

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年8月23日 (23.08.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/094273 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/10 (2006.01) *C09J 123/00* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) *C09J 133/04* (2006.01)
C08K 5/31 (2006.01) *C09J 171/02* (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01) *C09J 201/10* (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/052419
- (22) 国際出願日: 2007年2月9日 (09.02.2007)
- (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2006-039241 2006年2月16日 (16.02.2006) JP
 特願2006-039243 2006年2月16日 (16.02.2006) JP
 特願2006-044565 2006年2月21日 (21.02.2006) JP
 特願2006-044566 2006年2月21日 (21.02.2006) JP
 特願2006-132021 2006年5月10日 (10.05.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松下 典子 (MAT-SUSHITA, Noriko) [JP/JP]; 〒6760027 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 若林 克勇 (WAKABAYASHI, Katsuyu) [JP/JP]; 〒5660072 大阪府大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: Disclosed is a curable composition using an amidine compound as a non-organic tin catalyst, which is good in elongation, flexibility, surface curability, deep-section curability and adhesion. Specifically disclosed is a curable composition containing (A) an organic polymer having a silicon-containing group represented by the following general formula (1): $-SiR^1X_2$, which polymer can be crosslinked by forming a siloxane bond, (B) an amidine compound (B-1) as a silanol condensation catalyst, and (C) a carboxylic acid. In this curable composition, the ratio between the total mole number (b) of nitrogen atoms in the component (B-1) and the total mole number (c) of carboxyl groups in the component (C) ((b)/(c)) is higher than 2.

(57) 要約: 非有機錫系触媒としてアミジン化合物を用いた硬化性組成物であって、良好な伸び、柔軟性、表面硬化性、深部硬化性、接着性を有する硬化性組成物を提供することを課題とし、(A) シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体であって、該ケイ素含有基が、一般式(1): $-SiR^1X_2$ (1) で表される基である有機重合体、(B) シラノール縮合触媒として(B-1) アミジン化合物、及び、(C) カルボン酸、を含有する硬化性組成物において、組成物中に含まれる(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、組成物中に含まれる(C)成分の全カルボキシル基のモル数(c)との比(b)/(c)が2よりも大きい非有機錫系硬化性組成物により前記目的が達成される。

WO 2007/094273 A1

明 細 書

硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基又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し得るケイ素含有基(以下、「反応性ケイ素基」ともいう。)を有する有機重合体を含有する硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 分子中に少なくとも1個の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反応性ケイ素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。

[0003] これらの反応性ケイ素基を有する重合体の中で、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体やポリイソブチレン系重合体は、(特許文献1)、(特許文献2)などに開示されており、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている。

[0004] シーリング材、接着剤、塗料などに用いられる硬化性組成物、及び、硬化によって得られるゴム状硬化物には、硬化性、接着性、機械特性、貯蔵安定性など種々の特性が要求される。

[0005] 前記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は、空気中の水分で硬化するため、組成物内部の硬化性(深部硬化性)と表面硬化性との間には大きな差が生じ易い。特に組成物中に水分を含まない一液型硬化性組成物の場合は、深部硬化性と表面硬化性との間に顕著な差が生じ易い。一般的には、表面硬化性と深部硬化性が共に速い硬化性組成物が望まれている。

[0006] 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は、硬化物を得るためにシラノール縮合触媒を使用する。シラノール縮合触媒としては、組成物の表面硬化性、深部硬化性が共に優れ、更に、得られる硬化物の強度の立ち上がりが良好なことから、通常、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)などの、炭素-錫結合を有する有機錫系触媒が広く使用されている。しかしながら、近年、有機錫系化合物はその毒

性が指摘されており、非有機錫系触媒の開発が求められている。

(特許文献3)、(特許文献4)、(特許文献5)では、シラノール縮合触媒として、アミン化合物をカルボン酸と併用する触媒系が開示されている。しかし、前記特許に記載の非有機錫系シラノール縮合触媒を用いた硬化性組成物は、表面硬化性が十分ではない場合があり、更にカルボン酸の添加量の増加とともに、接着性が低下する傾向があった。

[0007] 一方、アミン化合物を前記カルボン酸と併用することで非有機錫系シラノール縮合触媒が得られる技術が公知であるにもかかわらず、アミン化合物を単独で用いた触媒系を開示した例は比較的少ない。(特許文献6)に、従来公知のアミン化合物である1-(*o*-トリル)ビグアニド等のアリール基置換ビグアニド化合物を、シラノール縮合触媒として用いた技術が開示されている。(特許文献6)の実施例に1週間という長時間をかけて硬化させた例が記載されていることからわかるように、アミン化合物を単独で用いた触媒系では、実用的な硬化性を得ることは困難であった。

[0008] 一方、反応性ケイ素基を有する有機重合体の構造を変更することにより、組成物の硬化性を改善する検討も進められている。たとえば、トリアルコキシシリル基などの3個の水酸基又は加水分解性基を有する反応性ケイ素基(以下、「T末端基」ともいう)を末端に有する有機重合体を用いた硬化性組成物が(特許文献7)に開示されており、T末端基を有する有機重合体は、シラノール縮合触媒として有機錫系触媒を用いた場合、ジアルコキシシリル基などの2個の水酸基又は加水分解性基を含有する反応性ケイ素基(以下、「D末端基」ともいう)を末端に有する有機重合体と比較して高活性を示すことが開示されている。

[0009] 前記に示すように、非有機錫系シラノール縮合触媒を用いて、得られる硬化物の伸びや柔軟性を保持しつつ、表面硬化性、深部硬化性、接着性全てに実用特性を満足する硬化性組成物の開発は、極めて難易度が高い課題であるが、早期の開発が求められているのが現状である。

特許文献1:特開昭52-73998号公報

特許文献2:特開昭63-6041号公報

特許文献3:特開平5-117519号公報

特許文献4:特開2001-342363号公報

特許文献5:WO04/31300号公報

特許文献6:特開2005-248175号公報

特許文献7:WO98/47939号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010]

本発明は、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含み、非有機錫系触媒としてアミジン化合物を用いた硬化性組成物であって、良好な伸び、柔軟性、表面硬化性、深部硬化性、接着性を有する硬化性組成物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

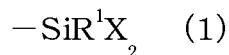
[0011]

本発明者らは、前記問題を解決するために鋭意検討した結果、D末端基を有する有機重合体(A)、シラノール縮合触媒(B)としてアミジン化合物(B-1)、及び、触媒活性を高めるためにカルボン酸(C)を用い、かつ組成物中に含まれる(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、組成物中に含まれる(C)成分の全カルボキシル基のモル数(c)との比(b)/(c)が2よりも大きい場合に、非有機錫系触媒でありながら、良好な伸び、柔軟性、表面硬化性、深部硬化性、接着性を有する硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0012]

すなわち、本発明は、

(A)シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体であって、該ケイ素含有基が、一般式(1):



(R¹は炭素原子数1から20のアルキル基、炭素原子数6から20のアリール基、炭素原子数7から20のアラルキル基、又は、(R')₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基から選択される基を示す。ここで、R'は炭素原子数1から20の炭化水素基であり、3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい。Xは水酸基又は加水分解性基を示し、2個のXは同一であってもよく、異なってもよい。)で表される基である有機重合体、

(B)シラノール縮合触媒として(B-1)アミジン化合物、及び、
(C)カルボン酸、
を含有する硬化性組成物において、組成物に含まれる(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、組成物に含まれる(C)成分の全カルボキシル基のモル数(c)との比(b)/(c)が2よりも大きい非有機錫系硬化性組成物に関する。

[0013] 好ましい実施態様としては、(A)成分の有機重合体の主鎖骨格が、水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、又は、硫黄原子から選択される1つ以上からなる前記に記載の硬化性組成物に関する。

[0014] 更に好ましい実施態様としては、(A)成分の有機重合体が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、からなる群から選択される1つ以上である前記に記載の硬化性組成物に関する。

[0015] 更に好ましい実施態様としては、ポリオキシアルキレン系重合体がポリオキシプロピレン系重合体である前記に記載の硬化性組成物に関する。

[0016] 更に好ましい実施態様としては、(A)成分100重量部に対して、(B-1)成分を0.001から20重量部含有する前記いずれかに記載の硬化性組成物に関する。

[0017] また、本発明に係る硬化性組成物の好ましい用途としては、前記いずれかに記載の硬化性組成物を用いてなるシーリング材又は接着剤が挙げられる。

発明の効果

[0018] 本発明は、反応性ケイ素基を有する有機重合体を成分として含有し、非有機錫系触媒としてアミジン化合物を用いた硬化性組成物であって、伸び、柔軟性、表面硬化性、深部硬化性、接着性に優れる硬化性組成物を提供する。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明について詳しく説明する。

[0020] 本発明は、特定の反応性ケイ素基を有する有機重合体、特定のシラノール縮合触媒、及び、カルボン酸からなる非有機錫系硬化性組成物である。本発明で言う非有機錫系硬化性組成物とは、有機錫化合物の添加量が、シラノール縮合触媒として作用する化合物成分中の50重量%以下であることを定義する。

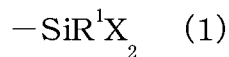
[0021] 反応性ケイ素基を有する有機重合体として、D末端基を有する有機重合体(A)、シ

ラノール縮合触媒(B)としてアミジン化合物(B-1)、及び、触媒活性を高めるためにカルボン酸(C)を用い、かつ組成物中に含まれる(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、組成物中に含まれる(C)成分の全カルボキシル基のモル数(c)との比(b)/(c)が2よりも大きいことを特徴とする。

[0022] 本発明の硬化性組成物は、構成成分(A)として、反応性ケイ素基を有する有機重合体(以下、成分(A)、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)、有機重合体(A)と記載する場合もある。)を必須とする。

[0023] 有機重合体(A)は、反応性ケイ素基を1分子あたり平均して1個以上有する。ここで、反応性ケイ素基とは、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有する有機基である。反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)は、シラノール縮合触媒によって加速される反応によりシロキサン結合が形成され、架橋する特徴を有する。

[0024] 反応性ケイ素基としては、一般式(1)：



(R¹は炭素原子数1から20のアルキル基、炭素原子数6から20のアリール基、炭素原子数7から20のアラルキル基、又は、(R')₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基から選択される基からなる群より選択される少なくとも1つである。ここで、R'は炭素原子数1から20の炭化水素基であり、3個のR'は同一であってもよく、異なってもよい。2個のXはそれぞれ独立に水酸基または加水分解性基のいずれかである。)で示される基があげられる。

[0025] 一般式(1)記載のケイ素原子に2個のX(水酸基、加水分解性基)を有する反応性ケイ素基を末端にもつ有機重合体は、ケイ素原子に3個のX(水酸基、加水分解性基)を有する反応性ケイ素基を末端にもつ有機重合体に比べて、伸びや柔軟性、貯蔵安定性に優れる特徴を有する。

[0026] 本発明の硬化性組成物は、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)を主成分として使用するが、ポリジメチルシロキサンなど無機重合体を主成分として使用するものと比較して、シラノール縮合触媒であるアミジン化合物(B-1)との相溶性が良好なため好ましい。

[0027] また、有機重合体(A)からなる硬化性組成物は硬化性に優れ、得られる硬化物は

、接着性に優れる特徴を有する。

[0028] さらに、同様の理由から有機重合体(A)の主鎖骨格は、水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子から選択される1つ以上からなることが好ましい。

[0029] 有機重合体(A)の主鎖骨格としては、特に限定されず、たとえば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレン-ポリオキシブチレン共重合体などのポリオキシアルキレン系重合体；エチレン-プロピレン系共重合体；ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレンなどとの共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび/またはスチレンなどとの共重合体；ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル及びスチレンなどとの共重合体；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などの炭化水素系重合体；アジピン酸などの2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの化合物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化合物、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレンなどの化合物をラジカル重合して得られるビニル系重合体；前記重合体中でビニル系化合物を重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； ϵ -カプロラクタムの開環重合によるポリアミド6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるポリアミド6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるポリアミド6・10、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるポリアミド11、 ϵ -アミノラウロラクタムの開環重合によるポリアミド12、前記ポリアミドの複数からなる共重合ポリアミドなどのポリアミド系重合体；ビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合によるポリカーボネートなどのポリカーボネート系重合体；ジアルキルフタレート系重合体；などの有機重合体があげられる。

[0030] これらのなかでも、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などの飽和炭化水素系重合体や、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、ポリシロキサン系重合体を主鎖骨格にもつ有機重合体(A)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。

