

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年4月10日 (10.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/029355 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 101/10, C08K 3/34, C09K 3/10, C09J 183/04, 201/10, 11/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09892
- (22) 国際出願日: 2002年9月25日 (25.09.2002)
- (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2001-298034	2001年9月27日 (27.09.2001)	JP
特願2002-60811	2002年3月6日 (06.03.2002)	JP
特願2002-165999	2002年6月6日 (06.06.2002)	JP

県 甲賀郡 水口町大字泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 草野 哲也 (KUSANO, Tetsuya) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 高橋 英之 (TAKAHASHI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 山内 康司 (YAMAUCHI, Kouji) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町大字泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 二村 高博 (FUTAMURA, Takahiro) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町大字泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 楠田 智 (KUSUDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町大字泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP).

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2 丁目 4 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): 坂東 明彦 (BANDO, Akihiko) [JP/JP]; 〒618-8589 大阪府 三島郡 島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 小林 正也 (KOBAYASHI, Masaya) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町大字泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 村山 之彦 (MURAYAMA, Yukihiko) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀県 甲賀郡 水口町大字泉 1 2 5 9 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 池内 拓人 (IKEUCHI, Takuto) [JP/JP]; 〒528-8585 滋賀

(74) 代理人: 宮崎 主税, 外 (MIYAZAKI, Chikara et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市 中央区谷町 1 丁目 6 番 5 号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

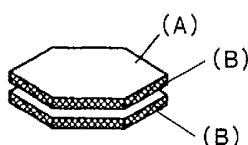
添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



(54) Title: CURABLE COMPOSITIONS, SEALING MATERIAL, AND ADHESIVE

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、シーリング材及び接着剤



(57) Abstract: Curable compositions capable of giving a cured article excellent in weatherability and flame retardancy. (1) One of the curable compositions comprises an organic polymer having at least one crosslinkable hydrolyzable silyl group and a phyllosilicate. It has enhanced weatherability due to incorporation of the phyllosilicate, and has further enhanced weatherability because the bleeding of an ultraviolet absorber and a light stabilizer is inhibited. (2) The other composition comprises 100 parts by weight of a urethane resin, epoxy resin, and/or modified polysulfide resin and 0.1 to 100 parts by weight of a phyllosilicate. It has enhanced weatherability due to incorporation of the phyllosilicate, and has further enhanced weatherability because the bleeding of an ultraviolet absorber and a light stabilizer is inhibited.

WO 03/029355 A1

[続葉有]



(57) 要約:

耐候性及び難燃性に優れた硬化物を与えることを可能とする硬化性組成物を提供する。

(1) 架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有する有機重合体と、層状珪酸塩とを含み、層状珪酸塩の配合により耐候性が高められ、さらに紫外線吸収剤及び光安定剤のブリードアウトが抑制されて耐候性がより一層高められる硬化性組成物、並びに(2) ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び/または変性ポリサルファイド樹脂100重量部と、層状珪酸塩0.1~100重量部とを含み、層状珪酸塩の配合により耐候性が高められると共に、紫外線吸収剤及び光安定剤のブリードアウトが抑制されて耐候性がさらに高められる硬化性組成物。

明 細 書

硬化性組成物、シーリング材及び接着剤

5 技術分野

本発明は、反応して硬化する硬化性組成物に関し、特に、硬化後の硬化物の耐候性及び難燃性に優れた硬化性組成物、並びに該硬化性組成物を用いたシーリング材及び接着剤に関する。

10 背景技術

反応性シリル基を有する有機重合体をベースとした耐候性に優れたシーリング材組成物が、特開平5-287186号公報に開示されている。この先行技術に記載のシーリング材組成物では、反応性シリル基を有する有機重合体100重量部に対し、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及びヒンダードフェノール系酸化防止剤がそれぞれ、0.3～3重量部の割合で配合されている。

しかしながら、上記シーリング材組成物を硬化させることにより得られたシーリング材の耐候性は、サンシャインウエザロメーターで測定された値で、2000時間程度が限界であった。従って、上記シーリング材を、屋根構造体や外壁構造体などの屋外に露出する部分に用いた場合には、十分な耐候性を得ることはできなかった。

