触媒 (B)、及び、加水分解性ケイ素基とアミノ基とを有する分子量 100~1500 のシラン化合物 (C) を含有する硬化性組成物の製造方法。硬化触媒 (B) が、式: $\text{R}^2\text{N}=\text{CR}^3-\text{NR}^4_2$ で表されるアミジン構造含有化合物 (b1e) 又はアンモニウムヒドロキシド化合物 (b1f) と、式: $\text{Ti}(\text{OR}^9)_d\text{Y}_{4-d}$ で表されるチタン化合物又はその縮合体 (b2) とを含む。前記製造方法が、有機重合体 (A) と硬化触媒 (B) を混合して中間混合物を得た後、該中間混合物とシラン化合物 (C) を混合する工程、を含む。

WO 2024/157860 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋を形成し得るケイ素基（以下、「反応性ケイ素基」ともいう。）を有する有機重合体を含む硬化性組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 反応性ケイ素基を有する有機重合体は、室温においても湿分等によるシリル基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという性質を有することが知られている。このような反応性ケイ素基を有する有機重合体は既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料、防水材などの用途に広く使用されている。

[0003] 短時間で硬化反応を進行させるため、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物には、通常、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート）に代表される、炭素－錫結合を有する有機錫化合物などの硬化触媒（シラノール縮合触媒ともいう）が配合されている。しかし、環境に対する安全性の観点から、有機錫化合物の使用には注意が必要である。

[0004] このため、有機錫化合物以外の硬化触媒が検討されている。特許文献１では、反応性ケイ素基を有する有機重合体に対する硬化触媒として、チタニウムアルコキドやチタニウムキレート化合物等のチタン化合物と、DBU（1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕－7－ウンデセン）等のアミン化合物を併用することが記載されている。該文献の段落〔0220〕では、反応性ケイ素基を有する有機重合体に対し、チタン化合物とアミン化合物をそれぞれ添加した後、一括して混合することが記載されている。

[0005] また、特許文献２では、硬化触媒として、チタンアルコキドとアンモニウムヒドロキドの併用が記載されている。該文献の段落〔0070〕でも

、各成分を配合し、一括して混練して組成物を調製したことが記載されている。

[0006] 一方、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含む硬化性組成物に対して、加水分解性ケイ素基と、アミノ基やビニル基等の反応性基とを有する低分子量シラン化合物（いわゆるシランカップリング剤）を配合することで、各種被着体に対する接着性や、貯蔵安定性を改善することが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2014-114434号公報

特許文献2：国際公開2021/106942号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1又は2で開示されているチタン化合物とアミン化合物を含む硬化触媒を、アミノ基含有低分子量シラン化合物と併用した硬化性組成物においては、硬化性が低下する傾向があり、硬化するまでに長時間を要する傾向があった。

このような硬化性の低下を回避するため、アミノ基含有シラン化合物の配合量を削減することは考えられるが、削減してしまうと、アミノ基含有シラン化合物の目的とする物性（例えば接着性）が不十分となる。

そのため、アミノ基含有シラン化合物の配合量を削減せずに硬化性を改善することが求められる。

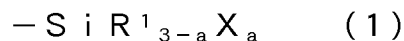
[0009] 本発明は、上記現状に鑑み、反応性ケイ素基含有有機重合体、チタン化合物とアミン化合物を含む硬化触媒、及びアミノ基含有シラン化合物を含む硬化性組成物において硬化性の改善が可能な、硬化性組成物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、反応性ケイ素

基含有有機重合体にチタン化合物、アミン化合物、及びアミノ基含有シラン化合物をそれぞれ添加した後に一括して混合するのではなく、まず、反応性ケイ素基含有有機重合体とチタン化合物とアミン化合物を混合した後に、アミノ基含有シラン化合物を添加し混合することで、硬化性組成物の硬化性が改善されることを見だし、本発明を完成するに至った。

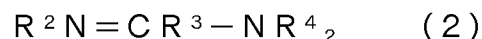
[0011] すなわち本発明は、下記一般式（１）：



（式中、 R^1 は、置換若しくは非置換の炭素数１～２０の炭化水素基、又は、 R^0_3SiO- で表わされるトリオルガノシロキシ基を表す。３個の R^0 は、同一又は異なって、炭素数１～２０の炭化水素基を表す。 X は、水酸基または加水分解性基を表す。 a は、１、２、又は３を示す。 R^1 又は X が複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。）

で表わされる反応性ケイ素基を有する有機重合体（Ａ）、硬化触媒（Ｂ）、及び、加水分解性ケイ素基とアミノ基とを有する分子量１００～１５００のシラン化合物（Ｃ）を含有する硬化性組成物の製造方法であって、

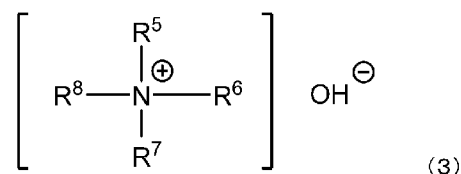
前記硬化触媒（Ｂ）が、下記一般式（２）：



（式中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は、置換若しくは非置換の炭素数１～２０の炭化水素基を表す。２つの R^4 は同じでもよく、異なってもよい。 R^2 、 R^3 、及び、２つの R^4 のうち任意の２つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。）

で表されるアミジン構造含有化合物（b 1 e）又は下記一般式（３）：

[化1]

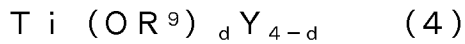


（式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、同一又は異なって、置換又は非置換の

炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表す。)

で表されるアンモニウムヒドロキシド化合物 (b 1 f) と、

下記一般式 (4) :



(式中、 R^9 は、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。 Y は、キレート配位化合物を表す。 d は、0、又は、1 ～ 4 の整数を示す。)

で表されるチタン化合物又はその縮合体 (b 2) とを含み、

前記製造方法が、前記有機重合体 (A) と前記硬化触媒 (B) を混合して中間混合物を得た後、該中間混合物と前記シラン化合物 (C) を混合する工程、を含む、硬化性組成物の製造方法に関する。

発明の効果

[0012] 本発明によると、反応性ケイ素基含有有機重合体、チタン化合物とアミン化合物を含む硬化触媒、及びアミノ基含有シラン化合物を含む硬化性組成物において硬化性の改善が可能な、硬化性組成物の製造方法を提供することができる。

[0013] 本発明の好適な態様によると、アミノ基含有シラン化合物の配合量を削減しなくても、良好な硬化性を示す硬化性組成物を得ることができる。アミノ基含有シラン化合物をより多く配合することができ、それによって、良好な硬化性と、アミノ基含有シラン化合物の目的とする物性（例えば接着性）とを両立することができる。

[0014] 本発明の一態様によると、貯蔵による硬化遅延や増粘の進行が抑制され、良好な貯蔵安定性を示す硬化性組成物を提供することができる。

また、本発明の一態様によると、接着性が良好な硬化性組成物を提供することができる。

さらに、本発明の一態様によると、硬化によって得られた硬化物表面における配合物のブリードアウトが抑制された硬化性組成物を提供することができる。

さらにまた、本発明の一態様によると、硬化後に良好な引張物性を示す硬

化性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

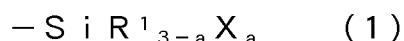
[0016] (反応性ケイ素基含有有機重合体 (A))

反応性ケイ素基含有有機重合体 (A) は、重合体骨格 (主鎖構造ともいう) と、該重合体骨格に結合した高分子鎖末端を有する。前記重合体骨格は、複数のモノマーが重合や縮合などにより結合して複数のモノマー単位が連続して形成された構造のことである。モノマーは 1 種類であってもよいし、複数種類が混在して結合してもよい。

[0017] 前記高分子鎖末端とは、反応性ケイ素基含有有機重合体 (A) の末端に位置する部位を指す。反応性ケイ素基含有有機重合体 (A) の高分子鎖末端の数は、重合体骨格が全て直鎖状の場合、2 となり、重合体骨格が全て分岐鎖状の場合、3 又はそれ以上となる。また、重合体骨格が直鎖状と分岐鎖状の混合物である場合には、平均して 2 と 3 の間の数値にもなり得る。

[0018] 有機重合体 (A) が有する反応性ケイ素基は、重合体骨格中および／または高分子鎖末端中に存在しうる。また、1 つの高分子鎖末端中に 2 個以上の反応性ケイ素基が存在することもある。本開示に係る硬化性組成物を接着剤、シーリング材、弾性コーティング剤や粘着剤等に使用する場合には、前記反応性ケイ素基は、有機重合体 (A) の高分子鎖末端中に含まれることが好ましい。

[0019] 有機重合体 (A) は、以下の一般式 (1) で表される反応性ケイ素基を有する。



(式中、 R^1 は、置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、又は、 R^0_3SiO- で表わされるトリオルガノシロキシ基を表す。3 個の R^0 は、同一又は異なって、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。X は、水酸基または加水分解性基を表す。a は、1、2、又は 3 を示す。 R^1 又は X が複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。)

[0020] 一般式(1)中の R^1 としては、例えば、メチル基、エチル基などのアルキル基；クロロメチル基、メトキシメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピルなどのヘテロ含有基を有するアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；ベンジル基などのアラルキル基； R^0 がメチル基、フェニル基等である R^0_3SiO- で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。好ましくはアルキル基、又は、ヘテロ含有基を有するアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基であり、特に好ましくは、メチル基である。 R^1 が複数存在する場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0021] 一般式(1)中の X は、水酸基または加水分解性基を表す。加水分解性基としては、特に限定されず、公知の加水分解性基であってよく、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。これらの中では、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、およびアルケニルオキシ基が好ましい。加水分解性が穏やかで取扱いやすいことから、アルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基がさらに好ましく、メトキシ基が特に好ましい。 X が複数存在する場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0022] a は1、2、または3である。 a は、2または3であることが好ましい。硬化性がより良好となる観点から、 a は、3であることが特に好ましい。

[0023] 一般式(1)で表される反応性ケイ素基としては特に限定されないが、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリス(2-プロペニルオキシ)シリル基、トリアセトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、ジメトキシフェニルシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(クロロメチル)ジエトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシ

メチル) ジエトキシシリル基、(N, N-ジエチルアミノメチル) ジメトキシシリル基、および(N, N-ジエチルアミノメチル) ジエトキシシリル基などが挙げられる。これらの中では、ジメトキシメチルシリル基、トリメトキシシリル基が、合成が容易であることから好ましい。トリメトキシシリル基、メトキシメチルジメトキシシリル基は、高い硬化性が得られることから好ましい。トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基は、高還元率や低吸水率を示す硬化物が得られることから好ましい。

[0024] (反応性ケイ素基含有有機重合体(A)の主鎖構造)

反応性ケイ素基含有有機重合体(A)の主鎖構造(重合体骨格ともいう)は、特に制限はなく、各種の主鎖構造を使用することができる。具体的には、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアシルなどの(メタ)アクリル酸エステル系単量体をラジカル重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル系重合体；(メタ)アクリル酸エステル系単量体、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレンなどの単量体をラジカル重合して得られるビニル系共重合体；ポリサルファイド系重合体；ポリアミド系重合体；ポリカーボネート系重合体、ジアルルフタレート系重合体等が挙げられる。なお、上記記載において、(メタ)アクリルとは、アクリルおよび／またはメタクリルを表す。

[0025] これらのうち、ポリイソブチレン、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジ

エン等の飽和炭化水素系重合体、ポリオキシアルキレン系重合体、及び、（メタ）アクリル酸エステル系重合体は、比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることから好ましい。これらのうち１種類のみを使用してもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0026] ポリオキシアルキレン系重合体、及び、（メタ）アクリル酸エステル系重合体は、透湿性が高く１液型硬化性組成物にした場合に深部硬化性に優れ、更に接着性にも優れることから特に好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体がより好ましく、ポリオキシプロピレンがさらに好ましい。

[0027] （メタ）アクリル酸エステル系重合体は、重合体を構成するモノマー組成を様々に組み合わせることで、接着性を向上させたり、耐熱性、耐候性を向上させたり、硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物の吸水性を低くするなどの効果を得られることから有用である。

