世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 **C08L 57/00, 23/00, 47/00, C08K 5/54, 5/57**	**A1**	(11) 国際公開番号	**WO99/09099**
		(43) 国際公開日	1999年2月25日(25.02.99)

(21) 国際出願番号 PCT/JP98/03618

(22) 国際出願日 1998年8月14日(14.08.98)

(30) 優先権データ

特願平9/219403	1997年8月14日(14.08.97)	JP
特願平10/94470	1998年4月7日(07.04.98)	JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP]
〒530-8288 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）
岡本敏彦(OKAMOTO, Toshihiko)[JP/JP]
〒655-0002 兵庫県神戸市垂水区小束山6丁目11-21 Hyogo, (JP)
千波 誠(CHIBA, Makoto)[JP/JP]
〒655-0046 兵庫県神戸市垂水区舞子台6丁目6-512 Hyogo, (JP)
高瀬純治(TAKASE, Junji)[JP/JP]
〒673-0011 兵庫県明石市西明石町5丁目5-20 Hyogo, (JP)

(74) 代理人
弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.)
〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号
リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)

(81) 指定国 CA, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類
国際調査報告書
請求の範囲の補正の期限前の公開；補正書受領の際には再公開される。

(54)Title: CURABLE COMPOSITION

(54)発明の名称 硬化性組成物

(57) Abstract

A curable composition which contains as a major component a saturated hydrocarbon polymer having at least one reactive silicon group and is improved in curing rate and adhesiveness. The curable composition is characterized by comprising (A) a saturated hydrocarbon polymer having a hydroxyl or hydrolizable group bonded to a silicon atom and at least one silicon-containing group cross-linkable through the formation of a siloxane bond, (B) a compound of tetravalent tin, and (C) a silicon compound represented by the general formula: $R^1_a Si(OR^2)_{4-a}$ wherein R^1 and R^2 each independently represents an optionally substituted C_{1-20} hydrocarbon group; and a is any of 0, 1, 2, and 3.

(57)要約

反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を主成分として含有する硬化性組成物であって、硬化速度と接着性が改善されたものを提供する。

すなわち本発明は、（Ａ）ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも１個有する飽和炭化水素系重合体、（Ｂ）４価のスズ化合物、（Ｃ）一般式（１）

$R^1_aSi(OR^2)_{4-a}$　（１）

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、ａは０、１、２、３のいずれかである。）で表されるケイ素化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物に関する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボズニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルギナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュー・ジーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラビア
ZW ジンバブエ

明細書

硬化性組成物

技術分野

本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、「反応性ケイ素基」という。）を有する飽和炭化水素系重合体を含有する硬化性組成物に関する。

背景技術

分子中に少なくとも１個の反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体は、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に続く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興味深い性質を有することが知られている。この重合体は主鎖が熱や光によって劣化しにくい飽和炭化水素から構成されているため、優れた耐熱性、耐候性、ガスバリヤー性を有する硬化物を与えることが可能である。そのため、複層ガラス用シーリング材や建築用弾性シーラント等に用いることができる。

反応性ケイ素基を有するポリマーの架橋硬化にはシラノール縮合触媒を用いることができる。シラノール縮合触媒を用いることにより、硬化時間を短縮することができる。特に複層ガラスは極端に短納期を必要とする商品であることから、複層ガラス用シーリング材の特性として、硬化速度が速いことが強く求められ、強力なシラノール縮合触媒が求められている。

特開平８－４１３６０号公報では、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の硬化速度を速くするために、シラノール縮合触媒として、式：$Q_2Sn(OZ)_2$、又は$[Q_2Sn(OZ)]_2O$（式中、Ｑは炭素数１～２０の１価の炭化水素基を、Ｚは炭素数１～２０の１価の炭化水素基又は自己内部にＳｎに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。）で示される化合物を用いる硬化性組成物が開示されている。これらの硬化触媒を用いると、オクチル酸スズなどの２価スズ系硬化触媒や、ジブチルスズジラウレートなどのスズカ

ルボン酸塩類と比較して、より短時間で硬化反応が進行する傾向がある。しかし、著しく速く硬化する必要がある複層ガラス用シーリング材などの用途の場合には、硬化時間をさらに短くする必要がある。

また、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体のシラノール縮合反応を加速する添加剤として、特開平２－９７５６２号公報では、「ケイ素原子に結合している水酸基の数が１分子中に２個以上であるポリヒドロキシモノシラン」を用いる硬化性組成物が開示されており、特開平２－１９６８４２号公報では、「ケイ素原子に結合している水酸基の数が１分子中に２個以上であって、ケイ素原子を２個以上含むポリシロキサン以外のケイ素化合物」を用いる硬化性組成物が開示されている。これらのシラノール化合物の添加により、硬化性が改善されるものの、まだ十分とは言えず、より有効な添加剤が求められている。

また一方では、複層ガラス用シーリング材には、プライマーを塗布しないで各種被着体に対して強固に接着すること、つまり、ノンプライマー接着性に優れることが求められている。近年では、複層ガラス用シーリング材だけでなく建築用弾性シーラント等においても、作業効率を向上させる目的で、ノンプライマーで各種被着体に対して強固に接着することが求められつつある。しかし、先述の反応性ケイ素基を含有する飽和炭化水素系重合体を用いた場合には、ノンプライマーでの接着性が不充分な場合があった。

発明の要約

本発明は、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体を含有する硬化性組成物であって、硬化速度が速く、各種被着体に対する接着性の良好な組成物を提供することにある。

本発明者等は、このような問題を解決するために鋭意検討した結果、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体に特定の化合物を添加することによって、硬化物物性の低下などの悪影響を及ぼさないで、硬化速度と接着性を改善することができることを見い出した。

すなわち、本発明は、（Ａ）反応性ケイ素基を少なくとも１個有する飽和炭化水素系重合体、（Ｂ）４価のスズ化合物、（Ｃ）$R^1_aSi(OR^2)_{4-a}$（式

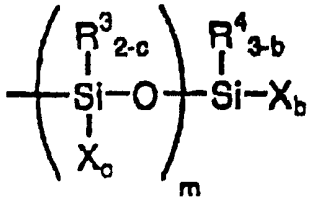
中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、ａは０、１、２、３のいずれかである。）で表されるケイ素化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物に関するものである。さらに本発明は、（Ａ）分子中に少なくとも１個の反応性ケイ素基を含有する、分子量が５００～５０，０００である飽和炭化水素系重合体１００重量部に対して、（Ｂ）４価のスズアルコラート０．１～２０重量部、および／または（Ｃ）$R^1{}_aSi(OR^2)_{4-a}$（式中、R^1は、炭素数６～２０のアリール基であり、R^2は、炭素数１～２０の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、ａは０、１、２、３のいずれかである。）で表されるケイ素化合物０．０１～２０重量部、を含有することを特徴とする硬化速度と接着性の改善された硬化性組成物に関するものである。