他方、住宅の高性能化に伴って、シーリング材、例えば外壁の目地に使われるシーリング材においても、難燃性が強く求められている。通常用いられているハロゲン系難燃剤をシーリング材に配合した場合には、難燃性は高められるものの、難燃剤のブリードアウトにより汚染したり、火災時に有毒ガスが発生したりする可能性があった。

他方、水酸化マグネシウムなどの分子構造中に結晶水を含有した化合物を難燃剤としてシーリング材に配合する方法も知られているが、作業性の点により配合量に制限があった。従って、十分な難燃性を発揮させることができなかつた。

- 5 また、従来、シーリング材などに用いられる硬化性組成物において、塩化ビニル鋼板やフッ素樹脂鋼板などの接着し難い被着体に対しても十分な接着性を有するものが強く求められていた。

発明の開示

- 10 本発明の目的は、上述した従来技術の現状に鑑み、耐候性及び難燃性に優れた硬化物を得ることを可能とする硬化性組成物、並びに該硬化性組成物を用いたシーリング材及び接着剤を提供することにある。

- 15 本発明の他の目的は、耐候性及び難燃性に優れた硬化物を得ることを可能とし、さらに塩化ビニル樹脂被覆鋼板やフッ素樹脂鋼板などの難接着性の被着体に対しても十分な接着性を発現する硬化性組成物、並びに該硬化性組成物を用いたシーリング材及び接着剤を提供することにある。

本願の第1の発明は、架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有する有機重合体と、層状珪酸塩とを含むことを特徴とする硬化性組成物である。

- 20 好ましくは架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有する上記有機重合体100重量部に対し、層状珪酸塩は0.1～100重量部の割合で配合される。

- 25 第1の発明のある特定の局面では、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂からなる群から選択された少なくとも1種の樹脂がさらに含まれ、該樹脂及び有機重合体の合計100重量部に対し、層状珪酸塩が0.1～100重量部の割合で配合される。

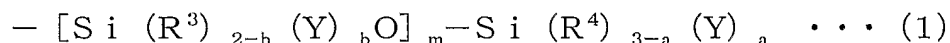
第1の発明の他の特定の局面では、有機重合体の主鎖は、本質的にビニル系重合体及び／またはポリエーテル系重合体からなる。

また、第1の発明では、有機重合体として、主鎖が本質的にポリエーテル系重合体からなる有機重合体(a)と、主鎖が本質的にビニル系重合体からなる有機重合体(b)の双方が含まれていてもよい。

第1の発明のより限定的な局面では、上記ビニル系重合体が(メタ)アクリル酸エステル系重合体である。

第1の発明の他の限定的な局面では、上記ポリエーテル系重合体が、ポリオキシプロピレン重合体である。

10 上記加水分解性シリル基は、好ましくは、下記的一般式(1)で示される構造を有する。



15 式中、 R^3 及び R^4 は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または (R') ₃Si- (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であつて、3個の R' は同一であつてもよく、異なつていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が2個以上存在する

20 とき、それらは同一であつてもよく、異なつていてもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するとき、それらは同一であつてもよく、異なつていてもよい。 a は0、1、2または3を、また、 b は0、1または2を示す。 m は0~19の整数である。但し、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。

25 本願の第2の発明は、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂からなる群から選択された少なくとも1種の樹脂100重

量部と、層状珪酸塩 0.1～100 重量部とを含むことを特徴とする硬化性組成物である。

第 1, 第 2 の発明では、好ましくは、光安定剤がさらに含まれ、前記樹脂を含まない場合には有機重合体 100 重量部に対し、前記有機重合体 5 を含まない場合には前記樹脂 100 重量部に対し、並びに前記樹脂及び有機重合体を含む場合にはその合計 100 重量部に対し、光安定剤が 0.1～20 重量部の割合で配合される。

また、上記光安定剤としてはヒンダードアミン系光安定剤が好適に用いられる。

10 第 1, 第 2 の発明では、好ましくは、紫外線吸収剤をさらに含み、前記樹脂を含まない場合には有機重合体 100 重量部に対し、前記有機重合体 5 を含まない場合には前記樹脂 100 重量部に対し、並びに前記樹脂及び有機重合体を含む場合にはその合計 100 重量部に対し、紫外線吸収剤が 0.1～20 重量部の割合で配合されている。