[0028] ポリオキシアルキレン系重合体は、 $-R-O-$ （式中、 R は、炭素数１～１４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基である）で示される繰り返し単位を有する重合体であることが好ましい。 R は、炭素数２～４の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基であることがより好ましい。 $-R-O-$ で示される繰り返し単位の具体例としては、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ などが挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造は、１種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、２種類以上の繰り返し単位からなってもよい。

[0029] 特に、本開示に係る硬化性組成物をシーラント、接着剤等に使用する場合、オキシプロピレン繰り返し単位を、重合体主鎖構造の５０重量％以上、より好ましくは８０重量％以上有するポリオキシプロピレン系重合体が、非晶質であることや比較的低粘度であることから好ましい。

[0030] ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖を有していてもよい。分岐鎖を有する場合、分岐鎖数は１～６個（すなわち、末端水酸基数は３～８個）が好ましく、分岐鎖数が１～４個（すな

わち、末端水酸基数が3～6個）がより好ましく、分岐鎖数が1個（すなわち、末端水酸基数が3個）が、最も好ましい。分岐鎖を有することで、硬化物の還元性が向上する効果を得ることができる。また、硬化物の吸水性を低くする効果も期待できる。分岐鎖を有し、かつ反応性ケイ素基がトリメトキシシリル基である場合には、特に吸水率が低い硬化物を得ることができる。

[0031] ポリオキシアルキレン系重合体は、開始剤の存在下、重合触媒を用いて、環状エーテル化合物の開環重合反応により得られるものが好ましい。

[0032] 環状エーテル化合物としては、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、テトラメチレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これら環状エーテル化合物は1種のみを使用してもよく、2種以上を組合せて用いてもよい。環状エーテル化合物のなかでは、非晶質で比較的低粘度なポリエーテル重合体を得られることから、特にプロピレンオキシドを用いることが好ましい。

[0033] 開始剤としては、具体的には、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのアルコール類；数平均分子量が300～4,000である水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体、例えば、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオールなどが挙げられる。

[0034] ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えば、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、

米国特許 3 4 2 7 3 3 4 号、米国特許 3 4 2 7 3 3 5 号等に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平 1 0 - 2 7 3 5 1 2 号に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平 1 1 - 0 6 0 7 2 2 号に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等、が挙げられ、特に限定されない。製造コストや、分子量分布の狭い重合体を得られることなどの理由から、複合金属シアン化物錯体触媒による重合法がより好ましい。

[0035] 反応性ケイ素基含有有機重合体（A）としては、発明の効果を大きく損なわない範囲で、主鎖構造中にウレタン結合、ウレア結合などの他の結合を含むポリオキシアルキレン系重合体を用いてもよい。このような重合体の具体例としては、ポリウレタンプレポリマーが挙げられる。

[0036] ポリウレタンプレポリマーは、公知の方法により得ることが可能であり、例えば、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させて得ることができる。

[0037] ポリオール化合物としては、具体的には、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0038] ポリイソシアネート化合物としては、具体的には、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。

なお、ポリウレタンプレポリマーは、末端が水酸基、イソシアネート基のいずれのものであってもよい。

[0039] 貯蔵安定性や作業性に優れた硬化性組成物を得るという点から、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）は、主鎖構造中にウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、および、アミド結合を含まないポリオキシアルキレン系重合体であることが特に好ましい。

[0040] 反応性ケイ素基含有有機重合体（A）は、下記（a）から（d）のいずれ

かの方法により反応性ケイ素基を重合体に導入して得ることが好ましい。

(a) 水酸基末端有機重合体の末端水酸基を炭素－炭素不飽和基に変換した後、 $\text{HSiR}^1_{3-a}\text{X}_a$ (式中、 R^1 、 X 、及び a は、一般式 (1) に関して示した各基と同じ) を反応させる方法。

[0041] (b) 水酸基末端有機重合体の末端水酸基に、 $\text{OCN-W-SiR}^1_{3-a}\text{X}_a$ (式中、 W は、二価の有機基。 R^1 、 X 、及び a は、一般式 (1) に関して示した各基と同じ) で表わされるイソシアネート基含有シラン化合物を反応させる方法。

[0042] (c) 水酸基末端有機重合体の末端水酸基を炭素－炭素不飽和基に変換した後、 $\text{HS-W-SiR}^1_{3-a}\text{X}_a$ (式中、 W は、二価の有機基。 R^1 、 X 、及び a は、一般式 (1) に関して示した各基と同じ) で表されるメルカプト基含有シラン化合物を反応させる方法。

[0043] (d) 水酸基末端有機重合体をポリイソシアネート化合物と反応させて NCO 基末端有機重合体を合成した後、 $\text{HNR-W-SiR}^1_{3-a}\text{X}_a$ (式中、 W は、二価の有機基。 R は、水素またはアルキル基。 R^1 、 X 、及び a は、一般式 (1) に関して示した各基と同じ) または $\text{HS-W-SiR}^1_{3-a}\text{X}_a$ (式中、 W は、二価の有機基。 R^1 、 X 、及び a は、一般式 (1) に関して示した各基と同じ) で表されるシラン化合物を反応させる方法。

[0044] 前記 (a) および (c) の方法において、末端の炭素－炭素不飽和基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アレニル基、プロパルギル基などが例示できる。

[0045] 前記の各方法において、 W がメチレン基で表されるシラン化合物を用いて得られる反応性ケイ素基含有有機重合体 (A) は、非常に高い硬化性を示す点で好ましい。

[0046] (a) の方法は、貯蔵安定性が良好である反応性ケイ素基含有有機重合体 (A) が得られる傾向があり好ましい。(b)、(c) および (d) の方法は、比較的短い反応時間で高い転化率が得られることから好ましい。

[0047] (a) の方法による反応性ケイ素基の導入については、特公昭 45-36

319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3632557号、米国特許4345053号、米国特許4366307号、米国特許4960844号等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシプロピレン重合体にヒドロシリル化等により反応性ケイ素基を導入するものや、特開平3-72527号に提案されているものが例示できる。

[0048] 反応性ケイ素基含有有機重合体(A)の分子量分布(M_w/M_n)は、特に限定されないが、1.6以下であることが好ましく、1.5以下がより好ましく、1.4以下が特に好ましい。また、硬化物の耐久性や伸びを向上させる等、各種機械的物性を向上させる観点からは、1.2以下が好ましい。

[0049] 反応性ケイ素基含有有機重合体(A)の数平均分子量は、GPCにおけるポリスチレン換算分子量として、3,000~100,000であることが好ましく、5,000~50,000がより好ましく、8,000~35,000が特に好ましい。数平均分子量がこれらの範囲内であると、硬化物の機械的物性に優れ、また、反応性ケイ素基の導入量が適度であることにより、製造コストを適度な範囲内に抑えつつ、良好な硬化性を示し、かつ、扱いやすい粘度を有し作業性に優れる有機重合体(A)を得ることができる。

[0050] 反応性ケイ素基含有有機重合体(A)の分子量は、JIS K 1557の水酸基価の測定方法と、JIS K 0070に規定されたヨウ素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、有機重合体の構造(使用した重合開始剤によって定まる分岐度)を考慮して求めた末端基分子量で示すこともできる。有機重合体(A)の末端基換算分子量は、重合体前駆体の一般的なGPC測定により求めた数平均分子量と上記末端基換算分子量の検量線を作成し、有機重合体(A)のGPCにより求め

た数平均分子量を末端基換算分子量に換算して求めることも可能である。

[0051] 良好なゴム状硬化物を得るためには、有機重合体（A）が有する反応性ケイ素基は、高分子鎖末端中に存在することが好ましい。良好な硬化性を示し、かつゴム弾性挙動を発現しやすいことから、反応性ケイ素基の数は、有機重合体（A）の高分子鎖末端あたり平均して0.5個以上であることが好ましく、0.6個以上がより好ましく、0.7個以上がさらに好ましく、0.8個以上が特に好ましい。

[0052] 有機重合体（A）1分子あたりの高分子鎖末端の数は、2～8個であることが好ましく、2～4個がより好ましく、2個または3個が特に好ましい。

有機重合体（A）1分子中の反応性ケイ素基の数は、平均して1～7個であることが好ましく、1～3.4個がより好ましく、1～2.6個が特に好ましい。

[0053] 反応性ケイ素基含有有機重合体（A）が分岐鎖状である場合、反応性ケイ素基は、有機重合体の主鎖の末端、側鎖（分岐鎖）の末端、その両方のいずれにあってもよい。特に、反応性ケイ素基が主鎖の末端にあるときは、架橋点間分子量が長くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなることから好ましい。

[0054] 国際公開第2013/180203号に記載のように、1つの高分子鎖末端に2個以上の炭素－炭素不飽和結合を有する有機重合体を用いて、前記方法（a）、（c）によって得られる有機重合体（A）は、1つの高分子鎖末端に2個以上の反応性ケイ素基を有する。このような有機重合体（A）は高い硬化性を示し、得られる硬化物が高い強度や高い復元性を有することを期待できる。

[0055] 反応性ケイ素基含有有機重合体（A）の具体的な製品例として、株式会社カネカの、カネカMSポリマーまたはカネカサイリルの商標名の各種反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン製品、カネカTAポリマーまたはカネカXMAPなどの反応性ケイ素基含有ポリ（メタ）アクリル酸エステル、カネカEPIONなどの反応性ケイ素基含有ポリイソブチレンなどが挙げられる。

。

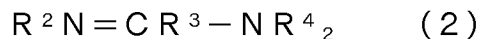
[0056] (硬化触媒 (B))

本開示に係る硬化性組成物は、有機重合体 (A) が有する反応性ケイ素基を加水分解・縮合させて硬化物を形成するために使用される硬化触媒 (B) を含有する。

硬化触媒 (B) は、アミジン構造含有化合物 (b 1 e) 又はアンモニウムヒドロキシド化合物 (b 1 f) と、チタン化合物又はその縮合体 (b 2) とを含む。硬化触媒 (B) において、(b 1 e) 又は (b 1 f) と (b 2) は、互いから独立して存在していてもよい。また、硬化触媒 (B) は、両成分の混合物であってよいし、両成分の複合体であってよい。

[0057] (アミジン構造含有化合物 (b 1 e))

アミジン構造含有化合物 (b 1 e) は、下記一般式 (2) で表すことができる。



(式中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は、置換若しくは非置換の炭素数 1～20 の炭化水素基を表す。2つの R^4 は同じでもよく、異なってもよい。 R^2 、 R^3 、及び、2つの R^4 のうち任意の 2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

[0058] R^2 は、前記硬化性組成物の硬化性を高めることから、水素原子または炭素数 1～20 の炭化水素基であることが好ましく、窒素原子に隣接する炭素原子 (α 位の炭素原子) が不飽和結合を有さない炭化水素基であることがより好ましい。 R^2 の炭素数は、入手が容易なことから、1～10 が好ましく、1～6 がより好ましい。

[0059] R^3 は、前記硬化性組成物の硬化性を高めることから、水素原子または $-NR^{10}_2$ で示される有機基であることが好ましく、 $-NR^{10}_2$ で示される有機基であることがより好ましい。但し、2個の R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1～20 の有機基を表す。この場合、一般式 (2) で表される化合物は、グアニジン化合物と呼ばれる。

[0060] また、 R^3 は、得られる硬化物の物性が良好なことから、 $-NR^{11}-C(=NR^{12})-NR^{13}_2$ 、または、 $-N=C(NR^{14}_2)-NR^{15}_2$ で示される有機基であることが好ましい。但し、 R^{11} 、 R^{12} および2個の R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～6の有機基を表す。2個の R^{14} および2個の R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～6の有機基を表す。この場合、一般式(2)で表される化合物は、ビグアニド化合物と呼ばれる。

[0061] 一般式(2)中の2個の R^4 は、入手が容易なこと、及び、前記硬化性組成物の硬化性を高めることから、水素原子または炭素数1～20の炭化水素基を表すことが好ましく、水素原子または炭素数1～10の炭化水素基を表すことがより好ましい。

[0062] 前記アミジン構造含有化合物に含まれる炭素数は、2以上であることが好ましく、6以上であることがより好ましく、7以上であることが特に好ましい。前記炭素数の上限については特に限定されないが、10,000以下が好ましい。