- [0031] 反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)のガラス転移温度は、特に限定されず、20℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-20℃以下であることが特に好ましい。ガラス転移温度が20℃を上回ると、硬化性組成物の冬季または寒冷地での粘度が高くなり作業性が悪くなる傾向があり、また、得られる硬化物の柔軟性が低下し、伸びが低下する傾向がある。
- [0032] なお、前記ガラス転移温度はJIS K7121規定の測定方法に則ったDSCの測定により求めることができる。
- [0033] また、飽和炭化水素系重合体、ポリオキシアルキレン系重合体および(メタ)アクリル酸エステル系重合体を主鎖骨格に持つ有機重合体を主成分とする硬化性組成物は、接着剤やシーリング材として使用した際、低分子量成分の被接着物への移行(汚染)などが少なく、より好ましい。
- [0034] さらに、ポリオキシアルキレン系重合体および(メタ)アクリル酸エステル系重合体を主鎖骨格に持つ有機重合体は、透湿性が高く、一液型の接着剤やシーリング材などの主成分として使用した際、深部硬化性に優れ、得られる硬化物は接着性が優れることから特に好ましく、ポリオキシアルキレン系重合体を主鎖骨格に持つ有機重合体が最も好ましい。
- [0035] 有機重合体(A)の主鎖骨格として使用されるポリオキシアルキレン系重合体は、一般式(2)：

$$-R^4-O- \quad (2)$$
(R⁴は炭素原子数1から14の直鎖状もしくは分岐状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。
- [0036] 一般式(2)中に記載のR⁴は、炭素原子数1から14の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であれば特に限定されず、このなかでも、炭素原子数2から4の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基が好ましい。
- [0037] 一般式(2)記載の繰り返し単位としては、特に限定されず、たとえば $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ などがあげられる。
- [0038] ポリオキシアルキレン系重合体は、1種類のための繰り返し単位から構成されてもよく

、複数種の繰り返し単位から構成されていてもよい。特にシーリング材などの用途に使用される場合には、主鎖骨格としてプロピレンオキシド重合体を主成分とする有機重合体(A)が、非晶質であること、比較的low粘度であることから好ましい。

[0039] ポリオキシアルキレン系重合体の製造方法としては、特に限定されず公知の方法があげられ、たとえば、KOHのようなアルカリ触媒による方法、特開昭61-215623号に開示されてい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-ポルフィリン錯体を触媒として用いた方法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号などに開示されている複合金属シアン化物錯体を触媒として用いた方法、特開平10-273512号に開示されているポリホスファゼン塩を触媒として用いた方法、特開平11-060722号に開示されているホスファゼン化合物を触媒として用いた方法などがあげられる。

[0040] 反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の製造方法としては、特に限定されず公知の方法があげられ、たとえば、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3632557号、米国特許4345053号、米国特許4366307号、米国特許4960844号などに開示されている方法、特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号、特開平3-72527号、特開平3-47825号、特開平8-231707号などに開示されている高分子量(数平均分子量6,000以上)で分子量分布が狭い(M_w/M_n 1.6以下)重合体を得られる方法などがあげられる。

[0041] 前記の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、硬化性組成物に配合する際、1種類のみを配合してもよく、複数種を組み合わせる場合もよい。

[0042] 有機重合体(A)の主鎖骨格として使用される飽和炭化水素系重合体とは、分子中に芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に有しない重合体をいい、耐熱性、耐候性、耐久性、及び、湿気遮断性に優れる特徴を有する。

[0043] 飽和炭化水素系重合体としては、特に限定されず、(i)繰り返し単位としてエチレン

、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどの炭素原子数2から6のオレフィン系化合物からなる重合体、(ii) 繰り返し単位としてブタジエン、イソプレンなどのジエン系化合物からなる重合体、(iii) 前記ジエン系化合物と前記オレフィン系化合物を共重合させた後、水素添加するなどの方法により得られる重合体などがあげられる。このなかでも、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体は、末端に官能基を導入しやすこと、分子量を制御しやすいこと、末端官能基の数を調整できることなどから好ましく、イソブチレン系重合体がより好ましい。

[0044] イソブチレン系重合体は、繰り返し単位のすべてがイソブチレンから形成されていてもよく、他の化合物との共重合体でもよい。主鎖骨格としてイソブチレン系の共重合体を使用する際は、得られる硬化物のゴム特性が優れることからイソブチレンに由来する繰り返し単位を1分子中に50重量%以上有する重合体が好ましく、80重量%以上有する重合体がより好ましく、90~99重量%有する重合体が特に好ましい。

[0045] 飽和炭化水素系重合体の製造方法としては、特に限定されず、従来から公知の各種重合方法があげられる。このなかでも、近年開発が顕著であるリビング重合法が好ましく、たとえば、リビング重合法を用いたイソブチレン系重合体の製造方法としては、Kennedyらによって見出されたイニフアー重合(J. P. Kennedyら、J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 1997年、15巻、2843頁)があげられる。この重合方法は、分子末端に各種官能基の導入が可能であり、得られたイソブチレン系重合体は分子量分布1.5以下で分子量500~100,000程度であることが知られている。

[0046] 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製造方法としては、特に限定されず公知の方法があげられ、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、特開平1-197509号、特許2539445号、特許2873395号、特開平7-53882号などに開示されている方法があげられる。

[0047] 前記の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、硬化性組成物に配合する際、1種類のみを配合してもよく、複数種を組み合わせで配合してもよい。

[0048] 有機重合体(A)の主鎖骨格として使用される(メタ)アクリル酸エステル系重合体と

は、繰り返し単位として(メタ)アクリル酸エステル系化合物からなる重合体である。なお、前記の記載方法((メタ)アクリル酸エステル)は、アクリル酸エステルおよび/またはメタクリル酸エステルを表すものであり、以後の記載方法においても同様の意味を表す。

[0049] 繰り返し単位として使用される(メタ)アクリル酸エステル系化合物としては、特に限定されず、たとえば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n -プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸 n -ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸 $tert$ -ブチル、(メタ)アクリル酸 n -ペンチル、(メタ)アクリル酸 n -ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 n -ヘプチル、(メタ)アクリル酸 n -オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)ジメトキシメチルシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ビス(トリフルオロメチルメチル)、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどの(メタ)アクリル酸系化合物があげられる。

[0050] (メタ)アクリル酸エステル系重合体は、(メタ)アクリル酸エステル化合物と、これと共重合可能なビニル化合物の共重合体を含む。ビニル化合物としては、特に限定されず、たとえば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩などのスチレン系化合物;ビニルトリメトキシシラン、ビニルト

リエトキシシランなどのケイ素基を有するビニル系化合物;無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル類及びジアルキルエステル類;フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル類及びジアルキルエステル類;マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物;アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基を有するビニル系化合物;アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド基を有するビニル系化合物;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル類;エチレン、プロピレンなどのアルケン類;ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類;塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどがあげられ、これらは、複数を共重合成分として使用することも可能である。

- [0051] 前記化合物から得られる(メタ)アクリル酸エステル系の重合体のなかでも、スチレン系化合物と(メタ)アクリル酸系化合物からなる共重合体を主鎖骨格に持つ有機重合体が、得られる硬化物が物性に優れることから好ましく、アクリル酸エステル化合物とメタクリル酸エステル化合物からなる共重合体を主鎖骨格に持つ有機重合体がより好ましく、アクリル酸エステル化合物からなる重合体を主鎖骨格に持つ有機重合体が特に好ましい。
- [0052] 一般建築用途などに使用される場合、硬化性組成物としては低粘度であること、得られる硬化物としては低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性であることなどが要求される。
- [0053] これらの要求を満たすものとして有機重合体(A)の主鎖骨格がアクリル酸ブチル系化合物からなるものがより好ましい。
- [0054] 一方、自動車用途などに使用される場合、得られる硬化物としては耐油性に優れることなどが要求される。
- [0055] 得られる硬化物が耐油性に優れるものとしては、有機重合体(A)の主鎖骨格がアクリル酸エチルを主とした共重合体からなるものがより好ましい。
- [0056] このアクリル酸エチルを主とした共重合体を主鎖骨格とする有機重合体(A)を含む

硬化性組成物は、得られる硬化物が耐油性に優れるが低温特性(耐寒性)にやや劣る傾向があり、低温特性を向上させる目的で、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることが行われる。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれる傾向があるため、耐油性を要求される用途に使用する際は、その比率は40%以下にするのが好ましく、更には30%以下にするのがより好ましい。

[0057] また、耐油性を損なわずに低温特性などを改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸2-メトキシエチルやアクリル酸2-エトキシエチルなど共重合体成分に用いるのも好ましい。

[0058] ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により、得られる硬化物は耐熱性が劣る傾向があるので、耐熱性が要求される用途に使用の際は、その比率を40%以下にするのが好ましい。

[0059] 以上のように、アクリル酸エチルを主とした共重合体を主鎖骨格とする有機重合体(A)は、各種用途や要求される目的に応じて、得られる硬化物の必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性などの物性を考慮し、共重合体成分の種類や比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。例えば、特に限定されないが、耐油性や耐熱性、低温特性などの物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル/アクリル酸ブチル/アクリル酸2-メトキシエチル(重量比で40~50/20~30/30~20)の共重合体があげられる。

[0060] 本発明においては、これらの好ましい化合物を他の化合物と共重合、更にはブロック共重合させることが可能であり、その際は、これらの好ましい化合物が重量比で40%以上含まれていることが好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法があげられる。このなかでも、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を導入しやすいこと、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体得られることなどから、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

[0061] なお、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いる、通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が

高くなる傾向がある。

- [0062] 前記「リビングラジカル重合法」を用いた(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法の中でも、開始剤として有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物など使用し、触媒として遷移金属錯体を使用した「原子移動ラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、低粘度の重合体を得られるという「リビングラジカル重合法」の特徴に加え、開始剤や触媒の選定の自由度が大きいこと、官能基変換反応に比較的有利なハロゲンなどを末端に有することなどから、特定の官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法としてより好ましい。
- [0063] 原子移動ラジカル重合法としては、たとえば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.)1995年、117巻、5614頁などがあげられる。
- [0064] 反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法としては、特に限定されず、たとえば、特公平3-14068号、特公平4-55444号、特開平6-211922号などに開示されている連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合法、特開平9-272714号などに開示されている原子移動ラジカル重合法などがあげられる。
- [0065] 前記(メタ)アクリル酸エステル系化合物の複数からなる(メタ)アクリル酸エステル系共重合体も有機重合体(A)の主鎖骨格として使用することが可能である。
- [0066] 複数の(メタ)アクリル酸エステル系化合物からなるメタアクリル酸エステル系共重合体の具体例としては、主鎖骨格が実質的に、一般式(3)：
- $$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{COOR}^6)- \quad (3)$$
- (式中、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6 は炭素原子数1から8のアルキル基である。)で示される炭素原子数1から8のアルキル基を有する繰り返し単位と、一般式(4)：
- $$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{COOR}^7)- \quad (4)$$
- (式中、 R^5 は一般式(3)中の表記と同じ、 R^7 は炭素原子数9以上のアルキル基である。)で示される炭素原子数9以上のアルキル基を有する繰り返し単位とからなる共重合体があげられる。
- [0067] 一般式(3)中に記載の R^6 としては、炭素原子数1~8のアルキル基であれば特に限定されず、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基

、2-エチルヘキシル基などがあげられる。これらのなかでも炭素原子数が1から4のアルキル基が好ましい。

[0068] なお、共重合体中に含まれるR⁶は必ずしも1種類のアルキル基に限定されるものではない。

[0069] 一般式(4)中に記載のR⁷としては、炭素原子数9以上のアルキル基であれば特に限定されず、たとえばラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基などがあげられる。これらのなかでも炭素原子数が10から30のアルキル基が好ましく、炭素原子数が10から20の長鎖のアルキル基がより好ましい。

[0070] なお、共重合体中に含まれるR⁷は必ずしも1種類のアルキル基に限定されるものではない。

[0071] (メタ)アクリル酸エステル系共重合体は実質的に一般式(3)及び一般式(4)記載の繰り返し単位から構成される。ここで、「実質的に」とは共重合体中に占める、一般式(3)、(4)記載の繰り返し単位の、合計の割合が50重量%をこえることを意味し、共重合体に占める一般式(3)、(4)記載の繰り返し単位の、合計の割合は70重量%以上が好ましい。

[0072] また、共重合体中に存在する一般式(3)、(4)の繰り返し単位の比率は、重量比(一般式(3):一般式(4))で95:5~40:60が好ましく、90:10~60:40がより好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル系共重合体は、一般式(3)、(4)記載の繰り返し単位として使用される(メタ)アクリル酸エステル系化合物と、これと共重合可能なビニル化合物の共重合体を含む。

[0073] ビニル化合物としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸;アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を有する化合物;その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどの化合物があげられる。

- [0074] これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。
- [0075] 反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、特に限定されず、たとえば、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等の開示の方法があげられる。
- [0076] また、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体と反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる有機重合体としては、特に限定されず、特開平1-168764号、特開2000-186176号公報等の開示の重合体があげられる。
- [0077] 更に、反応性ケイ素官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、前記に加えて反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法としては、特に限定されず、特開昭59-78223号、特開昭59-168014号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の開示の方法があげられる。
- [0078] 有機重合体(A)の主鎖骨格中には、必要に応じ本発明の効果を大きく損なわない範囲で、前記以外の、たとえばウレタン結合を持つ繰り返し単位が存在してもよい。
- [0079] ウレタン結合を持つ繰り返し単位としては、特に限定されず、たとえば、イソシアネート基と活性水素基との反応により生成する基(以下、アミドセグメントともいう)を有する繰り返し単位があげられる。
- [0080] アミドセグメントとは一般式(5)：
$$-NR^{\circ}-C(=O)- \quad (5)$$