発明の詳細な開示

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は、芳香環以外の炭素－炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、水素添加ポリブタジエン、水素添加ポリイソプレンなどがあげられる。

反応性ケイ素基としては、一般式（２）



（２）

（式中、R^3およびR^4は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基または$(R')_3SiO-$（Ｒ′は、それぞれ独立に、炭素数１～２０の置換あるいは非置換の炭化水素基である）で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Ｘは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、ｂは０、１、２、３のいず

れかであり、ｃは０、１、２のいずれかであり、ｂとｃとが同時に０になることはない。また、ｍは０または１～１９の整数である）で表される基があげられる。

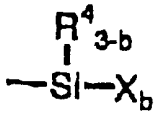
加水分解性基としては、たとえば、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などの一般に使用されている基があげられる。

これらのうちでは、アルコキシ基、アミド基、アミノオキシ基が好ましいが、加水分解性がマイルドで取り扱い易いという点から、アルコキシ基がとくに好ましい。

加水分解性基や水酸基は、１個のケイ素原子に１～３個結合することができ、（ａ＋Σｂ）は１～５個であることが好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に２個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

反応性ケイ素基を形成するケイ素原子は１個以上であるが、シロキサン結合などにより連結されたケイ素原子の場合には、ケイ素原子数は２０個以下であることが好ましい。

とくに、一般式（４）



（４）

（式中、R^4、Ｘ、ｂは前記と同じ。）で表される反応性ケイ素基が、入手が容易であるので好ましい。

飽和炭化水素系重合体１分子中の反応性ケイ素基は１個以上であり、１．０５～１０個あることが好ましく、１．１～５個あることがさらに好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が１個未満になると、硬化性が不充分になり、良好なゴム弾性が得られなくなることがある。

反応性ケイ素基は、飽和炭化水素系重合体分子鎖の末端あるいは内部にあってもよいし、また、両方にあってもよい。とくに、反応性ケイ素基が分子末端にあるときは、形成される硬化物に含まれる飽和炭化水素系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるので好ま

しい。

また、これら反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体は単独で用いることも、あるいは２種以上併用することもできる。

本発明に用いる反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、（１）エチレン、プロピレン、１－ブテン、イソブチレンなどのような炭素数１～６のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させるか、（２）ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合又は共重合させ、あるいは、ジエン系化合物と上記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加するなどの方法により得ることができるが、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く、分子量を制御しやすく、また、末端官能基の数を多くすることができるので好ましい。

イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは５０％以下（重量％、以下同じ）、さらに好ましくは３０％以下、とくに好ましくは１０％以下の範囲で含有してもよい。

このような単量体成分としては、たとえば、炭素数４～１２のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類などがあげられる。このような共重合体成分としては、たとえば１－ブテン、２－ブテン、２－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、α－メチルスチレン、ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、β－ピネン、インデン、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジア

リルジメチルシラン、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メチルジメトキシシランなどがあげられる。

また、イソブチレンと共重合性を有する単量体として、ビニルシラン類やアリルシラン類を使用すると、シランカップリング剤として作用しうる基を重合体中に導入することができ、得られる組成物の接着性が向上する。

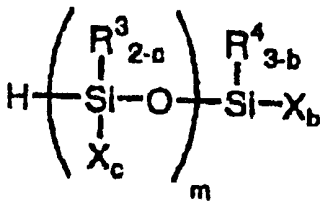
水添ポリブタジエン系重合体や他の飽和炭化水素系重合体においても、上記イソブチレン系重合体のばあいと同様に、主成分となる単量体単位の他に、ビニルシラン類やアリルシラン類を含有させてもよい。

また、本発明に用いる反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体には、本発明の目的が達成される範囲で、ブタジエン、イソプレンなどのポリエン化合物のような重合後二重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは１０％以下、さらには５％以下、とくには１％以下の範囲で含有させてもよい。

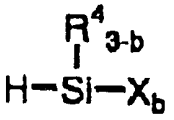
飽和炭化水素系重合体、好ましくはイソブチレン系重合体または水添ポリブタジエン系重合体の数平均分子量は５００～５０，０００程度であるのが好ましく、とくに１，０００～３０，０００程度の液状ないし流動性を有するものが取扱いやすいなどの点から好ましい。

つぎに反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の製法について説明する。

反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体のうち、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イニファー法と呼ばれる重合法（イニファーと呼ばれる開始剤と連鎖移動剤を兼用する化合物を用いるカチオン重合法）で得られた末端に官能基を有する重合体、好ましくは、全末端に官能基を有するイソブチレン系重合体を用いて製造することができる。反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の製法としては、例えば、重合反応により得られる三級炭素－塩素結合を有する重合体の末端の脱ハロゲン化水素反応や、三級炭素－塩素結合を有する重合体の末端とアリルトリメチルシランとの反応等により、末端に不飽和基を有するポリイソブチレンを得た後、末端の不飽和基に、一般式



(式中、R^3、R^4、X、b、cおよびmは前記と同じ。)で表されるヒドロシラン化合物(この化合物は一般式(2)で表される基に水素原子が結合した化合物である。)、好ましくは、一般式



(式中、R^4、Xおよびbは前記と同じ。)で表されるヒドロシラン化合物を白金触媒を用いて付加させる反応(ヒドロシリル化反応)により得ることができる。

ヒドロシラン化合物としては、たとえば、トリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、フェニルジクロロシランのようなハロゲン化シラン類;トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン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が、これらに限定されるものではない。これらのうちではとくにハロゲン化シラン類、アルコキシシラン類が好ましい。

このような製造法は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特許公報第2539445号の各明細書などに記載されている。

また、分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体は、イソブチレンを含有するモノマー中に、反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類を添加し、共重合せしめることにより製造される。