[0063] また、前記アミジン構造含有化合物の分子量は、60以上であることが好ましく、120以上がより好ましく、130以上が特に好ましい。前記分子量の上限については特に限定されないが、100,000以下が好ましい。

[0064] アミジン構造含有化合物(b1e)としては特に限定されないが、例えば、ピリミジン、2-アミノピリミジン、6-アミノ-2,4-ジメチルピリミジン、2-アミノ-4,6-ジメチルピリミジン、1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,2-ジエチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1-n-プロピル-2-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、2-ヒドロキシ-4,6-ジメチルピリミジン、1,3-ジアザナフタレン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなどのピリミジン化合物；
2-イミダゾリン、2-メチル-2-イミダゾリン、2-エチル-2-イミ

ダゾリン、2-プロピル-2-イミダゾリン、2-ビニル-2-イミダゾリン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチル-2-イミダゾリン、1,3-ジメチル-2-イミノイミダゾリジン、1-メチル-2-イミノイミダゾリジン-4-オンなどのイミダゾリン化合物；

1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(DBN)、2,9-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-1,3,5,7-テトラエン、6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBA-DBU)などのアミジン化合物；

グアニジン、ジシアンジアミド、1-メチルグアニジン、1-エチルグアニジン、1-シクロヘキシルグアニジン、1-フェニルグアニジン、1-(オートリル)グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,3-ジメチルグアニジン、1,2-ジフェニルグアニジン、1,1,2-トリメチルグアニジン、1,2,3-トリメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、1,1,2,3,3-ペンタメチルグアニジン、2-エチル-1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチル-2-n-プロピルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチル-2-イソプロピルグアニジン、2-n-ブチル-1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-tert-ブチル-1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、1,2,3-トリシクロヘキシルグアニジン、1-ベンジル-2,3-ジメチルグアニジン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-エチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-n-プロピル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-イソプロピル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-n-ブチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-シクロヘキシル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、7-n-オクチル-1,5

， 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エンなどのグアニジン化合物；

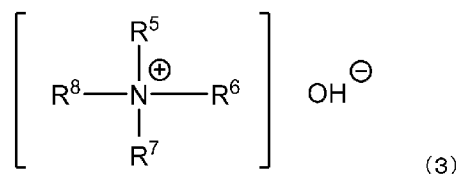
ビグアニド、1-メチルビグアニド、1-エチルビグアニド、1-n-ブチルビグアニド、1-(2-エチルヘキシル) ビグアニド、1-n-オクタデシルビグアニド、1, 1-ジメチルビグアニド、1, 1-ジエチルビグアニド、1-シクロヘキシルビグアニド、1-アリルビグアニド、1-フェニルビグアニド、1-(o-トリル) ビグアニド、1-モルホリノビグアニド、1-n-ブチル-N2-エチルビグアニド、1, 1'-エチレンビスビグアニド、1, 5-エチレンビグアニド、1-[3-(ジエチルアミノ) プロピル] ビグアニド、1-[3-(ジブチルアミノ) プロピル] ビグアニド、N', N'-ジヘキシル-3, 12-ジイミノ-2, 4, 11, 13-テトラアザテトラデカンジアミジンなどのビグアニド化合物；等が挙げられる。
アミジン構造含有化合物 (b 1 e) としては1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0065] アミジン構造含有化合物 (b 1 e) は、硬化性がより良好になることから、アミジン化合物又はグアニジン化合物であることが好ましく、DBU、DBA-DBU、DBN、又はフェニルグアニジンがより好ましく、DBU、DBA-DBU、又はDBNがさらに好ましく、DBU、又はDBNが特に好ましい。

[0066] (アンモニウムヒドロキシド化合物 (b 1 f))

アンモニウムヒドロキシド化合物 (b 1 f) は、下記一般式 (3) で表すことができる。

[0067] [化1]



[0068] (式中、R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は、同一又は異なって、置換又は非置換の

炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表す。)

[0069] R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 はそれぞれ、前記式(3)中に示した窒素原子に結合している。

R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 で示される置換又は非置換の炭化水素基は、置換又は非置換の、脂肪族系又は芳香族系の炭化水素基であることが好ましく、脂肪族系炭化水素基がより好ましい。脂肪族系炭化水素基としては、直鎖又は分岐アルキル基が好ましい。炭化水素基の炭素数は、1 ～ 8 であることが好ましく、1 ～ 6 がより好ましく、1 ～ 4 がさらに好ましい。

[0070] 前記脂肪族系炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの飽和炭化水素基、ビニル基、アリル基、プレニル基、クロチル基、シクロペンタジエニル基などの不飽和炭化水素基が挙げられ、メチル基、エチル基、ブチル基が好ましい。

前記芳香族系炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ベンジル基などが挙げられる。

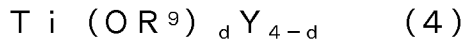
[0071] 前記炭化水素基が有していてもよい置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、水酸基、アセトキシ基などが挙げられる。置換基を有する前記炭化水素基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基などのアルコキシアルキル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基などのヒドロキシアルキル基、2-アセトキシエチル基などが挙げられる。

[0072] 前記一般式(3)で表されるアンモニウムヒドロキシドの具体例としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

特に、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドが好ましく、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドがより好ましい。アンモニウムヒドロキシドとしては1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0073] (チタン化合物又はその縮合体 (b 2))

チタン化合物 (b 2) は、下記一般式 (4) で表される。



(式中、 R^9 は、置換又は非置換の炭素数1～20の炭化水素基を表す。 Y は、キレート配位化合物を表す。 d は、0、又は、1～4の整数を示す。)

[0074] 前記一般式 (4) で表されるチタン化合物の縮合体も (b 2) として使用することができる。当該縮合体はチタン化合物に水を添加し反応させることで得ることができる。より良好な硬化性を示すため、(b 2) は、チタン化合物の縮合体であることが好ましい。また、チタン化合物とチタン化合物の縮合体を併用してもよい。

[0075] R^9 で示される置換又は非置換の炭化水素基は、置換又は非置換の、脂肪族系又は芳香族系の炭化水素基であることが好ましく、脂肪族系炭化水素基が好ましい。脂肪族系炭化水素基としては、飽和又は不飽和炭化水素基が挙げられる。飽和炭化水素基としては、直鎖又は分岐アルキル基が好ましい。炭化水素基の炭素数は、1～10であることが好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましい。

[0076] R^9 で示される炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル等が挙げられる。前記炭化水素基が有していてもよい置換基としては、メトキシ基、エトキシ基、水酸基、アセトキシ基などが挙げられる。 R^9 が複数存在する場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0077] Y で示されるキレート配位化合物としては、チタンに配位することが知られている公知の化合物であってよい。特に限定されないが、例えば、2, 4-ペンタンジオン、2, 4-ヘキサンジオン、2, 4-ペンタデカンジオン

、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、1-(4-メトキシフェニル)-1, 3-ブタンジオン等の1-アリール-1, 3-ブタンジオン、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン、1, 3-ビス(2-ピリジル)-1, 3-プロパンジオン、1, 3-ビス(4-メトキシフェニル)-1, 3-プロパンジオン等の1, 3-ジアリール-1, 3-プロパンジオン、3-ベンジル-2, 4-ペンタンジオン等のジケトン類；メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、ブチルアセトアセテート、t-ブチルアセトアセテート、エチル3-オキソヘキサノエート等のケトエステル類；N, N-ジメチルアセトアセタミド、N, N-ジエチルアセトアセタミド、アセトアセトアニリド等のケトアミド類；ジメチルマロネート、ジエチルマロネート、ジフェニルマロネート等のマロン酸エステル類；N, N, N', N'-テトラメチルマロンアミド、N, N, N', N'-テトラエチルマロンアミド等のマロン酸アミド類が挙げられる。中でも、ジケトン類、ケトエステル類が好ましい。Yが複数存在する場合、それらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

[0078] dは、0、又は、1～4の整数を示す。本開示に係る硬化性組成物がより良好な硬化性を示し、また、硬化後に大きな伸びを示し得るため、dは、0、又は、1～3の整数を示すことが好ましく、1～3の整数を示すことがより好ましく、2を示すことが特に好ましい。

[0079] 一般式(4)で表されるチタン化合物又はその縮合体の具体例としては、テトラメトキシチタン、トリメトキシエトキシチタン、トリメトキシイソプロポキシチタン、トリメトキシブトキシチタン、ジメトキシジエトキシチタン、ジメトキシジイソプロポキシチタン、ジメトキシジブトキシチタン、メトキシトリエトキシチタン、メトキシトリイソプロポキシチタン、メトキシトリブトキシチタン、テトラエトキシチタン、トリエトキシイソプロポキシチタン、トリエトキシブトキシチタン、ジエトキシジイソプロポキシチタン、ジエトキシジブトキシチタン、エトキシトリイソプロポキシチタン、エ

トキシトリブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、トリイソプロポキシブトキシチタン、ジイソプロポキシジブトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラtertブトキシチタン、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）、ジイソブトキシチタンビス（エチルアセトアセテート）；テトラブトキシチタンダイマー、テトラブトキシチタンテトラマー等のチタンアルコキシドの縮合体などが挙げられる。チタン化合物又はその縮合体としては1種類のみを使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0080] 良好な硬化性が得られ、硬化後に大きな伸びを示し得るため、一般式（4）で表されるチタン化合物は、Yで示されるキレート配位化合物を含む化合物であることが好ましく、具体的には、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）、ジイソブトキシチタンビス（エチルアセトアセテート）が特に好ましい。

[0081] 本開示に係る硬化性組成物において、硬化触媒（B）の含有量は、所望の硬化性に応じて適宜決定することができるが、例えば、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部程度であって良く、0.5～15重量部が好ましく、0.75～10重量部がより好ましく、1～8重量部がさらに好ましい。

[0082] 本開示に係る硬化性組成物に含まれるアミジン構造含有化合物（b1e）又はアンモニウムヒドロキシド化合物（b1f）の量は、前記範囲内で適宜調節できるが、（b1e）又は（b1f）のブリードアウト抑制効果がより良好になるため、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して、2重量部以下であることが好ましく、1重量部以下がより好ましく、0.7重量部以下がさらに好ましい。また、（b1e）又は（b1f）の量の下限は、硬化性の観点から、0.1重量部以上であることが好ましく、0.3重量部以上がより好ましく、0.4重量部以上がさらに好ましく、0.5重量部以上が特に好ましい。

[0083] 硬化触媒（B）に使用するアミジン構造含有化合物（b 1 e）又はアンモニウムヒドロキシド化合物（b 1 f）とチタン化合物又はその縮合体（b 2）との比率は適宜設定することができるが、（b 2）／（b 1 e）又は（b 2）／（b 1 f）の重量比が、例えば、0.1～20程度であってよく、0.5～15であることが好ましく、0.8～12がより好ましく、1.0～10がさらに好ましい。硬化性を改善する効果が特に優れていることから、前記重量比の上限値は、9以下であることが好ましく、6以下がより好ましく、5以下がさらに好ましく、4以下が特に好ましい。また、（b 1 e）又は（b 1 f）のブリードアウト抑制効果がより良好になるため、前記重量比の下限は、1.5以上であることが好ましく、2以上がより好ましく、2.6以上がさらに好ましい。

[0084] 本開示に係る硬化性組成物は、硬化触媒（B）以外の硬化触媒を含有してもよい。そのような硬化触媒としては、例えば、有機錫化合物、カルボン酸金属塩、（b 1 e）及び（b 1 f）以外のアミン化合物、カルボン酸、チタン化合物又はその縮合体（b 2）以外の金属アルコキシド、無機酸などが挙げられる。

[0085] 硬化触媒（B）以外の硬化触媒の含有量は特に限定されず、適宜設定して良いが、例えば、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して、0～10重量部であってよく、また、0～5重量部、あるいは、0～3重量部、あるいは、0～1重量部であってもよい。特に有機錫化合物は、環境に対する安全性の観点から、使用量は少ないほうが好ましく、0～1重量部であることが好ましく、0～0.1重量部がより好ましい。