(R° は水素原子または有機基である。)で示される有機基をいう。
- [0081] アミドセグメントとしては、特に限定されず、たとえば、イソシアネート基と水酸基との

反応により生成するウレタン基;イソシアネート基とアミノ基との反応により生成する尿素基;イソシアネート基とメルカプト基との反応により生成するチオウレタン基などがあげられる。

[0082] なお、本発明では、ウレタン基、尿素基、及び、チオウレタン基中の活性水素と、イソシアネート基との反応により生成する有機基もアミドセグメントと定義される。

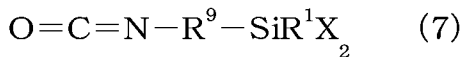
[0083] 主鎖骨格にアミドセグメントを有する反応性ケイ素基を有する有機重合体の製造方法としては、特に限定されず、たとえば、特公昭46-12154号(米国特許3632557号)、特開昭58-109529号(米国特許4374237号)、特開昭62-13430号(米国特許4645816号)、特開平8-53528号(EP0676403)、特開平10-204144号(EP0831108)、特表2003-508561(米国特許6197912号)、特開平6-211879号(米国特許5364955号)、特開平10-53637号(米国特許5756751号)、特開平11-100427号、特開2000-169544号、特開2000-169545号、特開2002-212415号、特許第3313360号、米国特許4067844号、米国特許3711445号、特開2001-323040号、などに開示されている末端に活性水素を有する有機基をもつ有機重合体に、過剰量のポリイソシアネート化合物を反応させることで、ポリウレタン系主鎖の末端にイソシアネート基を有する重合体を得た後、あるいは同時に、重合体中のイソシアネート基の全部または一部と一般式(6):



(ただし、式中、 R^9 は2価の有機基であり、より好ましくは炭素原子数1から20の2価の炭化水素基である。 R^1 、2個のXは一般式(1)中の表記と同じ。Wは水酸基、カルボキシル基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)からなる群より選択される、少なくとも1つの活性水素を有する基である。)で示されるケイ素化合物中のWを反応させる方法があげられる。

[0084] また、特開平11-279249号(米国特許5990257号)、特開2000-119365号(米国特許6046270号)、特開昭58-29818号(米国特許4345053号)、特開平3-47825号(米国特許5068304号)、特開平11-60724号、特開2002-155145号、特開2002-249538号、WO03/018658号、WO03/059981号などに

開示されている有機重合体の末端に存在する活性水素を有する基と一般式(7)：



(ただし、式中、 R^9 、2個の R^1 、 X 、は一般式(6)中の表記と同じ。)で示される反応性ケイ素基を有するイソシアネート化合物のイソシアネート基を反応させる方法があげられる。

- [0085] 末端に活性水素を有する基を持つ有機重合体としては、特に限定されず、たとえば、末端に水酸基を有するオキシアルキレン重合体(ポリエーテルポリオール)、ポリアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、末端に水酸基を有する飽和炭化水素系重合体(ポリオレフィンポリオール)、ポリチオール化合物、ポリアミン化合物などがあげられる。
- [0086] これらの中でも、ポリエーテルポリオール、ポリアクリルポリオール、および、ポリオレフィンポリオール成分を主鎖骨格に有する有機重合体は、ガラス転移温度が比較的 low、得られる硬化物が耐寒性に優れることから好ましい。
- [0087] ポリエーテルポリオール成分を含む有機重合体は、粘度が低く作業性が良好であり、得られる硬化物の深部硬化性および接着性が良好であることから特に好ましい。また、ポリアクリルポリオールおよび飽和炭化水素系重合体成分を有する有機重合体を用いた硬化性組成物は、得られる硬化物の耐候性・耐熱性が良好であることからより好ましい。
- [0088] ポリエーテルポリオールとしては、1分子あたり平均して少なくとも0.7個の水酸基を末端に有するものが好ましい。
- [0089] その製造方法としては、特に限定されず公知の方法があげられ、たとえば、アルカリ金属触媒を使用した重合法、複合金属シアン化物錯体やセシウムの存在下、開始剤として1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するポリヒドロキシ化合物を使用した、アルキレンオキシドの重合法などがあげられる。
- [0090] 前記の重合法のなかでも、複合金属シアン化物錯体を使用する重合法は、不飽和度が低く、分子量分布(M_w/M_n)が狭く、低粘度の重合体を得られること、得られる硬化物の耐酸性および耐候性がすぐれることなどにより好ましい。
- [0091] ポリアクリルポリオールとは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(共)重合体を骨格と

し、かつ、分子内にヒドロキシル基を有するポリオールをいう。

- [0092] その製造方法としては、得られる重合体の分子量分布が狭く、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より好ましい。また、特開2001-207157号に開示されているアクリル酸アルキルエステル系化合物を高温、高圧下で連続塊状重合するいわゆるSGOプロセスによる重合法が好ましい。ポリアクリルポリオールとしては、東亜合成(株)製のアルフォンUH-2000などがあげられる。
- [0093] ポリイソシアネート化合物としては、特に限定されず、たとえば、トルエン(トリレン)ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族系ポリイソシアネート;イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族系ポリイソシアネートなどがあげられる。
- [0094] 本発明の(A)成分である有機重合体の主鎖骨格中にアミドセグメントが多いと、有機重合体の粘度が高くなり、作業性の悪い組成物となる場合がある。一方、(A)成分の主鎖骨格中のアミドセグメントによって、本発明の組成物の硬化性が向上する傾向がある。
- [0095] 一般式(6)記載のケイ素化合物としては、特に限定されず、たとえば、 γ -アミノプロピルジメチルシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルジメチルシラン、 γ -(N-フェニル)アミノプロピルジメチルシラン、N-エチルアミノイソブチルジメチルシラン、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-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ジメチルシラン、などのアミノ基を有するシラン化合物; γ -ヒドロキシプロピルジメチルシランなどのヒドロキシ基を有するシラン化合物; γ -メルカプトプロピルジメチルシランなどのメルカプト基を有するシラン化合物;などがあげられる。
- [0096] さらに、一般式(6)記載のケイ素化合物としては、特開平6-211879号(米国特許5364955号)、特開平10-53637号(米国特許5756751号)、特開平10-204144号(EP0831108)、特開2000-169544号、特開2000-169545号に開示されている各種の α 、 β -不飽和カルボニル化合物と一級アミノ基を有するシラン化

合物とのMichael付加反応物、または、各種の(メタ)アクリロイル基を有するシラン化合物と一級アミノ基を有する化合物とのMichael付加反応物などもあげられる。

[0097] 一般式(7)記載の反応性ケイ素基を有するイソシアネート化合物としては、特に限定されず、たとえば、 γ -メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート、ジメトキシメチルシリルメチルイソシアネートなどがあげられる。

[0098] さらに、一般式(7)記載の反応性ケイ素基を有するイソシアネート化合物としては、特開2000-119365号(米国特許6046270号)に開示されている一般式(6)記載のケイ素化合物と、過剰のポリイソシアネート化合物の反応生成物などもあげられる。

[0099] 一般式(1)中に記載のXで示される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があげられ、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あげられる。これらのなかでは、水素原子、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、アミノオキシ基、メルカプト基およびアルケニルオキシ基が好ましく、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い。

[0100] また、一般式(1)中に記載のR¹としては、特に限定されず、たとえばメチル基、エチル基などのアルキル基、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アル基、ベンジル基などのアラルキル基などがあげられ、R'がメチル基、フェニル基等である $-\text{OSi}(\text{R}')_3$ で示されるトリオルガノシロキシ基等があげられる。これらのなかでもメチル基が好ましい。

[0101] 一般式(1)記載の反応性ケイ素基としては、特に限定されず、たとえば、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジイソプロポキシメチルシリル基などがあげられる。このなかでも活性が高く良好な硬化性が得られることから、貯蔵安定性が良好なことからジメトキシメチルシリル基が好ましい。

[0102] また、反応性ケイ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールが、安全性の高いエタノールであることから、ジエトキシメチルシリル基が特に好ましい。

[0103] 反応性ケイ素基の導入方法としては、特に限定されず公知の方法があげられ、たと

例えば以下に示す(イ)～(ハ)の方法があげられる。

(イ)分子中に水酸基などの官能基を有する重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を有する重合体を得る。

もしくは、不飽和基を有するエポキシ化合物との共重合により不飽和基を有する重合体を得る。ついで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する方法。

(ロ)(イ)の方法と同様にして得られた不飽和基を有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法。

(ハ)分子中に水酸基、エポキシ基やイソシアネート基などの官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法。

[0104] これらの方法のなかでは、(イ)の方法、または(ハ)の方法のうち末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法は、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。

[0105] また、(イ)の方法で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体を主成分とする硬化性組成物は、(ハ)の方法で得られた有機重合体を主成分とする硬化性組成物よりも低粘度になる傾向があり、その結果、作業性の良い硬化性組成物が得られること、さらに、(ロ)の方法で得られた有機重合体は、(イ)の方法で得られた有機重合体に比べメルカプトシランに基づく臭気が強いことなどから、(イ)の方法がより好ましい。

[0106] (イ)の方法において使用されるヒドロシラン化合物としては、特に限定されず、たとえば、メチルジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシランのようなアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、フェニルジアセトキシシランのようなアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランのようなケトキシメートシラン類などがあげられる。これらのなかでは得られる有機重合体(A)を主成分とする硬化性組成物が、加水分解性が穏やかで取り扱いやすいことから、アルコキシヒドロシラン類が好ましく、アルコキシヒドロシランの中でも、得られる有機重

合体(A)を主成分とする硬化性組成物が、硬化性、還元性に優れることから、メチルジメトキシシランが好ましい。

[0107] (ロ)の合成方法としては、特に限定されず、たとえば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を、ラジカル開始剤および／またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法などがあげられる。メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物としては、特に限定されず、たとえば、 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)メチルジエトキシシランなどがあげられる。

[0108] (ハ)の合成方法のなかで末端に水酸基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、特に限定されず、たとえば、特開平3-47825号公報に開示される方法などがあげられる。イソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物としては、特に限定されず、たとえば、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン、イソシアネートメチルジエトキシメチルシランなどがあげられる。

[0109] 反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)としては、分子中に直鎖状、または分岐状の構造を有するいずれの重合体の使用も可能であり、その数平均分子量は、GPCの測定値をポリスチレンで換算した値において、500~100,000が好ましく、1,000~50,000がより好ましく、3,000~30,000が特に好ましい。数平均分子量が500未満では、得られる硬化物は、伸び特性に劣る傾向があり、100,000を越えると、硬化性組成物が高粘度となり、作業性に劣る傾向がある。

[0110] 有機重合体(A)1分子中に含まれる反応性ケイ素基の数は、平均値として、1以上が好ましく、1.1~5が好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が平均して1個未満になると、硬化性組成物は硬化性に劣る傾向があり、得られる硬化物は良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる傾向がある。

[0111] 反応性ケイ素基は、主鎖の末端あるいは側鎖の末端にあってもよく、また、両方にあってもよい。特に、反応性ケイ素基が主鎖の末端にのみあるときは、得られる硬化

物に含まれる有機重合体成分の有効網目長が長くなるため、高強度、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなる。

[0112] 本発明の硬化性組成物は、シラノール縮合触媒((B)成分)として、アミジン化合物(以下、(B)成分、アミジン化合物(B-1)と記載する場合もある。)、助触媒((C)成分)としてカルボン酸(以下、(C)成分、カルボン酸(C)と記載する場合もある)を必須成分とする。

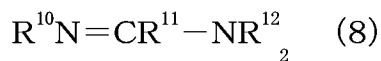
[0113] 本発明の硬化性組成物は、アミジン化合物(B-1)をシラノール縮合触媒シラノール縮合触媒に用いることにより、非有機錫系触媒でありながら、従来から公知のアミン化合物からなるシラノール縮合触媒(脂肪族アミン類、脂肪族アミン類、芳香族アミン類等)では到達出来なかったレベルの優れた硬化性を有し、得られる硬化物は各種被着体に対して良好な接着性を有する。

[0114] なお、従来から公知のアミン化合物からなるシラノール縮合触媒としては、たとえば、メチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一級アミン類;ジメチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジオクチルアミン、ビス(2-エチルヘキシル)アミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン等の脂肪族第二級アミン類;トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三級アミン類;トリアリルアミン、オレイルアミン等の脂肪族不飽和アミン類;ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類;及び、その他のアミン類として、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、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ベンジルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン等があげられる。

