

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/203438 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/10 (2006.01) *C08L 71/02* (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/010176

(22) 国際出願日: 2024年3月15日(15.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-056335 2023年3月30日(30.03.2023) JP

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

(72) 発明者: 張 冬 (ZHANG Dong); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 新山 雄一, 外 (NIYAMA Yuichi et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: The present invention provides a curable composition that contains a silane compound, a non-tin-based curing catalyst, and an organic polymer having a bifunctional dialkoxysilyl group as a reactive silicon group, and that exhibits quick curability. Provided is a curable composition that contains a silane compound, a non-tin-based curing catalyst, and an organic polymer having a bifunctional dialkoxysilyl group as a reactive silicon group, wherein an amidine compound and a titanium compound are used in combination as the curing catalyst, and a silane condensate having a specific structure is used as the silane compound.

(57) 要約: 2官能性のジアルコキシシリル基を反応性ケイ素基として有する有機重合体と、シラン化合物と、非錫系の硬化触媒とを含み、速硬化性を示す硬化性組成物を提供すること。2官能性のジアルコキシシリル基を反応性ケイ素基として有する有機重合体と、シラン化合物と、非錫系の硬化触媒とを含む硬化性組成物において、硬化触媒として、アミジン化合物とチタン化合物を組み合わせて用いるとともに、シラン化合物として特定の構造のシラン縮合物を用いる。



WO 2024/203438 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、反応性ケイ素基を有する有機重合体と、特定の化合物を含む硬化触媒と、シラン縮合物と、を含む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シリル基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し得る。反応性ケイ素基を有する有機重合体がかかる架橋反応によってゴム状硬化物を与える性質を有することが知られている。

[0003] 反応性ケイ素基を有する有機重合体をシーリング材、接着剤、塗料、防水材等の硬化性組成物として使用する場合、硬化性や接着性、作業性、硬化物の機械特性、防水性等種々の特性が硬化性組成物に要求される。

[0004] 反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物は、通常、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート）に代表される、炭素－錫結合を有する有機錫化合物等のシラノール縮合触媒を用いて硬化させる。シラノール縮合触媒は硬化触媒とも称される。近年、有機錫系化合物はその毒性が指摘されていることから、非錫触媒の使用が提案されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2014-114434号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物において、高伸び且つ柔軟な硬化物を得る目的で、ジメトキシメチルシリル基のような2官能性のジアルコキシシリル基が反応性ケイ素基として採用される場合がある。

また、反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物に対して、硬化性組成物の安定性の向上の目的や、被着体への接着性を付与する目的で、シランカップリング剤に代表される種々のシラン化合物が配合される場合がある。

しかしながら、ジメトキシメチルシリル基のような2官能性のジアルコキシシリル基を有する有機重合体は一般的に加水分解性が低い。特に、2官能性のジアルコキシシリル基を有する有機重合体を、非錫触媒と組み合わせる場合に、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1では、トリメトキシシランカップリング剤と、ジメトキシメチルシリル基を有する有機重合体とを含む硬化性組成物において、非錫硬化触媒として、DBUと、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトアセテート）とを組み合わせ使用することが提案されている。しかし、特許文献1に記載される硬化性組成物の硬化速度は、十分ではなかった。

そこで、2官能性のジアルコキシシリル基を有する有機重合体と、シラン化合物と、非錫系の硬化触媒とを含む硬化性組成物について硬化速度の改良が求められている。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであって、2官能性のジアルコキシシリル基を反応性ケイ素基として有する有機重合体と、シラン化合物と、非錫系の硬化触媒とを含み、速硬化性を示す硬化性組成物を提供することを目的とする。

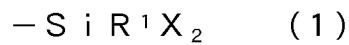
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記の問題を解決するために、2官能性のジアルコキシシリル基を反応性ケイ素基として有する有機重合体と、シラン化合物と、非錫系の硬化触媒とを含む硬化性組成物において、硬化触媒として、アミジン化合物とチタン化合物を組み合わせ用いるとともに、シラン化合物として特定の構造のシラン縮合物を用いることにより上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち本発明は、

有機重合体 (A)、硬化触媒 (B)、及びシラン縮合物 (C) を含む、硬化性組成物であって、

有機重合体 (A) が、下記式 (1) :

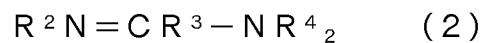


(式 (1) 中、 R^1 は、炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、 X は、水酸基又は加水分解性基であり、2つの X は、同じでもよく、異なってもよい。)

で表される反応性ケイ素基を有し、

硬化触媒 (B) が、アミジン化合物 (b1)、及びチタン化合物 (b2) を含み、

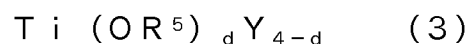
アミジン化合物 (b1) が、下記式 (2) :



(式 (2) 中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、2つの R^4 は同じであってもよく、異なってもよく、 R^2 、 R^3 、及び2つの R^4 のうち任意の2つが結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物であり、

チタン化合物 (b2) が、下記式 (3) :

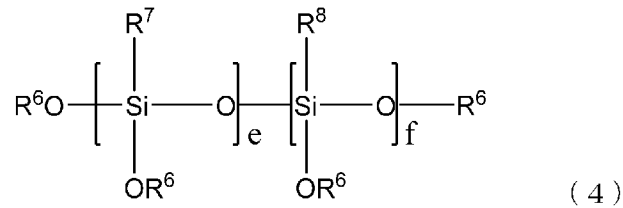


(式 (3) 中、 R^5 は、置換基を有してもよい炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、 Y は、キレート配位化合物であり、 d は、0~4 の整数である。)

で表される化合物、又はその縮合物であり、

シラン縮合物 (C) が、下記式 (4) :

[化1]



(式(4)中、 R^6 は、メチル基、又はエチル基であり、 R^6 は、同じであってもよく、異なってもよく、 R^7 、 R^8 は、置換基を有してもよい炭素原子数1~20の炭化水素基であり、 R^7 、 R^8 は、同じであってもよく、異なってもよく、 e 、 f は、1~50の整数である。)

で表される化合物である、硬化性組成物を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、2官能性のジアルコキシシリル基を反応性ケイ素基として有する有機重合体と、シラン化合物と、非錫系の硬化触媒とを含み、速硬化性を示す硬化性組成物を提供することができる。

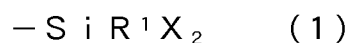
発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0012] ≪硬化性組成物≫

硬化性組成物は、有機重合体(A)、硬化触媒(B)、及びシラン縮合物(C)を含む。

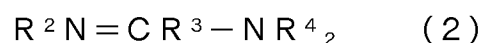
有機重合体(A)は、下記式(1)で表される反応性ケイ素基を有する。



[0013] 式(1)中、 R^1 は、炭素原子数1~20の炭化水素基である。 X は、水酸基又は加水分解性基である。2つの X は、同じでもよく、異なってもよい。

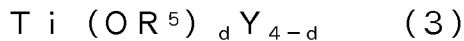
[0014] 硬化触媒(B)は、アミジン化合物(b1)、及びチタン化合物(b2)を含む。

アミジン化合物(b1)は、下記式(2)で表される化合物である。



[0015] 式(2)中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、水素原子、又は、置換基を有してもよい炭素原子数1~20の炭化水素基である。2つの R^4 は同じであってもよく、異なってもよい。 R^2 、 R^3 、及び2つの R^4 のうち任意の2つは結合して環を形成していてもよい。

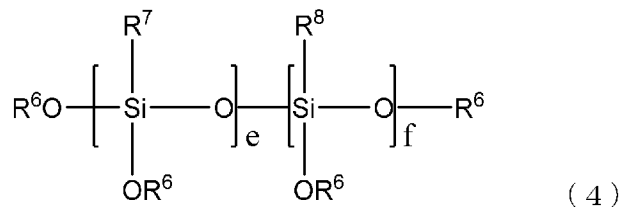
[0016] チタン化合物(b2)は、下記式(3)で表される化合物、又はその縮合物である。



[0017] 式(3)中、 R^5 は、置換基を有してもよい炭素原子数1~20の炭化水素基である。 Y は、キレート配位化合物である。 d は、0~4の整数である。

[0018] シラン縮合物(C)は、下記式(4)で表される化合物である。

[化2]



[0019] 式(4)中、 R^6 は、メチル基又はエチル基であって、 R^6 は、同じであってもよく、異なってもよい。 R^7 、 R^8 は、置換基を有してもよい炭素原子数1~20の炭化水素基であり、 R^7 、 R^8 は、同じであってもよく、異なってもよい。 e 、 f は、1~50の整数である。

[0020] また、硬化性組成物は、必要に応じて、種々のその他の添加剤を含む。

[0021] 以下、硬化性組成物が含み得る、必須、又は任意の成分について説明する。

[0022] <有機重合体(A)>

有機重合体(A)は、上記式(1)で表される反応性ケイ素基を有する。有機重合体(A)は、重合体骨格と、該重合体骨格に結合した高分子鎖末端を有する。本出願の明細書、及び特許請求の範囲において、重合体骨格を「主鎖構造」ともいう。重合体骨格は、モノマーに由来する複数の構成単位が連続して結合した構造のことである。モノマーは1種類であっても複数種類

であってもよい。

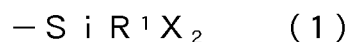
[0023] 高分子鎖末端とは、有機重合体（A）の末端に位置する部位である。有機重合体（A）の高分子鎖末端の数は、主鎖構造が直鎖状の場合、2であり、重合体骨格が分岐鎖状の場合、3以上である。有機重合体（A）が、直鎖状の主鎖構造を有する重合体と、分岐鎖状の主鎖構造を有する重合体との混合物である場合、高分子鎖末端の数は、平均値として2と3との間の数値である。

[0024] 反応性ケイ素基は、重合体骨格中、及び高分子鎖末端中に存在しうる。また、高分子鎖末端中に2個以上の反応性ケイ素基が存在し得る。接着剤、シーリング材、弾性コーティング剤や粘着剤等に硬化性組成物を使用する場合には、有機重合体（A）において、反応性ケイ素基は、高分子鎖末端中に存在することが好ましい。

[0025] （反応性ケイ素基）

反応性ケイ素基は、加水分解によりシラノール基を生成させ得る基である。反応性ケイ素基がシラノール基を生成させた場合、有機重合体（A）が、シラノール基間の縮合反応により架橋される。

前述の通り反応性ケイ素基は、下記式（1）で表される基である。



[0026] 式（1）中、 R^1 は、炭素原子数1～20の炭化水素基である。 X は水酸基又は加水分解性基であり、2つの X は同じでもよく、異なってもよい。

[0027] 式（1）中の R^1 の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、及び n -ドデシル基等のアルキル基；ビニル基、イソプロペニル基、及びアリル基等の不飽和炭化水素基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トルイル基、及び1-ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの基の中では、アルキル基、及びアリール基が好ましく、メチル基、エチル基、及びフェニル基がより好ましく、メチル基、及びエチル基がさらに好ましく、メチ

