

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6866098号  
(P6866098)

(45) 発行日 令和3年4月28日(2021.4.28)

(24) 登録日 令和3年4月9日(2021.4.9)

|                    |                  |             |
|--------------------|------------------|-------------|
| (51) Int.Cl.       |                  | F I         |
| <b>CO8L 83/12</b>  | <b>(2006.01)</b> | CO8L 83/12  |
| <b>CO9D 183/00</b> | <b>(2006.01)</b> | CO9D 183/00 |
| <b>CO9D 183/05</b> | <b>(2006.01)</b> | CO9D 183/05 |

請求項の数 3 (全 16 頁)

|           |                              |           |                                |
|-----------|------------------------------|-----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-196417 (P2016-196417) | (73) 特許権者 | 305032254                      |
| (22) 出願日  | 平成28年10月4日 (2016.10.4)       |           | サンスター技研株式会社                    |
| (65) 公開番号 | 特開2018-58967 (P2018-58967A)  |           | 大阪府高槻市朝日町3番1号                  |
| (43) 公開日  | 平成30年4月12日 (2018.4.12)       | (74) 代理人  | 100081422                      |
| 審査請求日     | 令和1年9月24日 (2019.9.24)        |           | 弁理士 田中 光雄                      |
|           |                              | (74) 代理人  | 100101454                      |
|           |                              |           | 弁理士 山田 卓二                      |
|           |                              | (74) 代理人  | 100104592                      |
|           |                              |           | 弁理士 森住 憲一                      |
|           |                              | (72) 発明者  | 梅本 大輔                          |
|           |                              |           | 大阪府高槻市朝日町3番1号 サンスター<br>技研株式会社内 |
|           |                              | (72) 発明者  | 山口 智弘                          |
|           |                              |           | 大阪府高槻市朝日町3番1号 サンスター<br>技研株式会社内 |

最終頁に続く

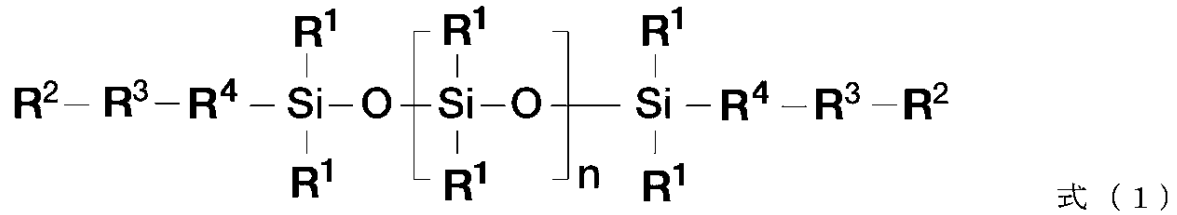
(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 加水分解性シリル基含有ポリマーと、  
(2) 塗膜密着性付与剤と  
を含む硬化性組成物であって、前記塗膜密着性付与剤は、  
(2a) 主鎖がシロキサン結合であり、該主鎖の両末端にそれぞれ独立して、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基およびメルカプト基からなる群から選択される官能基が結合したポリオキシアルキレンエーテル基を有する化合物、または  
(2b) 主鎖がシロキサン結合であり、該主鎖に結合した側鎖にアミノ基を有する化合物、もしくは  
(2a) および(2b) の混合物  
であり、  
前記化合物(2a) は、式(1)：

## 【化1】



[式中、

$R^1$  はそれぞれ独立して、1～6個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であり、

$R^2$  はそれぞれ独立して、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基からなる群から選択される官能基であり、

$R^3$  はそれぞれ独立して、式： $-[R^7-O-]_q-$ （式中、 $R^7$  は直鎖または分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $q$  は1～20の整数である）で示されるポリオキシアルキレンエーテル基であり、

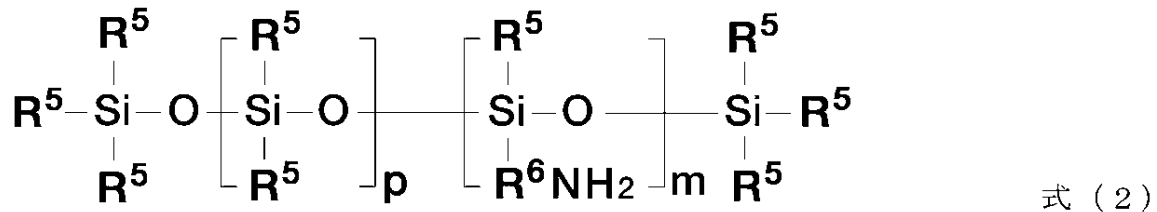
$R^4$  はそれぞれ独立して、直鎖または分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

$n$  は1～100の整数である]

で示される化合物であり、

前記化合物(2b)は、式(2)：

## 【化2】



[式中、

$R^5$  はそれぞれ独立して、1～6個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であり、

$R^6$  は、式： $-[R^8-O-]_r-$ （式中、 $R^8$  は直鎖または分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $r$  は1～20の整数である）で示されるポリオキシアルキレンエーテル基であり、

$m$  は1～20の整数であり、および

$p$  は1～100の整数である]

で示される化合物であり、

塗膜密着性付与剤の含有量は、硬化性組成物の重量を基準として0.01～3重量%である、前記硬化性組成物。

【請求項2】

$R^2$  は水酸基である、請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

加水分解性シリル基含有ポリマーは、ポリオキシアルキレン系変成シリコンポリマーである、請求項1または2に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化後に高塗装性を有する硬化性組成物に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 2 】