[0115] アミジン化合物(B-1)と併用して用いられるカルボン酸(C)は、アミジン化合物(B-1)の触媒活性を高める役割を担う。

[0116] シラノール縮合触媒中のアミジン化合物(B-1)とカルボン酸(C)の混合比率としては、アミジン化合物(B-1)由来の窒素原子のモル数と、カルボン酸(C)由来のカルボキシル基のモル数との関係が重要となり、モル比((B-1)由来の全窒素原子のモル数(b)/(C)由来の全カルボキシル基のモル数(c))としては、良好な表面硬化性、深部硬化性、接着性を有する硬化性組成物を得るために2よりも大きいことが必用である。

[0117] アミジン化合物(B-1)としては、特に限定されず、従来から公知のアミジン化合物があげられる。これらの中でも、触媒活性が高く、有機重合体(A)に対して、良好な硬化性が得られることから、一般式(8)で示されるアミジン化合物であることが好ましい。



(式中 R^{10} 、 R^{11} 、及び、2個の R^{12} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基である。 R^{10} 、 R^{11} 、及び、2個の R^{12} のうち、任意の2個以上が結合して環状構造を形成していても良い。)

一般式(8)中に記載の R^{10} としては、入手が容易なこと、有機重合体(A)に対して、優れた硬化性を示すことから、水素原子又は炭化水素基が好ましく、1位の炭素原子が飽和である炭化水素基がより好ましい。

[0118] R^{10} が有機基又は炭化水素基の場合、有機重合体(A)に対して優れた硬化性を示すことから、1から20が好ましく、1から10がより好ましい。

[0119] 一般式(8)における R^{11} は、有機重合体(A)に対して優れた硬化性を示すこと、得られる硬化物が優れた接着性を示すことから、水素原子、 $-NR^{13}_2$ 基(但し、2個の R^{13} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1から20の炭化水素基である。)、 $-NR^{14}-C(=NR^{15})-NR^{16}_2$ 基(但し、 R^{14} 、 R^{15} 、及び、2個の R^{16} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1から20の炭化水素基である。)、 $-N=C(NR^{17}_2)-NR^{18}_2$ 基(但し、2個の R^{17} 及び2個の R^{18} はそれぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1から20の炭化水素基である。)、又は、炭素原子数1から20の炭化水素基が好ましく、水素原子、 $-NR^{13}_2$ 基(R^{13} は前記に同じ。)、 $-NR^{14}-C(=NR^{15})-NR^{16}_2$ 基(R^{14} 、 R^{15} 、及び、2個の R^{16} は前記に同じ。)、 $-N=C(NR^{17}_2)-NR^{18}_2$ 基(2個の R^{17} 及び2個の

R^{18} は前記に同じ。)、又は、炭素原子数1から10の炭化水素基がより好ましく、 $-NR^{13}_2$ 基(R^{13} は前記に同じ。)、 $-NR^{14}-C(=NR^{15})-NR^{16}_2$ 基(R^{14} 、 R^{15} 、及び、2個の R^{16} は前記に同じ。)、又は、 $-N=C(NR^{17}_2)-NR^{18}_2$ 基(2個の R^{17} 及び2個の R^{18} は前記に同じ。)が特に好ましい。

[0120] なお、一般式(8)記載の R^{11} が、前記の $-NR^{13}_2$ 基などの有機基であるアミジン化合物は、グアニジン化合物と呼ばれる。

[0121] また、一般式(8)記載の R^{11} が、前記の $-NR^{14}-C(=NR^{15})-NR^{16}_2$ 基、 $-N=C(NR^{17}_2)-NR^{18}_2$ 基などの有機基であるアミジン化合物は、ビグアニド化合物と呼ばれる。

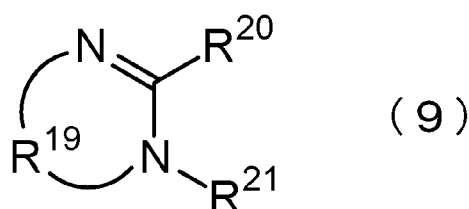
[0122] 一般式(8)中に記載の2個の R^{12} は、入手が容易なこと、有機重合体(A)に対して優れた硬化性を示すことから、水素原子又は炭素原子数1から20の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素原子数1から10の炭化水素基がより好ましい。

[0123] 一般式(8)中に記載の R^{11} が、 $-NR^{14}-C(=NR^{15})-NR^{16}_2$ 基(R^{14} 、 R^{15} 、及び、2個の R^{16} は前記に同じ。)の場合、得られる硬化物が良好な接着性を示すことから、 R^0 、2個の R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、及び、2個の R^{16} のうち1個以上は、アリール基であることが好ましい。

[0124] 一般式(8)中に記載の R^{11} が、 $-NR^{13}_2$ 基(R^{13} は、前記に同じ。)の場合、分子中に含まれる窒素原子に結合したアリール基の数が増加するに従い、硬化性組成物の硬化性が低下する傾向を示すことから、 R^{10} 、2個の R^{12} 、及び、2個の R^{15} のうち4個以上は、アリール基以外の有機基又は水素原子であることが好ましい。

[0125] また、入手が容易なこと、有機重合体(A)に対して優れた硬化性を示すことから、一般式(8)中に記載の R^{10} 、 R^{11} 、及び、2個の R^{12} のうち、任意の2個以上が結合して環状構造を形成したアミジン化合物であることが好ましく、一般式(9)で表される環状アミジン化合物であることがより好ましい。

[0126] [化1]



[0127] (R^{19} 、 R^{20} 、及び、 R^{21} はそれぞれ独立に水素原子又は有機基である。 R^{20} と R^{21} は結合して環状構造を形成していても良い。)

一般式(9)中に記載の R^{19} は、入手が容易なこと、有機重合体(A)に対して優れた硬化性を示すから、炭素原子数1から10の2価の炭化水素基が好ましく、1位の炭素原子が飽和である炭素原子数1から10の2価の炭化水素基がより好ましく、1位の炭素原子が飽和である炭素原子数1から5の2価の炭化水素基が更に好ましく、1位の炭素原子が飽和である炭素原子数2又は3の2価の炭化水素基が特に好ましい。 R^{20} は、硬化性及び接着性の点から、水素原子、 $-NR^{13}_2$ 基(R^{13} は前記に同じ。)、又は、炭素原子数1から20の炭化水素基が好ましく、水素原子、 $-NR^{13}_2$ 基(R^{13} は前記に同じ。)、又は、炭素原子数1から10の炭化水素基がより好ましく、 $-NR^{13}_2$ 基(R^{13} は前記に同じ。)が特に好ましい。 R^{21} は、入手が容易なこと、有機重合体(A)に対して優れた硬化性を示すから、水素原子又は炭素原子数1から20の炭化水素基が好ましく、水素原子又は炭素原子数1から10の炭化水素基がより好ましい。

[0128] 入手が容易なこと、有機重合体(A)に対して優れた硬化性を示すことから、 R^{20} と R^{21} が結合して環状構造を形成していることが好ましい。

[0129] アミジン化合物(B-1)の融点としては、23°C以上であることが好ましく、50°C以上がより好ましく、80°C以上が更に好ましく、120°C以上が特に好ましい。融点が23°C以下の場合には、得られる硬化物の表面にアミジン化合物(B-1)由来の液状物が湧き上がってくるブリードアウトにより、硬化物の表面に触れた際に手が汚れるという問題が発生する傾向がある。一般式(8)記載のアミジン化合物(B-1)中に含まれる炭素原子数としては、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。

[0130] 炭素原子数が2未満のように小さい(分子量が小さい)と、化合物の揮発性が増し、作業環境が悪化する傾向がある。なお、アミジン化合物(B-1)中に含まれる炭素原子数の上限については、特に規定の必要はないが、一般的に10,000以下が好ましい。

[0131] また、アミジン化合物(B-1)の分子量としては、前記と同様な理由により、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。分子量の

上限については特に規定の必要はないが、一般的に100,000以下が好ましい。

(グアニジン化合物、ビグアニド化合物を含む)アミジン化合物(B-1)としては、特に限定されず、たとえば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物;2-メチル-2-イミダゾリン、2-エチル-2-イミダゾリン、2-n-プロピル-2-イミダゾリン、2-イソプロピル-2-イミダゾリン、2-n-オクチル-2-イミダゾリン、4,4-ジメチル-2-イミダゾリン、4,5-ジメチル-2-イミダゾリン、1-(1-アミノエチル)-2-オクチル-2-イミダゾリン、2-n-ウンデシル-2-イミダゾリン、2-シクロヘキシル-2-イミダゾリン、2-ベンジル-2-イミダゾリン、2-フェニル-2-イミダゾリン、2-[(3,4-ジクロロフェノキシ)メチル]-2-イミダゾリン、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-n-プロピル-2-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBA-DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(DBN)等のアミジン化合物;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、1-ベンジルグアニジン、1-フェニルグアニジン、1-(o-トリル)グアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジベンジルグアニジン、1-ベンジル-2,3-ジメチルグアニジン、N-(2-イミダゾリン-2-イル)-1-ナフタレンアミン、2-フェニル-1,3-ジシクロヘキシルグアニジン、1-ベンジルアミノグアニジン、1-(ベンジルオキシ)グアニジン、1,1'-[4-(ドデシルオキシ)-m-フェニレン]ビスグアニジン、グアニルチオウレア、2-[(5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン-1-イル)アミノ]-2-イミダゾリン、1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)、7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(MTBD)、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-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-フェニル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン、2,3,5,6-テトラヒドロ-3-フェニル-1H-イミダゾ[1,2-a]イミダゾール等のグアニジン化合物;ビグアニド、1-メチルビグアニド、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(OTBG)、1-(2-クロロフェニル)ビグアニド、1-ベンジルビグアニド、2-ベンジルビグアニド、3-ベンジルビグアニド、N, N-ジアミノアニリン、1, 5-エチレンビグアニド、1-モルホリノビグアニド、1-(4-クロロベンジルオキシ)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-[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、1-(モルホリノスルホニル)ベンジルビグアニド、1-(ヒドロキシメチル)ビグアニド、1, 2-ジイソプロピル-3-[ビス(ジメチルアミノ)メチレン]グアニジン、5-[3-(2, 4, 5-トリクロロフェノキシ)プロポキシ]-1-イソプロピルビグアニド等のビグアニド化合物、等が挙げられる。これらのアミジン化合物は、硬化性組成物に配合する際、1種のみを配合してもよく、複数種を組み合わせて配合してもよい。

[0132] 前記アミジン化合物の中でも、得られる硬化物が優れた接着性を示すことから、ビグアニド化合物が好ましく、具体的には、ビグアニド、1-n-ブチルビグアニド、1, 1-ジメチルビグアニド、1-フェニルビグアニド、OTBGが好ましく、特にOTBGが好ましい。

[0133] 有機重合体(A)に対して優れた硬化性を示すことから、2-メチル-2-イミダゾリン、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、DBU、DBN等の環状アミジン化合物、及びTBD、MTBD、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-エン等の環状グアニジン化合物が好ましく、TBD、MTBDがより好ましい。

[0134] また、得られる硬化物のブリードアウトを抑制できるという点から、TBD、1-フェニルグアニジン、1-n-ブチルビグアニド、1, 1-ジメチルビグアニド、1-フェニルビグアニド、OTBG等の融点が23°C以上のアミジン化合物が好ましく、1-フェニルグアニジン、OTBGがより好ましい。

[0135] アミジン化合物(B-1)と併用して用いられるカルボン酸(C)は、アミジン化合物(B

−1)の触媒活性を高める役割を担い、硬化性組成物の表面硬化性および深部硬化性を改善するとともに、得られる硬化物の接着性を改善する効果を有する。

[0136] カルボン酸(C)としては、特に限定されず、たとえば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類;ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アンゲリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類;リノエライジン酸、リノール酸、10, 12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8, 11, 14-エイコサトリエン酸、7, 10, 13-ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキドン酸、8, 12, 16, 19-ドコサテトラエン酸、4, 8, 12, 15, 18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類;1-メチル酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソ吉草酸、ツベルクロステアリン酸、ピバル酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2, 2-ジエチル酪酸、2, 2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2, 2-ジエチル吉草酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジエチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸などの枝分れ脂肪酸類;プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレペニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類;ナフテン酸、マルバリリン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルビン酸、ショールムーグリリン酸、ゴルリン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビスシクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビスシクロ[2. 2. 1]-ヘプタン-1-

カルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン-1-カルボン酸などの脂環式カルボン酸類;アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9, 10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸、2-メチル-7-オキサビスクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸などの含酸素脂肪酸類;クロロ酢酸、2-クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体等が挙げられる。

[0137] 脂肪族ジカルボン酸としては、特に限定されず、たとえばアジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、オキシ二酢酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 2-ジエチルコハク酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-シクロペンタンジカルボン酸などの飽和ジカルボン酸;マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、等が挙げられる。

[0138] 脂肪族ポリカルボン酸としては、特に限定されず、たとえばアコニット酸、4, 4-ジメチルアコニット酸、クエン酸、イソクエン酸、3-メチルイソクエン酸などのトリカルボン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、9-アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸;フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸等が挙げられる。