[0086] （アミノ基含有シラン化合物（C）、アミノ基非含有シラン化合物（D））

本開示に係る硬化性組成物は、加水分解性ケイ素基とアミノ基とを有する分子量100～1500のシラン化合物（C）を含有する。また、加水分解性ケイ素基を有し、アミノ基を有しない分子量100～1500のシラン化合物（D）をさらに含有してもよい。これらシラン化合物は、シランカップ

リング剤とも言われる化合物である。

[0087] シラン化合物（C）を配合することで、硬化性組成物の、各種被着体に対する接着性を改善することができる。また、シラン化合物（D）をさらに配合することで、各種被着体に対する接着性をさらに改善したり、また、硬化性組成物の貯蔵安定性を改善することができる。

[0088] アミジン構造含有化合物（b 1 e）又はアンモニウムヒドロキシド化合物（b 1 f）とチタン化合物又はその縮合体（b 2）を含む硬化触媒と、アミノ基含有シラン化合物（C）とを含む硬化性組成物においては、アミノ基含有シラン化合物（C）が硬化性組成物の硬化性を低下させる大きな要因となっていることが判明した。

[0089] しかし、本開示に係る硬化性組成物の製造方法においては、有機重合体（A）と硬化触媒（B）を混合してからアミノ基含有シラン化合物（C）を混合することによって、得られる硬化性組成物の硬化性が改善され得る。よって、アミノ基含有シラン化合物（C）の配合量を削減しなくても、良好な硬化性を示す硬化性組成物を製造することができる。アミノ基含有シラン化合物（C）をより多く配合することが可能となり、良好な硬化性と接着性とを両立した硬化性組成物を製造することができる。

[0090] アミノ基含有シラン化合物（C）及びアミノ基非含有シラン化合物（D）が有する加水分解性ケイ素基とは、加水分解性基が結合したケイ素原子含有基を指し、有機重合体（A）が有する反応性ケイ素基について上述した一般的（1）で表すこともできる。

前記加水分解性ケイ素基に含まれる加水分解性基としては、特に限定されず、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基などが挙げられる。中でも、加水分解性が穏やかで取扱いやすいことから、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

アミノ基含有シラン化合物（C）又はアミノ基非含有シラン化合物（D）中のケイ素原子と結合する加水分解性基の個数は、良好な接着性を確保するために3個が好ましい場合がある。また、硬化性組成物の貯蔵安定性を確保するためには2個が良い場合がある。

[0091] アミノ基含有シラン化合物（C）又はアミノ基非含有シラン化合物（D）の分子量は100以上1,500以下の範囲内であればよい。該分子量の下限は150以上であってもよい。上限は1,000以下であってもよいし、500以下であってもよい。

[0092] アミノ基含有シラン化合物（C）は、加水分解性ケイ素基と、置換又は非置換のアミノ基とを有する化合物であり、アミノシランと呼ばれることもある。従来から、反応性ケイ素基含有有機重合体を含む硬化性組成物において、接着性付与剤として使用されている。置換アミノ基が有する置換基としては、特に限定されず、例えばアルキル基、アラルキル基、アリール基などが挙げられる。

[0093] アミノ基含有シラン化合物（C）の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(2-(2-アミノエチル)アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シク

ロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N-ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン等のアミノ基含有シラン類；N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン等のケチミン型シラン類を挙げることができる。また、以上で挙げたアミノ基含有シランの部分加水分解縮合物や、アミノ基含有シランと他のアルコキシシランとの部分加水分解縮合物（例えば、アミノ基含有シランとエポキシ基含有シランの反応物、アミノ基含有シランと(メタ)アクリル基含有シランの反応物）等も使用することができる。アミノ基含有シラン化合物(C)は1種類のみ使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0094] 良好な接着性を達成するためには、アミノ基含有シラン化合物(C)は、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランであることが好ましい。加水分解性ケイ素基を部分的に縮合させてオリゴマー化させたシランカップリング剤は、安全性、安定性の点で好適に使用できる。縮合させるシランカップリング剤は単一でも複数種でもよい。オリゴマー化させたシランカップリング剤としては、Evonik社のDynasylan 1146などが挙げられる。硬化性組成物の貯蔵安定性を確保するためには、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

[0095] 加水分解性ケイ素基を有し、アミノ基を有しないシラン化合物(D)は、加水分解性ケイ素基と、アミノ基以外の反応性基とを有する化合物であってもよいし、加水分解性ケイ素基以外の反応性基を有しない化合物であってもよい。

[0096] アミノ基非含有シラン化合物(D)の具体例としては、 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トリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 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、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；

γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、(イソシアネートメチル)トリメトキシシラン、(イソシアネートメチル)ジメトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シラン類；

γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；

β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；

ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；

γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリル型不飽和基含有シラン類；

メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、1,6-ビス(トリメトキシリル)ヘキサン、(メトキシメチル)トリメトキシ

シラン、 γ -ブチロキシトリメトキシシラン等の反応性基非含有シラン類；
 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス
（トリメトキシシリル）イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等
を挙げることができる。アミノ基非含有シラン化合物（D）は1種類のみ使
用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。また、以上で挙げたシラン
化合物の部分加水分解縮合物も使用できる。例えばEvonik社のDyn
asy lan 6490、Dynasy lan 6498などが挙げられる。

[0097] 良好な接着性を達成するためには、アミノ基非含有シラン化合物（D）は、
 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
ルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン
であることが好ましい。

[0098] 良好な貯蔵安定性を達成するためには、アミノ基非含有シラン化合物（D）
は、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリ
メトキシシラン、（メトキシメチル）トリメトキシシランであることが好
ましく、ビニルトリメトキシシラン、（メトキシメチル）トリメトキシシ
ランがより好ましく、ビニルトリメトキシシランが特に好ましい。

[0099] アミノ基含有シラン化合物（C）の配合量は、特に限定されず、目的とす
る接着性に応じて適宜設定できるが、有機重合体（A）100重量部に対し
て0.1～20重量部であることが好ましく、0.5～10重量部がより好
ましく、1～8重量部がさらに好ましい。

[0100] 本開示に係る硬化性組成物は、各成分の混合順序を設定することによって
硬化性が改善されるので、従来の硬化性組成物において硬化性を低下させる
要因となっていたアミノ基含有シラン化合物（C）を多く配合することが可
能となる。この観点から、アミノ基含有シラン化合物（C）の配合量は、有
機重合体（A）100重量部に対して2重量部以上であることが好ましく、
3重量部以上がより好ましく、4重量部以上がさらに好ましい。5重量部以
上であってもよい。

[0101] アミノ基非含有シラン化合物（D）の配合量も特に限定されず、該シラン

化合物（D）の目的とする物性に応じて適宜設定できるが、有機重合体（A）100重量部に対して0～20重量部であることが好ましく、0.1～10重量部がより好ましく、1～8重量部がさらに好ましい。本開示に係る硬化性組成物では、アミノ基非含有シラン化合物（D）も多く配合することが可能である。具体的には、シラン化合物（D）の配合量は、有機重合体（A）100重量部に対して3重量部以上であってよく、4重量部以上であってよく、5重量部以上であってよい。

[0102] さらに、アミノ基含有シラン化合物（C）及びアミノ基非含有シラン化合物（D）の総含有量は、有機重合体（A）100重量部に対して5～20重量部であることが好ましく、6～15重量部がより好ましく、7～12重量部がさらに好ましい。

[0103] （硬化性組成物の製造方法）

本開示に係る硬化性組成物は、有機重合体（A）と硬化触媒（B）を混合して中間混合物を得た後、該中間混合物とアミノ基含有シラン化合物（C）を混合することで製造できる。これにより、製造される硬化性組成物の硬化性を改善することができる。この方法によると、アミノ基含有シラン化合物（C）が配合される前に、アミジン構造含有化合物（b1e）又はアンモニウムヒドロキシド化合物（b1f）とチタン化合物又はその縮合体（b2）とが相互作用し、それによって、触媒活性が改善されると推測される。

[0104] 一方、各成分をそれぞれ添加した後に一括して混合する従来の方法では、チタン化合物又はその縮合体（b2）がアミノ基含有シラン化合物（C）と作用してしまい、これによって、チタン化合物又はその縮合体（b2）と、アミジン構造含有化合物（b1e）又はアンモニウムヒドロキシド化合物（b1f）間の作用が阻害されるため、触媒活性が低下すると考えられる。

[0105] 有機重合体（A）と硬化触媒（B）との混合、又は、中間混合物とアミノ基含有シラン化合物（C）との混合を実施する手法は、均一な混合を実施できれば特に限定されず、従来公知の装置を用いて実施できる。また、混合時の温度は特に限定されず、常温であってよい。

[0106] 硬化触媒（B）の各成分の混合順序は特に限定されず、アミジン構造含有化合物（b 1 e）又はアンモニウムヒドロキシド化合物（b 1 f）と有機重合体（A）を混合した後、チタン化合物又はその縮合体（b 2）を添加し混合してもよい。また、（b 2）と有機重合体（A）を混合した後、（b 1 e）又は（b 1 f）を添加し混合してもよい。また、（b 1 e）又は（b 1 f）と、（b 2）の双方を有機重合体（A）に添加してから混合してもよい。特に硬化性を改善する効果に優れていることから、（b 1 e）又は（b 1 f）と（b 2）を混合し、得られた混合物を有機重合体（A）に添加し混合することが好ましい。

[0107] アミノ基非含有シラン化合物（D）は、アミノ基含有シラン化合物（C）とは異なり、硬化性組成物の硬化性を低下させる要因にはなりにくい。そのため、アミノ基非含有シラン化合物（D）の混合順序は特に限定されず、有機重合体（A）とアミノ基非含有シラン化合物（D）を混合してから硬化触媒（B）を添加し混合してもよいし、有機重合体（A）と硬化触媒（B）を混合してからアミノ基非含有シラン化合物（D）を添加し混合してもよい。しかし、硬化性がより改善され得る観点から、後者の混合順序が好ましい。

[0108] 後者の混合順序では、アミノ基含有シラン化合物（C）とアミノ基非含有シラン化合物（D）の混合順序も特に限定されず、中間混合物とアミノ基含有シラン化合物（C）を混合してからアミノ基非含有シラン化合物（D）を添加し混合してもよいし、中間混合物とアミノ基非含有シラン化合物（D）を混合してからアミノ基含有シラン化合物（C）を添加し混合してもよい。また、中間混合物にアミノ基含有シラン化合物（C）とアミノ基非含有シラン化合物（D）をそれぞれ添加してから混合してもよい。

[0109] また、後述するその他の配合剤を混合する順序も特に限定されず、アミノ基非含有シラン化合物（D）の場合と同様であってもよい。しかし、有機重合体（A）とその他の配合剤を混合した後に、硬化触媒（B）を混合し、さらにアミノ基含有シラン化合物（C）を混合することが好ましい。

[0110] （その他の配合剤）

本開示に係る硬化性組成物は、必要に応じて、可塑剤、充填剤、物性調整剤、タレ防止剤（チクソ性付与剤）、安定剤などを含有することができる。

[0111] 本開示に係る硬化性組成物は、可塑剤を含有することができる。可塑剤の添加により、硬化性組成物の粘度やスランプ性および硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できる。可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート（D I N P）、ジヘプチルフタレート、ジ（２－エチルヘキシル）フタレート、ジイソデシルフタレート（D I D P）、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル化合物；ビス（２－エチルヘキシル）－１，４－ベンゼンジカルボキシレートなどのテレフタル酸エステル化合物（具体的には、商品名：E A S T M A N １ ６ ８（E A S T M A N C H E M I C A L 製））；１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステルなどの非フタル酸エステル化合物（具体的には、商品名：H e x a m o l １ D I N C H（B A S F 製））；アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、コハク酸ジイソデシル、アセチルクエン酸トリブチルなどの脂肪族多価カルボン酸エステル化合物；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの不飽和脂肪酸エステル化合物；アルキルスルホン酸フェニルエステル（具体的には、商品名：M e s a m o l １（L A N X E S S 製））；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル化合物；トリメリット酸エステル化合物；塩素化パラフィン；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油；プロセスオイル；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤などが挙げられる。中でも、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステルなどの脂肪族カルボン酸エステルを用いて作製した硬化性組成物から得られる硬化物は、低吸水性を得やすく好ましい。