従来、自動車の板金の継ぎ目やへム部等に、加水分解性シリル基含有ポリマーを主成分とする一成分系湿気硬化型シーリング材が用いられている。これらのシーリング材上には、常温硬化性塗料が塗装される。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 0 - 5 3 1 3 8 3 号 公 報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

10

## 【 0 0 0 4 】

しかしながら、常温硬化性塗料を未硬化のシーリング材上に塗装した場合には、シーリング材と常温硬化性塗料との間で良好な密着性が得られるものの、常温硬化性塗料を硬化後のシーリング材上に塗装した場合には、シーリング材上に塗装した塗膜に剥がれが生じる。

また、建設機械においては熱硬化性塗料が用いられることが多い。この熱硬化性塗料についても、未硬化のシーリング材上に塗装した場合には、シーリング材と熱硬化性塗料との間で良好な密着性が得られる。しかしながら、熱硬化性塗料を、硬化後のシーリング材上に塗装した場合には、熱硬化性塗料の種類に応じて良好な塗膜密着性が得られたり、塗膜剥がれが生じたりすることがある。

20

## 【 0 0 0 5 】

そこで、本発明は、硬化後に良好な塗膜密着性を有する硬化性組成物を提供することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 6 】

本発明者らは、鋭意研究の結果、硬化性組成物の表面の極性を高めることで、塗膜と硬化性組成物との濡れ性及び密着性を向上させることができると考え、硬化性組成物に両親媒性化合物を添加することで硬化後の塗膜密着性を高めることを見出した。

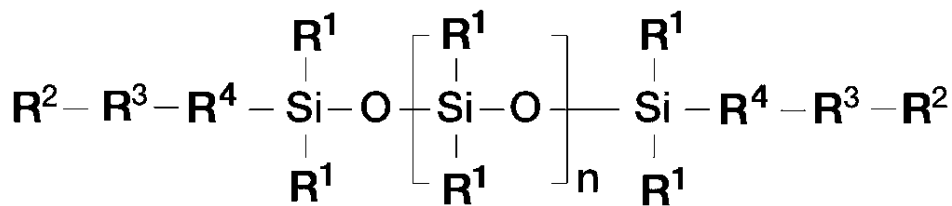
すなわち、本発明には、以下のものが含まれる。

[ 1 ] ( 1 ) 加水分解性シリル基含有ポリマーと、( 2 ) 塗膜密着性付与剤とを含む硬化性組成物であって、前記塗膜密着性付与剤は、( 2 a ) 主鎖がシロキサン結合であり、該主鎖の両末端にそれぞれ独立して、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基およびメルカプト基からなる群から選択される官能基が結合したポリオキシアルキレンエーテル基を有する化合物、または( 2 b ) 主鎖がシロキサン結合であり、該主鎖に結合した側鎖にアミノ基を有する化合物、もしくは( 2 a ) および( 2 b ) の混合物である、硬化性組成物。

30

[ 2 ] 上記化合物( 2 a ) は、式( 1 ) :

## 【 化 1 】



式 ( 1 )

40

[ 式中、

R<sup>1</sup> はそれぞれ独立して、1~6個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であり、  
R<sup>2</sup> はそれぞれ独立して、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基からなる群から選択される官能基であり、

50

R<sup>3</sup> はそれぞれ独立して、式： - [ R<sup>7</sup> - O - ]<sub>q</sub> - ( 式中、 R<sup>7</sup> は直鎖または分枝状の 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 q は 1 ~ 20 の整数である ) で示されるポリオキシアリレン基であり、

R<sup>4</sup> はそれぞれ独立して、直鎖または分枝状の 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

n は 1 ~ 100 の整数である ]

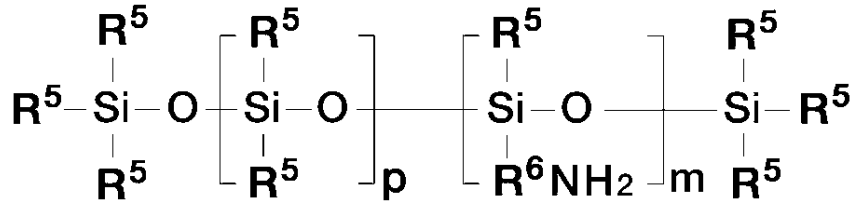
で示される化合物である、 [ 1 ] に記載の硬化性組成物。

[ 3 ] R<sup>2</sup> は水酸基である、 [ 2 ] に記載の硬化性組成物。

[ 4 ] 前記化合物 ( 2 b ) は、式 ( 2 ) :

【化 2】

10



式 ( 2 )

[ 式中、

R<sup>5</sup> はそれぞれ独立して、1~6個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であり、

20

R<sup>6</sup> はそれぞれ独立して、式： - [ R<sup>8</sup> - O - ]<sub>r</sub> - ( 式中、 R<sup>8</sup> は直鎖または分枝状の 1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 r は 1 ~ 20 の整数である ) で示されるポリオキシアリレン基、および / または直鎖または分枝状の 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

m は 1 ~ 20 の整数であり、および

p は 1 ~ 100 の整数である ]

で示される化合物である、 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の硬化性組成物。

[ 5 ] 塗膜密着性付与剤の含有量は、硬化性組成物の重量を基準として 0 . 0 1 ~ 3 重量 % である、 [ 1 ] ~ [ 4 ] のいずれかに記載の硬化性組成物。

[ 6 ] 加水分解性シリル基含有ポリマーは、ポリオキシアリレン系変成シリコーンポリマーである、 [ 1 ] ~ [ 5 ] のいずれかに記載の硬化性組成物。

30

【発明の効果】

【 0 0 0 7 】

本発明の硬化性組成物は、硬化後に優れた塗膜密着性を有するため、自動車の補修等に用いるシーリング材として好適である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 8 】