[0139] アミジン化合物(B-1)と併用するカルボン酸(C)は、硬化性組成物中に1種類のみ配合してもよく、複数種を組み合わせることもよい。

[0140] これらの中でも、(A)成分との相溶性が良好である点から、モノカルボン酸がより好ましく、更には鎖状モノカルボン酸がより好ましい。

[0141] カルボン酸(C)の融点としては、65°C以下であることが好ましく、-50~50°Cであ

ることがより好ましく、 $-40\sim 35^{\circ}\text{C}$ であることが特に好ましい。カルボン酸の融点が 65°C を超えると、取り扱いが困難となり、作業性が悪化する傾向がある。

[0142] カルボン酸(C)の炭素原子数としては、5から20であることが好ましく、6から18であることがより好ましく、8から12であることが特に好ましい。炭素原子数が20を超えると固体状になりやすく(A)成分との相溶性が悪化する傾向を示し、硬化性組成物の活性が低下する傾向がある。一方、炭素原子数5より少ないとカルボン酸の揮発性が高くなり、臭気が増す傾向がある。

[0143] 以上のように、入手性、作業性の点から、2-エチルヘキサン酸、オクチル酸、オレイン酸、ナフテン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸などが好ましい。

[0144] (B-1)成分の配合量としては、前記の(b)/(c)の値が2よりも大きいことを満たせば、特に限定されず、(A)成分の有機重合体100重量部に対し、0.01から20重量部が好ましく、0.5から15重量部がより好ましく、1から10重量部が特に好ましい。

[0145] (B-1)成分の配合量が0.01重量部を下回ると、実用的な硬化速度が得られない場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、(B-1)成分の配合量が20重量部を上回ると、可使時間が短くなり過ぎて作業性が悪くなる傾向がある。

[0146] (C)成分の配合量としては、前記の(b)/(c)の値が2よりも大きいことを満たせば、特に限定されず、(A)成分の有機重合体100重量部に対し、0.01から20重量部程度が好ましく、0.1から10重量部程度がより好ましく、1から7重量部程度が特に好ましい。(C)成分の配合量が0.01重量部を下回ると、接着性が十分に得られない場合がある。一方、(C)成分の配合量が20重量部を上回ると実用的な深部硬化性が得られない場合がある。

[0147] 本発明の硬化性組成物は、シラノール縮合触媒としてアミジン化合物を使用するが、必要に応じて本発明の効果を阻害しない程度に他のシラノール縮合触媒を併用することができる。

[0148] アミジン化合物以外のシラノール縮合触媒としては、特に限定されず、たとえば、カルボン酸錫、カルボン酸鉛、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カリウム、カルボン酸カ

ルシウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸チタン、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸ハフニウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸コバルト、カルボン酸ニッケル、カルボン酸セリウムなどのカルボン酸金属塩；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラキス(アセチルアセトナート)、ビス(アセチルアセトナート)ジイソプロポキシチタン、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトセテート)などのチタン化合物類；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ジオクタノエート、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ビス(メチルマレエート)、ジブチル錫ビス(エチルマレエート)、ジブチル錫ビス(ブチルマレエート)、ジブチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジブチル錫ビス(トリデシルマレエート)、ジブチル錫ビス(ベンジルマレエート)、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ビス(エチルマレエート)、ジオクチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチル錫ビス(ノニルフェノキサイド)、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジブチル錫ビス(エチルアセトアセトナート)、ジブチル錫オキシドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキシドとフタル酸エステルとの反応物などの有機錫化合物；アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどのアルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトナート)などのジルコニウム化合物類；テトラブトキシハフニウムなどの各種金属アルコキシド類；有機酸性リン酸エステル類；トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機スルホン酸類；塩酸、リン酸、ボロン酸などの無機酸類；などがあげられる。

- [0149] これらアミジン化合物以外のシラノール縮合触媒を、アミジン化合物と併用させることにより、触媒活性が高くなり、硬化性組成物の深部硬化性や表面硬化性、得られる硬化物の接着性などが改善されることが期待される。なかでも、有機重合体(A)の表面硬化性をより高めることから、チタン化合物類、アルミニウム化合物類、有機スルホン酸類が好ましく、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトセテート)、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート、ドデシルベンゼンスルホン酸がより好ましい。

また、チタン化合物類の併用は、強度と伸びが大きい硬化組成物が得られることから好ましく、なかでもジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトセテート)がより好ましい。有機スルホン酸類の併用は、アミジン化合物(B-1)の硬化性組成物への溶解性を高めることから好ましく、なかでもドデシルベンゼンスルホン酸は入手が容易な点からもより好ましい。

[0150] しかしながら、有機錫化合物を併用して使用する場合は、有機錫の配合量の増加に伴い、硬化性組成物の毒性が高くなる傾向があるため、有機錫化合物の添加量は少ないことが好ましく、より具体的には、有機重合体(A)100重量部に対して、1重量部以下が好ましく、0.5重量部以下がより好ましく、0.05重量部以下が特に好ましく、実質的に含有していないことが最も好ましい。

[0151] また、本発明で言う非有機錫系硬化性組成物とは、有機錫化合物の添加量が、シラノール縮合触媒として作用する化合物成分中の50重量%以下であることをいうが、30重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましく、1重量%以下が特に好ましく、含有していないことが最も好ましい。本発明の硬化性組成物は、好ましくは非有機錫系硬化性組成物であるが、毒性または環境への負荷の点から、有機錫系化合物やカルボン酸錫等の錫化合物を実質的に含有していない非錫系硬化性組成物がより好ましく、有機錫化合物や各種カルボン酸金属塩を実質的に含有していない非有機錫かつ非カルボン酸金属塩系硬化性組成物が更に好ましく、カルボン酸金属塩、チタン化合物、有機錫化合物、有機アルミニウム化合物、および、ジルコニウム化合物等の前記金属元素含有硬化触媒を実質的に含有していない非金属触媒系硬化性組成物が特に好ましい。

[0152] 有機錫以外の金属化合物を併用する場合は、より具体的には、有機重合体(A)100重量部に対して、5重量部以下が好ましく、2重量部以下がより好ましく、実質的に含有していないことが特に好ましい。

[0153] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じて、可塑剤を添加しても良い。可塑剤は、硬化性組成物の粘度やスランプ性を調整する機能、得られる硬化物の引張り強度、伸び特性などの機械的な特性が調整する機能を有するものである。

[0154] 可塑剤としては特に限定されず、たとえば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレ

ート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル類;ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシルなどの非芳香族2塩基酸エステル類;オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチルなどの脂肪族エステル類;トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類;トリメリット酸エステル類;塩素化パラフィン類;アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油;プロセスオイル類;エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ系可塑剤などがあげられる。

[0155] また、得られた硬化物の初期特性を長期にわたり維持できること、得られた硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性(塗装性ともいう)を改良できることなどから、重合体成分を分子中に含む高分子可塑剤を添加することが好ましい。高分子可塑剤としては、特に限定されず、たとえば、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など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、フタル酸などの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などの2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤;分子量500以上、さらには1000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などのポリエーテルポリオール類あるいはこれらポリエーテルポリオール類中の水酸基をエステル基やエーテル基などに置換したポリエーテル類誘導体;ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレンなどのポリスチレン類;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、ポリクロロプレンなどがあげられる。

[0156] これら高分子可塑剤のなかでも有機重合体(A)と相溶性の高いものが好ましく、たとえば、ポリエーテル類やビニル系重合体などがあげられる。また、硬化性組成物の表面硬化性および深部硬化性が良好で、貯蔵後の硬化遅延も起こらないことからポリエーテル類がより好ましく、具体的にはポリプロピレングリコールが特に好ましい。

[0157] また、有機重合体(A)との相溶性が高く、得られる硬化物の耐候性、耐熱性が良好

なことからビニル系重合体が好ましく、この中でもアクリル系重合体および／又はメタクリル系重合体がより好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステルなどアクリル系重合体が特に好ましい。

- [0158] ポリアクリル酸アルキルエステルの製造方法としては、特に限定されないが、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より好ましい。また、SGOプロセスと呼ばれる特開2001-207157号などに開示されているアクリル酸アルキルエステル系化合物を高温、高圧下で連続塊状重合する方法が特に好ましい。
- [0159] 高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15000、800～10000が好ましく、1000～8000がより好ましく、1000～5000が特に好ましく、1000～3000が最も好ましい。高分子可塑剤の分子量が低すぎると得られる硬化物から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ず、埃付着などによる汚染の原因となる可能性が有り、アルキド塗装性に劣る傾向がある。一方、分子量が高すぎると硬化性組成物の粘度が高くなり、作業性が悪くなる傾向がある。
- [0160] 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、1.70以下が好ましく、1.60以下がより好ましく、1.50以下がさらに好ましく、1.40以下が特に好ましく、1.30以下が最も好ましい。
- [0161] 数平均分子量はポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で、その他の重合体の場合はGPC法で測定される。また、分子量分布(Mw/Mn)はGPC法(ポリスチレン換算)で測定される。
- [0162] 高分子可塑剤は、分子中に反応性ケイ素基の有無を問わないが、反応性ケイ素基を有する高分子可塑剤を添加した場合は、高分子可塑剤が硬化反応に取り込まれ、得られた硬化物からの可塑剤の移行を防止できることから好ましい。
- [0163] 反応性ケイ素基を有する高分子可塑剤としては、反応性ケイ素基を1分子あたり平均して1個以下の化合物が好ましく、0.8個以下の化合物がより好ましい。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オキシアルキレン重合体を添加する場合、十分な可塑化効果を得るためには数平均分子量が有機重合体(A)よりも低いことが好ましい。

- [0164] 可塑剤は、1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせて添加してもよい。また、低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用添加してもよい。なおこれらの可塑剤は、有機重合体(A)の製造時に添加してもよい。
- [0165] 可塑剤を添加する場合、その添加量は、有機重合体(A)100重量部に対して5～150重量部が好ましく、10～120重量部がより好ましく、20～100重量部が特に好ましい。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなる傾向があり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する傾向がある。
- [0166] 本発明の硬化性組成物は、必要に応じて接着性付与剤を添加しても良い。ここで接着性付与剤とは、分子中に加水分解性ケイ素基とそれ以外の官能基を有する化合物で、硬化性組成物中の配合することにより、得られる硬化物の各種被着体に対する接着性の改善効果を示したり、硬化性組成物中に含まれる水分を除く(脱水)効果を示すものである。
- [0167] また、接着性付与剤は、前記の効果に加え物性調整剤、無機充填材の分散性改良剤などとして機能し得る化合物である。
- [0168] 接着性付与剤中に存在する加水分解性ケイ素基としては、加水分解性基として既に例示した基をあげることができる。このなかでも、メキシ基、エトキシ基などが適度な加水分解速度を有することから好ましい。接着性付与剤1分子中に含まれる加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。
- [0169] 接着性付与剤中に存在する加水分解性ケイ素基以外の官能基としては、置換または非置換のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲンなどを例示できる。この中でも、特に置換または非置換のアミノ基を有する接着性付与剤が、グアニジン化合物(B-1)などとの溶解性が良好なことから好ましい。また、置換または非置換のアミノ基を有する接着性付与剤は、得られる硬化物と被着体との接着性を高める点でも好ましい。
- [0170] 接着性付与剤としては、特に限定されず、たとえば 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 -アミノプロピルトリオプロポキシシラン、 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-アミノエチル)アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 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、2-アミノエチルアミノメチルトリメトキシシラン、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、 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-フェニルアミノメチ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-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンなどのアミノシラン類;N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンなどのケチミン型シラン類や、前記シラン類を部分的に縮合した縮合体があげられる。

[0171] 前記接着性付与剤のなかでは、相溶性や透明性、入手性の点から、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。

[0172] 接着性付与剤は、硬化性組成物に、1種類のみ配合してもよく、複数種を組み合わせる場合もよい。接着性付与剤を選択する際は、貯蔵中に硬化性組成物の表面硬化性が変化することを防止する目的で、有機重合体(A)が有する加水分解性基と同じ構造の加水分解性基を有するものを用いるのが好ましい。つまり、有機重合体(A)の加水分解性シリル基がメトキシシリル基である場合には接着性付与剤もメトキシシリル基構造のもの、有機重合体(A)の加水分解性シリル基がエトキシシリル基である場合には接着性付与剤もエトキシシリル基構造のものを選択するということである。

[0173] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じて充填剤を添加しても良い。充填剤としては、特に限定されず、たとえば、フェームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶

融シカ、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などの補強性充填剤；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、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機マイクロバルーン、PVC粉末、PMMA粉末などの有機粉末；石綿、ガラス繊維およびフィラメントなどの繊維状充填剤があげられる。

[0174] 充填剤を添加する場合、その添加量は有機重合体(A)100重量部に対して1~250重量部が好ましく、10~200重量部がより好ましい。

[0175] 硬化性組成物を一液型の接着剤およびシーリング材などに使用する際は、良好な貯蔵安定性を得るために、前記充填剤を特開2001-181532号などに開示されているように、酸化カルシウムなどの脱水剤と均一に混合した後、気密性素材からなる袋に封入し、適当な時間放置することにより予め脱水乾燥した後、添加することが好ましい。