15 本発明において用いられる層状珪酸塩は、好ましくは、広角 X 線回折測定法による (001) 面の平均層間距離が 3 nm 以上のものである。

上記層状珪酸塩としては、特に限定されないが、モンモリロナイトまたは膨潤性マイカが好ましく用いられる。

20 上記層状珪酸塩は、好ましくは、4 級アンモニウム塩で処理されている。

また、本発明のある特定の局面では、層状珪酸塩は、炭素数 6 以上のアルキル鎖またはポリオキシアルキレン鎖を有するアルキルアンモニウムイオンで処理されている。

25 本発明に係る硬化性組成物の他の特定の局面では、上記硬化性組成物の硬化物を 50 kW/m² の輻射加熱条件下で 30 分間加熱 (ASTM E 1354 に準拠) して得られた燃焼残渣を 0.1 cm/秒で圧縮し

たときの降伏点応力が4.9 kPa以上である。

本発明に係る硬化性組成物のさらに他の特定の局面では、非ハロゲン系難燃剤をさらに含み、前記樹脂を含まない場合には有機重合体100重量部に対し、前記有機重合体を含まない場合には前記樹脂100重量部
5 部に対し、または有機重合体及び樹脂の双方を含む場合にはその合計100重量部に対し、非ハロゲン系難燃剤が5～100重量部の割合で配合されている。

本発明に係る硬化性組成物のさらに別の特定の局面では、25℃における粘度が10～5000 cpsである反応性希釈剤がさらに含まれて
10 いる。

本発明に係る硬化性組成物のさらに他の特定の局面では、アミン化合物、アミド化合物及び脂肪酸エステルからなる群から選択された少なくとも1種の化合物であって、融点が40～75℃の範囲にある化合物がさらに含まれる。

15 本発明に係る硬化性組成物のさらに他の特定の局面では、エポキシ基含有シラン化合物及びケチミン化合物がさらに含まれる。

本発明に係る硬化性組成物のさらに他の特定の局面では、エポキシ化合物がさらに配合される。

20 本発明に係る硬化性組成物のさらに他の特定の局面では、エポキシ基含有シラン化合物及びジアミン化合物がさらに含まれる。

本発明に係る硬化性組成物のさらに他の特定の局面では、炭素数が8以上のアルキル基及び／またはチオエーテル基を少なくとも有する4価の有機錫化合物がさらに含まれる。

25 本発明に係る硬化性組成物のさらに他の特定の局面では、粒子径が0.5～2 μmの炭酸カルシウムがさらに含まれ、前記樹脂を含まない場合には有機重合体100重量部に対し、前記有機重合体を含まない場合に

は前記樹脂 100 重量部に対し、並びに前記樹脂及び有機重合体を含む場合にはその合計 100 重量部に対し、上記炭酸カルシウムが 30～200 重量部の割合で配合される。

、請求項 1～24 のいずれかに記載の硬化性組成物。

- 5 本発明に係る硬化性組成物のさらに別の特定の局面では、架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも 1 個有する前記有機重合体は、少なくともアルコキシシリル基を有する（メタ）アクリル酸エステルを少なくとも含有するモノマー組成を、過酸化物を重合開始剤として用いたフリーラジカル重合法により重合することにより得られた重合体である。
- 10 本発明に係る硬化性組成物のさらに別の特定の局面では、導電化剤がさらに含まれ、それによって導電性シーリング材や導電性接着剤などを提供することができる。

本発明に係るシーリング材は、本発明に従って構成された硬化型組成物からなることを特徴とする。

- 15 本発明に係る接着剤は、本発明の硬化性組成物からなることを特徴とする。

以下、本発明の詳細を説明する。

- 本発明で用いられる有機重合体は、シロキサン結合を形成することにより架橋し得る加水分解性シリル基を少なくとも 1 個有し、このシロキサン結合は例えば、ケイ素原子に結合した水酸基もしくは加水分解性基により形成される。
- 20

- ケイ素原子に結合した加水分解性基とは、例えば、水素、ハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、アシルオキシド基、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、アルケニルオキシド基などが好ましい例として挙げられる。
- 25