本発明の硬化性組成物は、( 1 ) 加水分解性シリル基含有ポリマーと、( 2 ) 塗膜密着性付与剤を含む硬化性組成物であって、上記塗膜密着性付与剤は、主鎖がシロキサン結合であり、該主鎖に結合した側鎖にアミノ基を有する化合物、または主鎖がシロキサン結合であり、該主鎖の両末端にそれぞれ独立して、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基からなる群から選択される官能基を有する化合物、もしくはこれらの混合物である硬化性組成物である。

40

【 0 0 0 9 】

[ 加水分解性シリル基含有ポリマー ]

本発明においては、加水分解性シリル基含有ポリマーとして、変成シリコーンポリマーを用いることができる。変成シリコーンポリマーとは、主鎖骨格の末端または側鎖に加水分解性シリル基をもつ液状ポリマーをいう。加水分解性シリル基とは、1以上の水酸基および / 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ができる基である。加

50

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、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらのうちでは、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基が挙げられ、加水分解性が穏やかで取り扱いやすいという点からアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。このようなアルコキシ基を有する加水分解性シリル基としては、ジアルコキシシリル基（例えばメチルジメトキシシリル基およびメチルジエトキシシリル基等）、トリアルコキシシリル基（例えばトリメトキシシリル基およびトリエトキシシリル基等）が好ましく、適度な反応性が得られることからジアルコキシシリル基がより好ましく、メチルジメトキシシリル基が特に好ましい。

10

## 【0010】

変成シリコーンポリマーとしては、ポリオキシアルキレンエーテル系変成シリコーンポリマーが好適に用いられるが、アクリル系変成シリコーンポリマーやポリイソブチレン系変成シリコーンポリマーも用いることができる。これらの変成シリコーンポリマーは単独でまたは2種以上の混合物として用いることができる。

## 【0011】

ポリオキシアルキレンエーテル系変成シリコーンポリマーとは、ポリオキシアルキレンエーテルを主鎖骨格とし、かつ末端もしくは側鎖に上記の加水分解性シリル基をもつ液状ポリマーを指称する。ポリオキシアルキレンエーテルとしては、ポリオキシプロピレンエーテルが好ましい。また、ポリオキシアルキレンエーテル系変成シリコーンポリマーの数平均分子量（ $M_n$ ）は、好ましくは8,000～45,000である。

20

## 【0012】

ポリオキシアルキレンエーテル系変成シリコーンポリマーの代表的市販品としては、例えば株式会社カネカ製MSポリマーS203、MSポリマーS303、旭硝子株式会社製エクセスターS2410、エクセスターS3430等が挙げられる。本発明による硬化性組成物において、変成シリコーンポリマーは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0013】

ポリオキシアルキレンエーテル系変成シリコーンポリマーは、一般に公知の製造方法、例えば特開平3-47825号、特開平8-231707号等に記載の製造方法に従って、製造することができる。

30

## 【0014】

アクリル系変成シリコーンポリマーとは、主鎖骨格が少なくとも（メタ）アクリル酸エステル単位で構成され、分子中にアルコキシシリル基を含有するポリマーである。主鎖骨格には、（メタ）アクリル酸エステル単位以外に、（メタ）アクリル酸エステルと共重合しうる単量体（例えば炭素数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）の単位が含まれていてもよい。

アクリル系変成シリコーンポリマーの例としては、

（i）特公平3-80829号公報に開示の、（a）アクリル酸アルキルエステル（アルキル基の炭素数は好適には2～4）（例えばエチルアクリレート、プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート等）と、（b）ビニルアルコキシシラン（例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等）および（メタ）アクリロキシアルコキシシラン（例えば -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等）の群から選ばれる1種または2種以上の混合物とを、連鎖移動剤として（c）メルカプトアルコキシシラン（例えば -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等）の存在下で、ラジカル共重合〔通常、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^-$  -ア

40

50

ゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、 $\alpha$ -アゾビスイソバレロニトリル、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシドなど重合開始剤を用いて公知の塊状重合、溶液重合などの手法；あるいはレドックス触媒、例えば、遷移金属塩、アミン等と過酸化化物系開始剤を組合せたレドックス重合法により]させることによって製造されるもの(通常、数平均分子量(Mn)3,000~100,000、1分子中の平均アルコキシシリル基数1.2~3個)；および

(ii)特公平4-69667号公報に開示の、ビニル系モノマー[例えばエチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、プロピルアクリレート、ペンチルアクリレート、ステアシルアクリレートなどのアクリレート；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどのメタクリレート；スチレンもしくはその誘導体(メチルスチレン、クロルメチルスチレンなど)；ジエチルフマレート、ジブチルフマレート、ジプロピルフマレートなどのフマル酸ジエステル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化エチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニレンなどのハロゲン化ビニル類等]100部(重量部、以下同様)に、アルコキシシリル基含有ジスルフィド化合物[例えばビス(トリメトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(トリエトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(トリメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(トリエトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(メチルジメトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(メチルジエトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(プロピルジメトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(プロピルジエトキシシリルメチル)ジスルフィド、ビス(ジメチルメトキシシリルプロピル)ジスルフィド、ビス(ジメチルエトキシシリルプロピル)ジスルフィド等]0.05~50部を加え、必要に応じて有機溶媒(トルエン、キシレン、ヘキサン、酢酸エチル、ジオクチルフタレート等)中で光重合(常温乃至50~60℃で、4~30時間の光照射)に付すことによって製造されるものが挙げられる。