さらに、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を製造す

る重合反応の際に、主成分であるイソブチレンモノマー以外に反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類などを共重合せしめたのち末端に反応性ケイ素基を導入することにより、末端および分子鎖内部に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体が製造される。

反応性ケイ素基を有するビニルシラン類やアリルシラン類としては、たとえば、ビニルトリクロロシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、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メチルジメトキシシランなどがあげられる。

また本発明において、反応性ケイ素基を有する、イソブチレン系重合体以外の飽和炭化水素系重合体として、反応性ケイ素基を有する水添ポリブタジエン重合体を挙げることができる。反応性ケイ素基を有する水添ポリブタジエン重合体は、オレフィン基を有する水添ポリブタジエン重合体のヒドロシリル化反応により得ることができる。末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体は、たとえば、まず、末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の水酸基を－ＯＮａや－ＯＫなどのオキシメタル基にした後、一般式（５）：

$CH_2=CH-R^5-Y$ （５）

〔式中、Ｙは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、R^5は$-R^6-$、$-R^6-OCO-$または$-R^6-CO-$（R^6は炭素数１～２０の２価の炭化水素基で、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基が好ましい）で示される２価の有機基で、$-CH_2-$、$-R''-C_6H_4-CH_2-$（Ｒ”は炭素数１～１０の炭化水素基）より選ばれる２価の基がとくに好ましい〕で示される有機ハロゲン化合物を反応させることにより得ることができる。

末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体の末端水酸基をオキシメタル基にする方法としては、Ｎａ、Ｋのごときアルカリ金属；ＮａＨのごとき金属水素化

物；$NaOCH_3$のごとき金属アルコキシド；NaOH、KOHなどのアルカリ水酸化物などと反応させる方法があげられる。

前記方法では、出発原料として使用した末端ヒドロキシ水添ポリブタジエン系重合体とほぼ同じ分子量をもつ末端オレフィン水添ポリブタジエン系重合体が得られるが、より高分子量の重合体を得たい場合には、一般式（５）の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス（クロロメチル）ベンゼン、ビス（クロロメチル）エーテルなどのごとき、１分子中にハロゲンを２個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させれば分子量を増大させることができ、その後一般式（５）で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量の、末端にオレフィン基を有する水添ポリブタジエン系重合体を得ることができる。

前記一般式（５）で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、たとえばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル（クロロメチル）ベンゼン、アリル（クロロメチル）ベンゼン、アリル（ブロモメチル）ベンゼン、アリル（クロロメチル）エーテル、アリル（クロロメトキシ）ベンゼン、１－ブテニル（クロロメチル）エーテル、１－ヘキセニル（クロロメトキシ）ベンゼン、アリルオキシ（クロロメチル）ベンゼンなどがあげられるが、それらに限定されるものではない。これらのうちではアリルクロライドが入手が容易であり、しかも容易に反応するので好ましい。

前記末端オレフィン水添ポリブタジエン重合体への反応性ケイ素基の導入方法としては、分子鎖末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体の場合と同様、ヒドロシリル化反応をおこなうものが挙げられる。

前記のように反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体が、芳香環でない不飽和結合を分子中に実質的に含有しない場合には、不飽和結合を有する有機系重合体やオキシアルキレン系重合体のような従来のゴム系重合体よりなるシーリング剤などとくらべて、著しく耐候性がよくなる。また、該重合体は炭化水素系重合体であるので耐水性がよく、湿気透過性の低い硬化物を与える。

本発明の硬化性組成物中の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の含有率は１０％以上が好ましく、２０％以上がより好ましく、３０％以上がとくに好ましい。

本発明の硬化性組成物においては、（Ｂ）成分として、活性が高いシラノール縮合触媒である４価のスズ化合物を使用する。

４価のスズ化合物の具体例としては、錫カルボン酸塩類、ジアルキル錫オキサイド類、および、一般式（３）、

$Q_dSn(OZ)_{4-d}$、又は$[Q_2Sn(OZ)]_2O$　（３）

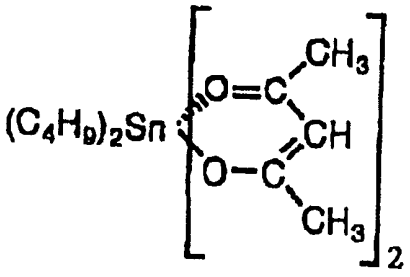
（式中、Ｑは炭素数１～２０の１価の炭化水素基を、Ｚは炭素数１～２０の１価の炭化水素基又は自己内部にＳｎに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。さらに、ｄは０、１、２、３のいずれかである。）で示される化合物などが示される。また、ジアルキル錫オキサイドやジアルキル錫ジアセテート等の４価錫化合物と、テトラエトキシシランやメチルトリエトキシシランやジフェニルジメトキシシランやフェニルトリメトキシシランなどの加水分解性ケイ素基を有する低分子ケイ素化合物とを混合し、反応させることにより得られる物もまた、シラノール縮合反応を顕著に加速する硬化触媒として有効である。これらの中でも、一般式（３）で示される化合物、すなわち、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートなどのキレート化合物や錫アルコラート類はシラノール縮合触媒としての活性が高いので好ましい。特に、錫アルコラート類を用いた場合には、本発明の硬化性組成物の硬化速度が顕著に速くなる上に、可使時間（主剤と硬化剤を混練した後、へら仕上げなどの作業をすることが可能な時間）も十分に長いためにより好ましい。

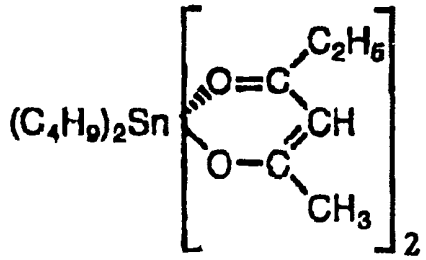
前記錫カルボン酸塩類の具体例としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジエチルヘキサノレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジメチルマレート、ジブチル錫ジエチルマレート、ジブチル錫ジブチルマレート、ジブチル錫ジイソオクチルマレート、ジブチル錫ジトリデシルマレート、ジブチル錫ジベンジルマレート、ジブチル錫マレエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジエチルマレート、ジオクチル錫ジイソオクチルマレート等が挙げられる。