[0112] また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤を使用すると、重合体成分を分子中に含まない可塑剤である低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持することができる。更に、該硬

化物にアルキド塗料を塗付した場合の乾燥性（塗装性）を改良できる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；数平均分子量500以上、更には1,000以上のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールのヒドロキシ基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0113] これらの高分子可塑剤の中では、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）と相溶するものが好ましい。この点から、ポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。また、ポリエーテル類を可塑剤として使用すると、表面硬化性および深部硬化性が改善され、貯蔵後の硬化遅延も起こらないことから好ましく、中でもポリプロピレングリコールがより好ましい。また、相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中でもアクリル系重合体および／またはメタクリル系重合体が好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステル等のアクリル系重合体が更に好ましい。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法が更に好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温・高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

- [0114] 高分子可塑剤の数平均分子量は、好ましくは500～15,000であるが、より好ましくは800～10,000であり、更に好ましくは1,000～8,000、特に好ましくは1,000～5,000である。最も好ましくは1,000～3,000である。分子量が低すぎると、熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できなくなる。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。
- [0115] 高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.80未満が好ましい。1.70以下がより好ましく、1.60以下がなお好ましく、1.50以下が更に好ましく、1.40以下が特に好ましく、1.30以下が最も好ましい。
- [0116] 高分子可塑剤の数平均分子量は、ビニル系重合体の場合はGPC法で、ポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で測定される。また、分子量分布(M_w/M_n)はGPC法（ポリスチレン換算）で測定される。
- [0117] また、高分子可塑剤は、反応性ケイ素基を有していてもよいし、有してなくてもよい。反応性ケイ素基を有する場合、反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。反応性ケイ素基を有する場合、1分子に対し平均して1個以下、更には0.8個以下が好ましい。反応性ケイ素基を有する可塑剤、特に反応性ケイ素基を有するポリエーテル系重合体を使用する場合、その数平均分子量は、反応性ケイ素基含有有機重合体(A)より低いことが望ましい。
- [0118] 可塑剤の使用量は、反応性ケイ素基含有有機重合体(A)100重量部に対して好ましくは5～150重量部、より好ましくは10～120重量部、更に好ましくは20～100重量部である。このような範囲では、硬化物の機械強度を保持しつつ、可塑剤としての効果を発現することができる。可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用してもよい。なお、これら可塑剤は重合体製造時に配合することも可能である。
- [0119] 本開示に係る硬化性組成物は、充填剤を含有することができる。充填剤と

しては、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックのような補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末のような充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填剤等が挙げられる。充填剤を使用する場合、その使用量は、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して1～300重量部であることが好ましく、10～200重量部がより好ましい。

[0120] これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく使用できる。反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対し、1～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果を得ることができる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果を得ることができる。

[0121] 本開示に係る硬化性組成物は、組成物の軽量化（低比重化）の目的で、バルーンのような球状中空体を含有することができる。

バルーンとは、球状体充填剤で内部が中空のものである。バルーンの方法としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サラン、アクリルニトリルなどの有機系の材料が挙げられるが、これらのみに限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、積層して複数層を形成させたりすること

もできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものを使用することもできる。たとえば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどが挙げられる。

[0122] バルーンの粒径は、 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $10 \sim 110 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 $3 \mu\text{m}$ 未満では、軽量化への寄与が小さいため大量の添加が必要となり、 $200 \mu\text{m}$ 以上では、硬化したシーリング材の表面が凹凸になったり、伸びが低下する傾向がある。

[0123] 球状中空体の使用量は、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して、0.01～30重量部が好ましい。下限は0.1重量部がより好ましく、上限は20重量部がより好ましい。このような範囲では、硬化物の伸びや破断強度を保持しつつ、作業性を改善することができる。

[0124] 本開示に係る硬化性組成物は、必要に応じて、硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を含有しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピ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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*- β -アミノエチルー γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；

シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0125] 特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は、硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物が挙げられる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどのトリアルキルシラノールを生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールあるいはソルビトールなどの水酸基数が3以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどのトリアルキルシラノールを生成するシリコン化合物を生成する化合物が挙げられる。具体的には、フェノキシトリメチルシラン、トリス（（トリメチルシロキシ）メチル）プロパン等が挙げられる。

[0126] また、特開平7-258534号公報に記載されているようなオキシアルキレン重合体の誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどのトリアルキルシラノールを生成するシリコン化合物を生成する化合物も挙げられる。さらに特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な加水分解性ケイ素含有基と加水分解によりモノシラノール含有化合物となり得るケイ素含有基を有する重合体を使用することもできる。

[0127] 物性調整剤は、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部使用することが好ましく、0.5～10重量部使用することがより好ましい。

[0128] 本開示に係る硬化性組成物は、必要に応じて、タレを防止し、作業性を良

くするためにタレ防止剤を含有しても良い。また、タレ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。これらタレ防止剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0129] タレ防止剤は、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部の範囲で使用することが好ましい。

[0130] 本開示に係る硬化性組成物は、酸化防止剤（老化防止剤）を含有することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐候性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。例えば、イルガノックス245、イルガノックス1010、イルガノックス1035、イルガノックス1076、イルガノックス1135、イルガノックス1330、イルガノックス1520（以上いずれもBASF製）；SONGNOX1076（SONGWON製）、BHTが挙げられる。同様に、チヌビン622LD、チヌビン144、チヌビン292、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL（以上いずれもBASF製）；アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63、アデカスタブLA-68（以上いずれも株式会社ADEKA製）；サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744（以上いずれも三共ライフテック株式会社製）；ノクラックCD（大内新興化学工業株式会社製）に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。他にSONGNOX4120、ナウガード445、OKABEST CLX050などの酸化防止剤も使用できる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。

[0131] 酸化防止剤の使用量は、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部であることが好ましく、0.2～5重量部が

より好ましい。

[0132] 本開示に係る硬化性組成物は、光安定剤を含有することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。光安定剤の具体例は特開平 9 - 194731 号公報にも記載されている。

[0133] 光安定剤の使用量は、反応性ケイ素基含有有機重合体 (A) 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部であることが好ましく、0.2 ~ 5 重量部がより好ましい。

[0134] 本開示に係る硬化性組成物に光硬化性物質を配合する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平 5 - 70531 号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として 3 級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3 級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン 123, チヌビン 144, チヌビン 249, チヌビン 292, チヌビン 312, チヌビン 622LD, チヌビン 765, チヌビン 770, チヌビン 880, チヌビン 5866, チヌビン B97, CHIMASSORB119FL, CHIMASSORB944LD (以上いずれも BASF 製); アデカスタブ LA-57, LA-62, LA-63, LA-67, LA-68 (以上いずれも株式会社 ADEKA 製); サノール LS-292, LS-2626, LS-765, LS-744, LS-1114 (以上いずれも三共ライフテック株式会社製), SABOSTAB UV91, SABOSTAB UV119, SONGSORB CS5100, SONGSORB CS622, SONGSORB CS944 (以上いずれも SONGWON 製), ノクラック CD (大内新興化学工業株式会社製) などの光安定剤が例示できる。

[0135] 本開示に係る硬化性組成物は、紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系

、トリアジン系、置換アクリロニトリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましい。例えば、チヌビン 234, チヌビン 326, チヌビン 327, チヌビン 328, チヌビン 329, チヌビン 350, チヌビン 571, チヌビン 900, チヌビン 928, チヌビン 1130, チヌビン 1600 (以上いずれも BASF 製) ; SONGSORB 3290 (SONGWON 製) が挙げられる。また、トリアジン系化合物として、チヌビン 400, チヌビン 405, チヌビン 477, チヌビン 1577ED (以上いずれも BASF 製) ; SONGSORB CS400, SONGSORB 1577 (SONGWON 製) などが挙げられる。ベンゾフェノン系化合物として SONGSORB 8100 (SONGWON 製) などが挙げられる。

[0136] 紫外線吸収剤の使用量は、反応性ケイ素基含有有機重合体 (A) 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部であることが好ましく、0.2 ~ 5 重量部がより好ましい。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。

[0137] 酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤を混合した製品として、Addwors IB C760 (Clariant 製) も使用できる。

[0138] 本開示に係る硬化性組成物は、エポキシ樹脂を含有することができる。エポキシ樹脂を添加した組成物は、特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としてはビスフェノール A 型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0139] 有機重合体 (A) とエポキシ樹脂の使用割合は、特に限定されないが、重量比で、有機重合体 (A) / エポキシ樹脂 = 100 / 1 ~ 1 / 100 の範囲であることが好ましい。

[0140] エポキシ樹脂を配合する場合、本開示に係る硬化性組成物は、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用することが好ましい。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化

剤を使用できる。エポキシ樹脂硬化剤を使用する場合、その使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1～300重量部の範囲であることが好ましい。

[0141] 本開示に係る硬化性組成物は、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を含有してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、難燃剤、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、溶剤、防かび剤などが挙げられる。難燃剤の例としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書で掲載した添加物以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

[0142] 本開示に係る硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型の硬化性組成物として調製することが可能である。また、硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合した硬化剤と、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）を含む主剤をそれぞれ調製し、これら主剤と硬化剤を使用前に混合する2成分型の硬化性組成物として調製することも可能である。

[0143] 硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので、配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の可能生は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水乾燥方法としては、粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲルなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合

物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えて、メタノール、エタノールなどの低級アルコール；メチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上し得る。脱水剤として、Evonik社のDynasylan 6490などの部分的に縮合したシラン化合物なども、安全性、安定性の観点で好適に使用できる。

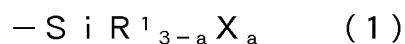
[0144] 脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は、反応性ケイ素基含有有機重合体（A）100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。

[0145] 本開示に係る硬化性組成物は、建築用シーリング材や、工業用接着剤、防水塗膜、粘着剤原料などとして使用することができる。また、建造物、船舶、自動車、道路などの密封剤として使用することができる。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの広範囲の基材に密着し得るので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用することができる。接着剤として通常の接着剤のほかに、コンタクト接着剤としても使用可能である。更に、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても有用である。

[0146] 以下の各項目では、本開示における好ましい態様を列挙するが、本発明は以下の項目に限定されるものではない。

[項目1]

下記一般式（1）：



（式中、 R^1 は、置換若しくは非置換の炭素数1～20の炭化水素基、又は、

R^0_3SiO- で表わされるトリオルガノシロキシ基を表す。3個の R^0 は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素基を表す。 X は、水酸基または加水分解性基を表す。 a は、1、2、又は3を示す。 R^1 又は X が複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。）

で表わされる反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）、硬化触媒（B）、及び、加水分解性ケイ素基とアミノ基とを有する分子量100～1500のシラン化合物（C）を含有する硬化性組成物の製造方法であって、

前記硬化触媒（B）が、前記一般式（2）で表されるアミジン構造含有化合物（b1e）又は前記一般式（3）で表されるアンモニウムヒドロキシド化合物（b1f）と、

前記一般式（4）で表されるチタン化合物又はその縮合体（b2）とを含み、

前記製造方法が、前記有機重合体（A）と前記硬化触媒（B）を混合して中間混合物を得た後、該中間混合物と前記シラン化合物（C）を混合する工程、を含む、硬化性組成物の製造方法。

[項目2]

前記有機重合体（A）の主鎖構造が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、又は、（メタ）アクリル酸エステル系重合体を含む、項目1に記載の硬化性組成物の製造方法。

[項目3]

前記有機重合体（A）の主鎖構造がポリオキシアルキレン系重合体を含む、項目2に記載の硬化性組成物の製造方法。

[項目4]

前記一般式（1）における a が3を示す、項目1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[項目5]

前記一般式（4）における d が、0、又は、1～3の整数を示す、項目1～4のいずれか1項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[項目 6]

前記アミジン構造含有化合物 (b 1 e) 又は前記アンモニウムヒドロキシド化合物 (b 1 f) に対する前記チタン化合物又はその縮合体 (b 2) の重量比 (b 2) / (b 1 e) 又は (b 2) / (b 1 f) が 1. 0 ~ 1.0 である、項目 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[項目 7]