#### 【0015】

アクリル系ポリマーは、上述のポリオキシアルキレンエーテル系変成シリコーンポリマーとの混合物または反応物として使用することもできる。

#### 【0016】

ポリオキシアルキレンエーテル系変成シリコーンポリマーとアクリル系変成シリコーンポリマーとの混合物または反応物の代表的市販品としては、例えば、(株)カネカ製のMA903、MSX908、MSX911、MSX943等の、アルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン重合体とアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル系重合体との混合物または反応物が挙げられる。

#### 【0017】

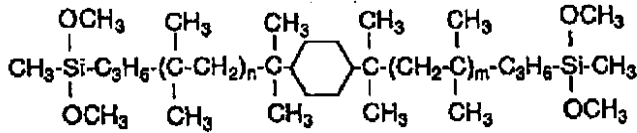
ポリイソブチレン系変成シリコーンポリマーとは、主鎖骨格が少なくともイソブチレン単位で構成され、分子両末端または側鎖にアルコキシシリル基を含有するポリマーをである。主鎖骨格には、イソブチレン単位以外に、イソブチレンと共重合しうる単量体(例えば炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類など)の単位が含まれていてもよい。

ポリイソブチレン系変成シリコーンポリマーは、通常、数平均分子量(Mn)が1,000~40,000であり、および常温でワックス状ないし高粘度液状である。また、ポリイソブチレン系変成シリコーンポリマーは、一般に、イニファ-法と呼ばれるカチオン重合法で得られる全末端官能型イソブチレン系ポリマーを用いることにより製造することができる(特開平8-231758号公報参照)。

#### 【0018】

ポリイソブチレン系変成シリコーンポリマーの代表的市販品として、

## 【化3】



[ 式中、nは5～400およびmは5～400である ]

で示される化学構造を有する、(株)カネカ製の「エピオン」(登録商標)シリーズ(例えば、「エピオン(登録商標)EP-505S」等)が例示される。

## 【0019】

本発明においては、加水分解性シリル基含有ポリマーに、高温・高圧で連続塊状重合によって得られる、常温液状の官能基を有さない無溶剤型アクリル系ポリマーを配合することが好ましい。このような無溶剤型アクリル系ポリマーを使用することにより、硬化性組成物の物性を低モジュラス、高伸長に調整することができ、作業性にも優れた硬化性組成物を得ることができる。

## 【0020】

前記常温液状の官能基を有さない無溶剤型アクリル系ポリマーは、官能基を有さないアクリル系モノマー[例えば前記のアクリル系変成シリコンポリマーの重合法(ii)で用いるようなアクリレートやメタクリレート]を用い、例えば400℃付近の高温・高圧での連続塊状重合(開始剤は極少量もしくは不要、連鎖移動剤は不要)により、極めて短い反応時間(5分程度)で製造することができる。

## 【0021】

また、前記常温液状の官能基を有さない無溶剤型アクリル系ポリマーは、狭い組成分布及び分子量分布を有するため、100%ポリマーおよび低T<sub>g</sub>の常温液状を呈し、かつ変成シリコンポリマーとの相溶性が良好であり得る。該常温液状の官能基を有さない無溶剤型アクリル系ポリマーを用いると、硬化性組成物の粘度粘性を調整することができ、また、作業性及び耐候性を向上させ得る。常温液状の官能基を有さない無溶剤型アクリル系ポリマーの市販品として、例えば東亜合成(株)製「ARUFON(登録商標)UP-1000」等が挙げられる。

## 【0022】

本発明においては、好適には、ポリオキシアルキレンエーテル系変成シリコンポリマー中で重合されたアクリル系変成シリコンポリマーを、高温・高圧で連続塊状重合により得られる常温液状の官能基を有さない無溶剤型アクリル系ポリマーと併用する。該常温液状の官能基を有さない無溶剤型アクリル系ポリマーを用いると、可塑剤代替効果が得られ、硬化後の組成物の物性を低モジュラス及び高伸長とすることが可能であり、また、硬化性組成物の作業性と耐候性を向上させ得る。

## 【0023】

本発明に用いる加水分解性シリル基含有ポリマーは、好ましくは800～30000、より好ましくは5000～25000の数平均分子量(M<sub>n</sub>)を有する。

本発明に用いる加水分解性シリル基含有ポリマーの数平均分子量の範囲が上記範囲であると、物性、作業性(樹脂粘度の低下)の点で有利である。本発明における数平均分子量(M<sub>n</sub>)及び重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算値である。

## 【0024】

本発明の硬化性組成物中の加水分解性シリル基含有ポリマーの含有量は、硬化性組成物の全量を基準に好ましくは5～50重量%、より好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは20～30重量%である。本発明の硬化性組成物が加水分解性シリル基含有ポリマーを5～50重量%含む場合には、作業性、物性、硬化性の観点から有利である。

## 【0025】

[塗膜密着性付与剤]

10

20

30

40

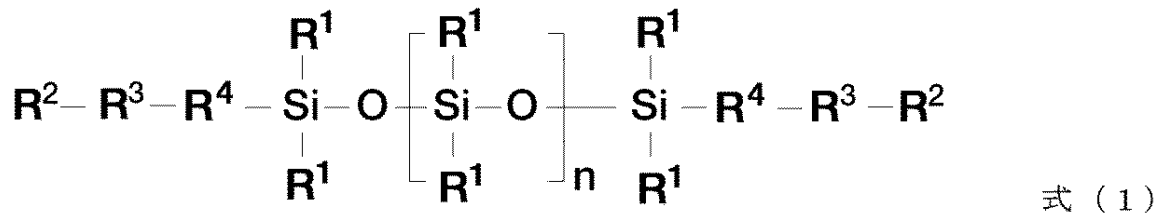
50

塗膜密着性付与剤は、(2a)主鎖がシロキサン結合であり、該主鎖の両末端にそれぞれ独立して、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト基からなる群から選択される官能基が結合したポリオキシアルキレンエーテル基を有する化合物、または(2b)主鎖がシロキサン結合であり、該主鎖に結合した側鎖にアミノ基を有する化合物、もしくは(2a)および(2b)の混合物である。本発明の硬化性組成物は、塗膜密着性付与剤により、塗料との密着性を高めることができる。