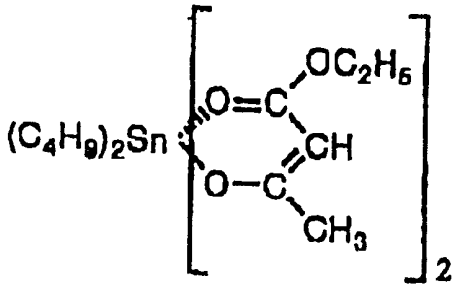
前記ジアルキル錫オキサイド類の具体例としては、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドや、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの混合物

等が挙げられる。

前記キレート化合物を具体的に例示すると、







等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

前記錫アルコラート類を具体的に例示すると、

$(C_4H_9)_3SnOCH_3$

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$

$C_4H_9Sn(OCH_3)_3$

$Sn(OCH_3)_4$

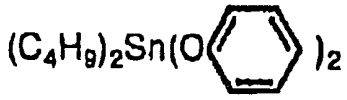
$(C_4H_9)_2Sn(OC_3H_7)_2$

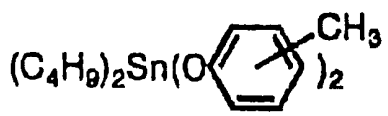
$(C_4H_9)_2Sn(OC_4H_9)_2$

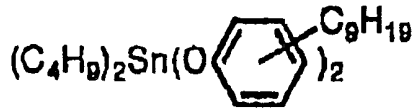
$(C_4H_9)_2Sn(OC_8H_{17})_2$

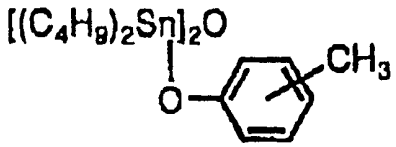
$(C_4H_9)_2Sn(OC_{12}H_{25})_2$

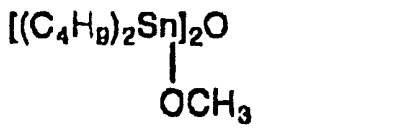
$(C_8H_{17})_2Sn(OCH_3)_2$











等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中ではジアルキル錫ジアルコキサイドが好ましい。特に、ジブチル錫ジメトキサイドは、効果が大きい上に、入手が容易であるために最も好ましい。

本発明の（B）成分はシラノール縮合触媒として作用するが、本発明の目的が

達成される限り、他のシラノール縮合触媒を併用してもよい。このようなシラノール縮合触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル類；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等の有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート等のキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、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、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７（ＤＢＵ）等のアミン系化合物、あるいはこれらのアミン系化合物のカルボン酸等との塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミノ基を有するシランカップリング剤；等のシラノール縮合触媒、さらには他の酸性触媒、塩基性触媒等の公知のシラノール縮合触媒等が例示できる。

これらの触媒は、単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

この（Ｂ）成分の４価のスズ化合物の配合量は、（Ａ）成分の飽和炭化水素系重合体１００部（重量部、以下同じ）に対して０．１～２０部程度が好ましく、１～１０部が更に好ましい。シラノール硬化触媒の配合量がこの範囲を下回ると硬化速度が遅くなることがあり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、シラノール硬化触媒の配合量がこの範囲を上回ると硬化時に局部的な発熱や発泡が生じ、良好な硬化物が得られ難くなるほか、ポットライフが短くなり過ぎ、作業性の点からも好ましくない。

本発明の硬化性組成物においては、シラノール縮合触媒の活性をより高めるた

めに（C）成分として、一般式（1）

$R^1{}_aSi(OR^2)_{4-a}$ （1）

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。）で示される、アルコキシシリル基を有するケイ素化合物を使用する。一般式（1）で示されるケイ素化合物は、シラノール基を有さないものである。この点で、本発明は、シラノール化合物を用いる特開平2－97562号公報や、特開平2－196842号公報の発明と異なっている。一般に、シラノール基の反応性は、アルコキシシリル基よりも高いことが知られているため、従来、硬化促進剤としては、シラノール化合物が好ましいと考えられていた。しかし、本発明者らが種々検討をおこなった結果、意外にも一般式（1）で示される化合物が、有効な硬化促進剤であることが明らかになった。本発明のユニークな点は、従来、硬化促進剤として有効であるとは考えられていなかった化合物が、意外に有効であることを発見したことである。

前記ケイ素化合物を具体的に例示すると、

$(CH_3)_3SiOCH_3$ $(CH_3)_2Si(OCH_3)_2$

$(CH_3)_3SiOC_2H_5$ $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$

$(CH_3)_3SiOC_6H_5$ $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2$

$(C_6H_5)_3SiOCH_3$ $(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$

$(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$ $(C_6H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$

$(C_6H_5)_3SiOC_6H_5$ $(C_6H_5)_2Si(OC_6H_5)_2$

$CH_3Si(OCH_3)_3$ $C_6H_5Si(OCH_3)_3$

$CH_3Si(OC_2H_5)_3$ $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$

$CH_3Si(OC_6H_5)_3$ $C_6H_5Si(OC_6H_5)_3$

$C_6H_5Si(CH_3)(OCH_3)_2$ $(C_6H_5)_2Si(CH_3)(OC_6H_5)$

$C_6H_5Si(CH_3)_2(OCH_3)$ $(C_6H_5)_2Si(CH_3)(OCH_3)$

$(C_6H_5)_2Si(OC_4H_9)_2$ $(C_4H_9)_2Si(OC_6H_5)_2$

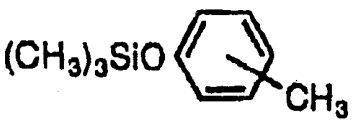
$(C_6H_5)_2Si(OC_8H_{17})_2$ $(C_8H_{17})_2Si(OC_6H_5)_2$

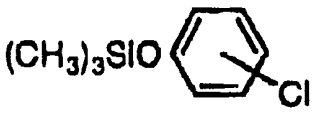
$(C_6H_5)_2Si(OC_{12}H_{25})_2$ $(C_{12}H_{25})_2Si(OC_6H_5)_2$

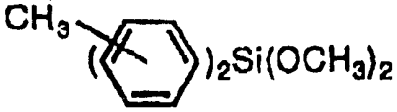
$(CH_3)_2Si(OC_4H_9)_2$ $(C_2H_5)_3SiOCH_3$