上記加水分解性シリル基としては、反応後に有害な副生成物を生成しないので、メトキシシリル基やエトキシシリル基などのアルコキシシリル基が好ましく用いられる。

- 上記シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基、すなわち架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有する有機重合体の主鎖は特に限定されず、ポリエーテル系重合体、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリオレフィン系重合体などが挙げられ、好ましくは、ポリエーテル系重合体及び/またはビニル系重合体からなる。すなわち、主鎖がポリエーテル系重合体部分及びビニル系重合体部分の双方を有していてもよい。

以下、主鎖が本質的にポリエーテル系重合体からなる有機重合体（a）及び主鎖が本質的にビニル系重合体からなる有機重合体（b）を説明する。

（主鎖がポリエーテル系重合体からなる有機重合体（a））

- 主鎖が本質的にポリエーテル系重合体からなり、加水分解性シリル基を有する有機重合体（a）の主鎖構造としては、例えば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が挙げられる。

- 中でも、硬化性組成物の硬化物の耐水性が良く、かつシーリング材として用いた際に、より高い弾性を確保し得るという点で、ポリオキシプロピレン重合体が好ましい。

- 上記有機重合体（a）の分子量が小さすぎると、硬化物の伸びが十分でなくなり、シーリング材として用いた際に、例えば、目地面に対する追従性が低下することがある。逆に、分子量が大きすぎると、硬化前の粘度が高くなりすぎて、各種添加剤を配合してシーリング材を調製する配合工程の作業性が低下することがある。

そのため、数平均分子量が好ましくは1万～3万であって、分子量分布 M_w/M_n （重量平均分子量／数平均分子量）が1.6以下の有機重合体（a）が、作業性と硬化物の伸びとのバランスに優れているため好ましい。

- 5 上記有機重合体（a）は、一般に変成シリコンポリマーと呼ばれ、例えば、商品名「MSポリマー」（鐘淵化学工業社製）として、MSポリマーS-203、S-303など、商品名「サイリルポリマー」（鐘淵化学工業社製）として、サイリルSAT-200、SAT-350、SAT-400や、商品名「エクセスター」（旭硝子社製）として、
- 10 エクセスターESS-3620、ESS-3430、ESS-2420、ESS-2410などが市販されている。

（主鎖がビニル系重合体からなる有機重合体（b））

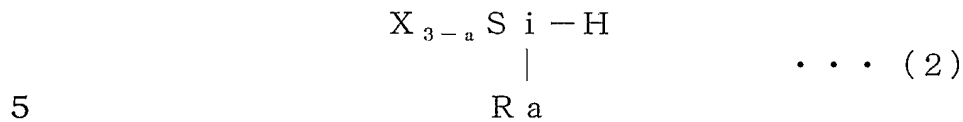
- 主鎖が本質的にビニル系重合体からなり、加水分解性シリル基を有する上記有機重合体（b）は、例えば、ビニルモノマーと加水分解性シリル基含有モノマーとを共重合することにより得られるが、主鎖または
- 15 鎖の一部として全体の50%以下の範囲でウレタン結合あるいはシロキサン結合からなる単位を含んでいてもよい。

- 有機重合体（b）の分子量は特に限定されないが、数平均分子量が好ましくは5000～20万、さらに好ましくは1万～6万であって、分子量分布 M_w/M_n が1.6以下の有機重合体（b）が、作業性と硬化物の伸びとのバランスに優れているため好ましい。
- 20

本発明で用いられる有機重合体（b）は、例えば以下のような方法により得られる。

- （1）特開昭54-36395号公報に記載されているように、アリ
- 25 ル基を有する（メタ）アクリル基エステル系共重合体をVII族遷移金属の存在下で、下記的一般式（2）で表わされるヒドロシリコン化合

物と反応させる方法。



5 式中、Rは1価の炭化水素基及びハロゲン化された1化の炭化水素基の中から選ばれた基、aは0、1または2をそれぞれ示し、Xは、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基及びケトキシメート基より選
10 ばれた基または原子を示す。

(2) 特開昭57-179210号公報に記載されているように、ビニルモノマーを、アルコキシシリル基を含有するアルキル(メタ)アクリレート及びメルカプト基を含有する連鎖移動剤の存在下で共重合させる方法。