【0026】

好ましい化合物(2a)としては、式(1)：

【化4】



[式中、

$R^1$ はそれぞれ独立して、1~6個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であり、  
 $R^2$ はそれぞれ独立して、水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、メルカプト

基からなる群から選択される官能基であり、  
 $R^3$ はそれぞれ独立して、式： $-[R^7-O-]_q-$ (式中、 $R^7$ は直鎖または分枝状の1~6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $q$ は1~50の整数である)で示されるポリオキシアルキレン基であり、

$R^4$ はそれぞれ独立して、直鎖または分枝状の1~6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

$n$ は1~100の整数である]

で示される化合物である。

【0027】

上記式(1)で示される化合物としては、 $R^2$ が水酸基である化合物が好ましい。

【0028】

上記式(1)で示される化合物としては、

$R^1$ がメチル基であり、 $R^2$ が水酸基であり、 $R^7$ がそれぞれ独立して $-CH_2-CH(Me)-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ および $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ からなる群から選択される少なくとも1種のアルキレン基であり、 $n$ が1~100であり、 $q$ が1~50である化合物、

$R^1$ がメチル基であり、 $R^2$ がメルカプト基であり、 $R^7$ がそれぞれ独立して $-CH_2-CH(Me)-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ および $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ からなる群から選択される少なくとも1種のアルキレン基であり、 $n$ が1~100であり、 $q$ が1~50である化合物、および

$R^1$ がメチル基であり、 $R^2$ がエポキシ基であり、 $R^7$ がそれぞれ独立して $-CH_2-CH(Me)-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ および $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ からなる群から選択される少なくとも1種のアルキレン基であり、 $n$ が1~100であり、 $q$ が1~50である化合物、

がより好ましい。

【0029】

化合物(2a)の代表的市販品としては、東レ・ダウコーニング株式会社製SF8427、信越化学株式会社製KF-6000等が挙げられる。

【0030】

好ましい化合物(2b)としては、式(2)：

10

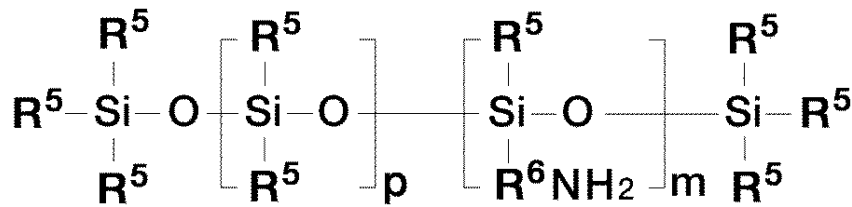
20

30

40

50

【化5】



式(2)

[式中、

$R^5$  はそれぞれ独立して、1～6個の炭素原子を有する1価の炭化水素基であり、  
 $R^6$  は、式： $-[R^8-O-]_r-$ （式中、 $R^8$  は直鎖または分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $r$  は1～20の整数である）で示されるポリオキシアルキレン基、式： $-R^9-NH-R^{10}-$ （式中、 $R^9$  および $R^{10}$  はそれぞれ独立して、直鎖または分枝状の1～6個の炭素原子を有するアルキレン基である）で示されるアミノ基、および/または直鎖または分枝状の1～10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、

$m$  は1～20の整数であり、および

$p$  は1～100の整数である]

で示される化合物である。

【0031】

上記式(2)で示される化合物としては、 $R^5$  がメチル基であり、 $R^6$  が直鎖または分枝状の1～10個の炭素原子を有するアルキレン基であり、 $m$  が1～10であり、 $p$  が5～50である化合物、および

$R^5$  がメチル基であり、 $R^6$  が式： $-R^9-NH-R^{10}-$ （式中、 $R^9$  が $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ であり、 $R^{10}$  が $-CH_2-CH_2-$ である）で示されるアミノ基であり、 $m$  が1～10であり、 $p$  が5～50である化合物が好ましい。

【0032】

化合物(2b)の代表的市販品としては、信越化学株式会社製KF-393、KF-859等、東レ・ダウコーニング株式会社製SF-8417等が挙げられる。

【0033】

塗膜密着性付与剤の含有量は、硬化性組成物の重量を基準として好ましくは0.01～3重量%、より好ましくは0.02～1重量%、さらに好ましくは0.1～0.5重量%である。塗膜密着性付与剤の含有量が0.01～3重量%であれば、良好な塗膜密着性が得られる。

【0034】

本発明の硬化性組成物は、加水分解性シリル基含有ポリマーおよび塗膜密着性付与剤に加えて、必要に応じて、充填剤、可塑剤、硬化触媒および添加剤等を含み得る。

【0035】

充填剤としては、表面未処理炭酸カルシウム、表面処理炭酸カルシウム、例えば脂肪酸処理炭酸カルシウム等、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、カーボンブラック、タルク、マイカ、クレーや、ガラスビーズ、マイクロバルーン、シラスバルーン、ガラスバルーン、シリカバルーン、プラスチックバルーン、有機粉体コーティングプラスチックバルーンなどのバルーン類、プラスチック粒子、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維などの有機繊維、ホウ酸アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、チタン酸カリウム、グラファイト、針状結晶性炭酸カルシウム、ホウ酸マグネシウム、ニホウ化チタン、クリソタイル、ワラストナイト等の針状結晶性フィラー、アルミフレーク、アルミ粉、鉄粉などが挙げられ、それぞれ単独で用いても2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0036】