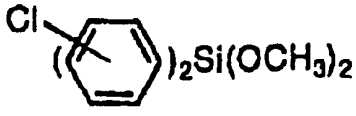
$(CH_3)_2Si(OC_8H_{17})_2$ $(C_2H_5)_2Si(OCH_3)_2$

$(CH_3)_2Si(OC_{12}H_{25})_2$ $C_2H_5Si(OCH_3)_3$









等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でも、フェニルトリメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルジメチルメ

トキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン等の一般式（１）中のR^1が、炭素数６～２０のアリール基であるものは、組成物の硬化反応を加速する効果が大きいために好ましい。特に、ジフェニルジメトキシシランやジフェニルジエトキシシランは、低コストであり、入手が容易であるために最も好ましい。

この（Ｃ）成分のケイ素化合物の配合量は、（Ａ）成分の飽和炭化水素系重合体１００部に対して０．０１～２０部程度が好ましく、０．１～１０部が更に好ましい。ケイ素化合物の配合量がこの範囲を下回ると硬化反応を加速する効果が小さくなる場合がある。一方、ケイ素化合物の配合量がこの範囲を上回ると、硬化物の硬度や引張強度が低下することがある。

本発明の（Ｄ）成分であるイソシアネート基含有シランカップリング剤は被着体や基材と反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体の硬化物との接着強度を向上させるものである。イソシアネート基含有シランカップリング剤は、加水分解性基が結合したケイ素原子を含む基（以下、加水分解性ケイ素基という）とイソシアネート基を有する化合物である。この加水分解性ケイ素基の例としては、一般式（２）で表される基のうち、Ｘが加水分解性基である物を挙げることができる。具体的には、加水分解性基として既に例示した基を挙げることができるが、メトキシシリル基、エトキシシリル基等が加水分解速度の点から好ましい。加水分解性基の個数は、２個以上が好ましく、特に３個以上が好ましい。

前記イソシアネート基含有シランカップリング剤の具体例としては、γ－イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン等のイソシアネート基含有シラン類を挙げることができる。

本発明の組成物にはイソシアネート基含有シランカップリング剤以外のシランカップリング剤や、シランカップリング剤以外の接着性付与剤も併用することができる。

前記イソシアネート基含有シランカップリング剤以外のシランカップリング剤の具体例としては、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピ

ルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－（２－アミノエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－ベンジル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－ビニルベンジル－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン類；β－カルボキシエチルトリエトキシシラン、β－カルボキシエチルフェニルビス（２－メトキシエトキシ）シラン、Ｎ－β－（カルボキシメチル）アミノエチル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－アクロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類；γ－クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス（トリメトキシシリル）イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類等を挙げることができる。また、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

本発明に用いるイソシアネート基含有シランカップリング剤は、通常、反応性ケイ素基含有飽和炭化水素系重合体１００部に対し、０．１～２０部の範囲で使用される。特に、０．５～１０部の範囲で使用するのが好ましい。上記イソシア

ネート基含有シランカップリング剤は１種類のみで使用しても良いし、２種類以上混合使用しても良い。

本発明の硬化性組成物に添加されるイソシアネート基含有シランカップリング剤の効果は、各種被着体、すなわち、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、モルタルなどの無機基材や、塩ビ、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどの有機基材に用いた場合、ノンプライマー条件またはプライマー処理条件下で、著しい接着性改善効果を示す。ノンプライマー条件下で使用した場合には、各種被着体に対する接着性を改善する効果が特に顕著である。

本発明の硬化性組成物には、各種充填材が必要に応じて用いられる。充填材の具体例としては、たとえば、木粉、パルプ、木綿チップ、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、マイカ、クルミ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、ケイソウ土、白土、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、カーボンブラック、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルミニウム微粉末、フリント粉末、亜鉛末などがあげられる。これら充填材のうちでは沈降性シリカ、ヒュームシリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、カーボンブラック、炭酸カルシウム、酸化チタン、タルクなどが好ましい。これらの充填材は単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。充填材を用いる場合の使用量は（Ａ）成分１００部に対して１０～１０００部が好ましく、５０～３００部がさらに好ましい。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて各種添加剤が添加される。

このような添加物の例としては、たとえば、生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤、可塑剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、発泡剤、光硬化性樹脂、チクソ性付与剤などがあげられる。

このような添加物の具体例は、たとえば、特公平４－６９６５９号、特公平７－１０８９２８号、特開昭６３－２５４１４９号、特開昭６４－２２９０４号の各明細書などに記載されている。

本発明の４価スズ化合物と一般式（１）で表されるケイ素化合物との併用によ

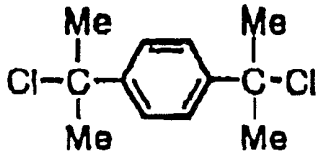
る硬化性改善効果は、本発明の（D）成分であるイソシアネートシランカップリング剤の有無に関わらず同様に認められる。また、前述の各種添加剤が添加された場合も硬化性改善効果が認められる。すなわち、本発明の硬化性組成物が建築用弾性シーリング材や複層ガラス用シーリング材、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料、粘着剤、接着剤、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材などに用いられた場合、該化合物の添加により、それら硬化性組成物の硬化速度を著しく上げることができる。

発明を実施するための最良の形態

つぎに実施例およ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。

製造例１

５００ｍｌの耐圧ガラス製容器に、三方コックを取り付け、容器内を窒素置換した後、注射器を用いて容器内に、エチルシクロヘキサン（モレキュラーシーブス３Ａとともに１夜間以上放置することにより乾燥したもの）５４ｍｌおよびトルエン（モレキュラーシーブス３Ａとともに１夜間以上放置することにより乾燥したもの）１２６ｍｌ、ｐ－ＤＣＣ（下記化合物）１．１６ｇ（５．０２ｍｍｏｌ）を加えた。

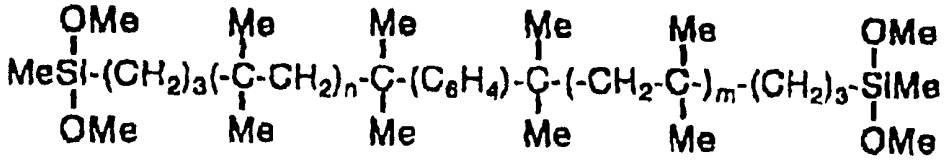


次にイソブチレンモノマー５６ｍｌが入っているニードルバルブ付耐圧ガラス製液化ガス採取管を、三方コックに接続して、重合容器を－７０℃のドライアイス／エタノールバス中につけて冷却した後、真空ポンプを用いて容器内を減圧にした。ニードルバルブを開け、イソブチレンモノマーを液化ガス採取管から重合容器内に導入した後、三方コック内の一方から窒素を導入することにより容器内を常圧に戻した。次に、２－メチルピリジン０．０９３ｇ（１．０ｍｍｏｌ）を

