

(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
2019年5月23日(23.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/098112 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/10 (2006.01) C08K 5/098 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01) C08K 5/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/041446

(22) 国際出願日: 2018年11月8日(08.11.2018)

(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 2017-219482 2017年11月14日(14.11.2017) JP

(71) 出願人: 日東化成株式会社(NITTO KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 吉山 春香 (YOSHIYAMA, Haruka); 〒5330031 大阪府大阪市東淀川区西淡路3丁目17番14号 日東化成株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: S K 特許業 務 法 人, 外 (SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾3-12-40 広尾ビル4階 Tokyo (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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: CURING CATALYST FOR ORGANIC POLYMER OR ORGANOPOLYSILOXANE, MOISTURE-CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 有機重合体又はオルガノポリシロキサン用硬化触媒、湿気硬化型組成物、硬化物及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a curing catalyst for organic polymers or organopolysiloxanes, that is highly safe, a practical curing speed, improved adhesiveness of a cured product onto a substrate, and can be inexpensively produced. As a result of the present invention, a curing catalyst [B] for organic polymers or organopolysiloxanes is provided that is used in the curing of: organic polymers [A1] having a reactive hydrolysable silicon-containing group; or organopolysiloxane [A2]. The catalyst [B] contains: a titanium compound [B1] indicated by formula $(R^1-O)_nTi-A_{4-n}$ (in the formula, R^1 is a C1-10 hydrocarbon group, A is a carboxylic acid residue, and n is 1 or 2); and a secondary or tertiary amine compound [B2].

(57) 要約: 安全性が高く、実用的な硬化速度を有し、硬化物の基材への接着性を向上し、しかも廉価に製造できる有機重合体又はオルガノポリシロキサン用硬化触媒を提供する。本発明によれば、反応性加水分解性ケイ素含有基を有する有機重合体 [A 1] 又はオルガノポリシロキサン [A 2] の硬化に用いる触媒 [B] であって、前記触媒 [B] は、 $(R^1-O)_nTi-A_{4-n}$ (式中、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基であり、A はカルボン酸残基であり、n は 1 又は 2 である。) で表されるチタン化合物 [B 1] および、第二級アミン化合物又は第三級アミン化合物 [B 2] を含む、有機重合体又はオルガノポリシロキサン用硬化触媒 [B] が提供される。

WO 2019/098112 A1

明 細 書

発明の名称：

有機重合体又はオルガノポリシロキサン用硬化触媒、湿気硬化型組成物、硬化物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、有機重合体又はオルガノポリシロキサンの硬化に用いる硬化触媒、湿気硬化型組成物、硬化物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 1液型の湿気硬化型ゴム組成物は、一般に硬化速度が速く、また使用前にベースポリマー、架橋剤および触媒等の各種添加剤を秤量して混合する必要がないため、2液型のものに比べ作業性の点で優れている。

[0003] これらの1液型の湿気硬化型ゴム組成物としては、シリコーン系ゴム、変性シリコーン系ゴム、ウレタン系ゴム、ポリサルファイド系ゴム等のものが知られている。

シリコーン系ゴムの1液型の湿気硬化型ゴム組成物として、オルガノポリシロキサン組成物が広範囲に使用されており、室温で硬化してゴム弾性体を生成する。オルガノシロキサンが架橋重合した $-Si-O-$ 結合を主鎖とするシロキサンの高分子化合物は、撥水性、耐熱性、耐候性、耐寒性、電気絶縁性等の性質に優れていることから建築、土木工業、電気、電子工業、自動車工業等の分野で広く使用されている。

変性シリコーン系ゴムの1液型の湿気硬化型ゴム組成物としては、ポリエーテルを主鎖とする架橋可能な反応性加水分解性ケイ素官能基を有する重合体を含む組成物がある。この重合体の硬化型組成物は、ポリウレタン系ゴムのものに比べて貯蔵安定性、耐候性、耐発泡性および変色性が良好であり、ポリサルファイド系のものに比べて硬化性に優れ、周囲への汚染性が少なく毒性がない。

[0004] 前記シリコーン系ゴムおよび変性シリコーン系ゴムが、硬化物となる過程

における反応機構は、水共存下における反応性加水分解性ケイ素含有基の縮合反応もしくは付加反応によるとされており、ポリマー化が進行し3次元網目構造のポリマー硬化体が形成されるものと考えられている。この反応において硬化を速やかに進行させるために、硬化触媒が使用される（特許文献1～4）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－4 1 3 5 8号公報

特許文献2：特開昭60－1 6 1 4 5 7号公報

特許文献3：特公昭63－4 2 9 4 2号公報

特許文献4：特開2003－1 4 7 2 2 0号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] この反応性加水分解性ケイ素含有基を有するシリコン系ゴムおよび変性シリコン系ゴムの硬化組成物の硬化触媒として、従来から錫カルボン酸塩化合物、アルキル錫塩化合物などが使用されてきたが、内分泌攪乱物質として生体への影響が懸念されていることから、こうした物質を使用しない湿気硬化型組成物として、カルボン酸とアミンの併用触媒（特許文献1）が提案されているが、施工時に十分な硬化速度が得られないという問題点がある。

特許文献2および特許文献3では、ジイソプロポキシチタンビス（アルキルアセトアセトネート）等のチタン酸エステル化合物を触媒として使用することが提案されているが、組成物中の添加剤や充填剤中に含まれる水分で分解されやすく、また、施工時の湿度により、硬化速度にばらつきが生じるため、安定した硬化物が得られない等の問題点がある。

特許文献4では、テトラカルボン酸チタン化合物を触媒として使用することが提案されているが、硬化速度について実用的な満足度は得られず、また該触媒を用いて硬化させた硬化物の基材への接着性が不十分であり現場で使

用することは困難であった。

そこで、安全性が高く（毒性、環境汚染性が低く）、実用的な硬化速度を持ち、硬化物の基材への接着性が改善される硬化触媒の開発が望まれていた。

[0007] 前記従来技術に鑑みて、本発明は、安全性が高く、実用的な硬化速度を有し、硬化物の基材への接着性を向上し、しかも廉価に製造できる有機重合体又はオルガノポリシロキサン用硬化触媒を提供することを目的とする。さらに、該触媒を含有する湿気硬化型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