本発明の硬化性組成物は、硬化性組成物の全重量を基準として、好適には10重量%以上、より好適には15重量%以上の充填剤を含有する。また、本発明の硬化性組成物は、好適には75重量%以下、より好適には、65重量%以下の充填剤を含有する。充填剤が10重量%以上であると、物性、作業性の点で有利である。また、充填剤が65重量%以下であると、硬化性、物性の点で有利である。

## 【0037】

可塑剤（減粘剤、粘度調整剤）として、公知のパラフィン系、ナフテン系、ポリブテンなどの炭化水素を、引火点、粘度、塗料付着性などに支障のない範囲で使用することができる。また、フタル酸ジエステル類〔ジイソノニルフタレート（DINP）など〕、エポキシ化ヘキサヒドロフタル酸ジエステル類、アルキレンジカルボン酸ジエステル類、アルキルベンゼン類なども塗料付着性、粘度などに支障のない範囲で使用することができる。

## 【0038】

硬化性組成物中の可塑剤の含有量は、硬化性組成物の全重量を基準として、0～45重量%であってよい。可塑剤を用いる場合、例えば5～30重量%、7～15重量%等の量で用いることができる。可塑剤の含有量が上記範囲内であると硬化後の物性が良好なものとなり、およびシーリング材を塗布する作業が容易となる点で有利である。

## 【0039】

硬化触媒としては、有機錫化合物、例えばオクチル酸錫、ナフテン酸錫、ステアリン酸錫、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジパーサテート、ジブチル錫ビストリエトキシシリケート、ジブチル錫ジオレイルマレート、ジブチル錫ジアセテート、1,1,3,3-テトラブチル-1,3-ジラウリルオキシカルボニル-ジスタノキサン、ジブチル錫オキシビスエトキシシリケート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジブチル錫オキサイドとマレイン酸ジエステルとの反応物、ジブチル錫ジアセチルアセトナート等が挙げられる。その他の有機金属化合物としては、ビスマス、バリウム、カルシウム、インジウム、チタン、ジルコニウム、カルシウム、亜鉛、鉄、コバルト、鉛のカルボン酸（例えば、オクチル酸）塩など、例えばオクチル酸ビスマス、オクチル酸カルシウム等が挙げられる。これらは、単独で用いても2種以上を併用してもよい。

## 【0040】

本発明の硬化性組成物は、加水分解性シリル基含有ポリマーを基準として、好適には0.01重量%以上、より好適には0.1重量%以上の硬化触媒を含有する。また、本発明の硬化性組成物は、好適には10重量%以下、より好適には、5重量%以下の硬化触媒を含有する。用いる硬化触媒の量は、硬化速度に応じて適宜調節することができる。

## 【0041】

その他の添加剤として、必要に応じて、着色剤（ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック、他の着色顔料、染料など）、有機溶剤（アセトン、メチルエチルケトン、リグロイン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、n-ヘキサン、ヘプタンなど）、密着剤（アミノシラン、メルカプトシラン、エポキシシランなどのシランカップリング剤、エポキシ化合物など）、紫外線吸収剤・光安定剤（ベンゾトリアゾール類、ヒンダードアミン類など）、酸化防止剤（ヒンダードフェノール類など）、揺変剤（コロイダルシリカ、有機ベントナイト、脂肪酸アמיד、水添ひまし油など）、溶剤（脂環族炭化水素、芳香族炭化水素など）等を適量範囲で使用できる。これらは、基剤および/または硬化剤に必要なに応じて含ませることができる。

## 【0042】

本発明の硬化性組成物は、各成分を、通常、真空条件下で混合攪拌を行うことにより製造することができる。

## 【0043】

上記成分から構成される本発明の硬化性組成物は、通常、一成分系として使用し得るが、場合によっては、二成分系や三成分系として使用し得る。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 4 】

本発明の硬化性組成物は、好適にはシーリング材、より好適には建築用シーリング材、自動車等の板金補修用シーリング材、板金用シーリング材、自動車用シーリング材（ボディーシーラー等）として用いることができる。

## 【 0 0 4 5 】

本発明の硬化性組成物は、湿気硬化性組成物であるため、0 ～ 50 の温度で硬化させることができるが、50 を超える温度に加温した場合でも硬化させることができる。

## 【 0 0 4 6 】

また、本発明の硬化性組成物を硬化させるための時間は、硬化性組成物の膜厚に応じて適宜調節することができ、通常、20 の温度で1～24時間で硬化させることができる。

10

## 【 0 0 4 7 】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

## 【実施例】

## 【 0 0 4 8 】

[外観確認および塗膜密着性]

硬化性組成物を電着塗装鋼板（SPCC鋼板に塗料（関西ペイント株式会社製GT-10）を電着塗装したもの）上に塗布した。20 65%RH雰囲気下で30分間、6時間および14日間の各養生期間（オープンタイム：OT）で養生させた。養生後の硬化性組成物上にそれぞれ、表3に示す各種塗料を30～50μmで塗布し、所定条件にて硬化（塗料焼付け）し、さらに20 65%RH雰囲気下で3日間養生した。その後、塗装後の外観確認およびJISK 5400に従う碁盤目試験（100マス）による塗膜密着性評価を行った。