[0176] また、得られる硬化物が、透明性を必要とされる用途に使用される場合、添加される充填材は、特開平11-302527号などに開示のメタクリル酸メチルなどの重合体からなる高分子粉体や、非晶質シカなどが好ましく、特開2000-38560号などに開示の疎水性シカなどがより好ましい。

[0177] ここで疎水性シカとは、一般的にシラノール基(-SiOH)が占める二酸化珪素微粉末の表面を、有機珪素ハロゲン化物やアルコール類などで処理することにより、(-SiO-疎水基)としたものをいう。疎水性シカとしては、特に限定されず、たとえば、二酸化珪素微粉末の表面に存在するシラノール基を、ジメチルシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルジクロルシラン、トリメトキシオクチルシラン、トリメチルシランなどで処理したものがあげられる。なお、表面がシラノール基(-SiOH)で占められている未処理の二酸化珪素微粉末は、親水性シカ微粉末と呼ばれる。

[0178] また、得られる硬化物が、高強度が必要とされる用途に使用される場合、添加される充填材としては、ヒュームシカ、沈降性シカ、結晶性シカ、熔融シカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸などのケイ素化合物；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、活性亜鉛華などが好ましく、添加量は、有機重合体(A)100重量部に対し、1~200重量部が好ましい。

- [0179] さらに、得られる硬化物が、低強度で高い伸び率を必要とされる用途に使用される場合、添加される充填材は、酸化チタン、および重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、シラスバルーンなどが好ましく、添加量は有機重合体(A)100重量部に対して5~200重量部が好ましい。
- [0180] なお、炭酸カルシウムを添加する場合は、比表面積が大きいものほど得られる硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善傾向は大きくなる。これらの充填剤は1種類のみを添加してもよいし、複数種を組み合わせで添加してもよい。
- [0181] 複数の添加剤を添加する例としては、特に限定されず、表面処理微細炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムなどの粒径が大きい炭酸カルシウムを併用することが、得られる硬化物の諸物性が優れていることから好ましい。
- [0182] 表面処理微細炭酸カルシウムとしては、粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以下で粒子表面が脂肪酸や脂肪酸塩で処理されているものが好ましい。
- [0183] また、粒径が大きい炭酸カルシウムとしては、粒径は $1\mu\text{m}$ 以上で粒子表面が処理されていないものが好ましい。
- [0184] 硬化性組成物として作業性(キレなど)が求められる場合や、得られる硬化物の表面が艶消し状であることが求められる場合、添加される充填材は、有機バルーン、無機バルーンが好ましい。これらの充填剤は表面処理の有無を問わず、また、1種類のみを添加してもよいし、複数を混合添加してもよい。バルーンの粒子径は、作業性(キレなど)を向上させる目的では、 0.1mm 以下が好ましく、硬化物の表面を艶消し状にする目的では、 $5\sim 300\mu\text{m}$ が好ましい。
- [0185] 本発明の硬化性組成物は、得られる硬化物が耐薬品性に優れることなどから、窯業系などのサイディングボード用、住宅の外壁の目地や外壁タイル用のシーリング剤、接着剤などに好適に使用される。
- [0186] このような用途に使用される際、目地部分など表面に現れる部分に、得られる硬化物が存在するため、外壁の意匠と硬化物の意匠が調和することが望まれる。殊に近

年ではスパッタ塗装や、着色骨材などを添加したものなど高級感のある外壁が用いられるようになっており、硬化物の意匠性の重要度は増している。

- [0187] 高級感のある意匠性を得るため、本発明の硬化性組成物中には、鱗片状または粒状の物質が添加される。ここで、粒状の物質を添加すると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を添加すると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。
- [0188] なお、得られた硬化物は、高級感のある外壁と調和するとともに、耐薬品性がすぐれるため、高級感のある外観は長期にわたって持続する特徴を有する。
- [0189] 鱗片状または粒状の物質としては、特に限定されず、たとえば特開平9-53063号に開示されているものがあげられ、直径としては外壁の材質、模様などに合わせ適宜選択されるが0.1mm以上が好ましく、0.1~5.0mmがより好ましい。なお、鱗片状物質の場合厚さは、直径の $1/10 \sim 1/5$ (0.01~1.00mm)が好ましい。
- [0190] 鱗片状または粒状の物質の添加量は、鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様などによって、適宜選定されるが、硬化性組成物100重量部に対して、1~200重量部が好ましい。
- [0191] 鱗片状または粒状の物質の材質としては、特に限定されず、たとえば、ケイ砂、マイカなどの天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナなどの無機物があげられ、これらは、目地部などに充填した際の意匠性を高めるため、外壁の材質、模様などに合わせ、適宜着色されてもよい。
- [0192] なお、好ましい仕上げ方法などは特開平9-53063号などに開示されている。
- [0193] 鱗片状または粒状の物質は、硬化性組成物中に予め混合してもよく、使用時に硬化性組成物と混合してもよい。
- [0194] また、同様の目的で硬化性組成物中にバルーン(好ましくは平均粒径が0.1mm以上のもの)を添加することも可能であり、得られる硬化剤は砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、かつ軽量化を図ることができる。なお、バルーンとは、球状体充填剤で内部が中空のものをいう。
- [0195] バルーンとしては、特に限定されず、たとえば特開平10-251618号、特開平2-129262号、特開平4-8788号、特開平4-173867号、特開平5-1225号、特開

平7-113073号、特開平9-53063号、特開2000-154368号、特開2001-164237号、WO97/05201号などに開示されている物があげられる。

[0196] バルーンの材質としては、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、サランなどの有機系の材料；があげられる。また、無機系の材料と有機系の材料との複合材；複数の層からなる積層材があげられ。これらは1種類のみを使用してもよく、複数種を組み合わせる添加してもよい。

[0197] また、バルーンとしては、その表面をコーティング加工されたもの、各種表面処理剤で処理されたものなども使用可能であり、具体例としては、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もの、無機系のバルーンを接着剤付与剤で表面処理したものなどがあげられる。

[0198] さらに、バルーンの粒径としては、0.1mm以上が好ましく、0.2mm～5.0mmがより好ましく、0.5mm～5.0mmが特に好ましい。0.1mm未満では、多量に添加しても組成物の粘度を上昇させるだけで、得られた硬化物はざらつき感が発現されない場合がある。

[0199] バルーンを添加する場合、その添加量としては、目的とする意匠性により適宜選択が可能であるが、粒径が0.1mm以上のものを硬化性組成物中に容積濃度が5～25vol%となるよう添加することが好ましく、8～22vol%となるように添加するのがより好ましい。バルーンの容積濃度が5vol%未満の場合はざらつき感がなくなる傾向があり、また25vol%を超えると、硬化性組成物の粘度が高くなり、作業性が悪くなる傾向がある。また、得られる硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材や接着剤の基本性能が損なわれる傾向にある。

[0200] バルーンを添加する際には、特開2000-154368号に開示されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号に開示されているような、得られる硬化物の表面に凹凸を加え、艶消し状にするアミン化合物などを併用して添加しても良い。なお、前記アミン化合物としては、融点が35℃以上の第1級および／または第2級アミンが好ましい。

[0201] また、バルーンとしては、特開2004-51701号または特開2004-66749号などに開示されている熱膨張性微粒中空体を使用することもできる。熱膨張性微粒中空

体とは、炭素原子数1から5の炭化水素などの低沸点化合物を高分子外殻材(塩化ビニリデン系共重合体、アクリロニトリル系共重合体、または塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体)で球状に包み込んだプラスチック球体である。

- [0202] 本発明の硬化性組成物中に熱膨張性微粒中空体を添加することにより、不要となった際には加熱するだけで簡単に、被着材料の破壊を伴わずに剥離でき、且つ有機溶剤を一切用いないで加熱剥離可能な接着性組成物が得られる。これは、接着剤部分を加熱することによって、熱膨張性微粒中空体の殻内のガス圧が増し、高分子外殻材が軟化することで劇的に膨張し、接着界面を剥離させる機構による。
- [0203] 本発明の硬化性組成物中にシーリング材硬化物粒子を含む場合も、得られる硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号に開示されており、直径は0.1mm~1mmが好ましく、0.2~0.5mmがより好ましい。配合量は硬化性組成物100重量部に対して5~100重量部が好ましく、20~50重量部がより好ましい。
- 材料としては、シーリング材に用いられるものであれば特に限定されず、たとえば、ウレタン樹脂、シリコーン、変成シリコーン、多硫化ゴムなどがあげられる。
- [0204] このなかでも、変成シリコーン系のシーリング材硬化物粒子が好ましい。
- [0205] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、シリケートを添加しても良い。シリケートは、有機重合体(A)に対して架橋剤として作用し、得られる硬化物の復元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有するものである。
- [0206] また、シリケートの添加により、得られる硬化物は接着性および耐水接着性、高温高湿下での接着耐久性が改善される。シリケートとしては、特に限定されず、たとえば、テトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物があげられ、より具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メキシトリエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン(テトラアルキルシリケート)、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

- [0207] シリケートを添加する場合、その添加量としては、有機重合体(A) 100重量部に対して0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。
- [0208] 前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、特に限定されず、たとえばテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させ縮合させたものがあげられる。
- [0209] テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物を添加すると、テトラアルコキシシランを添加した硬化性組成物に比べ、得られる硬化物の復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果が大きいことから好ましい。
- [0210] テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、たとえば、メチルシリケート51、エチルシリケート40(いずれもコルコート(株)製)などが市販されており、これらを添加剤として使用することができる。
- [0211] なお、貯蔵により硬化性組成物の表面硬化性が変化するのを防ぐ目的で、シリケートは、ケイ素原子に結合している加水分解性基が有機重合体(A)中に存在する反応ケイ素基中の加水分解性基と同種のものを選択することが好ましい。つまり、有機重合体(A)がメキシシリル基を有する場合は、メキシシリル基を有するシリケートを、有機重合体(A)がエトキシシリル基を有する場合は、エトキシシリル基を有するシリケートを選択するのが好ましい。
- [0212] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じて、粘着性付与剤を添加しても良い。
- [0213] 粘着性付与樹脂としては、常温で固体、液体を問わず通常使用されるものであれば特に限定されず、たとえば、スチレン系ブロック共重合体、その水素添加物、フェノール系樹脂、変性フェノール系樹脂(例えば、カシューオイル変性フェノール系樹脂、トール油変性フェノール系樹脂など)、テルペンフェノール系樹脂、キシレンフェノール系樹脂、シクロペンタジエンフェノール系樹脂、クマロンインデン系樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、水添ロジンエステル系樹脂、キシレン系樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、石油樹脂(例えば、C5炭化水素系樹脂、C9炭化水素系樹脂、C5C9炭化水素共重合樹脂など)、水添石油樹脂、テルペン系樹脂、DCPD樹脂石油樹脂などがあげられる。これらは1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせることも良い。

- [0214] 前記スチレン系ブロック共重合体及びその水素添加物としては、特に限定されず、たとえばスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-エチレンプロピレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体(SIBS)などがあげられる。
- [0215] 粘着性付与剤を添加する場合、その添加量としては、有機重合体(A)100重量部に対して、5~1,000重量部が好ましく、10~100重量部がより好ましい。
- [0216] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じて、溶剤または希釈剤を添加しても良い。溶剤及び希釈剤としては、特に限定されず、たとえば、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、脂環族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類などがあげられる。これらは1種のみを添加してもよく、複数種を組み合わせる添加してもよい。
- [0217] 溶剤または希釈剤を添加する場合、硬化性組成物を屋内で使用した時の空気中への揮発成分の放散を防止するため、溶剤または希釈剤の沸点は、150℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましい。
- [0218] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤とは、生成する硬化物の引張特性および硬度を調整する機能を有するものである。
- [0219] 物性調整剤としては、特に限定されず、たとえば、メチルトリメチキシラン、ジメチルジメチキシラン、トリメチルメチキシラン、n-プロピルトリメチキシランなどのアルキルアルコキシラン類；ジメチルジイソプロペノキシラン、メチルトリイソプロペノキシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシランなどのアルキルイソプロペノキシラン； γ -グリシドキシプロピルメチルジメチキシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメチキシラン、ビニルトリメチキシラン、ビニルジメチルメチキシラン、 γ -アミノプロピルトリメチキシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメチキシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメチキシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメチキシランなどの官能基を有するアルコキシラン類；シリコーンワニス類；ポ