ル基が特に好ましい。

[0028] 式(1)中のXは、水酸基、又は加水分解性基である。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であってよい。加水分解性基の具体例としては、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、及びアルケニルオキシ基等が挙げられる。これらの中では、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、及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メトキシ基、及びエトキシ基等のアルコキシ基がより好ましい。式(1)中の2つのXは、同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

[0029] 式(1)で表される反応性ケイ素基としては、特に限定されない。式(1)で表される反応性ケイ素基の具体例としては、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、及びジメトキシフェニルシリル基等が挙げられる。これらの中では、ジメトキシメチルシリル基が、原料入手が容易であることから好ましい。

[0030] (有機重合体(A)の主鎖構造について)

有機重合体(A)は、の主鎖構造は、特に限定されず、公知の種々の主鎖構造であってよい。主鎖構造の具体例として、ポリオキシエチレン重合体、ポリオキシプロピレン重合体、ポリオキシブチレン重合体、ポリオキシテトラメチレン重合体、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等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-イソプレン系共重合体、ポリブタジエン、及びこれらのポリオレフィン系重合体が水素添加された水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの重縮合体、及びラクトン類の開環重合体等のポリエステル系重合体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリ

ル酸エステル系単量体のラジカル重合により得られる（メタ）アクリル酸エステル系重合体；（メタ）アクリル酸エステル系単量体、酢酸ビニル、アクリロニトリル、及びスチレン等から選択される2種以上の単量体のラジカル重合により得られるビニル系共重合；ポリサルファイド系重合体；ジアリルフタレート系重合体等が挙げられる。なお、（メタ）アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステルの双方を意味する。

[0031] 透湿性が高いことに起因して1液型組成物としての深部硬化性が優れ、さらに接着性にも優れることから、主鎖構造としては、ポリオキシアルキレン系重合体、及び（メタ）アクリル酸エステル系重合体が特に好ましい。主鎖構造としては、ポリオキシアルキレン系重合体がより好ましく、ポリオキシプロピレンがさらに好ましい。

[0032] ポリオキシアルキレン系重合体は、 $-R^9-O-$ で表される繰り返し単位を有する重合体である。R⁹は、炭素原子数1～14の直鎖状、又は分岐鎖状のアルキレン基である。R⁹としては、炭素原子数2～4の直鎖状、又は分岐鎖状のアルキレン基がより好ましい。 $-R^9-O-$ で表される繰り返し単位の具体例としては、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)(CH_3)O-$ 、及び $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特に、硬化性組成物がシーラント、接着剤等に使用される場合には、オキシプロピレンの繰り返し単位を重合体主鎖構造の50重量%以上、好ましくは80重量%以上有するポリオキシプロピレン系重合体が、ポリオキシアルキレン系重合体として好ましい。かかるポリオキシアルキレン系重合体が、非晶質であるとともに比較的low粘度であるからである。

[0033] ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。

[0034] ポリオキシアルキレン系重合体としては、開始剤の存在下、重合触媒を用

いて、環状エーテル化合物の開環重合反応により得られる重合体が好ましい。

[0035] 環状エーテル化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、及びテトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの環状エーテル化合物は1種のみ使用されてもよく、2種以上を組合せて使用されてもよい。

これらの環状エーテル化合物の中では、非晶質で比較的low粘度なポリエーテル重合体を得られることから、プロピレンオキシドが特に好ましい。

[0036] 開始剤の具体例としては、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、及びソルビトール等のアルコール類；ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール等のポリオキシアルキレン系重合体等が挙げられる。

[0037] ポリオキシアルキレン系重合体の合成方法は特に限定されない。ポリオキシアルキレン系重合体の合成方法としては、例えば、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、特開昭61-215623号公報に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号公報、特公昭59-15336号公報、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、及び米国特許3427335号等に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平10-273512号公報に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、及び特開平11-060722号公報に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等が挙げられる。製造コストが低いことや、分子量分布

の狭い重合体を得られること等の理由から、複合金属シアン化物錯体触媒による重合法がより好ましい。

[0038] 有機重合体（A）の主鎖構造は、所望する効果が大きく損なわれない範囲で、ウレタン結合、及びウレア結合等のエーテル結合以外の他の結合を含んだポリオキシアルキレン系重合体を用いてもよい。このような主鎖構造を有する重合体の具体例としては、ポリウレタンプレポリマー、及びポリウレアプレポリマーを挙げることができる。

[0039] ポリウレタンプレポリマーは、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させる方法等の公知の方法により得ることができる。ポリウレアプレポリマーは、ポリアミン化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させる方法等の公知の方法により得ることができる。

ポリオール化合物、及びポリアミン化合物を、ポリイソシアネート化合物と反応させて得られる、ウレタン結合とウレア結合とを組み合わせる有するプレポリマーが主鎖構造であってもよい。

[0040] ポリオール化合物の具体例としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、及びポリエーテルポリエステルポリオール等が挙げられる。

[0041] ポリイソシアネート化合物の具体例としては、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロンジイソシアネート、及びヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0042] ポリウレタンプレポリマーの末端は、水酸基、及びイソシアネート基のいずれであってもよい。ポリウレアプレポリマーの末端は、アミノ基、及びイソシアネート基のいずれであってもよい。

[0043] 有機重合体（A）として、主鎖構造中にウレタン結合、ウレア結合、及びエステル結合から選択される1種以上の結合を有する重合体を含む硬化性組成物の硬化物では、熱等による、主鎖構造中のウレタン結合、ウレア結合、又はエステル結合の開裂により硬化物の強度が低下する場合がある。

[0044] 主鎖構造中にアミド結合を含む重合体を有機重合体として用いる場合、硬化性組成物の硬化性が向上する場合がある。アミド結合は、例えば、 $-NR^{10}-C(=O)-$ で表される。R¹⁰は、水素原子、又は置換基を有してもよい有機基である。主鎖構造中のアミド結合の量が適切な範囲内であると、重合体の粘度が低く、熱等によるアミド結合の開裂による硬化物の強度低下や、貯蔵による硬化性組成物の粘度上昇が起きにくく、硬化性組成物の作業性が良好である。

[0045] 有機重合体(A)が主鎖構造中にアミド結合を含む場合、アミド結合の数は、1分子あたりの平均数として、1~10個が好ましく、1.5~5個がより好ましく、2~3個がさらに好ましい。1分子あたりの平均数としてのアミド結合の数がかかる範囲内であると、硬化性組成物の硬化性が良好であり、有機重合体(A)の粘度が低く、有機重合体(A)、及び硬化性組成物の取り扱いが容易である。

[0046] 以上説明した重合体(A)としては、貯蔵安定性や作業性に優れた硬化性組成物を得るという点から、主鎖構造中に、ウレタン結合、ウレア結合、エステル結合、及びアミド結合を含まないポリオキシアルキレン系重合体が最も好ましい。

[0047] 有機重合体(A)としては、下記(a)から(d)のいずれかの方法により反応性ケイ素基を重合体に導入して得られた重合体が好ましい。

(a) 水酸基末端有機重合体の末端水酸基を炭素-炭素不飽和基に変換した後、炭素-炭素不飽和基を、 $HSiR^1X_2$ で表されるヒドロシランによりヒドロシリル化する方法。R¹、及びXは、それぞれ式(1)中のこれらと同様である。

(b) 水酸基末端有機重合体の末端水酸基に、 $OCN-W-SiR^1X_2$ で表されるイソシアネートアルキルシラン化合物を反応させる方法。Wは2価の有機基である。R¹、及びXは、それぞれ式(1)中のこれらと同様である。

(c) 水酸基末端有機重合体の末端水酸基を炭素-炭素不飽和基に変換した後、炭素-炭素不飽和基と、 $HS-W-SiR^1X_2$ で表されるメルカプトア

ルキルシラン化合物とのエンチオール反応を行う方法。Wは2価の有機基である。R¹、及びXは、それぞれ式(1)中のこれらと同様である。

(d) 水酸基末端有機重合体をポリイソシアネート化合物と反応させてNCO基末端有機重合体を合成した後、末端NCO基を、 $\text{HN R}^{11}\text{-W-S i R}^1\text{X}_2$ 、又は $\text{HS-W-S i R}^1\text{X}_2$ で表されるシラン化合物と反応させる方法。Wは2価の有機基である。R¹¹は水素原子、又はアルキル基である。R¹、及びXは、それぞれ式(1)中のこれらと同様である。

[0048] 上記(a)、及び(c)の方法において、末端の炭素-炭素不飽和基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アレニル基、及びプロパルギル基等が例示できる。

[0049] 上記(b)~(d)のいずれかの方法において、Wがメチレンであるシラン化合物を用いて得られる重合体(A)は非常に高い硬化性を示す。

[0050] (a)の方法は、貯蔵安定性が良好である有機重合体(A)を得やすい点で好ましい。(b)、(c)、及び(d)の方法は、比較的短い反応時間で高い転化率が得られることから好ましい。

[0051] (a)の方法による反応性ケイ素基の導入方法としては、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、及び米国特許4960844号等の各公報に提案されている方法、又は特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、及び同61-218632号の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシプロピレン重合体にヒドロシリル化等により反応性ケイ素基を導入する方法や、特開平3-72527号公報に提案されている方法が例示できる。

[0052] 有機重合体(A)の数平均分子量は、特に限定されない。有機重合体(A)の数平均分子量は、GPCにおけるポリスチレン換算分子量として、3,

000~100,000が好ましく、3,000~50,000がより好ましく、3,000~30,000が特に好ましい。数平均分子量が上記の範囲内であると、反応性ケイ素基の導入量が適度であることにより、製造コストを適度な範囲内に抑えつつ、扱いやすい粘度を有し作業性に優れる有機重合体(A)を得やすい。

[0053] 反応性ケイ素基導入前の重合体前駆体を、JIS K 1557の水酸基価の測定方法と、JIS K 0070に規定されたよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、重合体の構造(使用した重合開始剤によって定まる分岐度)を考慮して求めた末端基換算分子量として、有機重合体(A)の分子量を示すことも出来る。有機重合体(A)の末端基換算分子量は、重合体前駆体の一般的なGPC測定により求めた数平均分子量と上記末端基換算分子量の検量線を作成し、有機重合体(A)のGPCにより求めた数平均分子量を末端基換算分子量に換算して求めることも可能である。

[0054] 有機重合体(A)の分子量分布(M_w/M_n)は特に限定されない。有機重合体(A)の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的には、分子量分布は、好ましくは1.6以下であり、より好ましくは1.4以下であり、さらに好ましくは1.3以下であり、特に好ましくは1.2以下である。有機重合体(A)の分子量分布はGPC測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量から求めることが出来る。