加えた。次に、四塩化チタン1．65ml（15．1mmol）を加えて重合を開始した。反応時間70分後に、アリルトリメチルシラン1．22g（10．8mmol）を加えてポリマー末端にアリル基の導入反応を行った。反応時間120分後に、反応溶液を水200mlで4回洗浄したあと、溶剤を留去することによりアリル末端イソブチレン系重合体を得た。

次いで、こうして得られたアリル末端イソブチレンポリマー－40gを、n－ヘプタン20mlに溶解し、約70℃まで昇温した後、メチルジメトキシシラン1．5［eq／ビニル基］、白金（ビニルシロキサン）錯体1x10^{-4}［eq／ビニル基］を添加し、ヒドロシリル化反応を行った。FT－IRにより反応追跡を行い、約4時間で1640cm^{-1}のオレフィン吸収が消失した。

反応溶液を減圧濃縮することにより、目的とする両末端に反応性ケイ素基を有するイソブチレンポリマーが得られた。（下記化合物）



こうして得られたポリマーの収量より収率を算出するとともに、Mn及びMw／MnをGPC法により、また末端構造を300MHz ^{1}H－NMR分析により各構造に帰属するプロトン（開始剤由来のプロトン：6．5～7．5ppm、ポリマー末端由来のケイ素原子に結合したメチルプロトン：0．0～0．1ppm及びメトキシプロトン：3．4～3．5）の共鳴信号の強度を測定、比較することにより求めた。^{1}H－NMRは、Varian Gemini300（300MHz for ^{1}H）を用い、$CDCl_3$中で測定した。

なお、FT－IRは島津製作所製IR－408、GPCは送液システムとしてWaters LC Module1、カラムはShodex K－804を用いて行った。分子量はポリスチレンスタンダードに対する相対分子量で与えられる。ポリマーの分析値は、Mn＝11400、Mw／Mn＝1．23、Fn（シリル）＝1．76であった。（数平均分子量はポリスチレン換算、末端シリル官能基数はイソブチレンポリマー1分子当たりの個数）。

製造例２

添加量を、ｐ－ＤＣＣ２．３２ｇ（１０．０ｍｍｏｌ）、アリルトリメチルシラン１４．４ｇ（１２６．０ｍｍｏｌ）に変えた以外は製造例１と同様にして反応性ケイ素基を有するイソブチレン系重合体を合成した。

ポリマーの分析値は、Ｍｎ＝５７８０、Ｍｗ／Ｍｎ＝１．２８、Ｆｎ（シリル）＝１．９３であった。

実施例１、２、比較例１～４

本発明の（Ａ）成分である飽和炭化水素系重合体として製造例１で得られた重合体１００部に対し、パラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスＰＳ－３２）９０部、重質炭酸カルシウム（白石カルシウム（株）製、商品名ＰＯ３２０Ｂ１０）１８０部、膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名ＥＤＳ－Ｄ１０Ａ）５０部、タルク（富士タルク工業（株）製、商品名タルクＬＭＲ）１００部、光安定剤　ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル（三新化学（株）製、商品名サンダントＮＢＣ）３部、垂れ防止剤（楠本化成（株）製、商品名ディスパロン＃３０５）５部、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（日本チバガイギー（株）製、商品名イルガノックス１０１０）１部、サリシレート系紫外線吸収剤（住友化学工業（株）製、商品名スミソーブ４００）１部、ヒンダードアミン系光安定剤（三共（株）製、商品名サノールＬＳ－７６５）１部、光硬化性物質としてジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート（東亜合成（株）、商品名アロニックスＭ－４００）３部、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名シランカップリング剤Ａ－１８７）２部、本発明の（Ｄ）成分であるイシシアネート基含有シランカップリング剤としてγ－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（日本ユニカー（株）製、商品名シランカップリング剤Ａ－１３１０）４部、さらに、以下に示すケイ素化合物を表１に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

ここで、本発明の（Ｃ）成分であるシラノール基を含有しないケイ素化合物と

して、ジフェニルジメトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名ＬＳ－５３００）を表１に示す部数加えたものを実施例１～２および比較例１、ケイ素化合物無添加のものを比較例２、シラノール基含有ケイ素化合物であるジフェニルジシラノール（チッソ（株）製、商品名Ｄ６１５０）を表１に示す部数加えたものを比較例３～４とした。

また、パラフィン系プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスＰＳ－３２）１６部、重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム（株）製、商品名スノーライトＳＳ）１０部、カーボンブラック（三菱化学（株）製、商品名ＣＢ＃３０）２．５部、H_2Oを２部、さらに、以下に示すシラノール縮合触媒を表１に示す部数加え、ディスポーザルカップ中で手混ぜ混練した後、日本精機製作所（株）製のエクセル・オート・ホモジナイザーを用いて、回転数１００００ｒｐｍで１０分間撹拌する操作を３回行うことにより硬化剤を調整した。

ここで、シラノール縮合触媒として、本発明の（Ｂ）成分である４価のスズ化合物として、ジブチルスズジメトキサイド（アルドリッチケミカル（株）製）を４部加えたものを実施例１～２および比較例２～４、２価のスズ化合物であるオクチル酸スズ（日東化成（株）製、商品名Ｕ－２８）を４部加えたものを比較例１とした。

硬化性は、以下に示すように、上記の主剤と硬化剤を混練した後の硬化物の硬度を追跡することによって評価した。硬度測定用サンプルは、主剤と硬化剤を１６：１の重量比で秤量して充分混練した後、テフロンシートを敷いた寸法１２×１２×５０ｍｍの型枠に充填し、２５℃の恒温槽にて養生を行った。こうして得られた直方体のサンプルを用いて、２５℃での硬化物硬度の値をＪＩＳ Ｋ ６３０１－１９７５規定のスプリング式硬さ試験Ａ形に準じて、島津製作所（株）製島津ゴム硬度計２００形を用いて測定した。主剤と硬化剤を混練した直後から、硬度の値が２０になるまでの時間を測定した。結果を表１に示す。