リシロキサン類などがあげられ、これらは1種類のみを添加してもよく、複数種を混合添加しても良い。

- [0220] 物性調整剤の中でも、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ものは、得られる硬化物の表面のべたつきを悪化させずにモジュラスを低下させる作用を有することから好ましく、このなかでも、加水分解によりトリメチルシラノールを生成するものがより好ましい。
- [0221] 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、特に限定されず、たとえば特開平5-117521号に開示されている化合物、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 R_3SiOH で示される有機ケイ素化合物を生成する化合物、特開平11-241029号に開示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1分子中に水酸基を3個以上有する多価アルコールの誘導体であって、加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH で示される有機ケイ素化合物を生成する化合物などがあげられる。
- [0222] さらに、特開平7-258534号に開示されているオキシプロピレン重合体の誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH で示される有機ケイ素化合物を生成する化合物、さらに特開平6-279693号に開示されている架橋可能な加水分解性ケイ素を有する基と加水分解により1価のシラノール基を有する化合物を生成しうるケイ素基を持つ化合物があげられる。
- [0223] 物性調整剤を添加する場合、その添加量としては、有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。
- [0224] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じてチキソ性付与剤(垂れ防止剤)を添加しても良い。チキソ性付与剤とは、硬化性組成物の垂れを防止し、作業性を良くする機能を有するものをいう。
- [0225] チキソ性付与剤としては特に限定されず、たとえば、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などの金属石鹸類などがあげられる。さらに、特開平11-349916号などに開示さ

れている粒子径10～500 μm のゴム粉末や、特開2003-155389号などに開示されている有機質繊維があげられる。これらチキソ性付与剤(垂れ防止剤)は1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせて添加してもよい。

[0226] チキソ性付与剤を添加する場合、その添加量としては、有機重合体(A)100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましい。

[0227] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じて、1分子中にエポキシ基を有する化合物を添加しても良い。エポキシ基を有する化合物を添加することにより、得られる硬化物の還元性を高めることができる。

[0228] エポキシ基を有する化合物としては、特に限定されず、たとえば、エポキシ化不飽和油脂類;エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類;脂環族エポキシ化合物類;エピクロロヒドリン誘導体などの化合物;及びそれらの混合物などがあげられる。より具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ビス(2-エチルヘキシル)-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカーボキシレート(E-PS)、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレートなどがあげられる。これらのなかではE-PSが好ましい。

[0229] エポキシ化合物を添加する場合、その添加量としては、有機重合体(A)100重量部に対して0.5～50重量部が好ましい。

[0230] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じて、光硬化性物質を添加しても良い。光硬化性物質とは、光の作用によって短時間に分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。硬化性組成物中に光硬化性物質を添加すると、得られる硬化物の表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや耐候性が改善される。

[0231] 光硬化性物質としては、特に限定されず、有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物など公知のものがあげられ、たとえば、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂などがあげられる。

[0232] 不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系の不飽和基を1分子中に1ないし複数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれなどの混合物があげられ、具体的には、プロピレン(又はブチレン、エチレン)グリコールジ(メタ)アクリレート、

ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートなどの単量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルがあげられる。より具体的には、例えば特殊アクリレート(2官能)のアロニックスM-210, アロニックスM-215, アロニックスM-220, アロニックスM-233, アロニックスM-240, アロニックスM-245; (3官能)のアロニックスM-305, アロニックスM-309, アロニックスM-310, アロニックスM-315, アロニックスM-320, アロニックスM-325, 及び(多官能)のアロニックスM-400(アロニックスはいずれも東亜合成(株)製)などがあげられる。このなかでも、アクリル官能基を有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上のアクリル官能基を有する化合物がより好ましい。

- [0233] 前記ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化した化合物、その他多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体があげられる。
- [0234] 前記アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」(昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～)に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。
- [0235] なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。
- [0236] 光硬化性物質を添加する場合、その添加量は、有機重合体(A)100重量部に対して0.1～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。0.1重量部以下では得られる硬化物の耐候性を高める効果はほとんどなく、20重量部以上では得られる硬化物が硬くなりすぎ、ヒビ割れなどを生じる傾向がある。
- [0237] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じて、酸素硬化性物質を添加しても良い。酸素硬化性物質とは、空気中の酸素と反応して硬化しうるもので、酸素硬化性物質を添加することにより、得られる硬化物の表面付近に硬化皮膜が形成され、硬化物表面のべたつきやゴミやホコリの付着を防止できる。
- [0238] 酸素硬化性物質としては、空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物有する化合物

であれば特に限定されず、たとえば、キリ油、アマニ油などの乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエン、C5~C8ジエンの重合体などの液状重合体；これらジエン系化合物と共重合可能なアクリロニトリル、スチレンなどのビニル系化合物と、ジエン系化合物を、ジエン系化合物が主成分となるように共重合させて得られるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、オイル変性物など）などがあげられる。

- [0239] これらのなかでは、キリ油や液状ジエン系重合体が好ましい。酸素硬化性物質は1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせて添加してもよい。
- [0240] なお、酸素硬化性物質は硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを混合添加すると効果が高められる場合がある。
- [0241] 硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーとしては、特に限定されず、たとえば、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウムなどの金属塩や、アミン化合物などがあげられる。
- [0242] 酸素硬化性物質を添加する場合、その添加量としては、有機重合体(A)100重量部に対して0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。添加量が0.1重量部未満になると得られる硬化物の汚染性の改善硬化が充分でなくなる傾向があり、20重量部をこえると得られる硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向がある。
- [0243] さらに、酸素硬化性物質は、特開平3-160053号に開示されているように、光硬化性物質と混合添加するのが好ましい。
- [0244] 本発明の硬化性組成物中には必要に応じて、酸化防止剤を添加しても良い。酸化防止剤を添加することにより、得られる硬化物の耐熱性を高めることができる。
- [0245] 酸化防止剤としては、特に限定されず、たとえば、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、ポリフェノール系の酸化防止剤があげられる。このなかでもヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。また、チヌビン622LD、チヌビン

144; CHIMASSORB944LD, CHIMASSORB119FL (以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)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) ADEKA製); サノールLS-770, サノールLS-765, サノールLS-292, サノールLS-2626, サノールLS-1114, サノールLS-744 (以上いずれも三共ライフテック(株)製)などのヒンダードアミン系光安定剤も好ましい。なお、酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号や特開平9-194731号にも開示されている。

- [0246] 酸化防止剤を添加する場合、その添加量としては、有機重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、0.2~5重量部がより好ましい。
- [0247] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じて、光安定剤を添加しても良い。光安定剤の添加により、得られる硬化物の光酸化劣化が防止できる。
- [0248] 光安定剤としては、特に限定されず、たとえば、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などがあげられる。このなかでもヒンダードアミン系光安定剤が好ましい。
- [0249] 光安定剤を添加する場合、その添加量は、有機重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、0.2~5重量部がより好ましい。なお、光安定剤の具体例は特開平9-194731号にも開示されている。
- [0250] 本発明の硬化性組成物中に不飽和アクリル系化合物などの光硬化性物質を添加する場合、特開平5-70531号に開示されているように3級アミン基を有するヒンダードアミン系光安定剤を添加するのが、硬化性組成物の保存安定性が改良されることより好ましい。
- [0251] 3級アミン基を有するヒンダードアミン系光安定剤としては、特に限定されず、たとえば、チヌビン622LD, チヌビン144, CHIMASSORB119FL (以上いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製); アデカスタブ LA-57, LA-62, LA-67, LA-63 (以上いずれも(株) ADEKA製); サノールLS-765, LS-292, LS-2626, LS-1114, LS-744 (以上いずれも三共ライフテック(株)製)などがあげられる。

- [0252] 本発明の硬化性組成物中には、必要に応じて紫外線吸収剤を添加しても良い。紫外線吸収剤の添加により、得られた硬化物の表面耐候性が向上する。
- [0253] 紫外線吸収剤としては、特に限定されず、たとえば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリシレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物などがあげられる。
- [0254] このなかでもベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が好ましい。
- [0255] 紫外線吸収剤を添加する場合、その添加量としては、有機重合体(A)100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、0.2~5重量部がより好ましい。
- [0256] 前記酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤は、硬化性組成物中に併用添加するのが好ましく、たとえば、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混合して添加するのが好ましい。
- [0257] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、難燃剤を添加しても良い。難燃剤としては特に限定されず、たとえばポリリン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェートなどのリン系難燃剤；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、および、熱膨張性黒鉛などの難燃剤を添加しても良い。難燃剤は1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせることもよい。
- [0258] 難燃剤添加する場合、その添加量としては、有機重合体100重量部に対して、5~200重量部が好ましく、10~100重量部がより好ましい。
- [0259] 本発明の硬化性組成物中には、硬化性組成物又は得られる硬化物の諸物性を調整することを目的に、必要に応じて前記以外の各種添加剤を添加してもよい。このような添加剤としては、たとえば、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、防蟻剤、防かび剤などがあげられる。これらの具体例としては、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号の各公報などに開示されている。また、これらの添加剤は、1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせることもよい。
- [0260] 硬化性組成物が1液型の場合、すべての配合成分が予め配合されているため、配

合物中に水分が存在すると貯蔵中に硬化が進行することがある。そこで、水分を含有する配合成分を予め脱水乾燥してから添加するか、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。

[0261] 硬化性組成物が2液型の場合、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含む主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合物中には若干の水分が含有されていても硬化の進行(ゲル化)の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性が必要とされる場合は、脱水乾燥するのが好ましい。

[0262] 脱水、乾燥方法としては配合物が粉体などの固体物の場合は加熱乾燥法または減圧脱水法、液体物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、生石灰、酸化マグネシウムなどを使用した脱水法が好ましく。さらに、n-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリン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;3-エチル-2-メチル-2-(3-メチルブチル)-1,3-オキサゾリジンなどのオキサゾリジン化合物;または、イソシアネート化合物を硬化性組成物中に添加して、配合物中に含まれる水と反応させることによってなされる脱水方法も好ましい。このように、アルコキシシラン化合物やオキサゾリジン化合物、および、イソシアネート化合物の添加により、硬化性組成物の貯蔵安定性が向上する。

[0263] ビニルトリメトキシシランなど水と反応し得るアルコキシシラン化合物を、乾燥目的に使用する際の添加量としては、有機重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。

[0264] 本発明の硬化性組成物の調製法としては、特に限定はなく、たとえば、前記した配合成分を調合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練する方法、適した溶剤を少量使用して配合成分を溶解させたのち混合する方法など公知の方法が採用されうる。

[0265] 本発明の硬化性組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的な網状構造を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

- [0266] 本発明の硬化性組成物は、粘着剤；建造物、船舶、自動車、道路などのシーリング材；接着剤；型取剤；防振材；制振材；防音材；発泡材料；塗料；吹付材などに好適に使用され、これらの用途のなかでも、得られる硬化物が柔軟性および接着性に優れていることから、シーリング材または接着剤として使用されることがより好ましい。
- [0267] また、本発明の硬化性組成物は、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料；電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料；弾性接着剤；コンタクト型接着剤；スプレー型シール材；クラック補修材；タイル張り用接着剤；粉体塗料；注型材料；医療用ゴム材料；医療用粘着剤；医療機器シール材；食品包装材；サイディングボードなどの外装材の目地用シーリング材；コーティング材；プライマー；電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料；ホットメルト材料；電気電子用ポッティング剤；フィルム；ガasket；各種成形材料；および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材；自動車部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される液状シール剤など様々な用途に利用可能である。
- [0268] 更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封用組成物および接着用組成物としても使用可能である。
- [0269] また、本発明の硬化性組成物は、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、ダイレクトグレーディング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、としても使用可能である。

実施例

- [0270] つぎに実施例及び比較例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。
- [0271] （合成例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、数平均分子量約25,500（送液システムとして東ソー製HLC-8120GPCを用い、カ

ラムは東ソー製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒はTHFを用いて測定したポリスチレン換算分子量)のポリプロピレンオキシドを得た。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、更に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25,500の2官能ポリプロピレンオキシドを得た(これを重合体Pとする)。

[0272] 重合体(P)100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、メチルジメキシシラン0.80重量部と90℃で5時間反応させ、メチルジメキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A)を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (日本電子製JNM-LA400を用いて、 CDCl_3 溶媒中で測定)の測定の結果、末端のメチルジメキシシリル基は1分子あたり平均して約1.3個であった。

[0273] (合成例2) 合成例1で重合体(P)100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、トリメキシシラン0.95重量部と90℃で5時間反応させ、トリメキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(T)を得た。 $^1\text{H-NMR}$ の測定の結果、末端のトリメキシシリル基は1分子あたり平均して約1.3個であった。

[0274] (実施例1) 合成例1で得られたメチルジメキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A)100重量部に対して、表面処理膠質炭酸カルシウム(白石工業(株)製、商品名:白艶華CCR)120重量部、酸化チタン(石原産業(株)製、商品名:タイペークR-820)20重量部、可塑剤(協和発酵(株)製、商品名:DIDP)55重量部、チキソ性付与剤(楠本化成(株)製、商品名:デイスパロン#6500)2重量部、紫外線吸収剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、商品名:チヌビン327)1重量部、光安定剤(三共(株)製、商品名:サノールLS770)1重量部を計量、混合して充分混練