[0008] 本発明によれば、反応性加水分解性ケイ素含有基を有する有機重合体〔A 1〕又はオルガノポリシロキサン〔A 2〕の硬化に用いる触媒〔B〕であって、

前記触媒〔B〕は、



（式中、 R^1 は炭素原子数1～10の炭化水素基であり、Aはカルボン酸残基であり、nは1又は2である。）

で表されるチタン化合物〔B 1〕および、第二級アミン化合物又は第三級アミン化合物〔B 2〕を含有する、有機重合体又はオルガノポリシロキサン用硬化触媒〔B〕が提供される。

[0009] 本発明者は鋭意検討を行ったところ、ジカルボン酸チタンジアルコキシド又はトリカルボン酸チタンアルコキシドと第二級又は第三級アミン化合物との併用触媒を用いた場合には、有機重合体又はオルガノポリシロキサンの硬化速度及び接着性が大幅に高まることを見出し、本発明の完成に到った。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0011] 本発明の有機重合体又はオルガノポリシロキサン用硬化触媒〔B〕は、反応性加水分解性ケイ素含有基を有する有機重合体〔A 1〕又はオルガノポリシロキサン〔A 2〕（これらをまとめて「重合体〔A〕」とも称する。）の

硬化に用いられる。重合体〔A〕は、室温で液状のものが好ましい。

[0012] 重合体〔A〕は、反応性加水分解性ケイ素含有基を、分子末端または側鎖に1分子当たり少なくとも1個有する。反応性加水分解性ケイ素含有基は、重合体〔A〕分子の末端に存在していても、側鎖に存在していてもよく、さらに末端と側鎖の両方に存在していてもよい。反応性加水分解性ケイ素含有基は、重合体〔A〕の1分子当たり少なくとも1個あればよいが、硬化速度、硬化物性の点からは、1分子当たり平均して1.5個以上あるのが好ましい。反応性加水分解性ケイ素含有基を前記主鎖重合体に結合させる方法としては公知の方法が採用できる。

[0013] 反応性加水分解性ケイ素含有基は、加水分解性基（例：ハロゲン、アルコキシ、アルケニルオキシ、アシロキシ、アミノ、アミノオキシ、オキシム、アミド）又は水酸基からなる反応性基と結合したケイ素原子を有する基であり、湿気や架橋剤の存在下、必要に応じて触媒などを使用することにより縮合反応を起こす性質を有する。具体的には、ハロゲン化シリル基、アルコキシシリル基、アルケニルオキシシリル基、アシロキシシリル基、アミノシリル基、アミノオキシシリル基、オキシムシリル基、アミドシリル基などが挙げられる。

[0014] ここで、1つのケイ素原子に結合した反応性加水分解性基の数は1～3の範囲から選択される。また、1つのケイ素原子に結合した反応性加水分解性基は1種であってもよく、複数種であってもよい。さらに反応性加水分解性基と非反応性加水分解性基が1つのケイ素原子に結合していてもよく、加水分解性基と水酸基が1つのケイ素原子に結合していてもよい。反応性加水分解性ケイ素含有基としては、取り扱いが容易である点で、特にアルコキシシリル基（モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基を含む）が好ましい。

[0015] また上記のアルコキシシリル基のうち、トリアルコキシシリル基は、活性が高く良好な硬化性が得られること、また、得られる硬化物の還元性、耐久性、耐クリープ性に優れることから好ましい。一方、ジアルコキシシリル基

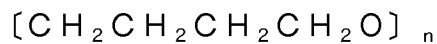
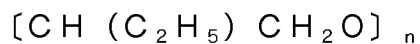
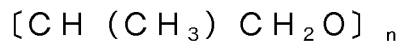
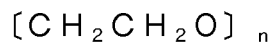
、モノアルコキシシリル基は、貯蔵安定性に優れ、また、得られる硬化物が高伸び、高強度であることから好ましい。

[0016] 反応性加水分解性ケイ素含有基がジアルコキシシリル基である重合体 [A] と、反応性加水分解性ケイ素含有基がトリアルコキシシリル基である重合体 [A] を併用することで、硬化物の物性と硬化性とのバランスを取ることできる。

[0017] (有機重合体 [A 1])

本発明に用いる有機重合体 [A 1] の主鎖としては炭素原子を有するもの、例えば、アルキレンオキシド重合体、ポリエステル重合体、エーテル・エステルブロック共重合体、エチレン性不飽和化合物の重合体、ジエン系化合物の重合体などが挙げられる。

[0018] 前記アルキレンオキシド重合体としては、



などの繰り返し単位の 1 種または 2 種以上を有するものが例示される。ここで、n は同一又は異なって 2 以上の整数である。これらアルキレンオキシド重合体は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。また、上記の繰り返し単位を 2 種以上含む共重合体も使用できる。

[0019] ポリエステル重合体としては、酢酸、プロピオン酸、マレイン酸、フタル酸、クエン酸、ピルビン酸、乳酸等のカルボン酸およびその無水物ならびにそれらの分子内および／または分子間エステルおよびそれらの置換体等を繰り返し単位として有するものが例示される。

[0020] エーテル・エステルブロック共重合体としては、上述したアルキレンオキシド重合体に用いられる繰り返し単位および上述したポリエステル重合体に用いられる繰り返し単位の両方を繰り返し単位として有するものが例示される。

[0021] また、エチレン性不飽和化合物及びジエン系化合物の重合体としては、エチレン、プロピレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどの単独重合体、またはこれらの2種以上の共重合体が挙げられる。より具体的にはポリブタジエン、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、エチレンーブタジエン共重合体、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリイソプレン、スチレンーイソプレン共重合体、イソブチレンーイソプレン共重合体、ポリクロロプレン、スチレンークロロプレン共重合体、アクリロニトリルークロロプレン共重合体、ポリイソブチレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種類以上を併用してもよい。