15 (3) 特開昭59-78222号公報に記載されているように、ビニルモノマーを、2官能ラジカル重合性化合物及び連鎖移動剤としてのアルコキシシリル基を含有するメルカプタンの存在下で共重合させる方法。

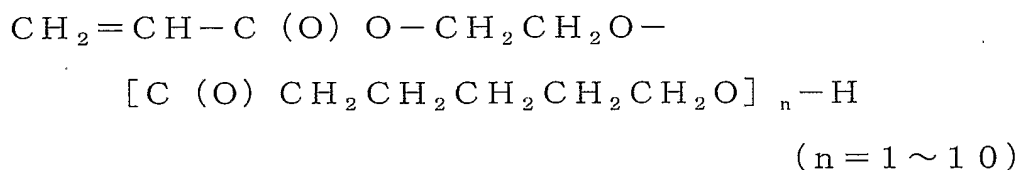
(4) 特開昭60-23405号公報に記載されているように、ビニルモノマーを、重合開始剤としてアルコキシシリル基を含有するアゾビスニトリル化合物を使用して重合する方法。
20

(5) 特開平11-130931号公報に記載されているように、リビングラジカル重合法により、ビニル系重合体を製造する方法。

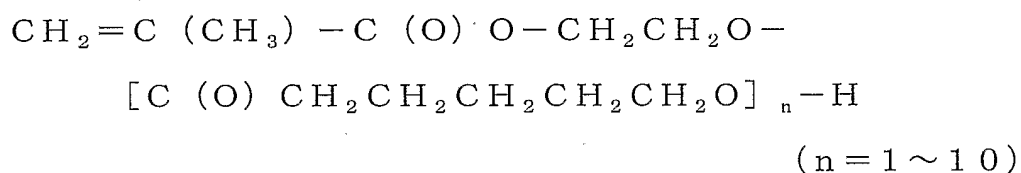
有機重合体(b)を製造する際に用いられるビニルモノマーとしては特に限定されないが、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)
25

- アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、2-[(メタ)アクリロイルオキシ]エチル2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-[(メタ)アクリロイルオキシ]エチル2-ヒドロキシプロピルフタル酸、メチルジメトキシプロピル（メタ）アクリレート、

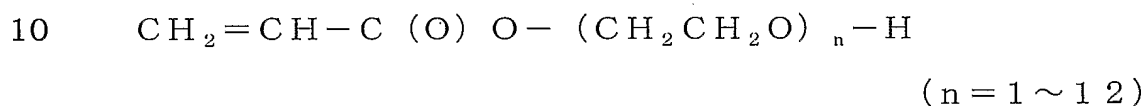
[化合物 1]



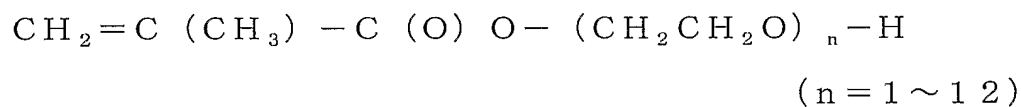
5 [化合物 2]



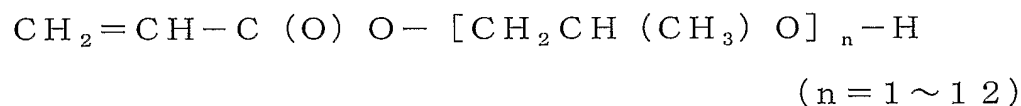
[化合物 3]



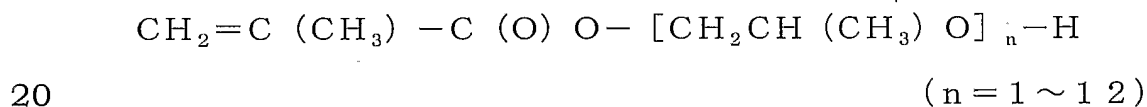
[化合物 4]