[0055] 良好なゴム状硬化物を得るためには、有機重合体(A)の反応性ケイ素基は、高分子鎖末端に存在することが好ましい。反応性ケイ素基の数は高分子鎖末端あたり平均して0.5個以上であることが好ましく、0.6個以上がより好ましく、0.7個以上がさらに好ましく、0.8個以上が特に好ましい。反応性ケイ素基の数が0.5個以上であると、有機重合体(A)、及び硬化性組成物の硬化性が良好であり、硬化性組成物の硬化物が良好なゴム弾性を有する。

[0056] 1分子中の反応性ケイ素基の数は平均して1~7個が好ましく、1~4個

がより好ましく、1～3個が特に好ましい。

[0057] また、WO2013/180203号公報に記載されるように、高分子鎖末端に2つ以上の反応性ケイ素基を有する有機重合体も有機重合体(A)として用いることができる。このような有機重合体(A)は高い硬化性を示し、得られる硬化物が高い強度や高い還元性を有することを期待できる。

[0058] 有機重合体(A)の市販されている製品の具体例としては、カネカMSポリマー(登録商標)、及びカネカサイリル(登録商標)等の各種反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン製品、カネカTAポリマー(登録商標)、及びKANAKA XMAP(登録商標)等の反応性ケイ素基含有ポリ(メタ)アクリル酸エステル製品、EPION(登録商標)等の反応性ケイ素基含有ポリイソブチレン製品等が挙げられる。これらの市販の有機重合体(A)は、いずれも株式会社カネカの製品である。

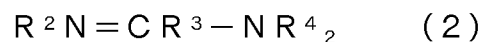
[0059] <硬化触媒(B)>

硬化性組成物は、加水分解縮合により有機重合体(A)を硬化させる硬化触媒(B)を含有する。

硬化触媒(B)は、アミジン化合物(b1)、及びチタン化合物(b2)を含む。

[0060] (アミジン化合物(b1))

アミジン化合物(b1)は、下記式(2)で表される化合物である。



[0061] 式(2)中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素原子数1～20の炭化水素基である。2つの R^4 は同じであってもよく、異なってもよい。 R^2 、 R^3 、及び2つの R^4 のうち任意の2つが結合して環を形成していてもよい。

置換基を有してもよい炭化水素基同士が結合して環を形成する場合、2つの置換基を有してもよい炭化水素基同士から1つずつ水素原子が除かれるとともに、置換基を有してもよい炭化水素基上の除かれた水素原子が結合していた原子同士が単結合で連結されることで環が形成される。

なお、炭化水素基が置換基を有する場合、置換基に含まれる窒素原子や酸素原子等のヘテロ原子に結合する水素原子が除かれてもよい。

水素原子と、置換基を有してもよい炭化水素基が結合して環を形成する場合について、 R^3 が水素原子であり、 R^4 が置換基を有してもよい炭化水素基である場合を例示に説明する。この場合、 R^3 としての水素原子と、置換基を有してもよい炭化水素基上の1つの水素原子とが除かれるとともに、 R^3 としての水素原子が結合していた炭素原子と、 R^4 としての置換基を有してもよい炭化水素基上の除かれた水素原子が結合していた原子とが単結合で連結されることで環が形成される。

R^2 、 R^3 、及び2つの R^4 のうち任意の2つが結合して環を形成する場合、例えば、 R^2 と一方の R^4 とが結合して環を形成するとともに、 R^3 と他方の R^4 とが結合して環を形成してもよく、 R^2 と R^3 とが環を形成するとともに、2つの R^4 が環を形成してもよい。

[0062] R^2 、 R^3 、及び R^4 としての炭化水素基は、置換基を有してもよい。 R^2 、 R^3 、及び R^4 としての炭化水素基が有してもよい置換基の例としては、ハロゲン原子、アミノ基、炭素原子数1~4のアルキルアミノ基、炭素原子数2~4のジアルキルアミノ基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、及び水酸基等が挙げられる。

R^2 、 R^3 、及び R^4 としての炭化水素基の炭素原子数、置換基の炭素原子数を除いた数として、1~12が好ましく、1~6がより好ましく、1~4がさらに好ましい。

R^2 、 R^3 、及び R^4 として炭化水素基の具体例は、前述の R^1 としての炭化水素基の具体例と同様である。 R^1 としての炭化水素基として例示された基が、上記の置換基で置換された基も好ましい。

R^2 、 R^3 、及び2つの R^4 のうちの2つが結合して形成される環としては五員環、六員環、又は七員環が挙げられ、好ましくは六員環、又は七員環である。

アミジン化合物(b1)としては、少なくとも1つの環構造を含むアミジ

ン（すなわち、環式アミジン）が好ましく、2つの環構造を含む環式アミジン（すなわち、二環式アミジン）がより好ましい。

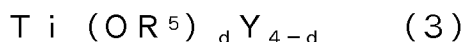
[0063] アミジン化合物の具体例としては、1, 2-ジメチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 2-ジエチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-n-プロピル-2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-イソプロピル-2-メチル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-n-プロピル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、及び1-エチル-2-イソプロピル-1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン等の環式アミジン；DBU（1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン）、DBN（1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン）等の二環式アミジン；グアニジン、ジシアンジアミド、1-メチルグアニジン、1-エチルグアニジン、1-シクロヘキシルグアニジン、1-フェニルグアニジン、1-(*o*-トリル)グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 3-ジメチルグアニジン、1, 2-ジフェニルグアニジン、1, 1, 2-トリメチルグアニジン、1, 2, 3-トリメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、1, 1, 2, 3, 3-ペンタメチルグアニジン、2-エチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-n-プロピルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソプロピルグアニジン、2-n-ブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、2-tert-ブチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、1, 2, 3-トリシクロヘキシルグアニジン、1-ベンジル-2, 3-ジメチルグアニジン、1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エン、7-エチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エン、7-n-プロピル-1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エン、7-イソプロピル-1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカ-5-エ

ン、7-n-ブチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカー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] デカー5-エン、7-n-オクチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ [4. 4. 0] デカー5-エン等のグアニジン；ビグアニド、1-メチルビグアニド、1-エチルビグアニド、1-n-ブチルビグアニド、1-(2-エチルヘキシル) ビグアニド、1-n-オクタデシルビグアニド、1, 1-ジメチルビグアニド、1, 1-ジエチルビグアニド、1-シクロヘキシルビグアニド、1-アリルビグアニド、1-フェニルビグアニド、1-(o-トリル) ビグアニド、1-モルホリノビグアニド、1-n-ブチル-N2-エチルビグアニド、1, 1'-エチレンビスビグアニド、1, 5-エチレンビグアニド、1-[3-(ジエチルアミノ) プロピル] ビグアニド、1-[3-(ジブチルアミノ) プロピル] ビグアニド、N', N' '-ジヘキシル-3, 12-ジイミノ-2, 4, 11, 13-テトラアザテトラデカンジアミジン等のビグアニド化合物等が挙げられる。

[0064] 非ブリード性の点で、アミジン化合物 (b1) の使用量は、有機重合体 (A) 100重量部に対して、0.1~4.0重量部が好ましく、0.2~3.0重量部がより好ましく、0.3~2.0重量部がさらに好ましい。

[0065] (チタン化合物 (b2))

チタン化合物 (b2) は、下記式 (3) で表される化合物である。



[0066] 式 (3) 中、R⁵は、置換基を有してもよい炭素原子数1~20の炭化水素基である。Yは、キレート配位化合物である。dは、0~4の整数である。

R⁵としての炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても、芳香族炭化水素基であってもよい。R⁵としての炭化水素基が脂肪族炭化水素基である場合、当該脂肪族炭化水素基は、1以上の不飽和結合を有していてもよい。R⁵としての炭化水素基が脂肪族炭化水素基である場合、当該脂肪族炭化水素基の構造は、直鎖状であっても、分岐鎖状であって、環状であっても、これらの構造の組み合わせであってもよい。

R⁵としての炭化水素基は、置換基を有してもよい。R⁵としての炭化水素基は、置換基を有さないのが好ましい。R⁵としての炭化水素基が有してもよい置換基の例は、R²、R³、及びR⁴としての炭化水素基が有してもよい置換基の例と同様である。

R⁵としての炭化水素基の炭素原子数は1～12が好ましく、1～6がより好ましく、1～4がさらに好ましい。

R⁵としての炭化水素基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、及びフェニル基が好ましい。

[0067] Yとしてのキレート配位化合物としては、2座の有機配位子が好ましい。キレート配位化合物としては、 β -ジケトン、及び β -ケトエステルが挙げられる。

β -ジケトンの具体例としては、アセチルアセトン (ACAC)、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、テノイルトリフルオロアセトン、ジピバロイルメタン、ジベンゾイルメタン、及びアスコルビン酸が挙げられる。 β -ケトエステルの具体例としては、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸-*n*-プロピル、アセト酢酸-*iso*-プロピル、アセト酢酸-*n*-ブチル、アセト酢酸-*iso*-ブチル、アセト酢酸-*tert*-ブチル、アセト酢酸-2-メトキシエチル、及び3-オキソペンタン酸メチルが挙げられる。

[0068] チタン化合物 (b2) の具体例としては、テトラメトキシチタン、トリメトキシエトキシチタン、トリメトキシイソプロポキシチタン、トリメトキシブトキシチタン、ジメトキシジエトキシチタン、ジメトキシジイソプロポキシチタン、ジメトキシジブトキシチタン、メトキシトリエトキシチタン、メトキシトリイソプロポキシチタン、メトキシトリブトキシチタン、テトラエトキシチタン、トリエトキシイソプロポキシチタン、トリエトキシブトキシチタン、ジエトキシジイソプロポキシチタン、ジエトキシジブトキシチタ

ン、エトキシトリイソプロポキシチタン、エトキシトリブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、トリイソプロポキシブトキシチタン、ジイソプロポキシジブトキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラtert-ブトキシチタン、ビス（アセチルアセトナート）ジイソプロポキシチタン、ビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシチタン、及びビス（エチルアセトアセテート）ジイソブトキシチタン等が挙げられる。また、これらの縮合物もチタン化合物（b2）として用いることができる。

良好な硬化性が得られる観点から、テトラアルコキシチタンが好ましく、テトライソプロポキシチタンが特に好ましい。

[0069] 入手性、有機重合体（A）との相溶性、硬化性の点から、テトライソプロポキシチタン、テトラtert-ブトキシチタン、ビス（アセチルアセトナート）ジイソプロポキシチタン、ビス（エチルアセトアセテート）ジイソブトキシチタン、及びビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシチタンがより好ましく、ビス（エチルアセトアセテート）ジイソブトキシチタン、及びビス（エチルアセトアセテート）ジイソプロポキシチタンが特に好ましい。チタン化合物（b2）は単一の成分を用いても複数の成分を併用してもよい。