[0022] 有機重合体〔A1〕としては、分子内に含窒素特性基等の極性基を有する有機重合体を用いることもできる。上記含窒素特性基の具体例としては（チオ）ウレタン基、アロファネート基、その他のN－置換ウレタン基、N－置換アロファネート基等の（チオ）ウレタン基由来の結合基、（チオ）ウレア基、ビウレット基、それ以外のN－置換ウレア基、N，N'－置換ウレア基、N－置換ビウレット基、N，N'－置換ビウレット基等の（チオ）ウレア基由来の結合基、アミド基、N－置換アミド基等のアミド基由来の結合基、イミノ基由来の結合基に代表される含窒素特性基や、（チオ）エステル基、（チオ）エーテル基等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらのなかでは、硬化性の高さから含窒素特性基が好ましく、合成の容易さから、（チオ）ウレタン基由来の結合基、（チオ）ウレア由来の結合基がより好ましい。また、該含窒素特性基は、上記有機重合体〔A1〕中に1個だけ含まれていてもよく、さらに1種又は2種以上の含窒素特性基が複数含まれていてもよい。ここで「（チオ）」及び「N－置換」の表記は上記と同様である。

[0023] 有機重合体〔A1〕中に上記含窒素特性基等の極性基が含まれると、硬化物の強靱性が向上するうえ、硬化性及び接着強さが高まる。特に、上記架橋性ケイ素基が含窒素特性基等の極性基を介して主鎖に連結されている場合、より硬化性が高まる。その理由としては、該含窒素特性基の極性基同士が、水素結合等の相互作用により強く引き合うことが挙げられる。該含窒素特性基の極性基同士が強く引き合うことにより、硬化性樹脂の分子同士も強く結びつく（ドメイン形成する）ことで硬化物に強靱性が発現すると考えられるのである。また、上記架橋性ケイ素基が含窒素特性基等の極性基を介して主鎖に連結されている場合、該含窒素特性基同士ドメイン形成に際し、それに伴って該架橋性ケイ素基同士も近接することによって、該架橋性ケイ素基同士の接触確率も向上し、さらに、該含窒素特性基中の極性基による触媒硬化によって該架橋性ケイ素基同士の縮合反応性が向上することが考えられる。

[0024] このような有機重合体〔A1〕（変成シリコン系ポリマー）は、例えば、特公昭61-18569号公報に記載されている方法等の公知の方法によって製造することができるか、或いは市販されている。市販品としては、例えば、株式会社 カネカ製のカネカMSポリマーシリーズ（MSポリマーS-203、MSポリマーS-303、MSポリマーS-227、MSポリマーS-327、MSポリマーSAX-220、MSポリマーSAX-260、MSポリマーSAX-350、MSポリマーSAX-400等のジメトキシメチルシリル基含有重合体；MSポリマーSAX-510、MSポリマーSAX-520、MSポリマーSAX-530、MSポリマーSAX-580、MSポリマーSAX-590等のトリメトキシシリル基含有重合体；MSポリマーS-903、MSポリマーS-911等）、サイリルシリーズ（サイリルポリマーSAT-200、サイリルポリマーMA430、サイリルポリマーMAX447等）、MAシリーズ、SAシリーズ、ORシリーズ；AGC株式会社製のESシリーズ（ES-GX3440ST等）、ESGXシリーズ等、が例示される。

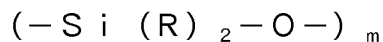
[0025] 本発明で用いる有機重合体〔A1〕の数平均分子量は、特に制限はないが

、過度に高分子のものは高粘度であり、硬化性組成物とした場合、使用上困難となる為、30000以下が望ましい。このような有機重合体は、公知の方法によって製造することができるが、上記した株式会社カネカ製のカネカMSポリマー等の市販品を使用してもよい。

[0026] (オルガノポリシロキサン [A2])

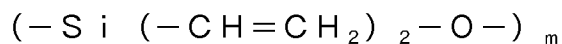
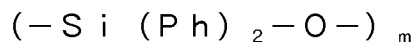
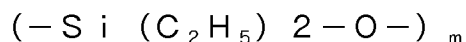
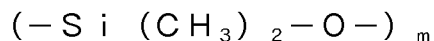
本発明に用いるオルガノポリシロキサン [A2] は、主鎖がSi-Oで表されるシロキサン結合で構成されたものであり、さらにシロキサン結合を構成するケイ素原子に有機基が結合している。このような有機基としては、具体的にはメチル、エチル、プロピル、ブチル等のアルキル基；シクロヘキシル等のシクロアルキル基；ビニル、アリル、イソプロペニル、クロチル等のアルケニル基；フェニル、トルイル、キシリル等のアリール基；ベンジル、フェニルエチル等のアラルキル基；及びこれら有機基の水素原子の全部もしくは一部がハロゲン原子で置換された基、例えばクロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などが挙げられる。

[0027] オルガノポリシロキサン [A2] としては、



(式中、Rは同一又は異なって有機基、mは2以上の整数を示す。)

で表される繰り返し単位を有するものが例示される。具体例としては、



などの繰り返し単位の1種または2種以上を有するものが例示される。ここでmは同一又は異なって2以上の整数である。オルガノポリシロキサン [A2] は単独の主鎖から構成されていてもよく、あるいは2種以上の主鎖から構成されていてもよい。

[0028] オルガノポリシロキサンは直鎖状であっても、3官能形 ($R'SiO_{1.5}$) または4官能形 (SiO_2) を含む分岐状のものであってもよい。また、硬化

物の物性や用途により、必要に応じて2官能形 (R'_2SiO) や1官能形 ($R'_3SiO_{0.5}$) を組み合わせてもよい (ここで、 R' は有機基)。さらに加水分解性ケイ素含有基は分子末端、分子鎖の途中の何れに結合していてもよい。

なお、オルガノポリシロキサンは一般的に平均組成式として $R_aSiO_{4-a/2}$ で示される (例えば、特開2005-194399号や特開平8-151521号公報等)。上記の表記はこれに従った。