20

外観確認結果について、「○」は塗料が良好に塗装されていることを示し、「×」は塗料のはじきが生じ、良好に塗装されなかったことを示す。

碁盤目試験の結果は、試験後に残っているマス目の数を示す。例えば「100」の場合はマス目の剥がれがないことを意味する。また例えば「0」の場合は、マス目が全て剥がれたことを意味する。

## 【 0 0 4 9 】

30

[実施例1～6および比較例1～9]

表1および表2に示す重量の配合資材を、加熱および減圧装置付の混合攪拌機に仕込み、室温にて30分間攪拌した。次いで真空減圧下90 120分混合攪拌し、基剤を得た。外観確認、および30分間、6時間、14日間の各養生後の塗膜密着性評価結果を表4に示す。なお、実施例1、2、5及び6、比較例3～9については、表1および表2に記載の塗膜密着性付与剤の配合量それぞれについての評価結果が全て同一であったので、表4では評価結果をまとめて示した。

## 【 0 0 5 0 】

【表 1】

|                                 | 実施例                  |                      |    |    |                           |                           | 比較例 |    |
|---------------------------------|----------------------|----------------------|----|----|---------------------------|---------------------------|-----|----|
|                                 | 1                    | 2                    | 3  | 4  | 5                         | 6                         | 1   | 2  |
| 加水分解性シリル基含有ポリマー                 | 26                   | 26                   | 52 | 52 | 26                        | 26                        | 26  | 52 |
| 充填材                             | 63                   | 63                   | 37 | 37 | 63                        | 63                        | 63  | 37 |
| 可塑剤                             | 8                    | 8                    | 8  | 8  | 8                         | 8                         | 8   | 8  |
| 硬化触媒                            | 1                    | 1                    | 1  | 1  | 1                         | 1                         | 1   | 1  |
| 塗膜密着性付与剤 1<br>〔塗膜密着性付与剤 (2 a) 〕 | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/ | —                    | 3  | —  | —                         | —                         | —   | 5  |
| 塗膜密着性付与剤 2<br>〔塗膜密着性付与剤 (2 b) 〕 | —                    | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/ | —  | 3  | —                         | —                         | —   | —  |
| 塗膜密着性付与剤 3<br>〔塗膜密着性付与剤 (2 a) 〕 | —                    | —                    | —  | —  | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/<br>3 | —                         | —   | —  |
| 塗膜密着性付与剤 4<br>〔塗膜密着性付与剤 (2 a) 〕 | —                    | —                    | —  | —  | —                         | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/<br>3 | —   | —  |

10

20

## 【 0 0 5 1 】

〔加水分解性シリル基含有ポリマー〕

株式会社カネカ製変成シリコンポリマー、MSポリマーS303

〔充填材〕

白石カルシウム株式会社製表面処理炭酸カルシウム、Viscoexcel-30

〔可塑剤〕

新日本理化株式会社製DINP（フタル酸ジイソノニル）

〔硬化触媒〕

日東化成株式会社製、ネオスタンU-220H

〔塗膜密着性付与剤 1〕

東レ・ダウコーニング株式会社製SF8427、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖に結合したポリオキシアルキレンエーテル基の両末端が水酸基であるシリコンオイル

〔塗膜密着性付与剤 2〕

信越化学株式会社製KF393、主鎖がシロキサン結合であり、側鎖にアミノ基を有するシリコンオイル

〔塗膜密着性付与剤 3〕

信越化学株式会社製KF-105、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖に結合したポリオキシアルキレンエーテル基の両末端がエポキシ基であるシリコンオイル

〔塗膜密着性付与剤 4〕

信越化学株式会社製X-22-167B、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖に結合したポリオキシアルキレンエーテル基の両末端がメルカプト基であるシリコンオイル

30

40

## 【 0 0 5 2 】

【表 2】

|                 | 比較例                       |                           |                           |                           |                           |                           |                           |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                 | 3                         | 4                         | 5                         | 6                         | 7                         | 8                         | 9                         |
| 加水分解性シリル基含有ポリマー | 26                        | 26                        | 26                        | 26                        | 26                        | 26                        | 26                        |
| 充填材             | 63                        | 63                        | 63                        | 63                        | 63                        | 63                        | 63                        |
| 可塑剤             | 8                         | 8                         | 8                         | 8                         | 8                         | 8                         | 8                         |
| 硬化触媒            | 1                         | 1                         | 1                         | 1                         | 1                         | 1                         | 1                         |
| 塗膜密着性付与剤 5      | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/<br>3 | —                         | —                         | —                         | —                         | —                         | —                         |
| 塗膜密着性付与剤 6      | —                         | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/<br>3 | —                         | —                         | —                         | —                         | —                         |
| 塗膜密着性付与剤 7      | —                         | —                         | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/<br>3 | —                         | —                         | —                         | —                         |
| 塗膜密着性付与剤 8      | —                         | —                         | —                         | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/<br>3 | —                         | —                         | —                         |
| 塗膜密着性付与剤 9      | —                         | —                         | —                         | —                         | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/<br>3 | —                         | —                         |
| 塗膜密着性付与剤 10     | —                         | —                         | —                         | —                         | —                         | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/<br>3 | —                         |
| 塗膜密着性付与剤 11     | —                         | —                         | —                         | —                         | —                         | —                         | 0.1/<br>0.5/<br>1.0/<br>3 |

10

20

30

40

## 【 0 0 5 3 】

〔加水分解性シリル基含有ポリマー〕

株式会社カネカ製変成シリコンポリマー、MSポリマーS303

〔充填材〕

白石カルシウム株式会社製表面処理炭酸カルシウム、Viscoexcel-30

〔可塑剤〕

新日本理化株式会社製DINP（フタル酸ジイソノニル）

〔硬化触媒〕

日東化成株式会社製、ネオスタンU-220H

〔塗膜密着性付与剤 5〕

50

東レ・ダウコーニング株式会社製 S H 8 4 0 0、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖の両末端がトリメチルシリル基であり、側鎖の末端にアセチル基を有するシリコンオイル〔塗膜密着性付与剤 6〕