チタン化合物（b2）は単一の成分を用いても複数の成分を併用してもよい。

なお、チタン化合物（b2）と、アミジン化合物（b1）とは、硬化性組成物に別々に加えられてもよく、予め両者が混合された混合物として硬化性組成物に加えられてもよい。

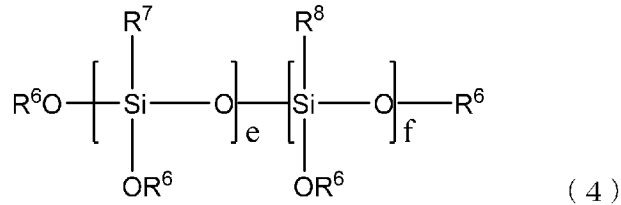
[0070] 速硬化性と低黄変性の点で、チタン化合物（b2）の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対して、0.1～5.0重量部が好ましく、0.5～4.5重量部がより好ましく、1.0～4.0重量部がさらに好ましい。

また、アミジン化合物（b1）に対するチタン化合物（b2）の重量比率（b2）／（b1）は、1.0～10が好ましく、1.0～5.0がより好ましい。

[0071] <シラン縮合物 (C)>

シラン縮合物 (C) は、下記式 (4) で表される構造を有する化合物である。

[化3]



[0072] 式 (4) 中、 R^6 は、メチル基又はエチル基である。 R^6 は、同じであってもよく、異なってもよい。 R^7 、 R^8 は、置換基を有してもよい炭素原子数 1~20 の炭化水素基である。 R^7 、 R^8 は、同じであってもよく、異なってもよい。 e 、 f は、1~50 の整数である。

[0073] シラン縮合物 (C) は、加水分解性ケイ素基を有するシラン化合物モノマーを縮合させ、オリゴマー化又はポリマー化することにより得ることができる。

シラン縮合物 (C) を形成するシラン化合物モノマーの具体例としては、ビニルトリメトキシシラン、及びビニルトリエトキシシラン等のビニルトリアルコキシシラン；アリルトリメトキシシラン、及びアリルトリエトキシシラン等のアリルトリアルコキシシラン； 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 -(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)アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -(2-(2-アミノエチル)アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シク

ロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N-ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、及び（2-アミノエチル）アミノメチルトリメトキシシラン等のアミノ基含有トリアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、及びイソプロピルトリエトキシシラン等のアルキルトリアルコキシシラン；シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘプチルトリメトキシシラン、シクロヘプチルトリエトキシシラン、2-メチルシクロヘキシルトリメトキシシラン、2-メチルシクロヘキシルトリエトキシシラン、3-メチルシクロヘキシルトリメトキシシラン、3-メチルシクロヘキシルトリエトキシシラン、4-メチルシクロヘキシルトリメトキシシラン、及び4-メチルシクロヘキシルトリエトキシシラン等のシクロアルキルトリアルコキシシラン；フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、1-ナフチルトリメトキシシラン、及び1-ナフチルトリエトキシシラン等のアリールトリアルコキシシラン；ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、フェネチルトリメトキシシラン、及びフェネチルトリエトキシシラン等のアラルキルトリアルコキシシランが挙げられる。

これらの中でも、ビニルトリアルコキシシラン、アミノ基含有トリアルコキシシラン及びアルキルトリアルコキシシランから選択される少なくとも1種類のトリアルコキシシランを用いて、シラン縮合物（C）が形成されるのが好ましく、ビニルトリメトキシシラン、アミノ基含有トリメトキシシラン、及びアルキルトリメトキシシランから選択される少なくとも1種類のトリメトキシシランを用いて、シラン縮合物（C）が形成されるのがより好ましい。

[0074] シラン縮合物（C）の具体例としては、Evonik社のDynasylian6490、Dynasylian6498、及びDynasylian11

46等が挙げられる。

[0075] シラン縮合物（C）が硬化性組成物に添加される場合、シラン化合物モノマーが硬化性組成物に添加される場合に比べ、硬化性組成物が速く硬化する。

[0076] 速硬化性の点で、シラン縮合物（C）の使用量は、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、0.3～15重量部がより好ましく、0.5～10重量部がさらに好ましい。

なお、硬化性組成物が、シラン縮合物（C）とともに、後述する接着性付与剤、物性調整剤、脱水剤等として使用されるシランカップリング剤（シラン化合物）を含む場合がある。シランカップリング剤は、典型的には、上記のシラン化合物モノマーに該当する。

硬化性組成物がシランカップリング剤を含む場合、シラン縮合物（C）の使用量は、シラン縮合物（C）の質量と、シランカップリング剤の質量との合計に対して、20質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、40質量%以上がさらに好ましく、50質量%以上がさらにより好ましく、70質量%以下が特に好ましい。

速硬化性の点だけからは、硬化性組成物がシランカップリング剤を含まないのが好ましい。

[0077] <その他の添加剤>

硬化性組成物は所望する効果が損なわれない範囲で、有機重合体（A）、硬化触媒（B）、及びシラン縮合物（C）以外のその他の添加剤を含んでもよい。その他の添加剤としては、硬化触媒（B）以外のシラノール縮合触媒、充填剤、接着性付与剤、可塑剤、溶剤、希釈剤、チキソ性付与剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、物性調整剤、粘着付与樹脂、エポキシ基を含有する化合物、光硬化性物質、酸素硬化性物質、エポキシ樹脂、その他の樹脂、表面性改良剤、発泡剤、硬化性調整剤、難燃剤、シリケート、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、及び防かび剤等が挙げられる。

[0078] (シラノール縮合触媒)

硬化性組成物は、有機重合体（A）が有する反応性ケイ素基間の加水分解縮合反応を促進し、重合体を鎖延長、又は架橋させる目的で、前述の硬化触媒（B）以外のシラノール縮合触媒を含んでいてもよい。

シラノール縮合触媒としては、例えば、有機錫化合物、カルボン酸金属塩、アミン化合物、カルボン酸、金属アルコキシド、無機酸等が挙げられる。

シラノール縮合触媒は、異なる2種類以上の触媒を併用して使用してもよい。

シラノール縮合触媒の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対して、0.001～20重量部が好ましく、0.01～15重量部がより好ましく、0.01～10重量部が特に好ましい。

[0079] (充填剤)

硬化性組成物には、種々の充填剤が配合されてもよい。充填剤としては、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、及びカーボンブラック等の補強性充填剤；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、及び樹脂粉末等の充填剤；石綿、ガラス繊維、及びフィラメントのような繊維状充填剤等が挙げられる。

樹脂粉末としては、PVC粉末、及びPMMA粉末等が挙げられる。

充填剤を使用する場合、充填剤の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対して1～300重量部が好ましく、10～200重量部がより好ましい。

[0080] これらの充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、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、及び活性亜鉛華等から選ばれる充填剤が好ましく使

用できる。その使用量は、有機重合体（A）100重量部に対し、1～200重量部が好ましい。また、低強度で破断伸びが大きい硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、及びシラスバルーン等から選ばれる充填剤を有機重合体（A）100重量部に対して、5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。

[0081] 硬化性組成物は、硬化物の軽量化（低比重化）の目的でバルーンのような球状中空体を含んでいてもよい。

バルーンとは、内部が中空の球状充填剤である。バルーンの方法としては、ガラス、シラス、及びシリカ等の無機系の材料、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サラン、及びアクリルニトリル等の有機系の材料が挙げられる。バルーンの方法は、これら材料に限定されない。バルーンの方法は、無機系の材料と有機系の材料とからなる複合材料であってもよい。また、バルーンの方法として、複数の層が積層されていてもよい。また、バルーンは、1種を単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。バルーンの方法は、表面加工されていたり、コーティングされていたり、各種の表面処理剤で処理されていたりしてもよい。例えば、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等でコーティングされた有機系のバルーンや、シランカップリング剤で表面処理された無機系のバルーンを用いることができる。

[0082] バルーンの粒径は、3～200 μm であることが好ましく、特に10～110 μm であることが好ましい。バルーンの粒径が上記の範囲内であると、適度な量のバルーンの使用により所望する程度に硬化物を軽量化でき、表面における凹凸の発生や、伸びの低下を抑制しつつ硬化物を形成できる。

[0083] 球状中空体（バルーン）の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対して、0.01～30重量部が好ましい。下限は0.1重量部がより好ましく、上限は20重量部がより好ましい。上記の範囲内の量の球状中空体を用いると、硬化物の伸びや破断強度を保持しつつ、作業性を改善することがで

きる。

[0084] (接着性付与剤)

硬化性組成物は、接着性付与剤を含んでいてもよい。接着性付与剤の例としては、前述のシラン縮合物(C)に該当しないシランカップリング剤が挙げられる。

シランカップリング剤は、分子内に加水分解性ケイ素基と、加水分解性ケイ素基以外の官能基とを有する化合物である。シランカップリング剤を使用することで、ガラス、アルミニウム、ステンレス、亜鉛、銅、及びモルタル等の無機基材や、塩化ビニル、アクリル、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリカーボネート等の有機基材である各種被着体に、硬化性組成物を適用した場合に、ノンプライマー条件、又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硬化性組成物を使用した場合には、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。シランカップリング剤は、上記の機能の他にも脱水剤、物性調整剤、無機充填材の分散性改良剤等としての機能を奏し得る。

[0085] シランカップリング剤が有する加水分解性ケイ素基における加水分解性基としては、特に限定されない。加水分解性基としては、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、及びメルカプト基等が挙げられる。これらの中では、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、及びアリーロキシ基が、活性が高い点で好ましい。塩素原子、及びアルコキシ基は、シランカップリング剤への導入が容易であり好ましい。加水分解性が穏やかで取扱いやすいことからメトキシ基、及びエトキシ基等のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、及びエトキシ基が特に好ましい。また、エトキシ基やイソプロペニルオキシ基は、反応により脱離する化合物がそれぞれエタノール、アセトンであり、安全性の点で好ましい。シランカップリング剤中のケイ素原子と結合する加水分解性基の個数は、良好な接着性を確保するために3個が好ましい

場合がある。また、硬化性組成物の貯蔵安定性を確保するためには2個が良い場合がある。

[0086] シランカップリング剤を接着性付与剤として使用する場合、加水分解性ケイ素基と、置換あるいは非置換のアミノ基とを有するアミノシランカップリング剤が、接着性改善効果が大きいことから好ましい。置換アミノ基における置換基としては、特に限定されない。当該置換基としては、例えばアルキル基、アラルキル基、及びアリーール基等が挙げられる。

[0087] アミノ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 -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 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-(2-アミノエチル)アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N-ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、及びビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン等のアミノ基含有シラン類；N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリ

エトキシシリル) - 1 - プロパンアミン等のケチミン型シラン類を挙げることができる。

[0088] これらのうち、硬化物の良好な接着性を得るためには、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、及び γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。アミノシランカップリング剤は1種類のみ使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。 γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシランは、他のアミノシランに比べて刺激性があることが指摘されている。 γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシランを減量する代わりに、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランを併用することで刺激性を緩和させることができる。硬化性組成物の良好な貯蔵安定性を確保するためには、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、及び γ - (2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