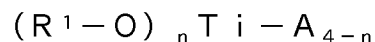
[0029] 本発明で用いるオルガノポリシロキサン [A2] の粘度は特に制約はないが過度に高粘度のものは、作業性が低下したり、得られる硬化物の物性が損なわれたりするおそれがあるので、25℃における粘度が0.025~100 Pa・sの範囲にあるのが望ましい。このようなオルガノポリシロキサンは、公知の方法によって製造することができるが、GE東芝シリコーン(株)製のトスシールシリーズ、信越化学工業(株)製のシーラントシリーズ、東レダウコーニング(株)製のSHシリーズ等の市販品を使用することができる。

[0030] (硬化触媒 [B])

硬化触媒 [B] は、チタン化合物 [B1] および、第二級アミン化合物又は第三級アミン化合物 [B2] を含有する

[0031] <チタン化合物 [B1]>

チタン化合物 [B1] は、下記式で表される。



(式中、 R^1 は炭素原子数1~10の炭化水素基であり、Aはカルボン酸残基であり、nは1又は2である。)

[0032] R^1 で示される炭素原子数1~10の炭化水素基としては、各々独立して、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、1-エチルペンチル、オクチル、ノニル、1,1-ジメチルヘプチル、デシル等の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0033] Aで示されるカルボン酸残基の炭素数としては、2～18、好ましくは4～10、更に好ましくは8～10である。該有機酸としては、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ピバル酸、ネオヘキサン酸、オクチル酸、2-エチルヘキサン酸、ネオノナン酸、ネオデカン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ステアリン酸などがあげられ、化合物の安定性、取扱い性の点から、オクチル酸、2-エチルヘキサン酸、ネオノナン酸、ネオデカン酸が好ましく、更に触媒活性の点からネオデカン酸が好ましい。

[0034] 上記のチタン化合物[B 1]は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0035] <第二級アミン化合物又は第三級アミン化合物 [B 2]>

本発明の第二級アミン化合物又は第三級アミン化合物は、第一級アミン部位を構造中に含んでもよく、例えば、ジオクチルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、ヘキサメチレンイミン、トリオクチルアミン、N-メチルピペリジン、DBU、N,N-ジメチルプロパンジアミン、N,N-ジブチルプロパンジアミン、N-メチルピペラジン、2-アミノピペリジン、3,3'-ジアミノジプロピルアミン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジンなどが挙げられ、ピロリジン、ピペリジン、2-メチルピペリジン、4-メチルピペリジン、ヘキサメチレンイミン、N,N-ジメチルプロパンジアミン、N,N-ジブチルプロパンジアミン、N-メチルピペラジンが好ましく、更に4-メチルピペリジン、N,N-ジメチルプロパンジアミンが好ましい。

上記の第二級アミン化合物又は第三級アミン化合物は、上記の有機酸と塩を形成していてもよい。

[0036] 上記の第二級アミン化合物又は第三級アミン化合物[B 2]は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0037] <他の硬化触媒>

チタン化合物[B 1]および、第二級アミン化合物又は第三級アミン化合物[B 2]の他に更に有機酸、有機酸金属塩を用いてもよい。

有機酸としては、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ピバル酸、ネオヘキサン酸、オクチル酸、2-エチルヘキサン酸、ネオノナン酸、ネオデカン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ステアリン酸などがあげられ、化合物の安定性、取扱い性の点から、オクチル酸、2-エチルヘキサン酸、ネオノナン酸、ネオデカン酸が好ましい。

有機酸金属塩の有機酸としては前記のものが挙げられ、金属としては、アルミニウム、カリウム、ビスマスなどが挙げられる。有機酸金属塩としては、オクチル酸アルミニウム、2-エチルヘキサン酸アルミニウム、ネオノナン酸アルミニウム、ネオデカン酸アルミニウム、オクチル酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、ネオノナン酸カリウム、ネオデカン酸カリウム、オクチル酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸ビスマス、ネオノナン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスが挙げられる。

上記の有機酸、有機酸金属塩は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0038] (湿気硬化型組成物)

本発明の湿気硬化型組成物は、上記の硬化触媒[B]と、有機重合体[A1]又はオルガノポリシロキサン[A2]とを含み、必要に応じ後述する他の添加剤を含めても良い。本発明の湿気硬化型組成物の調製は、乾燥条件下で両者を混合すればよく、その混合形態は特に限定はない。通常、温度15～30℃程度、60%RH以下の雰囲気下で混合すればよい。

[0039] 本発明の湿気硬化型組成物中において、硬化触媒[B]の含有量は、前記有機重合体[A1]又はオルガノポリシロキサン[A2]100重量部に対して0.1～20重量部、さらに0.5～10重量部、特に4～8重量部が好ましい。硬化触媒[B]の含有量が0.1重量部未満では硬化性能が不十分であり、20重量部を超えると硬化後の硬化物の復元率、耐候性などの物性、貯蔵中の安定性が悪くなることがある。

[0040] 本発明の湿気硬化型組成物には、さらに充填剤[C]を配合しても良い。充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、ヒュームド

シリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、クレー、焼成クレー、ガラス、ベントナイト、有機ベントナイト、シラスバーン、ガラス繊維、石綿、ガラスフィラメント、粉碎石英、珪藻土、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、二酸化チタン等があげられる。充填剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。充填剤を加えることにより、湿気硬化型組成物のハンドリングが良くなる。また、硬化物のゴム補強剤としても働く。最大のメリットは、増量剤として添加することで使用する樹脂の量を減らす事が出来るためコストダウンが出来ることである。

[0041] 中でも、硬化後の硬化性組成物の優れた表面ノントック、50%モジュラス、作業性および耐候性等を維持する点から、炭酸カルシウム、酸化チタンが好ましい。炭酸カルシウムを使用する場合は、その割合を、前記有機重合体[A1]又はオルガノポリシロキサン[A2]100重量部に対して、1～200重量部とするのが好ましい。上記範囲であると、硬化後の特性を損なわない。