表 1

No.	シラノール縮合触媒（添加部数）	ケイ素化合物（添加部数）	硬度２０に達するまでの時間 (hrs)
実施例 1	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5部)	2.1
実施例 2	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (1.0部)	2.0
比較例 1	$Sn(OCOC_7H_{15})_2$ (4部)	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ (0.5部)	>12
比較例 2	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4部)	無し (0部)	4.0
比較例 3	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4部)	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (0.5部)	3.8
比較例 4	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ (4部)	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ (1.0部)	3.5

表１に示す通り、シラノール縮合触媒として２価スズ系硬化触媒であるオクチル酸スズを用いた場合（比較例１）、硬度の値が２０になるまでの時間は１２時間以上となり、硬化性が悪いことがわかる。シラノール縮合触媒として４価スズ系硬化触媒であるジブチルスズジメトキサイドを用い、ケイ素化合物を無添加とした場合（比較例２）には、硬度の値が２０になるまでの時間は４時間となり、比較例１よりも硬化性はよいものの、著しく短納期を必要とする用途には不十分である。シラノール縮合触媒としてジブチルスズジメトキサイドを用い、シラノール基含有ケイ素化合物であるジフェニルジシラノールを０．５部または１部添加した場合（比較例３～４）、硬度の値が２０になるまでの時間はそれぞれ３．８時間、３．５時間となり、比較例２と比べてほとんど硬化性改善効果がない。シラノール縮合触媒としてジブチルスズジメトキサイドを用い、本発明の（Ｃ）成分であるケイ素化合物としてジフェニルジメトキシシランを０．５部または１部添加した場合（実施例１～２）、硬度の値が２０になるまでの時間はそれぞれ２．１時間、２時間となり、比較例２と比べて著しい硬化性改善効果を示した。

実施例３、比較例５

本発明の（Ａ）成分である飽和炭化水素系重合体として製造例２で得られた重合体１００部に対し、パラフィン基プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名ダイアナプロセスＰＳ－３２）３０部、エステル系可塑剤ジオクチルアジペート（新日本理化（株）製、商品名サンソサイザーＤＯＡ）７０部、溶融シリカ（（株）龍森製、商品名ヒューズレックスＥ－１）１００部、H_2Oを２部、さらに、本発明の（Ｃ）成分であるシラノール基を含有しないケイ素化合物として、ジフェニルジメトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名ＬＳ－５３００）を表２に示す部数加え、三本ペイントロールでよく混練して主剤とした。

硬化性は、上記の主剤と硬化触媒であるジブチル錫ビスアセチルアセトナート（日東化成（株）製、商品名ネオスタンＵ－２２０）を７５：１の重量比で混練した後、先述と同様にして、硬化物硬度を追跡することによって評価した。結果を２に示す。

表２

No.	シラノール縮合触媒（添加部数）	ケイ素化合物（添加部数）	硬度１０に達するまでの時間（hrs）
実施例３	$(C_4H_9)_2Sn(acac)_2$（4部）	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$（0.5部）	0.9
比較例５	$(C_4H_9)_2Sn(acac)_2$（4部）	無し（0部）	1.8

表２に示す通り、ジフェニルジメトキシシランを０．５部添加した場合（実施例３）、硬度の値が１０になるまでの時間は０．９時間となり、ジフェニルジメトキシシラン無添加の比較例５（硬度の値が１０になるまでの時間は１．８時間）と比べて著しい硬化性改善効果を示した。

実施例４、５、比較例６

一方、本発明の（Ｄ）成分であるイソシアネート基含有シランカップリング剤の接着性改善効果を以下の接着性試験により評価した。接着性試験用サンプルは、ＪＩＳ　Ａ　５７５８－１９９２規定の引張接着性試験体の作製方法に従って、ガラス基材をＨ型に組み、実施例４については実施例１の主剤と硬化剤を、実施例５については実施例２の主剤と硬化剤を、それぞれ１６：１の重量比で秤量して充分混練した後、配合物中の泡をスパチュラで押しつぶしながら充填し、オーブン中で硬化させた。養生条件はいずれも、２３℃×７日＋５０℃×７日である。Ｈ型引張試験用に用いた基材は、ＪＩＳ　Ｈ　４０００に準拠したアルミニウム（太佑基材製：Ａ１１００Ｐ、寸法：３×５×０．２ｃｍ）である。これらの被着体は、配合物を充填する前に、メチルエチルケトン（和光純薬製：特級）で洗浄し、清浄な綿布でふいた。プライマーは塗布していない。

また、比較例６として、実施例４で（Ｄ）成分として添加しているγ－イソシアネートプロピルトリエトキシシランを添加しないこと以外は、実施例４と同様にして接着性試験を行った。

上記の方法で作製したＨ型引張試験用硬化物を、養生後に引張接着性試験を行い、引張特性と破壊形態を比較することにより各種被着体に対するノンプライマーでの接着性を評価した。引張接着性試験は、ＪＩＳ　Ａ　５７５８－１９９２規定の引張接着性試験方法に従って、温度２３℃、湿度５０±１０％の恒温室中、引張速度５０ｍｍ／ｍｉｎの条件で、島津オートグラフＡＧ－２０００Ａを用いて行った。結果を表３に示す。

表３

No.	シラノール縮合触媒（添加部数）	ケイ素化合物（添加部数）	イソシアネートシランカップリング剤（添加部数）	接着性試験結果 破壊形態
実施例４	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ （４部）	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ （0.5部）	$OCNC_3H_6Si(OCH_3)_3$ （４部）	凝集破壊
実施例５	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ （４部）	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ （1.0部）	$OCNC_3H_6Si(OCH_3)_3$ （４部）	凝集破壊
比較例６	$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$ （４部）	$(C_6H_5)_2Si(OCH_3)_2$ （0.5部）	無し （0部）	界面破壊

表３に示す通り、アルミニウムに対するノンプライマー接着性は、本発明の（Ｄ）成分であるイソシアネート基含有シランカップリング剤としてγ－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（Ｙ－９０３０）を添加した実施例４～５の場合、いずれの場合も、凝集破壊（ＣＦ）を示した。しかし、Ｙ－９０３０を添加しない比較例６は、界面破壊（ＡＦ）を示した。