[0089] アミノ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 -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、及び 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カップリング剤； γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、(イソシアネートメチル) トリメトキシシラン、及び(イソシアネートメチル) ジメトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シランカップリング剤； 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、及びメルカプトメチルトリエトキシシラン等のメルカプト基含有シランカ

カップリング剤； 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、及び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カップリング剤；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、及び γ -アクリ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カップリング剤； 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カップリング剤；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カップリング剤等を挙げることができる。

[0090] これらのうち、硬化物の良好な接着性を得るためには、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、及び γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

[0091] 上記シランカップリング剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

シランカップリング剤の使用量は、所望する効果が損なわれない範囲で特に限定されない。シランカップリング剤の使用量は、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。

[0092] （可塑剤）

硬化性組成物は、可塑剤を含んでいてもよい。可塑剤の添加により、硬化性組成物の粘度、及びスランプ性や、硬化物の引張り強度、及び伸び等の機械特性を調整できる。

[0093] 可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート（DINP）、ジヘプチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ジイソデシルフタレート（DIDP）、及びブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル（B）以外のフタル酸エステル化合物；ビス（2-エチルヘキシル）-1,4-ベンゼンジカルボキシレート等のテレフタル酸エ

ステル化合物；1，2-シクロヘキサジカルボン酸ジイソノニルエステル等の非フタル酸エステル化合物；アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、コハク酸ジイソデシル、及びアセチルクエン酸トリブチル等の脂肪族多価カルボン酸エステル化合物；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の不飽和脂肪酸エステル化合物；アルキルスルホン酸フェニルエステル；トリクレジルホスフェート、及びトリブチルホスフェート等のリン酸エステル化合物；トリメリット酸エステル化合物；塩素化パラフィン；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油；プロセスオイル；エポキシ化大豆油、及びエポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤等を挙げることができる。

テレフタル酸エステル化合物の具体例としては、EASTMAN 168（商品名、EASTMAN CHEMICAL製）が挙げられる。非フタル酸エステル化合物の具体例としては、Hexamol DINCH（商品名、BASF製）が挙げられる。アルキルスルホン酸フェニルエステルの具体例としては、Mesamol（商品名、LANXESS製）が挙げられる。

[0094] 高分子可塑剤を使用することもできる。高分子可塑剤を使用すると、低分子可塑剤を使用した場合に比較して、硬化物の初期の物性を長期にわたり維持することができる。さらに、該硬化物にアルキド塗料を塗付した場合の乾燥性（塗装性）が改良される。

[0095] 高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モノマーの重合体であるビニル系重合体；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、及びペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールやポリオールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、及びフタル酸等の2塩基酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、及びジプロピレングリコール等の2価アルコールとから得られるポリエステル系可塑剤；数平均分子量500以上、さらには1,000以上のポリエチレングリコール、

ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール；これらポリエーテルポリオールのヒドロキシ基をエステル基、エーテル基等に変換した誘導体；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等が挙げられる。高分子可塑剤は、これらに限定されない。

[0096] 高分子可塑剤は、有機重合体（A）と相溶するのが好ましい。この点から、ポリエーテル類やビニル系重合体が好ましい。ポリエーテル類を可塑剤として使用すると、表面硬化性、及び深部硬化性が改善され、貯蔵後の硬化遅延も起こらない。ポリエーテル類の中では、ポリプロピレングリコールがより好ましい。また、ビニル系重合体は、重合体（A）との相溶性の点と、硬化物の耐候性、及び耐熱性の点とから好ましい。ビニル系重合体の中では、アクリル系重合体、及び／又はメタクリル系重合体が好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステル等のアクリル系重合体がさらに好ましい。ビニル系重合体の合成法としては、分子量分布が狭く、低粘度の重合体を得られることから、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さらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されている、アクリル酸アルキルエステル系単量体を高温・高圧で連続塊状重合する、いわゆるSGOプロセスも、ビニル系重合体の製造方法として好ましい。

[0097] 高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15,000が好ましく、800～10,000がより好ましく、1,000～8,000がさらに好ましく、1,000～5,000が特に好ましく、1,000～3,000が最も好ましい。

高分子可塑剤の数平均分子量が上記の範囲内であると、熱や降雨等による硬化物からの可塑剤の経時的な流出を抑制しつつ、硬化物の初期の物性を長期にわたり維持でき、硬化性組成物が適度な粘度を有し、硬化性組成物の作業性が良好である。

高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましい。

具体的には、分子量分布は、1.80未満が好ましく、1.70以下がより好ましく、1.60以下がなお好ましく、1.50以下がさらに好ましく、1.40以下が特に好ましく、1.30以下が最も好ましい。

[0098] ビニル系重合体の数平均分子量は、GPC法で測定される。ポリエーテル系重合体の数平均分子量は、末端基分析法で測定される。また、分子量分布 (M_w/M_n) はGPC法 (ポリスチレン換算) で測定される。

[0099] 高分子可塑剤は、反応性ケイ素基を有していても、有していなくてもよい。高分子可塑剤が反応性ケイ素基を有する場合、高分子可塑剤が反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。高分子可塑剤が反応性ケイ素基を有する場合、反応性ケイ素基の数は、1分子に対し平均して1個以下が好ましく、0.8個以下がより好ましい。反応性ケイ素基有する可塑剤、特に反応性ケイ素基を有するポリエーテル系重合体を使用する場合、その数平均分子量は、有機重合体 (A) より低いことが必要である。

[0100] 可塑剤の使用量は、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重量部がさらに好ましい。可塑剤の使用量が上記の範囲内であると、可塑剤の使用による所望する効果を十分に得つつ、機械的強度に優れる硬化物を形成できる。可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。低分子可塑剤と高分子可塑剤とを併用してもよい。これらの可塑剤は、重合体 (A) を製造する際に、有機重合体 (A) に配合されてもよい。

[0101] (溶剤、希釈剤)

硬化性組成物は、溶剤、又は希釈剤を含んでいてもよい。溶剤、及び希釈剤としては、特に限定されない。溶剤、及び希釈剤としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、及びエーテル等を使用できる。溶剤、又は希釈剤を使用する場合、硬化性組成物を屋内で使用した時の空気への汚染の問題から、溶剤の沸点は、150℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、250℃以上が特に好ましい。上記溶剤、又は希釈剤は単独で用いてもよく、2

種以上併用してもよい。

[0102] (チキソ性付与剤)

硬化性組成物は、必要に応じてタレを防止し、作業性を良くするためにチキソ性付与剤を含んでいてもよい。チキソ性付与剤としては特に限定されない。チキソ性付与剤としては、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。商品名としては、ディスパロン6500、ディスパロン308、ディスパロン6300、Crayvallac SL、及びCrayvallac SLT等が挙げられる。これらのチキソ性付与剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

チキソ性付与剤の使用量は、重合体(A)100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましい。

[0103] (酸化防止剤)

硬化性組成物は、酸化防止剤(老化防止剤)を含んでいてもよい。酸化防止剤を使用すると、硬化物の耐候性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系化合物、モノフェノール系化合物、ビスフェノール系化合物、ポリフェノール系化合物が例示でき、特にヒンダードフェノール系が好ましい。

酸化防止剤としては、例えば、イルガノックス245、イルガノックス1010、イルガノックス1035、イルガノックス1076、イルガノックス1135、イルガノックス1330、イルガノックス1520(以上いずれもBASF製)；SONGNOX1076(SONGWON製)、BHTが挙げられる。

チヌビン622LD、チヌビン144、チヌビン292、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL(以上いずれもBASF製)；アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-62、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-63、アデカスタブLA-68(以上いずれも株式会社ADEKA製)；サノールLS-2626、サノールLS-1

114、サノールLS-744（以上いずれも三共ライフテック株式会社製）；ノクラックCD（大内新興化学工業株式会社製）等のヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。

他に、SONGNOX4120、ナウガード445、OKABEST CLX050等の酸化防止剤も使用できる。

酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-194731号公報にも記載されている。

酸化防止剤の使用量は、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。

[0104]（光安定剤）

硬化性組成物は、光安定剤を含んでいてもよい。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、及びベンゾエート系化合物等が挙げられる。光安定剤としては、ヒンダードアミン系化合物が特に好ましい。

光安定剤の使用量は、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。

光安定剤の具体例は、例えば、特開平9-194731号公報に記載されている。

[0105] 硬化性組成物に光硬化性物質を配合する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平5-70531号公報に記載されているように、ヒンダードアミン系光安定剤として第三級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが硬化性組成物の保存安定性改良のために好ましい。第三級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としては、チヌビン123、チヌビン144、チヌビン249、チヌビン292、チヌビン312、チヌビン622LD、チヌビン765、チヌビン770、チヌビン880、チヌビン5866、チヌビンB97、CHIMASSORB119FL、CHIMASSORB944LD（以上いずれもBASF製）；アデカスタブLA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-68（以上いずれも株式会

社 ADEKA 製) ; サノール LS-292、LS-2626、LS-765、LS-744、LS-1114 (以上いずれも三共ライフテック株式会社製)、SABOSTAB UV91、SABOSTAB UV119、SONGSORB CS5100、SONGSORB CS622、SONGSORB CS944 (以上いずれも SONGWON 製)、ノクラック CD (大内新興化学工業株式会社製) 等を例示できる。

[0106] (紫外線吸収剤)

硬化性組成物は、紫外線吸収剤を含んでいてもよい。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチレート系化合物、トリアジン系化合物、置換トリル系化合物、及び金属キレート系化合物等を例示できる。これらの中では、ベンゾトリアゾール系化合物が特に好ましい。ベンゾトリアゾール系化合物の具体例としては、チヌビン 234、チヌビン 326、チヌビン 327、チヌビン 328、チヌビン 329、チヌビン 350、チヌビン 571、チヌビン 900、チヌビン 928、チヌビン 1130、チヌビン 1600 (以上いずれも BASF 製) ; SONGSORB 3290 (SONGWON 製) が挙げられる。トリアジン系化合物の具体例としては、チヌビン 400、チヌビン 405、チヌビン 477、チヌビン 1577ED (以上いずれも BASF 製) ; SONGSORB CS400、SONGSORB 1577 (SONGWON 製) が挙げられる。ベンゾフェノン系化合物の具体例としては、SONGSORB 8100 (SONGWON 製) が挙げられる。

紫外線吸収剤の使用量は、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。フェノール系酸化防止剤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とを併用するのが好ましい。

酸化防止剤、光安定剤、及び紫外線吸収剤が混合された製品として、Adworks IBC760 (Clariant 製) を使用できる。

[0107] (物性調整剤)