前記硬化触媒 (B) として、前記アミジン構造含有化合物 (b 1 e) 又は前記アンモニウムヒドロキシド化合物 (b 1 f) と、前記チタン化合物又はその縮合体 (b 2) との混合物を準備する工程をさらに含む、項目 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[項目 8]

前記硬化性組成物が、加水分解性ケイ素基を有し、アミノ基を有しない分子量 100 ~ 1500 のシラン化合物 (D) をさらに含有する、項目 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[項目 9]

前記有機重合体 (A) と前記硬化触媒 (B) を混合して中間混合物を得た後、前記シラン化合物 (D) を添加し混合する工程をさらに含む、項目 8 に記載の硬化性組成物の製造方法。

[項目 10]

前記シラン化合物 (C) の含有量が、前記有機重合体 (A) 100 重量部に対して 1 ~ 8 重量部である、項目 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

実施例

[0147] 以下に、具体的な実施例をあげて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

[0148] 実施例中の数平均分子量は以下の条件で測定した GPC 分子量である。

送液システム：東ソー製 HLC-8120GPC

カラム：東ソー製 TSKgel SuperH シリーズ

溶媒：THF

分子量：ポリスチレン換算

測定温度：40℃

[0149] 実施例に示す重合体の末端1個あたり、または1分子あたりのシリル基の平均数は、¹H-NMR（ブルカー製AVANCE III HD-500を用いて、CDCl₃溶媒中で測定）による測定により算出した。

[0150] <有機重合体（A）の合成>

（合成例1（A-1））

分子量約2,000のポリオキシプロピレンジオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキシドの重合を行い、数平均分子量28,500のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2モル当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のアリル基末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約28,500の2官能ポリプロピレンオキシドを得た。得られたアリル末端ポリプロピレンオキシド100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%の2-プロパノール溶液150ppmを触媒として、アリル末端ポリプロピレンオキシドのアリル基に対して0.8モル当量のトリメトキシシランを90℃で5時間反応させ、トリメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン（A-1）を得た。トリメトキシシリル基の数は高分子鎖末端あたり約0.8個であった。

[0151] （合成例2（A-2））

数平均分子量が約4,500のポリオキシプロピレングリコールを開始剤

とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、両末端に水酸基を有する数平均分子量27,900のポリオキシプロピレンを得た。

得られた両末端に水酸基を有する重合体100重量部に対して2-エチルヘキサン酸ビスマス(111)2-エチルヘキサン酸溶液(Bi:25%)30ppm、及び、重合体が有する水酸基に対して0.95モル当量の(3-イソシアナトプロピル)トリメトキシシランを添加し、重合体が有する水酸基に対しウレタン化反応を実施して、トリメトキシシリル基末端ポリオキシプロピレン(A-2)を得た。トリメトキシシリル基の数は高分子鎖末端あたり約0.9個であった。

[0152] <硬化性組成物の製造方法>

(実施例1)

反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-1)100重量部に対して、それぞれ表1に記載の量(重量部)で、膠質炭酸カルシウム(白石工業株式会社製、商品名:白艶華CCR)、重質炭酸カルシウム(白石カルシウム株式会社製、商品名:ホワイトンSB)、可塑剤(BASF社製、商品名:Hexamol DINCH)、顔料(石原産業株式会社製、商品名:タイペークR820)、チキソ性付与剤(ARKEMA社製、商品名:Crayvalac SLT)、酸化防止剤(BASF社製、商品名:Irganox 1010)、紫外線吸収剤(BASF社製、商品名:Tinuvin 326)、及び光安定剤(BASF社製、商品名:Tinuvin 770)を加え、スパチュラを用いて混合した後、混合物を3本ロールミルに3回通して分散させた。この後、プラネタリーミキサーを使用して減圧脱水を行い、配合物を防湿性の容器であるカートリッジに充填し、主剤とした。

23℃、相対湿度50%の雰囲気下にて、カートリッジから主剤を押出し、プラスチック容器に計量した。該主剤に、まず、表1に記載の量で、Dynasylan VTMO(シラン化合物(D):ビニルトリメトキシシラン、Evonik製)を添加して混合した。続いて、Tyzor KE-6

(チタン化合物 (b 2) : チタンジイソブトキシビス (エチルアセトアセテート)、D o r f K e t a l 製) を添加して混合した後、D B U (アミジン構造含有化合物 (b 1 e) : 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、東京化成工業株式会社製) を添加して混合した。最後に、D y n a s y l a n A M M O (シラン化合物 (C) : γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、E v o n i k 製) を添加して混合し、硬化性組成物を得た。

[0153] (実施例 2)

T y z o r K E - 6 と D B U を添加して混合する順序を入れ替えて、D B U (アミジン構造含有化合物 (b 1 e)) を添加して混合した後、T y z o r K E - 6 (チタン化合物 (b 2)) を添加して混合した以外は実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

[0154] (実施例 3)

T y z o r K E - 6 を添加して混合した後に D B U を添加して混合するのではなく、T y z o r K E - 6 (チタン化合物 (b 2)) と D B U (アミジン構造含有化合物 (b 1 e)) をそれぞれ添加した後に混合した以外は実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

[0155] (実施例 4)

主剤に、まず、T y z o r K E - 6 (チタン化合物 (b 2)) と D B U (アミジン構造含有化合物 (b 1 e)) をそれぞれ添加した後に混合し、続いて、D y n a s y l a n V T M O (シラン化合物 (D)) を添加して混合し、最後に、D y n a s y l a n A M M O (シラン化合物 (C)) を添加して混合した以外は実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

[0156] (比較例 1)

主剤に、まず、D y n a s y l a n V T M O (シラン化合物 (D)) を添加して混合し、続いて、D y n a s y l a n A M M O (シラン化合物 (C)) を添加して混合した後、T y z o r K E - 6 (チタン化合物 (b 2)) を添加して混合し、最後に、D B U (アミジン構造含有化合物 (b 1 e))

)) を添加して混合した以外は実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

[0157] (比較例 2)

主剤に、まず、Dynasy lan VTMO (シラン化合物 (D)) を添加して混合し、続いて、Dynasy lan AMMO (シラン化合物 (C)) を添加して混合した後、DBU (アミジン構造含有化合物 (b 1 e)) を添加して混合し、最後に、Tyzor KE-6 (チタン化合物 (b 2)) を添加して混合した以外は実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

[0158] (比較例 3)

主剤に、Dynasy lan VTMO (シラン化合物 (D))、Dynasy lan AMMO (シラン化合物 (C))、DBU (アミジン構造含有化合物 (b 1 e))、及びTyzor KE-6 (チタン化合物 (b 2)) をそれぞれ添加した後に一括混合した以外は実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得た。

[0159] (評価)

(皮張り時間 (硬化性))

得られた硬化性組成物を厚さ約 5 mm の型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とした。表面をスパチュラで触り、スパチュラに組成物が付着しなくなった時間を、皮張り時間 (硬化性) として測定した。測定の結果を表 1 に示す。

[0160]

[表1]

			実施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
主剤	有機重合体(A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100	100
	膠質炭酸カルシウム	白艶華CCR	160	160	160	160	160	160	160
	重質炭酸カルシウム	ホワイトンSB	54	54	54	54	54	54	54
	可塑剤	DINCH	90	90	90	90	90	90	90
	顔料	タイペークR820	5	5	5	5	5	5	5
	チキソ性付与剤	Cryvallac SLT	5	5	5	5	5	5	5
	酸化防止剤	Irganox 1010	1	1	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	Tinuvin 326	1	1	1	1	1	1	1
	光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1	1	1
アミノ基含有シラン(C)		AMMO	3	3	3	3	3	3	3
アミノ基非含有シラン(D)		VTMO	5	5	5	5	5	5	5
硬化触媒(B)	アミジン化合物(b1e)	DBU	1	1	1	1	1	1	1
	チタン化合物(b2)	Tyzor KE-6	2	2	2	2	2	2	2
製造方法			方法1						
				方法2					
					方法3				
						方法4			
							比較方法1		
								比較方法2	
									比較方法3
硬化性	皮張り時間		8分	10分	9分	6分	26分	26分	29分

方法1:	(A)+(D)混合→(b2)混合→(b1e)混合→(C)混合
方法2:	(A)+(D)混合→(b1e)混合→(b2)混合→(C)混合
方法3:	(A)+(D)混合→(b1e)と(b2)混合→(C)混合
方法4:	(A)+(b1e)+(b2)混合→(D)混合→(C)混合
比較方法1:	(A)+(D)混合→(C)混合→(b2)混合→(b1e)混合
比較方法2:	(A)+(D)混合→(C)混合→(b1e)混合→(b2)混合
比較方法3:	一括混合

[0161] (結果)

有機重合体(A)と硬化触媒(B)を混合した後にシラン化合物(C)を混合して得た実施例1～4の硬化性組成物は、有機重合体(A)とシラン化合物(C)を混合した後に硬化触媒(B)を混合して得た比較例1及び2の硬化性組成物や、有機重合体(A)、硬化触媒(B)、及びシラン化合物(C)を一括混合して得た比較例3の硬化性組成物よりも、速硬化性を示した。

[0162] (実施例5～9)

DBU(アミジン構造含有化合物(b1e))又はDynasylan AMMO(シラン化合物(C))の配合量を変更した以外は実施例1と同様

にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間（硬化性）の測定を行った。結果を表2に示す。

[0163] [表2]

			実施例				
			5	6	7	8	9
主剤	有機重合体(A)	(A-1)	100	100	100	100	100
	膠質炭酸カルシウム	白艶華CCR	160	160	160	160	160
	重質炭酸カルシウム	ホワイトンSB	54	54	54	54	54
	可塑剤	DINCH	90	90	90	90	90
	顔料	タイペークR820	5	5	5	5	5
	チキソ性付与剤	Cryvallac SLT	5	5	5	5	5
	酸化防止剤	Irganox 1010	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	Tinuvin 326	1	1	1	1	1
	光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1
アミノ基含有シラン(C)		AMMO	3	3	6	3	3
アミノ基非含有シラン(D)		VTMO	5	5	5	5	5
硬化触媒(B)	アミジン化合物(b1e)	DBU	0.5	0.75	1	1.5	2
	チタン化合物(b2)	Tyzor KE-6	2	2	2	2	2
製造方法			方法1				
硬化性		皮張り時間	23分	14分	12分	10分	12分

[0164] (結果)

実施例5～9の硬化性組成物はいずれも速硬化性を示した。

[0165] (実施例10～13)

チタン化合物(b2)として、Tyzor KE-6の代わりに、表3に記載のチタン化合物（各化合物の詳細は下記のとおり）を使用した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間（硬化性）の測定を行った。結果を表3に示す。

[0166] $Ti(OBu)_4$: チタンの四ブトキシド、東京化成工業株式会社製

Tyzor 9000 : チタンの四ターシャリーブトキシド、Dorf Ketal製

$Ti(OiPr)_4$: チタンの四イソプロポキシド、東京化成工業株式会社製

TC-750 : チタンのジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）、マツモトファインケミカム株式会社製

[0167] (比較例4～8)

チタン化合物（b2）として、Tyzor KE-6の代わりに、表3に記載のチタン化合物を使用し、さらに比較例8についてはDynasylian AMMO（シラン化合物（C））の配合量を変更した以外は比較例1と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間（硬化性）の測定を行った。結果を表3に示す。

[0168] [表3]

			実施例				比較例				
			10	11	12	13	4	5	6	7	8
主剤	有機重合体(A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	膠質炭酸カルシウム	白艶華CCR	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	重質炭酸カルシウム	ホワイトンSB	54	54	54	54	54	54	54	54	54
	可塑剤	DINCH	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	顔料	タイペークR820	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	チキソ性付与剤	Cryvallac SLT	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	酸化防止剤	Irganox 1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	Tinuvin 326	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1	1	1	1	1
アミノ基含有シラン(C)		AMMO	3	3	3	3	3	3	3	3	5
アミノ基非含有シラン(D)		VTMO	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硬化触媒(B)	アミジン化合物(b1e)	DBU	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	チタン化合物(b2)	Ti(Obu) ₄	2				2				
		Tyzor 9000		2				2			
		Ti(O ⁱ Pr) ₄			2				2		
		TC-750				2				2	2
製造方法			方法1				比較方法1				
硬化性		皮張り時間	31分	15分	24分	14分	50分	80分	53分	30分	52分