以上のように、（Ａ）分子中に少なくとも１個の反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、（Ｂ）４価のスズ化合物、（Ｃ）一般式（１）で表されるケイ素化合物、からなる硬化性組成物は、著しく硬化速度が速いことがわかる。また、（Ｄ）成分としてイソシアネート基含有シランカップリング剤を添加すると、各種被着体に対して良好な接着性を有する組成物となる。

産業上の利用可能性

本発明の硬化性組成物は、硬化速度と各種被着体に対する接着性を著しく改善することができる。また、本発明の硬化性組成物に各種添加剤が添加された場合には、各種基材との接着性を向上させることができる。本発明の硬化性組成物は、複層ガラス用シーリング材など、特に速い硬化が求められる弾性シーラントや、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気絶縁材料として特に有用である。

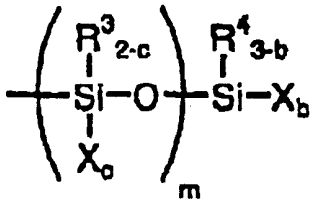
請求の範囲

1．（A）ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基を少なくとも1個有する飽和炭化水素系重合体、（B）4価のスズ化合物、（C）一般式（1）、

$R^1{}_aSi(OR^2)_{4-a}$ （1）

（式中、R^1およびR^2は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。さらに、aは0、1、2、3のいずれかである。）で表されるケイ素化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物。

2．（A）成分の飽和炭化水素系重合体が、数平均分子量が500～50000の範囲内にあり、分子鎖の末端および／または内部に、一般式（2）、



（2）

（式中、R^3およびR^4は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基または$(R')_3SiO-$（R′は、それぞれ独立に、炭素数1～20の置換あるいは非置換の炭化水素基である）で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、Xは、それぞれ独立に、水酸基または加水分解性基である。さらに、bは0、1、2、3のいずれかであり、cは0、1、2のいずれかであり、bとcとが同時に0になることはない。また、mは0または1～19の整数である）で表される反応性ケイ素基を、1分子あたり、少なくとも1個有する請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

3．一般式（2）で表される反応性ケイ素基中のXがアルコキシ基であることを特徴とする請求の範囲第2項記載の硬化性組成物。

4．（A）成分の飽和炭化水素系重合体が、イソブチレンに起因する繰り返し単位を５０重量％以上含有する重合体であることを特徴とする請求の範囲第１、２又は３項記載の硬化性組成物。

5．（B）成分の４価のスズ化合物が、一般式（３）、

$Q_dSn(OZ)_{4-d}$、又は$[Q_2Sn(OZ)]_2O$　（３）

（式中、Ｑは炭素数１～２０の１価の炭化水素基を、Ｚは炭素数１～２０の１価の炭化水素基又は自己内部にＳｎに対して配位結合を形成し得る官能性基を有する有機基を表す。さらに、ｄは０、１、２、３のいずれかである。）で示される化合物である請求の範囲第１、２、３又は４項記載の硬化性組成物。

6．一般式（３）で示される化合物が、４価のスズアルコラートである請求の範囲第５項記載の硬化性組成物。

7．一般式（１）中のR^1が、炭素数６～２０のアリール基である請求の範囲第１、２、３、４、５又は６項記載の硬化性組成物。

8．（A）成分１００重量部に対して、（B）成分を０．１～２０重量部、および（C）成分を０．０１～２０重量部含有することを特徴とする請求の範囲第１、２、３、４、５、６又は７項記載の硬化性組成物。

9．（D）成分として、イソシアネート基含有シランカップリング剤０．１～２０重量部をさらに含有する請求の範囲第８項記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03618

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[6] C08L57/00, C08L23/00, C08L47/00, C08K5/54, C08K5/57

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[6] C08L1/00-101/14, C08K3/00-5/59

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1997

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.
Y	JP, 64-51468, A (Kaneka Corp.), 27 February, 1989 (27. 02. 89), Claims ; page 4, upper right column, 12th line from the bottom to lower left column, line 7 ; page 5, upper left column, lines 17 to 20 (Family: none)	1-9
Y	JP, 1-135872, A (Kaneka Corp.), 29 May, 1989 (29. 05. 89), Claims ; page 3, lower left column, 10th line from the bottom to lower right column, line 9 (Family: none)	1-9
Y	JP, 63-6041, A (Kaneka Corp.), 12 January, 1988 (12. 01. 88), Claims (Family: none)	1-9
Y	JP, 3-106971, A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 7 May, 1991 (07. 05. 91), Claims ; page 3, upper right column, lines 12 to 18 (Family: none)	1-9

[X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
14 December, 1998 (14. 12. 98)	22 December, 1998 (22. 12. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/03618

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 1-170658, A (Kaneka Corp.), 5 July, 1989 (05. 07. 89), Claims (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９８／０３６１８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Int.Cl[6]　C08L57/00, C08L23/00, C08L47/00, C08K5/54, C08K5/57

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[6]　C08L1/00-101/14, C08K3/00-5/59

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　　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　　１９７１－１９９７年
日本国登録実用新案公報　　１９９４－１９９８年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ，６４－５１４６８，Ａ（鐘淵化学工業株式会社），２７．２月．１９８９（２７．０２．８９），特許請求の範囲，第４頁右上欄下から第１２行～左下欄第７行，第５頁左上欄第１７～２０行（ファミリーなし）	１－９
Ｙ	ＪＰ，１－１３５８７２，Ａ（鐘淵化学工業株式会社），２９．５月．１９８９（２９．０５．８９），特許請求の範囲，第３頁左下欄下から第１０行～右下欄第９行（ファミリーなし）	１－９

☒ 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」先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日
１４．１２．９８	22.12.98

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	林　美穂　印	４Ｊ	９１６６
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５８		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９８／０３６１８

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
Ｙ	ＪＰ，６３－６０４１，Ａ（鐘淵化学工業株式会社），１２．１月．１９８８（１２．０１．８８），特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－９
Ｙ	ＪＰ，３－１０６９７１，Ａ（住友電気工業株式会社），７．５月．１９９１（０７．０５．９１），特許請求の範囲，第３頁右上欄第１２～１８行（ファミリーなし）	１－９
Ｙ	ＪＰ，１－１７０６５８，Ａ（鐘淵化学工業株式会社），５．７月．１９８９（０５．０７．８９），特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－９