[0042] 本発明の湿気硬化型組成物には、さらに硬化促進剤、着色剤、可塑剤、硬化遅延剤、タレ防止剤、老化防止剤、溶剤等、硬化性組成物に通常添加される添加剤を加えてもよい。

[0043] 硬化促進剤としては、例えば、公知の種々のアミノ基置換アルコキシシラン化合物、またはその縮合物を使用することが出来る。具体的に例示すると、 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、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、 δ -アミノブチル(メチル)ジエトキシシラン、N,N-ビス(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミンおよび、これらの部分加水分解等があげられ、これらは基材への密着性を向上させる効果もある。

[0044] 着色剤としては、具体的には、酸化鉄、カーボンブラック、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等が使用される。

[0045] 可塑剤としては、具体的には、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレー

ト、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、オレイン酸ブチル等の脂肪酸カルボン酸エステル類；ペンタエリスリトールエステル類等のグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が使用される。

[0046] タレ防止剤としては、具体的には、水添ヒマシ油、無水ケイ酸、有機ベントナイト、コロイド状シリカ等が使用される。

[0047] また、他の添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の接着付与剤、紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤、過酸化剤分解剤、各種の老化防止剤等が使用される。

[0048] 本発明の硬化型組成物は、室温で十分に安定であるため貯蔵性に優れ、かつ、湿気に接触すると配合された硬化触媒〔B〕により硬化反応が自発的に進行する。また、スナップタイム（半ゲル化し流動性が無くなるまでの時間）やタックフリー時間（表面タックの無くなるまでの時間）も短く作業性に優れる。

[0049] 上記の特性から、本発明の硬化型組成物は１液型シーリング材として用いることができる。具体的には、建築物、船舶、自動車等の車両のシーリング材、接着剤、密封剤、防水用の目止め材等の用途に好適に用いられる。

実施例

[0050] 次に実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによって限定されるものではない。

[0051] <製造例１（ジ２－エチルヘキサン酸チタンジイソプロポキシド）>

窒素導入管を取り付けた１００ｍｌ四つ口ナス型フラスコに、テトライソプロポキシチタン１９．００ｇ（０．０６６８５ｍｏｌ）、２－エチルヘキサン酸１９．２８ｇ（０．１３３７ｍｏｌ）を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温１１０℃付近になるまで攪拌を続けたのち、減圧することでイソプロピルアルコールを留去し、黄色液体のジ２－エチルヘキサン酸チタ

ンジイソプロポキシドを29.03 g (96%)を得た。この化合物のFT-IR分析にて、2-エチルヘキサン酸のカルボニル基の吸収(1700 cm^{-1})が低波数側(1520 cm^{-1})にシフトしたことを確認した。

[0052] <製造例2 (トリ2-エチルヘキサン酸チタンイソプロポキシド)>

窒素導入管を取り付けた100 ml四つ口ナス型フラスコに、テトライソプロポキシチタン16.00 g (0.056294 mol)、2-エチルヘキサン酸24.35 g (0.16888 mol)を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温110℃付近になるまで攪拌を続けたのち、減圧することでイソプロピルアルコールを留去し、黄色液体のトリ2-エチルヘキサン酸チタンイソプロポキシドを29.16 g (97%)を得た。この化合物のFT-IR分析にて、2-エチルヘキサン酸のカルボニル基の吸収(1700 cm^{-1})が低波数側(1520 cm^{-1})にシフトしたことを確認した。

[0053] <製造例3 (ジネオデカン酸チタンジイソプロポキシド)>

窒素導入管を取り付けた1000 ml四つ口ナス型フラスコに、テトライソプロポキシチタン250.00 g (0.8796 mol)、ネオデカン酸303.06 g (1.7592 mol)を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温110℃付近になるまで攪拌を続けたのち、減圧することでイソプロピルアルコールを留去し、黄色液体のジネオデカン酸チタンジイソプロポキシドを439.27 g (98%)を得た。この化合物のFT-IR分析にて、ネオデカン酸のカルボニル基の吸収(1690 cm^{-1})が低波数側(1540 cm^{-1})にシフトしたことを確認した。

[0054] <製造例4 (トリネオデカン酸チタンイソプロポキシド)>

窒素導入管を取り付けた1000 ml四つ口ナス型フラスコに、テトライソプロポキシチタン200.00 g (0.70368 mol)、ネオデカン酸363.66 g (2.111 mol)を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温110℃付近になるまで攪拌を続けたのち、減圧することでイソプロピルアルコールを留去し、黄色液体のトリネオデカン酸チタンイソプロポキシドを429.93 g (98%)を得た。この化合物のFT-IR分析

にて、ネオデカン酸のカルボニル基の吸収 (1690 cm^{-1}) が低波数側 (1550 cm^{-1} 、 1510 cm^{-1}) にシフトしたことを確認した。

[0055] <製造例5 (ジネオデカン酸チタンジノルマルブトキシド)>

窒素導入管を取り付けた300ml四つ口ナス型フラスコに、テトラノルマルブトキシチタン40.00g (0.11753 mol)、ネオデカン酸40.49g (0.23506 mol)を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温 110°C 付近になるまで攪拌を続けたのち、減圧することでノルマルブチルアルコールを留去し、黄色液体のジネオデカン酸チタンジノルマルブトキシドを59.92g (95%)を得た。この化合物のFT-IR分析にて、ネオデカン酸のカルボニル基の吸収 (1690 cm^{-1}) が低波数側 (1540 cm^{-1}) にシフトしたことを確認した。

[0056] <製造例6 (トリネオデカン酸チタンノルマルブトキシド)>

窒素導入管を取り付けた300ml四つ口ナス型フラスコに、テトラノルマルブトキシチタン40.00g (0.11753 mol)、ネオデカン酸60.74g (0.35289 mol)を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温 110°C 付近になるまで攪拌を続けたのち、減圧することでノルマルブチルアルコールを留去し、黄色液体のトリネオデカン酸チタンノルマルブトキシドを71.82g (96%)を得た。この化合物のFT-IR分析にて、ネオデカン酸のカルボニル基の吸収 (1690 cm^{-1}) が低波数側 (1550 cm^{-1} 、 1510 cm^{-1}) にシフトしたことを確認した。