[0169] （結果）

有機重合体（A）と硬化触媒（B）を混合した後にシラン化合物（C）を混合して得た実施例10～13の硬化性組成物は、有機重合体（A）とシラン化合物（C）を混合した後に硬化触媒（B）を混合して得た比較例4～8の硬化性組成物よりも、速硬化性を示した。但し、比較は、同じチタン化合物を使用した実施例と比較例との間で行うべきであり、実施例10は、比較例4よりも速硬化性を示している。

[0170] （実施例14～17）

アミジン構造含有化合物（b1e）として、DBUの代わりに、DBN（1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、サンアプロ株式会社製）を使用し、チタン化合物（b2）として表4に記載のものを使用した以

外は実施例 1 と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間（硬化性）の測定を行った。結果を表 4 に示す。

[0171] （比較例 9 ～ 1 2）

アミジン構造含有化合物（b 1 e）として、DBUの代わりに、DBNを使用し、チタン化合物（b 2）として表 4 に記載のものを使用した以外は比較例 1 と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間（硬化性）の測定を行った。結果を表 4 に示す。

[0172] [表4]

			実施例				比較例			
			14	15	16	17	9	10	11	12
主剤	有機重合体(A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100
	膠質炭酸カルシウム	白艶華CCR	160	160	160	160	160	160	160	160
	重質炭酸カルシウム	ホワイトンSB	54	54	54	54	54	54	54	54
	可塑剤	DINCH	90	90	90	90	90	90	90	90
	顔料	タイペークR820	5	5	5	5	5	5	5	5
	チキソ性付与剤	Cryvallac SLT	5	5	5	5	5	5	5	5
	酸化防止剤	Irganox 1010	1	1	1	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	Tinuvin 326	1	1	1	1	1	1	1	1
	光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1	1	1	1
アミノ基含有シラン(C)		AMMO	3	3	3	3	3	3	3	3
アミノ基非含有シラン(D)		VTMO	5	5	5	5	5	5	5	5
硬化触媒(B)	アミジン化合物(b1e)	DBN	1	1	1	1	1	1	1	1
	チタン化合物(b2)	Tyzor 9000	2				2			
		Ti(O ⁱ Pr) ₄		2				2		
		TC-750			2				2	
		Tyzor KE-6				2				2
製造方法			方法1				比較方法1			
硬化性		皮張り時間	25分	17分	19分	14分	>90分	49分	63分	43分

[0173] （結果）

有機重合体（A）と硬化触媒（B）を混合した後にシラン化合物（C）を混合して得た実施例 1 4 ～ 1 7 の硬化性組成物は、有機重合体（A）とシラン化合物（C）を混合した後に硬化触媒（B）を混合して得た比較例 9 ～ 1 2 の硬化性組成物よりも、速硬化性を示した。

[0174] （実施例 1 8 ～ 2 1）

DBU（アミジン構造含有化合物（b 1 e））の代わりに、TB A O H（アンモニウムヒドロキシド化合物（b 1 f）：テトラブチルアンモニウムヒ

ドロキシドの37%メタノール溶液、東京化成工業株式会社製)2重量部を使用し、チタン化合物(b2)として表5に記載のものを使用した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間(硬化性)の測定を行った。結果を表5に示す。

[0175] (比較例13~16)

DBU(アミジン構造含有化合物(b1e))の代わりに、TBAOH(アンモニウムヒドロキシド化合物(b1f))2重量部を使用し、チタン化合物(b2)として表5に記載のものを使用した以外は比較例1と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間(硬化性)の測定を行った。結果を表5に示す。

[0176] [表5]

			実施例				比較例			
			18	19	20	21	13	14	15	16
主剤	有機重合体(A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100	100	100
	膠質炭酸カルシウム	白艶華CCR	160	160	160	160	160	160	160	160
	重質炭酸カルシウム	ホワイトンSB	54	54	54	54	54	54	54	54
	可塑剤	DINCH	90	90	90	90	90	90	90	90
	顔料	タイペークR820	5	5	5	5	5	5	5	5
	チキソ性付与剤	Cryvillac SLT	5	5	5	5	5	5	5	5
	酸化防止剤	Irganox 1010	1	1	1	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	Tinuvin 326	1	1	1	1	1	1	1	1
	光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1	1	1	1
アミノ基含有シラン(C)		AMMO	3	3	3	3	3	3	3	3
アミノ基非含有シラン(D)		VTMO	5	5	5	5	5	5	5	5
硬化触媒(B)	アンモニウム ヒドロキシド(b1f)	TBAOH	2	2	2	2	2	2	2	2
	チタン化合物(b2)	Tyzor 9000	2				2			
		Ti(O ⁱ Pr) ₄		2				2		
		TC-750			2				2	
		Tyzor KE-6				2				2
製造方法			方法I				比較方法I			
硬化性		皮張り時間	3分	3分	8分	8分	16分	10分	14分	16分

[0177] (結果)

有機重合体(A)と硬化触媒(B)を混合した後にシラン化合物(C)を混合して得た実施例18~21の硬化性組成物は、有機重合体(A)とシラン化合物(C)を混合した後に硬化触媒(B)を混合して得た比較例13~16の硬化性組成物よりも、速硬化性を示した。

[0178] (実施例22~24)

DBU（アミジン構造含有化合物（b1e））の代わりに、TBAOH（アンモニウムヒドロキシド化合物（b1f））1重量部を使用し、チタン化合物（b2）として表6に記載のものを使用した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間（硬化性）の測定を行った。結果を表6に示す。

[0179] （比較例17～19）

DBU（アミジン構造含有化合物（b1e））の代わりに、TBAOH（アンモニウムヒドロキシド化合物（b1f））1重量部を使用し、チタン化合物（b2）として表6に記載のものを使用した以外は比較例1と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間（硬化性）の測定を行った。結果を表6に示す。

[0180] [表6]

			実施例			比較例		
			22	23	24	17	18	19
主剤	有機重合体(A)	(A-1)	100	100	100	100	100	100
	膠質炭酸カルシウム	白艶華CCR	160	160	160	160	160	160
	重質炭酸カルシウム	ホワイトンSB	54	54	54	54	54	54
	可塑剤	DINCH	90	90	90	90	90	90
	顔料	タイペークR820	5	5	5	5	5	5
	チキソ性付与剤	Cryvallac SLT	5	5	5	5	5	5
	酸化防止剤	Irganox 1010	1	1	1	1	1	1
	紫外線吸収剤	Tinuvin 326	1	1	1	1	1	1
	光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1	1
アミノ基含有シラン(C)		AMMO	3	3	3	3	3	3
アミノ基非含有シラン(D)		VTMO	5	5	5	5	5	5
硬化触媒(B)	アンモニウム ヒドロキシド(b1f)	TBAOH	1	1	1	1	1	1
		Ti(Obu) ₄	2			2		
	チタン化合物(b2)	Tyzor 9000		2			2	
		Ti(O ⁱ Pr) ₄			2			2
製造方法			方法1			比較方法1		
硬化性		皮張り時間	13分	8分	10分	25分	21分	30分

[0181] （結果）

有機重合体（A）と硬化触媒（B）を混合した後にシラン化合物（C）を混合して得た実施例22～24の硬化性組成物は、有機重合体（A）とシラン化合物（C）を混合した後に硬化触媒（B）を混合して得た比較例17～

19の硬化性組成物よりも、速硬化性を示した。

[0182] (実施例25)

有機重合体(A-1)の代わりに、有機重合体(A-2)を使用した以外は実施例1と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間(硬化性)の測定を行った。結果を表7に示す。

[0183] (比較例20)

有機重合体(A-1)の代わりに、有機重合体(A-2)を使用した以外は比較例1と同様にして硬化性組成物を得、同様に皮張り時間(硬化性)の測定を行った。結果を表7に示す。

[0184] [表7]

			実施例	比較例
			25	20
主剤	有機重合体(A)	(A-2)	100	100
	膠質炭酸カルシウム	白艶華CCR	160	160
	重質炭酸カルシウム	ホワイトンSB	54	54
	可塑剤	DINCH	90	90
	顔料	タイペークR820	5	5
	チキソ性付与剤	Cryvallac SLT	5	5
	酸化防止剤	Irganox 1010	1	1
	紫外線吸収剤	Tinuvin 326	1	1
	光安定剤	Tinuvin 770	1	1
アミノ基含有シラン(C)		AMMO	3	3
アミノ基非含有シラン(D)		VTMO	5	5
硬化触媒(B)	アミジン化合物(b1e)	DBU	1	1
	チタン化合物(b2)	Tyzor KE-6	2	2
製造方法			方法1	
				比較方法1
硬化性		皮張り時間	1分	3分

[0185] (結果)

有機重合体(A)と硬化触媒(B)を混合した後にシラン化合物(C)を混合して得た実施例25の硬化性組成物は、有機重合体(A)とシラン化合物(C)を混合した後に硬化触媒(B)を混合して得た比較例20の硬化性組成物よりも、速硬化性を示した。

[0186] (実施例26～27)

反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-1)100重量部に対して、それぞれ表8に記載の量(重量部)で、膠質炭酸カルシウム(白艶華CCR)

、重質炭酸カルシウム（ホワイトンSB）、可塑剤（Hexamoll DINCH）、顔料（タイペークR820）、チキソ性付与剤（Crayvaliac SLT）、酸化防止剤（Irganox1010）、紫外線吸収剤（BASF社製、商品名：Tinuvin928）、及び光安定剤（BASF社製、商品名：Tinuvin123）を加え、スパチュラを用いて混合した後、混合物を3本ロールミルに3回通して分散させた。この後、プラネタリーミキサーを使用して減圧脱水を行い、50℃以下に冷却後、シラン化合物（D）としてDynasylan VTMOを添加して混合した。続いて、チタン化合物（b2）を添加して混合した後、アミジン構造含有化合物（b1e）またはアンモニウムヒドロキシド化合物（b1f）を添加して混合した。最後に、シラン化合物（C）としてDynasylan AMMOを添加して混合した後、防湿性の容器であるカートリッジに充填し、1成分型硬化性組成物を得た。

[0187]

[表8]

			実施例	
			26	27
主剤	有機重合体(A)	(A-1)	100	100
	膠質炭酸カルシウム	白艶華CCR	160	160
	重質炭酸カルシウム	ホワイトンSB	54	54
	可塑剤	DINCH	90	90
	顔料	タイペークR820	5	5
	チキソ性付与剤	Cryvallac SLT	5	5
	酸化防止剤	Irganox 1010	1	1
	紫外線吸収剤	Tinuvin 928	1	1
	光安定剤	Tinuvin 123	1	1
アミノ基含有シラン(C)		AMMO	3	3
アミノ基非含有シラン(D)		VTMO	5	5
硬化触媒(B)	アミジン化合物(b1e)	DBU	1	
		DBN		1
	チタン化合物(b2)	TC-750	2	2
製造方法			方法I	
評価	硬化性	貯蔵前の皮張り時間	7分	14分
		貯蔵後の皮張り時間	7分	11分
	粘度	貯蔵前の粘度 (Pa・s)	1410	1296
		貯蔵後の粘度 (Pa・s)	1530	1488
	貯蔵安定性	皮張り時間の変化率	1.0倍	0.8倍
		粘度の変化率	1.1倍	1.2倍
	接着性	ガラス板	CF	CF
		陽極酸化アルミ板	CF	CF
		ステンレス鋼板	CF	CF
		塩ビ樹脂板	CF	AF
		ポリアクリル板	CF	CF
		FRP板	CF	CF
		ブナ材	CF	CF
		モルタル	CF	AF
	ブリード有無	23℃×7日後	無	無
	ダンベル引張物性	50%伸張時応力(MPa)	0.20	0.23
		100%伸張時応力(MPa)	0.35	0.39
		破断時応力(MPa)	1.93	1.98
		破断時伸び(%)	1087	1006

[0188] (評価)

(皮張り時間 (硬化性))

各硬化性組成物を、相対湿度50%の雰囲気下にて、23℃で7日間保存した。その後、上述した方法によって、皮張り時間(硬化性)の測定を行った。得られた結果を、「貯蔵前の皮張り時間」として表8に示した。