東レ・ダウコーニング株式会社製 S F 8 4 2 8、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖の両末端がトリメチルシリル基であり、側鎖の末端に水酸基を有するシリコンオイル〔塗膜密着性付与剤 7〕

信越化学株式会社製 K F - 6 1 5、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖の両末端がトリメチルシリル基であり、側鎖にポリエーテル構造を有し、官能基は有さないシリコンオイル

〔塗膜密着性付与剤 8〕

10

信越化学株式会社製 K F - 9 6、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖の両末端がトリメチルシリル基であり、官能基は有さないシリコンオイル

〔塗膜密着性付与剤 9〕

東レ・ダウコーニング株式会社製 S F 8 4 1 1、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖の両末端がトリメチルシリル基であり、側鎖の末端にエポキシ基を有するシリコンオイル〔塗膜密着性付与剤 10〕

信越化学株式会社製 B Y - 1 6 - 8 8 0、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖の両末端がトリメチルシリル基であり、側鎖の末端にカルボキシ基を有するシリコンオイル

〔塗膜密着性付与剤 11〕

信越化学株式会社製 K F - 9 7 0 1、主鎖がシロキサン結合であり、主鎖の両末端がシラノール基であるシリコンオイル

20

【 0 0 5 4 】

【表 3】

|      | 塗料                          | 系統  | 硬化条件    |
|------|-----------------------------|-----|---------|
| 塗料 1 | 下塗り：1液アクリル樹脂* <sup>1</sup>  | 溶剤系 | 常乾      |
|      | クリア：2液クリア* <sup>2</sup>     | 溶剤系 | 常乾      |
| 塗料 2 | 2液アクリルウレタン樹脂* <sup>3</sup>  | 溶剤系 | 常乾      |
| 塗料 3 | 下塗り：1液水性* <sup>4</sup>      | 水性  | 常乾      |
|      | クリア：2液クリア塗料* <sup>5</sup>   | 水性  | 常乾      |
| 塗料 4 | 2液ウレタン樹脂* <sup>6</sup>      | 溶剤系 | 100℃20分 |
| 塗料 5 | 下塗り：メラミン樹脂* <sup>7</sup>    | 水性  | 100℃10分 |
|      | 上塗り：アミノアルキド樹脂* <sup>8</sup> | 溶剤  | 130℃30分 |

30

\*1 アドミラ n a x 3 2 0 ホワイト、日本ペイント株式会社製

\*2 n a x マルチクリヤー、日本ペイント株式会社製

\*3 レタン P G 8 0、関西ペイント株式会社製

\*4 スタンドブルー M I X 1 5 1、デュポン製

\*5 クリスタルクリアー、デュポン製

\*6 レタン P G 6 0 ブラックグレイ、関西ペイント株式会社製

\*7 建機用メラミン下塗り塗料ベージュ、日本ペイント株式会社製

\*8 建機用アミノアルキド樹脂黒、関西ペイント株式会社製

40

【 0 0 5 5 】

【表 4】

|                 | 塗料 | 実施例 |     |     |     |     |     | 比較例 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                 |    | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   |     |
| 外観確認            | 1  | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |
|                 | 2  | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |
|                 | 3  | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |
|                 | 4  | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |
|                 | 5  | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   |
| 塗膜密着性<br>OT 30分 | 1  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
|                 | 2  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
|                 | 3  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
|                 | 4  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
|                 | 5  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 塗膜密着性<br>OT 6hr | 1  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 0   | 100 | 80  | 80  | 50  | 0   | 50  | 20  | 20  |     |
|                 | 2  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 0   | 100 | 20  | 20  | 20  | 0   | 0   | 0   | 20  |     |
|                 | 3  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 0   | 100 | 50  | 50  | 50  | 0   | 50  | 20  | 50  |     |
|                 | 4  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 0   | 100 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |     |
|                 | 5  | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 0   | 100 | 60  | 60  | 50  | 0   | 0   | 0   | 50  |     |
| 塗膜密着性<br>OT 14日 | 1  | 100 | 100 | 100 | 100 | —   | —   | 0   | 100 | 0   | 0   | 0   | 5   | 0   | 0   | 0   |     |
|                 | 2  | 100 | 100 | 100 | 100 | —   | —   | 0   | 100 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |     |
|                 | 3  | 100 | 100 | 100 | 100 | —   | —   | 0   | 100 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |     |
|                 | 4  | 100 | 100 | 100 | 100 | —   | —   | 0   | 100 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |     |
|                 | 5  | 100 | 100 | 100 | 100 | —   | —   | 0   | 100 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   |     |

## 【 0 0 5 6 】

表 4 に示される通り、本発明の硬化性組成物によれば、塗装性が良好であり、6時間のオープンタイムで優れた塗膜密着性が得られた。とりわけ、水酸基が結合したポリオキシアルキレン基を両末端に有する化合物および側鎖にアミノ基を有する化合物を塗膜密着性付与剤として含む本発明の硬化性組成物は、14日のオープンタイムでさえ優れた塗膜密着性が得られた。

10

20

30

---

フロントページの続き

審査官 松元 洋

(56)参考文献 特開2012-056982(JP,A)  
特開2004-018695(JP,A)  
国際公開第2015/016010(WO,A1)  
国際公開第2011/108415(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08L 1/00 - 101/16  
CAplus/REGISTRY(STN)