りした後、3本ペイントロールに通して分散させた。

- [0275] この後、120°Cで2時間減圧脱水を行い、50°C以下に冷却後、(D)成分の接着付与剤として γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング(株)製、商品名:A-1120)5重量部、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(東レ・ダウコーニング(株)製、商品名:A-187)3重量部、(B-1)成分のシラノール縮合触媒として1-(*o*-トリル)ビグアニド(東京化成工業(株)製、OTBGと略す。)10重量部、(C)成分のカルボン酸としてネオデカン酸(ジャパンエポキシレジン(株)製、商品名:バーサチック10)9重量部を加えて混練し、実質的に水分の存在しない状態で混練した後、防湿性の容器に密閉し、一液型硬化性組成物を得た。
- [0276] (B-1)成分であるOTBGの分子量は191.2、(D)成分であるバーサチック10の分子量は172.3であることから、(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、(C)成分の全カルボキシル基モル数(c)との比(b)/(c)は5である。
- [0277] (実施例2) 実施例1におけるバーサチック10の使用量を4.5重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、(C)成分の全カルボキシル基モル数(c)との比(b)/(c)は10である。
- [0278] (実施例3) 実施例1におけるバーサチック10の使用量を2.3重量部に変更した以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、(C)成分の全カルボキシル基モル数(c)との比(b)/(c)は20である。
- [0279] (比較例1) 実施例1におけるバーサチック10を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして硬化性組成物を得た。
- [0280] (比較例2) 比較例1における有機重合体(A)を有機重合体(T)に変更し、OTBGの使用量を4重量部に変更した以外は、比較例1と同様にして硬化性組成物を得た。
- [0281] (表面硬化性) 23°C50%の恒温恒湿条件下にて、上記硬化性組成物を厚みが約3mmになるよう伸ばし、マイクロスパテュラを用いてときどき硬化性組成物の表面に軽く触れ、組成物がマイクロスパテュラについてこなくなるまでの時間を測定した。結果を表1に示す。
- [0282] (深部硬化性) 23°C50%の恒温恒湿条件下にて、上記硬化性組成物を内径18

mm、長さ50mmのポリエチレン製チューブに詰め、7日間養生して硬化部分を取り出し、硬化した長さを測定した。結果を表1に示す。

[0283] (接着性) 上記硬化性組成物を接着基材(電解着色アルミ、ステンレス、塩化ビニル)に、およそ縦3.0cm×横1.5cm×厚み1.0cmになるように配合物を密着させ、23°C50%の恒温恒湿条件下で7日間養生し、90度ハンドピール試験により接着性を評価した。接着性評価は破壊モードで判定し、凝集破壊率が80%以上~100%をA、40%以上~80%未満をB、0%~40%未満をCとした。結果を表1に示す。

[0284] [表1]

	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	
組成 (重量部)	有機重合体(A)						
	有機重合体(T)						
	充填剤	白艶華CCR	白石工業(株)	120	120	120	100
	酸化チタン	タイペークR-820	石原産業(株)	20	20	20	20
	可塑剤	DIDP	協和発酵(株)	55	55	55	55
	チキン性付与剤	テイスパロン#6500	楠本化成(株)	2	2	2	2
	紫外線吸収剤	チズン327	チバ・スベ・ヤリイ・ケカス(株)	1	1	1	1
	光安定剤	サノールS770	三共(株)	1	1	1	1
	接着性付与剤	A-1120	東レ・ダウコーニング(株)	5	5	5	5
		A-187	東レ・ダウコーニング(株)	3	3	3	3
	アミン化合物(B)	OTBG	東京化成工業(株)	10	10	10	10
	カルボン酸(C)	バーサック10	ジャパンエポキシジン(株)	9	4.5	2.3	
		(b)/(c)					
		5.5時間	5.5時間	8時間	15時間	48分	
結果	表面硬化性(皮張り時間)						
	深部硬化性						
	引張り物性	2.5 mm	2.3 mm	2.1 mm	1.9 mm		
		0.48MPa	0.45MPa	0.47MPa	0.43MPa	0.74MPa	
		1.45MPa	1.50MPa	1.62MPa	1.46MPa	1.35MPa	
		490%	570%	630%	640%	240%	
	接着性(90度ハンドピール)	電解着色アルミ					
ステンレス							
塩化ビニル							

[0285] 実施例1から3に示すように、(B-1)成分としてOTBGを用い、更に(C)成分のバーサチック10を添加し、かつ(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、(C)成分の全カルボキシル基モル数(c)との比(b)/(c)が2よりも大きい場合には、表面硬化性、深部硬化性、及び、接着性が良好であった。一方、(C)成分を添加しなかった比較例1は、表面硬化性、深部硬化性、及び、接着性の全てにおいて劣った。また、(C)成分を添加せずトリメキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(T)を用いた比較例2は、モジュラスが高く、伸びに劣った。

[0286] (実施例4から6、比較例3、4) 合成例1で得られたメチルジメキシシリル基末端ポリオキシプロピレン系重合体(A)100重量部に対して、表面処理膠質炭酸カルシウム(白艶華CCR)120重量部、酸化チタン(タイペークR-820)20重量部、可塑剤(DIDP)55重量部、チキソ性付与剤(ディスパロン#6500)2重量部、紫外線吸収剤(チヌビン327)1重量部、光安定剤(サノールLS770)1重量部)を混合して充分混練りし、3本ペイントロールに通して分散させた後、120°Cで2時間減圧脱水を行い主剤とした。23°C50%の恒温恒湿条件下で、主剤に対し、脱水剤(A-171)2重量部、(D)成分の接着付与剤としてγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメキシシラン(東レ・ダウコーニング(株)製、商品名:A-1120)3重量部、(B-1)成分のシラノール縮合触媒として1-(o-トリル)ビグアニド(OTBG)、(C)成分のカルボン酸としてネオデカン酸(バーサチック10)を表2に示す処方にしたがって添加した。接着基材(電解着色アルミ、ステンレス、塩化ビニル)に、およそ縦3.0cm×横1.5cm×厚み1.0cmになるように配合物を密着させ、23°C50%の恒温恒湿条件下で7日間養生し、90度ハンドピール試験により接着性を評価した結果を表2に示す。接着性評価は破壊モードで判定し、凝集破壊率が80%以上から100%をA、40%以上から80%未満をB、0%から40%未満をCとした。

また、(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、(C)成分の全カルボキシル基モル数(c)との比(b)/(c)の値を表2に示す。

[0287] [表2]

組成 (重量部)	有機重合体(A)	実施例				比較例			
		4	5	6	7	8	9	10	11
主剤	充填剤	100	100	100	100	100	100	100	100
	酸化チタン	120	120	120	120	120	120	120	120
	可塑剤	20	20	20	20	20	20	20	20
	チキソ性付与剤	55	55	55	55	55	55	55	55
	紫外線吸収剤	2	2	2	2	2	2	2	2
	光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	脱水剤	1	1	1	1	1	1	1	1
	接着性付与剤	2	2	2	2	2	2	2	2
	アミン化合物(B)	3	3	3	3	3	3	3	3
	カルボン酸(C)	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3	8.3
結果	(b) / (c)	7.5	3.7	1.9	22.5	7.5	1.3	1.7	1.3
	接着性(90度ハンドピール)	5	10	20	1.7	1.3	1.7	1.3	1.3
		A	A	B	C	C	C	C	C
		A	A	A	C	C	C	C	C
		A	A	A	C	C	C	C	C

[0288] 実施例4から6に示すように、(B-1)成分としてOTBGを用い、更に(C)成分のバーサチック10を添加し、かつ(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、(C)成分の全カルボキシル基モル数(c)との比(b)/(c)が2よりも大きい場合には、接着性が良好であった。

一方、比較例3又は4に示すように、(b)/(c)が2以下の場合には、接着性に劣った

。

請求の範囲

- [1] (A) シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を有する有機重合体であつて、該ケイ素含有基が、一般式(1)：
- $$-\text{SiR}^1\text{X}_2 \quad (1)$$
- (R¹は炭素原子数1から20のアルキル基、炭素原子数6から20のアリール基、炭素原子数7から20のアラルキル基、又は、(R')₃SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基から選択される基を示す。ここで、R'は炭素原子数1から20の炭化水素基であり、3個のR'は同一であつてもよく、異なつてもよい。Xは水酸基又は加水分解性基を示し、2個のXは同一であつてもよく、異なつてもよい。)で表される基である有機重合体、
- (B) シラノール縮合触媒として(B-1)アミジン化合物、及び、
- (C) カルボン酸、
- を含有する硬化性組成物において、組成物中に含まれる(B-1)成分の全窒素原子のモル数(b)と、組成物中に含まれる(C)成分の全カルボキシル基のモル数(c)との比(b)/(c)が2よりも大きい非有機錫系硬化性組成物。
- [2] (A) 成分の有機重合体の主鎖骨格が、水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、又は、硫黄原子から選択される1つ以上からなる請求項1に記載の硬化性組成物。
- [3] (A) 成分の有機重合体が、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、からなる群から選択される1つ以上である請求項1又は2に記載の硬化性組成物。
- [4] ポリオキシアルキレン系重合体がポリオキシプロピレン系重合体である請求項3に記載の硬化性組成物。
- [5] (A) 成分100重量部に対して、(B-1)成分を0.001から20重量部含有する請求項1から4のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [6] 請求項1から5のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなるシーリング材。
- [7] 請求項1から5のいずれかに記載の硬化性組成物を用いてなる接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L101/10(2006.01) i, C08K5/09(2006.01) i, C08K5/31(2006.01) i, C08L23/26(2006.01) i, C08L33/14(2006.01) i, C08L71/02(2006.01) i, C09J123/00(2006.01) i, C09J133/04(2006.01) i, C09J171/02(2006.01) i,
 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)
 C08L101/10, C08K5/09, C08K5/31, C08L23/26, C08L33/14, C08L71/02, C09J123/00, C09J133/04, C09J171/02, C09J201/10, C09K3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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.
P, A	WO 2006/051798 A1 (Kaneka Corp.), 18 May, 2006 (18.05.06), Claims; Par. Nos. [0027] to [0034], [0090] to [0097], [0099] to [0104], [0197] (Family: none)	1-7
A	WO 2005/097898 A1 (Kaneka Corp.), 20 October, 2005 (20.10.05), Claims; Par. Nos. [0092] to [0107], [0115], [0121] to [0123], [0189] to [0226] (Family: none)	1-7
A	WO 2005/097907 A1 (Kaneka Corp.), 20 October, 2005 (20.10.05), Claims; Par. Nos. [0097] to [0110], [0112] to [0115], [0182] to [0193] (Family: none)	1-7

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
 "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 05 April, 2007 (05.04.07)	Date of mailing of the international search report 17 April, 2007 (17.04.07)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/052419

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

C09J201/10(2006.01) i, C09K3/10(2006.01) i

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L101/10(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K5/31(2006.01)i, C08L23/26(2006.01)i, C08L33/14(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C09J123/00(2006.01)i, C09J133/04(2006.01)i, C09J171/02(2006.01)i, C09J201/10(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. C08L101/10, C08K5/09, C08K5/31, C08L23/26, C08L33/14, C08L71/02, C09J123/00, C09J133/04, C09J171/02, C09J201/10, C09K3/10</p>															
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2007年														
日本国実用新案登録公報	1996-2007年														
日本国登録実用新案公報	1994-2007年														
<p>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)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th colspan="2">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2006/051798 A1 (株式会社カネカ)2006.05.18, 特許請求の範囲, 段落[0027]-[0034], [0090]-[0097], [0099]-[0104], [0197] (ファミリーなし)</td> <td colspan="2">1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2005/097898 A1 (株式会社カネカ)2005.10.20, 特許請求の範囲, 段落[0092]-[0107], [0115], [0121]-[0123], [0189]-[0226] (ファミリーなし)</td> <td colspan="2">1-7</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号		P, A	WO 2006/051798 A1 (株式会社カネカ)2006.05.18, 特許請求の範囲, 段落[0027]-[0034], [0090]-[0097], [0099]-[0104], [0197] (ファミリーなし)	1-7		A	WO 2005/097898 A1 (株式会社カネカ)2005.10.20, 特許請求の範囲, 段落[0092]-[0107], [0115], [0121]-[0123], [0189]-[0226] (ファミリーなし)	1-7	
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 請求の範囲の番号													
P, A	WO 2006/051798 A1 (株式会社カネカ)2006.05.18, 特許請求の範囲, 段落[0027]-[0034], [0090]-[0097], [0099]-[0104], [0197] (ファミリーなし)	1-7													
A	WO 2005/097898 A1 (株式会社カネカ)2005.10.20, 特許請求の範囲, 段落[0092]-[0107], [0115], [0121]-[0123], [0189]-[0226] (ファミリーなし)	1-7													
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。													
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.04.2007</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.04.2007</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>佐々木 秀次</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>													
		4 J	8 9 3 0												

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	WO 2005/097907 A1 (株式会社カネカ)2005.10.20, 特許請求の範囲, 段落[0097]－[0110], [0112]－[0115], [0182]－[0193] (ファミリーなし)	1-7