[0057] <製造例7 (トリネオデカン酸アルミニウム)>

窒素導入管を取り付けた300ml四つ口ナス型フラスコに、トリイソプロポキシアルミニウム50.00g (0.24480 mol)、ネオデカン酸126.52g (0.73440 mol)を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温 120°C 付近になるまで攪拌を続けたのち、減圧することでイソプロピルアルコールを留去し、黄色液体のトリネオデカン酸アルミニウムを131.84g (100%)を得た。この化合物のFT-IR分析にて、ネオデカン酸のカルボニル基の吸収 (1690 cm^{-1}) が低波数側 (15

84 cm⁻¹) にシフトしたことを確認した。

[0058] <製造例8 (ネオデカン酸カリウム)>

窒素導入管を取り付けた100m l 四つ口ナス型フラスコに、水酸化カリウム10.00g (0.1515mol)、ネオデカン酸26.1g (0.1515mol) を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温85℃で3時間攪拌を続けたのち、減圧することで水を留去し、淡黄色固体のネオデカン酸カリウムを27.29g (86%) を得た。この化合物のFT-IR分析にて、ネオデカン酸のカルボニル基の吸収(1690 cm⁻¹) が低波数側(1550 cm⁻¹) にシフトしたことを確認した。

[0059] <製造例9 (トリネオデカン酸ビスマス)>

窒素導入管を取り付けた300m l 四つ口ナス型フラスコに、酸化ビスマス45.00g (0.09657mol)、ネオデカン酸99.82g (0.57945mol) を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温120℃で40分間攪拌を続けたのち、減圧することで水を留去し、淡黄色固体のトリネオデカン酸ビスマスを128.43g (92%) を得た。この化合物のFT-IR分析にて、ネオデカン酸のカルボニル基の吸収(1690 cm⁻¹) が低波数側(1530 cm⁻¹) にシフトしたことを確認した。

[0060] <比較製造例1 (2-エチルヘキサン酸チタントリイソプロポキシド)>

窒素導入管を取り付けた100m l 四つ口ナス型フラスコに、テトラプロポキシチタン24.00g (0.084442mol)、2-エチルヘキサン酸12.18g (0.084442mol) を量り込み、攪拌機にて十分に混合した。内温110℃付近になるまで攪拌を続けたのち、減圧することでイソプロピルアルコールを留去し、黄色液体の2-エチルヘキサン酸チタントリイソプロポキシドを23.69g (76%) を得た。この化合物のFT-IR分析にて、2-エチルヘキサン酸のカルボニル基の吸収(1700 cm⁻¹) が低波数側(1520 cm⁻¹) にシフトしたことを確認した。

[0061] (湿気硬化型組成物の調製)

表1～表6に示す物質をこれらの表に示す配合割合で配合し、混練して湿

気硬化型組成物を調製した。また、触媒を可塑剤に希釈し50℃のインキュベーターに保存し、一定時間経過ごとにサンプリング、湿気硬化型組成物を調製した。なお、材料の配合、混練、硬化までの操作は $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、50～60%RHの雰囲気下で行った。

[0062] <タックフリータイム (TFT) の測定>

得られた湿気硬化型組成物について、タックフリータイム (エチルアルコールで清浄した指先で、表面の3箇所軽く触れ、混練終了時から試料が指先に付着しなくなるまでに要した時間) を測定した。

[0063] <接着性評価>

実施例および比較例の湿気硬化型組成物を鉄板に塗布し、3日間室温で硬化後、0度方向に手で引き剥がし、その接着界面に硬化物が残らずきれいにはがれる (×) か、一部が付着し残る (○) か目視で確認をおこなった。硬化物がもろく、引き剥がす前に破壊してしまうものは「測定不可」とした。

[0064] タックフリータイムの測定と接着性評価の結果を表1～表6に示す。

[0065] 表1～表6における実施例と比較例の対比から、実施例のようにジカルボン酸チタンジアルコキシド又はトリカルボン酸チタンアルコキシドと第二級又は第三級アミン化合物との併用触媒を用いた場合には、タックフリータイムが短く、硬化物の基材への接着性が良好であった。

比較例O1、O3、O5、O9、O13、S1、S3、S5、S9、S13のように、チタン化合物としてモノカルボン酸チタントリアルコキシドを用いた場合、硬化物がもろく、引き剥がす前に破壊された。

比較例O2、O4、O6、O10、O14、S2、S4、S6、S10、S14のように、チタン化合物としてテトラカルボン酸チタンを用いた場合、接着性が弱かった。

比較例O7～O14、S7～S14のように、アミン化合物として第一級アミン化合物を用いた場合、接着性が弱い、又は硬化物がもろかった。

[0066]

[0067] [表2]

表2			実施例															
有機重合体		MSポリマー S-203	O7	O8	O9	O10	O11	O12	O13	O14	O15	O16	O17	O18	O19	O20		
触媒	チタン化合物	ジネオデカン酸	5.0															
		チタンジイソプロポキシド																
		トリネオデカン酸		5.2			5.0	4.6	5.4	5.3	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	4.8	5.1	
		チタンジノルマルプロトキシド			5.0													
		トリネオデカン酸				5.2												
	アミン化合物	チタンノルマルプロトキシド																
		NN-ジメチルプロパベンジアミン	1.0	0.8	1.0	0.8												
		NN-ジエチルプロパベンジアミン					1.0											
		NN-ジブチルプロパベンジアミン						1.4										
		ピロリジン							0.6									
充填剤	炭酸カルシウム	ピペリジン								0.7								
		2-メチルピペリジン									0.8							
		4-メチルピペリジン										0.8						
		ヘキサメチレンイミン											0.8					
		N-メチルピペラジン												0.8				
		DBU													1.2			
		1,1,3,3-テトラメチルグアニジン														0.9		
その他添加剤	可塑剤	カルブアイン200M	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0		
		スーパース	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8		
		FR-41	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0		
		DMP	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0		
		タレ止め剤	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	
接合付与剤	紫外線吸収剤	Songisorb3260P	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2		
		光安定剤	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2		
		脱水利剤	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8		
		KBE-1003	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8		
接合付与剤	タックフリータイム(hr)	KBM-603	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
			1.7	1.6	1.8	1.7	1.2	1.8	1.1	1.1	1.1	0.9	0.9	2.3	2.9	2.0		
			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
接合性																		