また、前記硬化性組成物を、23℃で7日間保存後、さらに50℃で28

日間保存し、23℃で1日間保存した。その後、上述した方法によって、皮張り時間（硬化性）の測定を行った。得られた結果を、「貯蔵後の皮張り時間」として表8に示した。

[0189] 有機重合体（A）と硬化触媒（B）を混合した後にシラン化合物（C）を混合して得た実施例26～27の硬化性組成物はいずれも、良好な硬化性を示した。

[0190] （粘度）

前記硬化性組成物を、23℃で7日間保存後、23℃、相対湿度50%の雰囲気下にて、東京計器（株）製のBS型粘度計、ローターNo. 7を使用して、2rpm粘度を測定した。得られた結果を、「貯蔵前の粘度」として表8に示した。

また、前記硬化性組成物を、23℃で7日間保存後、さらに50℃で28日間保存し、23℃で1日間保存した。その後、同様の方法によって、2rpm粘度を測定した。得られた結果を、「貯蔵後の粘度」として表8に示した。

[0191] （貯蔵安定性）

以上で得られた結果から、貯蔵前の皮張り時間に対する貯蔵後の皮張り時間の変化率（貯蔵後／貯蔵前）、および、貯蔵前の粘度に対する貯蔵後の粘度の変化率（貯蔵後／貯蔵前）を求めた。結果を表8に示す。変化率が1倍に近いほど、貯蔵安定性に優れていると言える。

[0192] 有機重合体（A）と硬化触媒（B）を混合した後にシラン化合物（C）を混合して得た実施例26～27の硬化性組成物はいずれも、皮張り時間の変化率および粘度の変化率が1倍に近く、貯蔵による硬化遅延や増粘が実質的に生じておらず、良好な貯蔵安定性を示した。

[0193] （接着性）

表8に示す各種基材の表面に各硬化性組成物を塗布し、23℃、相対湿度50%の恒温恒湿条件下で7日間硬化させた。得られた硬化物の90°ハンドピール試験を行い、破壊状態を目視で観察した。破壊状態は、凝集破壊（

硬化物部分で破壊)をCF、界面破壊(硬化物と基材との界面で剥離)をAFとした。結果を表8に示す。

[0194] 有機重合体(A)と硬化触媒(B)を混合した後にシラン化合物(C)を混合して得た実施例26~27の硬化性組成物はいずれも、各種基材に対して良好な接着性を示した。

[0195] (ブリード有無)

23℃、相対湿度50%の恒温恒湿条件下で、ダンボール板上に、各硬化性組成物をスパテュラでシート状にし、表面を平滑にならした。7日後に、指先で硬化性組成物の表面を触り、DBU由来の液状化合物が、硬化物表面にブリードしているか否かを確認した。結果を表8に示す。

有機重合体(A)と硬化触媒(B)を混合した後にシラン化合物(C)を混合して得た実施例26~27の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物表面ではいずれも、液状化合物のブリードが確認されなかった。

[0196] (ダンベル引張物性)

23℃、相対湿度50%の恒温恒湿条件下で、各硬化性組成物を3mm厚のシート状型枠に充填した。23℃50%RHで3日間硬化させた後、50℃乾燥機内で4日間養生し、シート状硬化物を得た。

得られた硬化物をJIS K 6251に従って3号ダンベル型に打ち抜き、オートグラフを用いて引張試験(引張速度200mm/分)を行い、50%伸張時応力、100%伸張時応力、破断時応力、及び破断時伸びを測定した。その結果を表8に示す。

[0197] 有機重合体(A)と硬化触媒(B)を混合した後にシラン化合物(C)を混合して得た実施例26~27の硬化性組成物を硬化させてなる硬化物はいずれも、良好な引張物性を示した。

[0198] (実施例28)

反応性ケイ素基を有する有機重合体(A-1)70重量部、エポキシ樹脂硬化剤としてAncamine K54(2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、Evonik製)4重量部、シラン化合物(D)と

してDynasy lan VTMO 1重量部、アミジン構造含有化合物（b 1 e）としてDBU 1重量部、チタン化合物（b 2）としてTC-750を2重量部混合して、最後に、シラン化合物（C）としてDynasy lan AMMO 2重量部混合し、A剤を得た。

エポキシ樹脂（D）としてjER828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱化学（株）製）30重量部、水0.5重量部を混合してB剤を得た。

A剤とB剤を十分に混合した後、上述した方法によって、皮張り時間（硬化性）の測定を行った。その結果を表9に示す。

[0199] （実施例29）

反応性ケイ素基を有する有機重合体（A-1）100重量部、Dynasy lan VTMO 1重量部、DBU 1重量部、TC-750を2重量部混合して、最後にDynasy lan AMMO 2重量部混合し、A剤を得た。

可塑剤としてAcclaim12200（ポリエーテルポリオール可塑剤、Covestro製）30重量部、水0.5重量部を混合してB剤を得た。

実施例28と同様の方法によって、皮張り時間（硬化性）の測定を行った。その結果を表9に示す。

[0200] [表9]

組成（重量部）				実施例28	実施例29
A剤	有機重合体(A)	A-1		70	100
	エポキシ樹脂硬化剤	Ancamine K54		4	
	アミノ基含有シラン(C)	Dynasy lan AMMO		2	2
	アミノ基非含有シラン(D)	Dynasy lan VTMO		1	1
	硬化触媒(B)	アミジン化合物(b1e)	DBU	1	1
		チタン化合物(b2)	TC-750	2	2
	製造方法			方法5	
B剤	エポキシ樹脂	jER828		30	
	可塑剤	Acclaim12200			30
	水			0.5	0.5
硬化性		皮張り時間		15分	20分

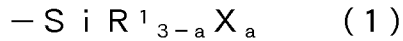
方法5: (A)+(D)+(b1e)+(b2)混合→(C)混合

[0201] (結果)

有機重合体 (A) と硬化触媒 (B) を混合した後にシラン化合物 (C) を混合して得た実施例 28 及び 29 の硬化性組成物は、速硬化性を示した。

請求の範囲

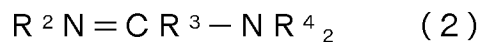
[請求項1] 下記一般式（1）：



（式中、 R^1 は、置換若しくは非置換の炭素数1～20の炭化水素基、又は、 R^0_3SiO- で表わされるトリオルガノシロキシ基を表す。3個の R^0 は、同一又は異なって、炭素数1～20の炭化水素基を表す。 X は、水酸基または加水分解性基を表す。 a は、1、2、又は3を示す。 R^1 又は X が複数存在するとき、それらは同じでもよく、異なってもよい。）

で表わされる反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）、硬化触媒（B）、及び、加水分解性ケイ素基とアミノ基とを有する分子量100～1500のシラン化合物（C）を含有する硬化性組成物の製造方法であって、

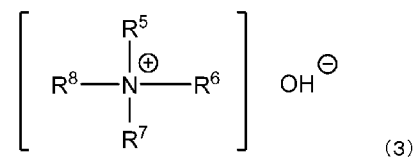
前記硬化触媒（B）が、下記一般式（2）：



（式中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は、置換若しくは非置換の炭素数1～20の炭化水素基を表す。2つの R^4 は同じでもよく、異なってもよい。 R^2 、 R^3 、及び、2つの R^4 のうち任意の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。）

で表されるアミジン構造含有化合物（b1e）又は下記一般式（3）：

[化1]

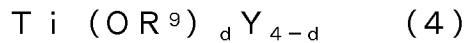


（式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、同一又は異なって、置換又は

非置換の炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表す。)

で表されるアンモニウムヒドロキシド化合物 (b 1 f) と、

下記一般式 (4) :



(式中、 R^9 は、置換又は非置換の炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基を表す。 Y は、キレート配位化合物を表す。 d は、0、又は、1 ～ 4 の整数を示す。)

で表されるチタン化合物又はその縮合体 (b 2) とを含み、

前記製造方法が、前記有機重合体 (A) と前記硬化触媒 (B) を混合して中間混合物を得た後、該中間混合物と前記シラン化合物 (C) を混合する工程、を含む、硬化性組成物の製造方法。

[請求項2] 前記有機重合体 (A) の主鎖構造が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、又は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体を含む、請求項 1 に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項3] 前記有機重合体 (A) の主鎖構造がポリオキシアルキレン系重合体を含む、請求項 2 に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項4] 前記一般式 (1) における a が 3 を示す、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項5] 前記一般式 (4) における d が、0、又は、1 ～ 3 の整数を示す、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項6] 前記アミジン構造含有化合物 (b 1 e) 又は前記アンモニウムヒドロキシド化合物 (b 1 f) に対する前記チタン化合物又はその縮合体 (b 2) の重量比 (b 2) / (b 1 e) 又は (b 2) / (b 1 f) が 1.0 ～ 10 である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項7] 前記硬化触媒 (B) として、前記アミジン構造含有化合物 (b 1 e) 又は前記アンモニウムヒドロキシド化合物 (b 1 f) と、前記チタン化合物又はその縮合体 (b 2) との混合物を準備する工程をさらに

含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項 8] 前記硬化性組成物が、加水分解性ケイ素基を有し、アミノ基を有しない分子量 100 ～ 1500 のシラン化合物 (D) をさらに含有する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項 9] 前記有機重合体 (A) と前記硬化触媒 (B) を混合して中間混合物を得た後、前記シラン化合物 (D) を添加し混合する工程をさらに含む、請求項 8 に記載の硬化性組成物の製造方法。

[請求項 10] 前記シラン化合物 (C) の含有量が、前記有機重合体 (A) 100 重量部に対して 1 ～ 8 重量部である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/001165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 3/20</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/19</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/29</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/057</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/541</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/544</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/10</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/10</i> (2006.01)i FI: C08J3/20; C08K5/29; C08K5/19; C08K5/057; C08K5/541; C08K5/544; C09K3/10 G; C08L101/10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J3/20; C08K5/19; C08K5/29; C08K5/057; C08K5/541; C08K5/544; C08L101/10; C09K3/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/084651 A1 (KANEKA CORP.) 17 July 2008 (2008-07-17) entire text	1-10
A	JP 2009-179683 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 August 2009 (2009-08-13) entire text	1-10
A	WO 2021/106942 A1 (NITTO KASEI CO., LTD.) 03 June 2021 (2021-06-03) entire text	1-10
A	WO 2012/036109 A1 (KANEKA CORP.) 22 March 2012 (2012-03-22) entire text	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 March 2024		Date of mailing of the international search report 09 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/001165

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2008/084651	A1	17 July 2008	US 2010/0004367 A1 entire text	
JP	2009-179683	A	13 August 2009	(Family: none)	
WO	2021/106942	A1	03 June 2021	US 2022/0411579 A1 entire text	
WO	2012/036109	A1	22 March 2012	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08J 3/20(2006.01)i; C08K 5/19(2006.01)i; C08K 5/29(2006.01)i; C08K 5/057(2006.01)i;
C08K 5/541(2006.01)i; C08K 5/544(2006.01)i; C08L 101/10(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i
FI: C08J3/20; C08K5/29; C08K5/19; C08K5/057; C08K5/541; C08K5/544; C09K3/10 G; C08L101/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C08J3/20; C08K5/19; C08K5/29; C08K5/057; C08K5/541; C08K5/544; C08L101/10; C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2008/084651 A1（株式会社カネカ）17.07.2008（2008-07-17） 全文	1-10
A	JP 2009-179683 A（信越化学工業株式会社）13.08.2009（2009-08-13） 全文	1-10
A	WO 2021/106942 A1（日東化成株式会社）03.06.2021（2021-06-03） 全文	1-10
A	WO 2012/036109 A1（株式会社カネカ）22.03.2012（2012-03-22） 全文	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 28.03.2024	国際調査報告の発送日 09.04.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 加賀 直人 4F 9843 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/001165

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2008/084651	A1	17.07.2008	US	2010/0004367	A1	
全文							
JP	2009-179683	A	13.08.2009	(ファミリーなし)			
WO	2021/106942	A1	03.06.2021	US	2022/0411579	A1	
全文							
WO	2012/036109	A1	22.03.2012	(ファミリーなし)			