硬化性組成物は、必要に応じて、硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を含んでいてもよい。物性調整剤としては、特に限定されない。物性調整剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*- β -アミノエチル- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。物性調整剤を用いることにより、硬化物の硬度を上げたり、逆に硬化物の硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0108] 特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。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、特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物が挙げられる。また、加水分解によりトリメチルシラノール等のトリアルキルシラノールを生成する、ヘキサノール、オクタノール、及びデカノール等のアルキルアルコールの誘導体、特開平11-241029号公報に記載されている、加水分解によりトリメチルシラノール等のトリアルキルシラノールを生成する、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、又はソルビトール等の水酸基数が3以上の多価アルコールの誘導体を挙げるができる。

特開平7-258534号公報に記載されているような、加水分解によりトリメチルシラノール等のトリアルキルシラノールを生成するシリコン化合物を生成するオキシアルキレン重合体の誘導体も挙げるができる。さらに特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な加水分解性ケイ素含有基と、加水分解によりモノシラノール含有化合物となりうるケイ素含有基とを有する重合体を使用することもできる。

物性調整剤は重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲で使用される。

[0109] (粘着付与樹脂)

硬化性組成物は、硬化物の基材への接着性や密着性を高める等の目的で、粘着付与樹脂を含んでいてもよい。粘着付与樹脂としては、特に制限はなく、種々の硬化性組成物において通常使用されている粘着付与樹脂を用いることができる。

粘着付与樹脂の具体例としては、テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、テルペーンフェノール樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、キシレンフェノール樹脂、シクロペンタジエーンフェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、スチレン系ブロック共重合体、スチレン系ブロック共重合体の水素添加物、石油樹脂、水添石油樹脂、及びDCPD樹脂等が挙げられる。石油樹脂としては、例えば、C5炭化水素樹脂、C9炭化水素樹脂、及びC5C9炭化水素共重合樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

粘着付与樹脂の使用量は、重合体(A)100重量部に対して2~100重量部が好ましく、5~50重量部がより好ましく、5~30重量部がさらに好ましい。かかる範囲内の量の粘着付与樹脂を用いると、基材への接着性

、密着性が良好な硬化物を形成できる。硬化性組成物が適度な粘度を有し、硬化性組成物の取り扱い性が良好である。

[0110] (エポキシ基を含有する化合物)

硬化性組成物は、エポキシ基を含有する化合物を含んでいてもよい。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としては、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、エピクロルヒドリン誘導体、及びこれらの混合物等が例示できる。エポキシ基を有する化合物の具体例としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、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、及びエポキシブチルステアレート等が挙げられる。

エポキシ基を含有する化合物の使用量は、重合体(A)100重量部に対して、0.5~50重量部が好ましい。

[0111] (エポキシ樹脂)

硬化性組成物にはエポキシ樹脂を含んでいてもよい。エポキシ樹脂を含む硬化性組成物は、接着剤、特に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂類や、ノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

重合体(A)の重量と、エポキシ樹脂の重量との比率は、重量比で(重合体(A)の重量)/(エポキシ樹脂の重量)として、100/1~1/100の範囲が好ましい。重合体(A)とエポキシ樹脂とが上記の比率で使用されると、衝撃強度や強靭性に優れる高強度の硬化物を形成しやすい。

エポキシ樹脂を用いる場合、硬化性組成物は、エポキシ樹脂とともに硬化剤を含んでいてもよい。硬化剤の種類は特に限定されず、一般に使用される硬化剤を用いることができる。

硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂100重量部に対し、0.1~300重量部が好ましい。

[0112] (光硬化性物質)

硬化性組成物は、光硬化性物質を含んでいてもよい。光硬化性物質を使用すると硬化物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硬化物の耐候性を改善できる。光硬化性物質としては、有機単量体、オリゴマー、及び樹脂等の種々の化合物が知られている。また、光硬化性物質を含む組成物も多数知られている。代表的な光硬化性物質としては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類、及びアジド化樹脂等がある。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系不飽和基、又はメタクリル系不飽和基を1以上有するモノマー、オリゴマー、又はこれらの混合物が挙げられる。

光硬化性物質の使用量は、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。かかる範囲内の量の光硬化性物質が使用されると、耐候性に優れ、ひび割れの発生が抑制された柔軟な硬化物を形成しやすい。

[0113] (酸素硬化性物質)

硬化性組成物は、酸素硬化性物質を含んでいてもよい。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を例示できる。硬化性物質が酸素硬化性物質を含むと、酸素硬化性物質が空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜が形成される。硬化物の表面に硬化被膜が形成されることにより、硬化物表面における、べたつきや、ゴミやホコリの付着を防止できる。酸素硬化性物質の具体例としては、キリ油、及びアマニ油等の乾性油；乾性油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、及びシリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、又は1,3-ペンタジエン等のジエン系化合物を重合、又は共重合させて得られる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、又はC5~C8ジエンの重合体等の液状重合体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

酸素硬化性物質の使用量は、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。かかる範囲

内の量の酸素硬化性物質を用いると、表面がゴミやホコリにより汚染されにくく、引張り特性等の機械的特性に優れる硬化物を形成しやすい。特開平3-160053号公報に記載されるように、酸素硬化性物質は、好ましくは光硬化性物質と併用される。

[0114] <硬化性組成物の調製>

硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することが可能である。有機重合体(A)、縮合触媒(B)、及びシラン縮合物(C)と、必要に応じて、前述の任意成分とを混合することにより、1液型の硬化性組成物を調製できる。硬化剤組成物が硬化触媒(B)と、シラン縮合物(C)と、充填剤、可塑剤、及び水等の成分とが混合された硬化剤としての配合材と、別途調製された有機重合体(A)を含む組成物とを使用前に混合する2成分型として調製することもできる。作業性の点からは、1成分型が好ましい。

なお、硬化性組成物の調製において、シラン縮合物(C)は前述のシラン化合物モノマーと他の成分と混合した後に縮合させて生成するのではなく、事前に前述のシラン化合物モノマーを縮合したシラン縮合物(C)を他の成分と混合するのが好ましい。

硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧等により脱水されるのが好ましい。脱水乾燥法に加えてメチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、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、 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、及び γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

脱水剤、特にビニルトリメトキシシラン等の水と反応し得るケイ素化合物の使用量は、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。

[0115] 硬化性組成物は、建築用シーリング材や工業用接着剤、防水塗膜形成用組成物、粘着剤原料等として使用することができる。また、建造物、船舶、自動車、及び道路等の密封剤として硬化性組成物を使用することができる。さらに、硬化性組成物は、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、及び樹脂成形物等の広範囲の基材に密着し得る。このため、硬化性組成物は、種々のタイプの密封組成物、及び接着組成物としても使用することができる。硬化性組成物は、通常の接着剤のほかに、コンタクト接着剤としても使用可能である。さらに、硬化性組成物は、食品包装材料、注型ゴム材料、型取り用材料、塗料としても有用である。上記の硬化性組成物の硬化物は低吸水性を示す。このため、上記の硬化性組成物、及びその硬化物は、特にシーリング材、防水用接着剤、防水塗膜等の防水材料の用途に好適である。

[0116] <硬化物の製造方法>

硬化性組成物は、硬化に先だって、塗布、注型、又は充填等の方法によって、所望の形状に整えられる。

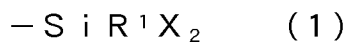
[0117] 塗布、注型、又は充填され、形状を整えられた硬化性組成物は、例えば、常温、常湿のような所望の環境下において硬化される。

[0118] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0119] すなわち、本発明の一態様は、以下を含む。

<1>有機重合体(A)、硬化触媒(B)、及びシラン縮合物(C)を含む、硬化性組成物であって、

有機重合体(A)が、下記式(1)：



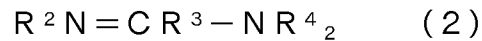
(式(1)中、R¹は、炭素原子数1～20の炭化水素基であり、Xは水酸基

、又は加水分解性基であり、2つのXは同じでもよく、異なってもよい。)

で表される反応性ケイ素基を有し、

硬化触媒 (B) が、アミジン化合物 (b 1)、及びチタン化合物 (b 2) を含み、

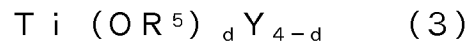
アミジン化合物 (b 1) が、下記式 (2) :



(式 (2) 中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素原子数 1~20 の炭化水素基であって、2つの R^4 は同じであってもよく、異なってもよく、 R^2 、 R^3 、及び2つの R^4 のうち任意の2つが結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物、

チタン化合物 (b 2) が、下記式 (3) :



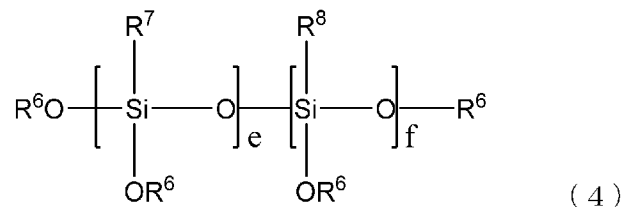
(式 (3) 中、 R^5 は、置換基を有してもよい炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、Yは、キレート配位化合物であり、dは、0~4 の整数である。

)

で表される化合物、又はその縮合物であり、

シラン縮合物 (C) が、下記式 (4) :

[化4]



(式 (4) 中、 R^6 は、メチル基、又はエチル基であって、 R^6 は、同じであってもよく、異なってもよく、 R^7 、 R^8 は、置換基を有してもよい炭素原子数 1~20 の炭化水素基であって、 R^7 、 R^8 は、同じであってもよく、異なってもよく、e、fは、1~50 の整数である。)

で表される化合物、を含む硬化性組成物。

<2>シラン化合物 (C) の R⁶ がメチル基である、<1>に記載の硬化性組成物。

<3>シラン縮合物 (C) がビニルトリメトキシシラン、アミノ基含有トリメトキシシラン、アルキルトリメトキシシランから選択される少なくとも1種類のトリメトキシシランの縮合物である、<1>、又は<2>に記載の硬化性組成物。

<4>式 (3) における d が、0、又は1~3の整数を示す、<1>~<3>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<5>有機重合体 (A) の主鎖構造がポリオキシアルキレンである<1>~<4>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<6>アミジン化合物 (b1) が、DBU (1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン) である、<1>~<5>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<7>アミジン化合物 (b1) に対するチタン化合物 (b2) の重量比率 (b2) / (b1) が1.0~10である、<1>~<6>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

実施例

[0120] 以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0121] <有機重合体 (A) の調製例>

以下、数平均分子量は以下の条件で測定したGPC分子量である。

送液システム：東ソー製HLC-8120GPC

カラム：東ソー製TSK-GEL Hタイプ

溶媒：THF

分子量：ポリスチレン換算

測定温度：40℃

[0122] 実施例中の末端基換算分子量は、水酸基価をJIS K 1557の測定

方法により、ヨウ素価を J I S K 0070 の測定方法により求め、有機重合体の構造を考慮して求めた分子量である。有機重合体の構造について考慮されたのは、使用した重合開始剤によって定まる分岐度である。