[0068]

[表3]

表3			実施例							
			O21	O22	O23	O24	O25	O26	O27	O28
有機重合体		MSポリマー S-203	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
触媒	チタン化合物	ジネオデカン酸 チタンジイソプロポキシド トリネオデカン酸 チタンイソプロポキシド		3.9						
			4.2		4.0	4.2	2.6	2.3	3.4	2.0
	アミン化合物	N,N-ジメチルプロパンジアミン	0.7	0.8			0.4	0.4	0.6	0.3
		N,N-ジエチルプロパンジアミン			0.8					
		4-メチルピペリジン				0.7				
	その他	トリネオデカン酸アルミニウム					2.3			
		トリネオデカン酸ビスマス						2.7		2.4
		ネオデカン酸カリウム							1.1	0.7
		ネオデカン酸	1.2	1.3	1.1	1.2	0.7	0.6	0.9	0.6
充填剤	炭酸カルシウム	カルファイン200M	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0	136.0
		スーパーS	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8	52.8
	酸化チタン	FR-41	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0
その他 添加剤	可塑剤	DINP	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0
	タレ止め剤	ディスパロン6500	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	紫外線吸収剤	Songsorb3260P	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	光安定剤	SabostabUV-70	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	脱水剤	KBE-1003	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
	接着付与剤	KBM-603	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
タックフリータイム(hr)			1.2	1.2	1.0	0.8	1.1	1.3	1.2	1.1
接着性			○	○	○	○	○	○	○	○

[0069]

[表4]

表4		実施例										比較例									
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
オルガノポリシロキサン	KE-66	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	ジ2-エチルヘキサン酸 チタンジイソプロポキシド トリ2-エチルヘキサン酸 チタンイソプロポキシド 2-エチルヘキサン酸 オクタトリイソプロポキシド ネオ2-エチル ヘキサン酸チタン	4.9		5.2		3.9								4.3				4.7			
チタン化合物			5.0		5.3		4.1								4.5				4.8		
								4.7													
触媒									5.2												
	NN-ジメチルプロパンジアミン ヘキサン酸チタン	1.1	1.0					1.3	0.8								4.6				5.0
アミン化合物																					
	ピロリジン			0.6	0.7																
	ジオクチルアミン					1.1	0.9														
	ニッサンアミン BB															1.7	1.5	2.0			
充填剤	オクチルアミン																				
	炭酸カルシウム カルブアミン200M FR-41	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0	120.0 20.0 20.0
その他 添加剤	タレ止め剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	老化防止剤 流動パラフィン 接着付与剤	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5	0.5 2.0 0.5
タックフリータイム(hr)		2.8	2.8	2.6	2.5	3	2.8														
接着性		○	○	○	○	○	○														

[0070] [表5]

表5		実施例															
オルガノポリシロキサン		KE-66															
触媒	チタン化合物	ジネオデカン酸 チタンジイソプロポキシド	5.0														
		トリネオデカン酸 チタンイソプロポキシド		5.2			5.0	4.6	5.4	5.3	5.2	5.2	5.2	5.2	4.8	5.1	
		ジネオデカン酸 チタンジノルマルブトキシド															
		トリネオデカン酸 チタンノルマルブトキシド				5.2											
		NN-ジメチルプロパンジアミン	1.0	0.8	1.0	0.8											
		NN-ジエチルプロパンジアミン				1.0											
アミン化合物	NN-ジブチルプロパンジアミン					1.4											
	ピロリジン						0.6										
	ピペリジン							0.7									
	2-メチルピペリジン									0.8							
	4-メチルピペリジン										0.8						
	ヘキサメチレンイミン											0.8					
	N-メチルピペラジン												0.8				
	DBU													1.2			
	1,1,3,3-テトラメチルグアニアジン															0.9	
	炭酸カルシウム	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	
充填剤	酸化チタン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0		
その他 添加剤	タレ止め剤	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	老化防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	流動パラフィン	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	接着付与剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	タックフリータイム (hr)	1.1	1.1	1.2	1.2	0.8	1.2	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	1.5	1.9	1.3	
接着性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0071]

[表6]

表6			実施例							
			S21	S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28
オルガノポリシロキサン			KE-66	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
触媒	チタン化合物	ジネオデカン酸 チタンジイソプロポキシド		3.9						
		トリネオデカン酸 チタンイソプロポキシド	4.2		4.0	4.2	2.6	2.3	3.4	2.0
	アミン化合物	N,N-ジメチルプロパンジアミン	0.7	0.8			0.4	0.4	0.6	0.3
		N,N-ジエチルプロパンジアミン			0.8					
		4-メチルピペリジン				0.7				
	その他	トリネオデカン酸アルミニウム					2.3			
		トリネオデカン酸ビスマス						2.7		2.4
		ネオデカン酸カリウム							1.1	0.7
		ネオデカン酸	1.2	1.3	1.1	1.2	0.7	0.6	0.9	0.6
充填剤	炭酸カルシウム	カルファイン200M	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
	酸化チタン	FR-41	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
その他 添加剤	タレ止め剤	水添ひまし油	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	老化防止剤	ノクラックNS-6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	流動パラフィン	スモイルP-350	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	接着付与剤	KBM-603	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
タックフリータイム(hr)			0.8	0.8	0.7	0.5	0.7	0.9	0.8	0.7
接着性			○	○	○	○	○	○	○	○

[0072] 表1～表6における材料の配合量は質量部である。表1～表6に示す材料の詳細は次のとおりである。

[0073] (有機重合体)