[0123] 実施例に示す有機重合体の末端 1 個あたりの反応性ケイ素基の平均数は¹H-NMR (ブルカー製 A V A N C E I I I H D - 5 0 0 を用いて、C D C I₃ 溶媒中で測定) による測定により算出した。

[0124] (調製例 1 : 有機重合体 (A - 1))

分子量が約 2, 000 のポリオキシプロピレンジオールと分子量 3, 000 のポリオキシプロピレントリオールの 1 / 1 (重量比) 混合物を開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、数平均分子量 19, 000 の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを得た。

[0125] 得られた水酸基末端ポリオキシプロピレンの水酸基に対して、1. 2 モル当量の N a O M e のメタノール溶液を添加した。反応液からメタノールを留去した後、反応液に、さら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。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約 19, 000 のポリプロピレンオキシドを得た。

得られた未精製のアリル基末端ポリオキシプロピレン 100 重量部に対し、n-ヘキサン 300 重量部と、水 300 重量部とを混合した後、攪拌した。次いで、遠心により混合物を水相と、ヘキサン相とに分離させた後、水相を除去した。得られたヘキサン相に、再度水 300 重量部を混合した後、攪拌した。次いで、遠心により混合物を水相と、ヘキサン相とに分離させた後、水相を除去した。その後、回収されたヘキサン相からヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、精製されたアリル基末端ポリプロピレンオキシド (以下、アリルポリマー) を得た。

[0126] 得られたアリルポリマー 100 重量部に対して、白金ビニルジシロキサン錯体の白金含量 3 w t % のイソプロパノール溶液 150 p p m を触媒として

加えた。次いで、アリルポリマーのアリル基に対して0.7モル当量のジメトキシメチルシランを加え、アリル基末端とジメトキシメチルシランとを、90℃で5時間反応させ、ジメトキシメチルシリル基末端ポリプロピレンオキシド(A-1)を得た。ジメトキシメチルシリル基の数は高分子鎖末端あたり約0.7個であった。

[0127] (調製例2：有機重合体(A-2))

分子量が約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サイドの重合を行い、数平均分子量28,500の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを得た。

[0128] 得られた水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して、1.0モル当量のNaOMeのメタノール溶液を添加した。反応液からメタノールを140℃で留去した後、反応液に、さらに1.0モル当量のアリルグリジールエーテルを添加して2時間反応させた。さらに、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。以上により、末端がアリル基を複数個有する数平均分子量約28,500のアリルポリマーを得た。

調製例1と同様の操作でアリルポリマーを精製した。得られたアリルポリマー100重量部に対し、白金ビニルジ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を触媒として加えた。次いで、アリルポリマーのアリル基に対して0.8モル当量のジメトキシメチルシランを加え、アリル基末端とジメトキシメチルシランとを、90℃で5時間反応させ、ジメトキシメチルシリル基末端ポリプロピレンオキシド(A-2)を得た。ジメトキシメチルシリル基の数は高分子鎖末端あたり約1.5個であった。

[0129] (調製例3：有機重合体(A-3))

分子量が約3,000のポリオキシプロピレントリ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サイドの重合を行い、主鎖に分岐構造を有し、数平均分子量約25,000の水酸

基末端ポリプロピレンオキシドを得た。

[0130] 調製例 1 と同様の操作でアリルポリマーを精製した。得られたアリルポリマー 100 重量部に対し、白金ビニルジシロキサン錯体の白金含量 3 wt % のイソプロパノール溶液 150 ppm を触媒として加えた。次いで、アリルポリマーのアリル基に対して 0.7 モル当量のジメトキシメチルシランを加え、アリル基末端とジメトキシメチルシランとを、90℃で 5 時間反応させ、ジメトキシメチルシリル基末端ポリプロピレンオキシド (A-3) を得た。ジメトキシメチルシリル基の数は高分子鎖末端あたり約 0.7 個であった。

[0131] (調製例 4 : 有機重合体 (A-4))

分子量が約 4,500 のポリオキシプロピレントリ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サイドの重合を行い、数平均分子量約 14,300 の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを得た。

[0132] 得られた水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して、1.2 モル当量の NaOMe のメタノール溶液を添加した。反応液からメタノールを留去した後、反応液に、さらに、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。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約 14,300 のアリルポリマーを得た。

調製例 1 と同様の操作でアリルポリマーを精製した。得られたアリルポリマー 100 重量部に対し、白金ビニルジシロキサン錯体の白金含量 3 wt % のイソプロパノール溶液 150 ppm を触媒として加えた。次いで、アリルポリマーのアリル基に対して 0.8 モル当量のジメトキシメチルシランを加え、アリル基末端とジメトキシメチルシランとを、90℃で 5 時間反応させ、ジメトキシメチルシリル基末端ポリプロピレンオキシド (A-4) を得た。ジメトキシメチルシリル基の数は高分子鎖末端あたり約 0.8 個であった。

[0133] (調製例 5 : 有機重合体 (A-5))

攪拌機を備えた四口フラスコにイソブチルアルコール 22 重量部を入れ、窒素雰囲気下、90℃まで昇温した。当該フラスコに、メタクリル酸メチル 14.8 重量部、アクリル酸ブチル 60.6 重量部、メタクリル酸ステアリル 20.1 重量部、メタクリル酸 3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル 4.5 重量部、及び 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 1.9 重量部をイソブチルアルコール 17.1 重量部に溶解した混合溶液を 5 時間かけて滴下した。さらに、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 0.2 重量部をイソブチルアルコール 1.8 重量部に溶解した混合溶液を加え 90℃で 2 時間重合反応を行った。以上により、1 分子中に平均して 1.8 個のジメトキシメチルシリル基を有し、数平均分子量が 9,800 であるポリ(メタ)アクリル酸エステル(a-1)のイソブチルアルコール溶液(固形分 70 重量%)を得た。

[0134] 調製例 4 で得られた有機重合体(A-4) 70 重量部と、有機重合体(a-1)のイソブチルアルコール溶液 42.8 重量部を混合して、イソブチルアルコールを減圧脱揮により除去した。以上により、有機重合体(A-4) / 有機重合体(a-1)の重量比が 70 / 30 である重合体混合物(A-5)を得た。

[0135] (調製例 6 : 有機重合体(A-6))

分子量が約 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サイドの重合を行い、数平均分子量約 16,000 の水酸基末端ポリプロピレンオキシドを得た。

[0136] 得られた水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して、1.2 モル当量の NaOMe のメタノール溶液を添加した。反応液からメタノールを留去した後、反応液に、さらに、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。以上により、末端がアリル基である数平均分子量約 14,300 のアリルポリマーを得た。

調製例 1 と同様の操作でアリルポリマーを精製した。得られたアリルポリ

マー 100 重量部に対し、白金ビニルジシロキサン錯体の白金含量 3 wt % のイソプロパノール溶液 150 ppm を触媒として加えた。次いで、アリルポリマーのアリル基に対して 0.6 モル当量のジメトキシメチルシランを加え、アリル基末端とジメトキシメチルシランとを、90℃で5時間反応させ、ジメトキシメチルシリル基末端ポリプロピレンオキシド (A-6) を得た。ジメトキシメチルシリル基の数は高分子鎖末端あたり約 0.6 個であった。

[0137] <硬化触媒 (B) の合成例>

(合成例 1 : 複合体 1)

200 mL のナスフラスコ内に、TC-750 (ビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシチタン)、マツモトファインケミカム (株) 製) 30 g を加えた。フラスコの内容物を攪拌しながら、DBU (1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、東京化成 (株) 製) 10 g をフラスコ内にゆっくりと滴下した。滴下終了後、蓋をしてフラスコの内容物を、室温で 24 時間攪拌し、赤褐色の液状複合体 1 を 40.0 g 得た。

(合成例 2 : 複合体 2)

TC-750 (ビス (エチルアセトアセテート) ジイソプロポキシチタン、マツモトファインケミカム (株) 製) 20 g を使用した以外は、合成例 1 と同じ方法で、赤褐色の液状複合体 2 を 30.0 g 得た。

(合成例 3 : 複合体 3)

TA-23 (ブチルチタネートダイマー、マツモトファインケミカム (株) 製) 20 g を使用した以外は、合成例 1 と同じ方法で、淡黄色の液状複合体 3 を 30.0 g 得た。

[0138] (硬化性組成物の製造方法)

(実施例 1 ~ 4、及び比較例 1)

表 1 に示した組成 (重量比) に従って、有機重合体 (A) に対して、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、可塑剤、顔料、チキソ性付与剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、及び光安定剤を加え、スパチュラを用いて混合し

た。得られた混合物を3本ペイントロール（（株）小平製作所製）に3回通して分散させた、その後、プラネタリーミキサーを使用して減圧脱水することにより、主剤を得た。

主剤に、表1に示したシラン化合物と、硬化触媒（B）とを、この順で加え混合することにより、硬化性組成物を得た。

[0139] 表1中の各成分は以下の通りである。

有機重合体（A）（（A-1）（調製例1で得た有機重合体（A-1）））

膠質炭酸カルシウム（商品名：白艶華CCR、白石工業（株）製）

重質炭酸カルシウム（商品名：ホワイトンSB、備北粉化工業（株）製）

可塑剤（商品名：Hexamol D INCH、BASF社製）

顔料（商品名：タイペークR820、石原産業（株）製）

チキソ性付与剤（商品名：Crayvalic SLT、ARKEMA社製）

酸化防止剤（商品名：Irganox1010、BASF社製）

紫外線吸収剤（商品名：Tinuvin326、BASF社製）

光安定剤（商品名：Tinuvin770、BASF社製）

アミジン化合物（b1）（DBU（1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン）、東京化成工業（株）製）

チタン化合物（b2）（商品名：TC-750、マツモトファインケミカル（株）製）

シラン縮合物（C）（商品名：Dynasylan6490、Evonik社製）（商品名：Dynasylan1146、Evonik社製）

シラン縮合物（C）以外のシラン化合物（商品名：DynasylanDAMO（ γ -（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン）、Evonik社製）、（商品名：DynasylanAMMO（ γ -アミノプロピルトリメトキシシラン）、Evonik社製）、（商品名：DynasylanVTMO（ビニルトリメトキシシラン）、Evonik社製）

[0140] (皮張り時間 (硬化性評価))

前述の得られた硬化性組成物を防湿性の容器に充填し、23℃、相対湿度50%の雰囲気下にて7日間保存した。23℃、相対湿度50%の雰囲気下にて、硬化性組成物を厚さ約5mmの型枠に充填し、硬化性組成物の表面を平面状に整えた。当該表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とした。型枠内の硬化性組成物をスパチュラで触り、スパチュラに混合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として、硬化時間 (硬化性) の測定を行った。測定結果は、表1に示す。

[0141]

[表1]

		実施例				比較例
		1	2	3	4	
有機重合体 (A)	(A-1)	100	100	100	100	100
膠質炭酸 カルシウム	白艶華CCR	160	160	160	160	160
重質炭酸 カルシウム	ホワイトンSB	54	54	54	54	54
可塑剤	Hexamol DINCH	90	90	90	90	90
顔料	タイペーク R820	5	5	5	5	5
チキソ性 付与剤	Crayvallac SLT	5	5	5	5	5
酸化防止剤	Irganox 1010	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤	Tinuvin 326	1	1	1	1	1
光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1
硬化触媒 (B)						
アミジン化合物 (b1)	DBU	1	1	1	1	1
チタン化合物 (b2)	TC-750	3	3	3	3	3
シラン化合物						
シラン縮合物 (C)	Dynasylan 6490	4	4	4		
	Dynasylan 1146	3			3	
シラン縮合物 (C) 以外の シラン化合物	Dynasylan DAMO		3			
	Dynasylan AMMO			3		3
	Dynasylan VTMO				4	4
硬化性	皮張り時間 (分)	14	43	90	146	>600

[0142] 表1の測定結果から、実施例1～4と、比較例1との比較よれば、シラン縮合物(C)を含有する硬化性組成物は、シラン縮合物(C)を含有しなかった硬化性組成物よりも、速やかに硬化することが分かる。

[0143] (実施例5～22)

表2に示した組成(重量比)に従って、有機重合体(A)に対して、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、可塑剤、顔料、チキソ性付与剤、酸

化防止剤、紫外線吸収剤、及び光安定剤を加え、スパチュラを用いて混合した。得られた混合物を3本ペイントロール（（株）小平製作所製）に3回通して分散させた、その後、プラネタリーミキサーを使用して減圧脱水することにより、主剤を得た。

主剤に、表2に示したシラン縮合物（C）と、硬化触媒（B）とを、この順で加え混合することにより、硬化性組成物を得た。

[0144] 表2中の各成分は以下の通りである。

有機重合体（A）として、（A-1）（調製例1で得た有機重合体（A-1））、（A-2）（調製例2で得た有機重合体（A-2））、（A-3）（調製例3で得た有機重合体（A-3））、（A-5）（調製例5で得た有機重合体（A-5））、及び（A-6）（調製例6で得た有機重合体（A-6））を用いた。

膠質炭酸カルシウムとして、白艶華CCR（白石工業（株）製）を用いた。

重質炭酸カルシウムとして、ホワイトンSB（備北粉化工業（株）製）を用いた。

可塑剤として、Hexamol DINCH（BASF社製）、DINP（ジイソニルフタレート、ジェイ・プラス社製）、及びアクトコールP-23（三井化学SKCポリウレタン（株）製）を用いた。

顔料として、タイペークR820（石原産業（株）製）を用いた。

チキソ性付与剤として、Crayvallic SLT（ARKEMA社）を用いた。

酸化防止剤として、Irganox1010（BASF社製）を用いた。

紫外線吸収剤として、Tinuvin326（BASF社製）を用いた。

光安定剤として、Tinuvin770（BASF社製）を用いた。

アミジン化合物（b1）として、DBU（1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン）、東京化成工業（株）製）を用いた。

チタン化合物（b2）として、TC-750（ビス（エチルアセトアセテ

ート) ジイソプロポキシチタン)、マツモトファインケミカル(株)製)、
Tyzor KE-6 (ビス(エチルアセトアセテート)ジイソブトキシチ
タン)、ドルフ・ケタール社製)、Tyzor 9000 (テトラtert
-ブトキシチタン)、ドルフ・ケタール社製)、及びTi(OiPr)₄ (テ
トライソプロポキシチタン)、東京化成工業(株)製)を用いた。

複合体1は、合成例1で得られた複合体1である。

複合体2は、合成例2で得られた複合体2である。

複合体3は、合成例3で得られた複合体3である

シラン縮合物(C)としては、Dynasylan6490 (Evonik
社製)、及びDynasylan1146 (Evonik社製)を用いた
。

[0145] (皮張り時間(硬化性評価))

実施例1~4、及び比較例1と同様の方法により、硬化時間(硬化性)の
測定を行った。測定結果は、表2に示す。

[0146]

[表2]

		実施例																			
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22		
有機重合体 (A)	(A-1)	100	100	100					100	100	100	100	100	100	100						
	(A-2)				100											100					
	(A-3)					100											100				
	(A-5)						100											100			
	(A-6)							100											100		
膠質炭酸カルシウム	白艶華CCR	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160			
重質炭酸カルシウム	ホワイトンSB	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54			
可塑剤	Hexamoll DINCH	90	90	90	90	90	90	90			90	90	90	90	90	90	90	90			
	DINP								90												
	アクトコール P-23									90											
顔料	タイベーク R820	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
チキン性付与剤	Crayvallac SLT	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
酸化防止剤	Irganox 1010	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
紫外線吸収剤	Tinuvin 326	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
光安定剤	Tinuvin 770	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
硬化触媒 (B)																					
アミジン化合物 (b1)	DBI	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1										
チタン化合物 (b2)	TC-750				3	3	3	3	3	3											
	Tyzor KE-6	3																			
	Tyzor 9000		3																		
	Ti(O ⁿ Pr) ₄			3																	
複合体 1											4	3			2	2	2	2			
複合体 2													3								
複合体 3														3							
シラン縮合物 (C)	Dynasylan 6490	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4			
	Dynasylan 1146	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3			
硬化性	皮張り時間 (分)	19	91	111	4	8	15	34	11	28	25	49	46	189	165	38	91	100	300		

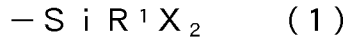
[0147] 表2の測定結果から、シラン縮合物 (C) を含有する実施例 5 ~ 22 の硬

化性組成物は、いずれも良好な速硬化性を示すことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 有機重合体 (A)、硬化触媒 (B)、及びシラン縮合物 (C) を含む、硬化性組成物であって、

前記有機重合体 (A) が、下記式 (1) :

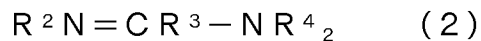


(式 (1) 中、 R^1 は、炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 X は、水酸基、又は加水分解性基であり、2 つの X は、同じでもよく、異なってもよい。)

で表される反応性ケイ素基を有し、

前記硬化触媒 (B) が、アミジン化合物 (b1)、及びチタン化合物 (b2) を含む、

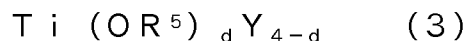
前記アミジン化合物 (b1) が、下記式 (2) :



(式 (2) 中、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、2 つの R^4 は、同じであってもよく、異なってもよく、 R^2 、 R^3 、及び 2 つの R^4 のうち任意の 2 つが結合して環を形成していてもよい。)

で表される化合物、

前記チタン化合物 (b2) が、下記式 (3) :

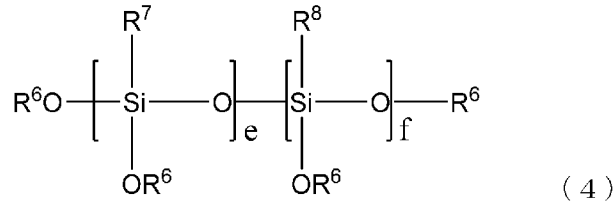


(式 (3) 中、 R^5 は、置換基を有してもよい炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 Y は、キレート配位化合物であり、 d は、0 ~ 4 の整数である。)

で表される化合物、又はその縮合物であり、

前記シラン縮合物 (C) が、下記式 (4) :

[化1]



(式(4)中、R⁶は、メチル基、又はエチル基であって、R⁶は、同じであってもよく、異なってもよく、R⁷、R⁸は、置換基を有してもよい炭素原子数1～20の炭化水素基であって、R⁷、R⁸は、同じであってもよく、異なってもよい。e、fは、1～50の整数である。)

で表される化合物、を含む硬化性組成物。

- [請求項2] 前記R⁶がメチル基である、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 前記シラン縮合物(C)がビニルトリメトキシシラン、アミノ基含有トリメトキシシラン、アルキルトリメトキシシランから選択される少なくとも1種類のトリメトキシシランの縮合物である、請求項2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記式(3)におけるdが、0、又は1～3の整数を示す、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 前記有機重合体(A)の主鎖構造がポリオキシアルキレンである請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] 前記アミジン化合物(b1)が、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)である、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] 前記アミジン化合物(b1)に対する前記チタン化合物(b2)の重量比率(b2)/(b1)が1.0～10である、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/010176

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 101/10</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/5415</i> (2006.01)i; <i>C08L 71/02</i> (2006.01)i FI: C08L101/10; C08L71/02; C08K5/5415		
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; C08K5/5415; C08L71/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Japio-GPG/FX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-302930 A (DOW CORNING ASIA KK) 31 October 2001 (2001-10-31)	1-7
A	JP 2014-114434 A (KANEKA CORP.) 26 June 2014 (2014-06-26)	1-7
A	WO 2019/159972 A1 (KANEKA CORP.) 22 August 2019 (2019-08-22)	1-7
A	JP 2020-534383 A (SIKA TECH AG) 26 November 2020 (2020-11-26)	1-7
A	JP 2014-43519 A (CEMEDINE CO., LTD.) 13 March 2014 (2014-03-13)	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 May 2024		Date of mailing of the international search report 28 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/010176

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-302930 A	31 October 2001	(Family: none)	
JP 2014-114434 A	26 June 2014	(Family: none)	
WO 2019/159972 A1	22 August 2019	EP 3753984 A1	
		CN 111699216 A	
JP 2020-534383 A	26 November 2020	US 2020/0362212 A1	
		EP 3684872 A1	
		CN 111094476 A	
JP 2014-43519 A	13 March 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/10(2006.01)i; C08K 5/5415(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i FI: C08L101/10; C08L71/02; C08K5/5415		
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）） C08L101/10; C08K5/5415; C08L71/02 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） Japio-GPG/FX		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-302930 A (ダウ コーニング アジア株式会社) 31.10.2001 (2001-10-31)	1-7
A	JP 2014-114434 A (株式会社カネカ) 26.06.2014 (2014-06-26)	1-7
A	WO 2019/159972 A1 (株式会社カネカ) 22.08.2019 (2019-08-22)	1-7
A	JP 2020-534383 A (シーカ テクノロジー アクチュエングゼルシャフト) 26.11.2020 (2020-11-26)	1-7
A	JP 2014-43519 A (セメダイン株式会社) 13.03.2014 (2014-03-13)	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	16.05.2024	国際調査報告の発送日 28.05.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松元 洋 4W 4166 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/010176

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2001-302930	A	31.10.2001	(ファミリーなし)			
JP	2014-114434	A	26.06.2014	(ファミリーなし)			
WO	2019/159972	A1	22.08.2019	EP	3753984	A1	
				CN	111699216	A	
JP	2020-534383	A	26.11.2020	US	2020/0362212	A1	
				EP	3684872	A1	
				CN	111094476	A	
JP	2014-43519	A	13.03.2014	(ファミリーなし)			