MSポリマーS203：シリル基含有有機重合体（（株）カネカ製）

[0074] (オルガノポリシロキサン)

KE-66：オルガノポリシロキサン（信越化学工業（株）製）

[0075] (チタン化合物)

テトラ2-エチルヘキサン酸チタン：Alfa Aesar製

[0076] (第1級アミン化合物)

ニッサンアミン（登録商標）BB：ラウリルアミン（日油（株）製）

オクチルアミン：和光純薬工業（株）製

[0077] (第2級又は第3級アミン化合物)

ピロリジン：東京化成工業（株）製

ピペリジン：東京化成工業（株）製

2-メチルピペリジン：東京化成工業（株）製

4-メチルピペリジン：東京化成工業（株）製

ヘキサメチレンイミン：東京化成工業（株）製

N-メチルピペラジン：東京化成工業（株）製

N, N-ジメチルプロパンジアミン：東京化成工業（株）製

N, N-ジエチルプロパンジアミン：東京化成工業（株）製

N, N-ジブチルプロパンジアミン：東京化成工業（株）製

DBU（ジアザビスクロウンデセン）：東京化成工業（株）製

1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン：東京化成工業（株）製

[0078]（触媒その他）

バーサチック10（登録商標）：ネオデカン酸（ヘキシオン製）

[0079]（充填剤）

カルファイン200M、スーパーS：炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製）

FR-41：酸化チタン（古河ケミカルズ（株）製）

[0080]（その他添加剤）

DINP：可塑剤（ジェイプラス（株））

ディスパロン6500：タレ止め剤（楠本化学（株）製）

Songsorb3260P：紫外線吸収剤（SONGWON製）

SabostabUV-70：光安定化剤（SONGWON製）

KBE-1003：脱水剤（信越シリコーン工業（株）製）

KBM-603：接着付与剤（信越シリコーン工業（株）製）

バーサチック10（登録商標）：ネオデカン酸（ヘキシオン製）

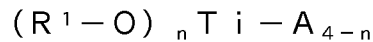
水添ひまし油：タレ止め剤（伊藤製油（株）製）

ノクラックNS-6：老化防止剤（大内新興化学工業（株）製）

スモイルP-350：流動パラフィン（村松石油（株）製）

請求の範囲

【請求項1】 反応性加水分解性ケイ素含有基を有する有機重合体〔A 1〕又はオルガノポリシロキサン〔A 2〕の硬化に用いる触媒〔B〕であって、前記触媒〔B〕は、



(式中、 R^1 は炭素原子数1～10の炭化水素基であり、Aはカルボン酸残基であり、nは1又は2である。)

で表されるチタン化合物〔B 1〕および、第二級アミン化合物又は第三級アミン化合物〔B 2〕を含有する、有機重合体又はオルガノポリシロキサン用硬化触媒〔B〕。

【請求項2】 請求項1に記載の触媒〔B〕と、前記有機重合体〔A 1〕又はオルガノポリシロキサン〔A 2〕とを含む湿気硬化型組成物。

【請求項3】 請求項2に記載の湿気硬化型組成物であって、更に、有機酸を含む、湿気硬化型組成物。

【請求項4】 請求項3に記載の湿気硬化型組成物であって、前記有機酸は、オクチル酸、2-エチルヘキサン酸、ネオノナン酸、ネオデカン酸から選択される1種以上である、湿気硬化型組成物。

【請求項5】 請求項2～請求項4の何れか1つに記載の湿気硬化型組成物であって、更に、有機酸金属塩を含む、湿気硬化型組成物。

【請求項6】 請求項5に記載の湿気硬化型組成物であって、前記有機酸金属塩は、オクチル酸アルミニウム、2-エチルヘキサン酸アルミニウム、ネオノナン酸アルミニウム、ネオデカン酸アルミニウム、オクチル酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、ネオノナン酸カリウム、ネオデカン酸カリウム、オクチル酸ビスマス、2-エチルヘキサン酸ビスマス、ネオノナン酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスから選択される1種以上である、湿気硬化型組成物。

【請求項7】 請求項2～請求項6の何れか1つに記載の湿気硬化型組成物を湿気と

接触することを特徴とする硬化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L101/10 (2006.01) i, C08L83/04 (2006.01) i, C08K5/098 (2006.01) i, C08K5/16 (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)

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C09D1/00-201/10, C09J1/00-201/10, C08G77/00-77/62, C08K3/00-13/08

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103102576 A (CHANGSHU ZHONGLIAN PHOTOELECTRICITY NEW MATERIAL CO., LTD.) 15 May 2013, claims (in particular, claim 6), column "examples" (in particular, examples 2, 3) (Family: none)	1-7
A	JP 59-84948 A (RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES) 16 May 1984 & US 4525565 A & EP 102268 A1	1-7
A	JP 2014-70079 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 21 April 2014 (Family: none)	1-7
A	JP 2003-147220 A (NITTO KASEI CO., LTD.) 21 May 2003 (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

"I" 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
01 February 2019 (01.02.2019)

Date of mailing of the international search report
12 February 2019 (12.02.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L101/10(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/16(2006.01)i

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))

Int.Cl. C08L1/00-101/16, C09D1/00-201/10, C09J1/00-201/10, C08G77/00-77/62, C08K3/00-13/08

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
X	CN 103102576 A (CHANGSHU ZHONGLIAN PHOTOELECTRICITY NEW MATERIAL CO., LTD.) 2013.05.15, 特許請求の範囲(特に請求項6), 実施例欄(特に[実施例2], [実施例3]) (ファミリーなし)	1-7
A	JP 59-84948 A (ローヌ・プーラン・スペシヤリトウ・シミック) 1984.05.16 & US 4525565 A & EP 102268 A1	1-7
A	JP 2014-70079 A (信越化学工業株式会社) 2014.04.21 (ファミリーなし)	1-7

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、一般的技術水準を示すもの
「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
「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

01.02.2019

国際調査報告の発送日

12.02.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求項の番号
A	JP 2003-147220 A (日東化成株式会社) 2003.05.21 (ファミリーなし)	1-7