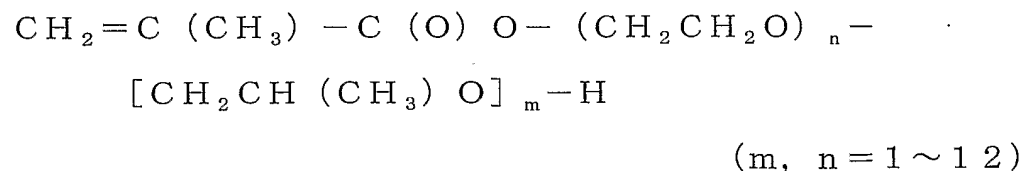
15 [化合物 5]



[化合物 6]

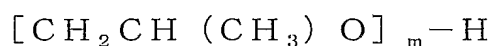


[化合物 7]



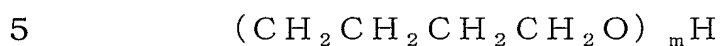
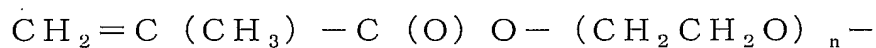
25 [化合物 8]





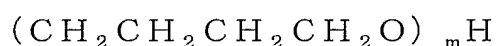
(m, n = 1 ~ 12)

[化合物 9]



(m, n = 1 ~ 12)

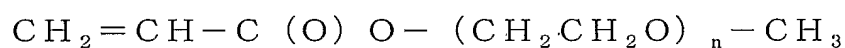
[化合物 10]



10

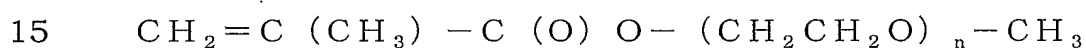
(m, n = 1 ~ 12)

[化合物 11]



(n = 1 ~ 10)

[化合物 12]



(n = 1 ~ 30)

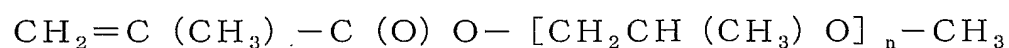
[化合物 13]



(n = 1 ~ 10)

20

[化合物 14]

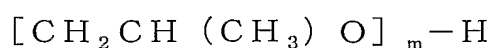


(n = 1 ~ 10)

[化合物 15]

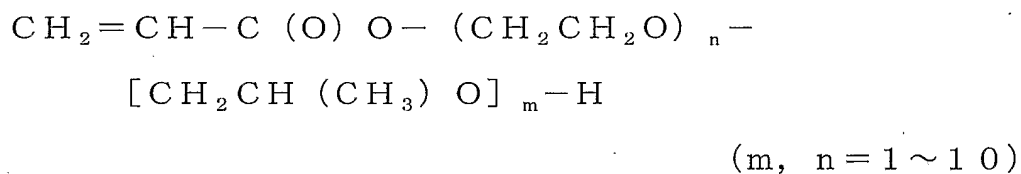


25

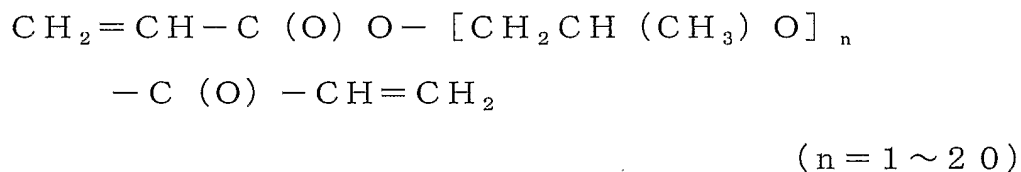


(m, n = 1 ~ 10)

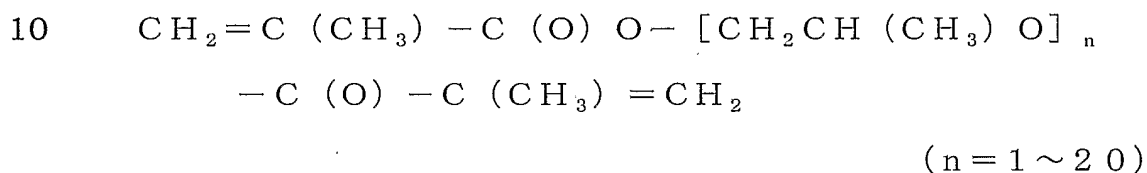
[化合物 16]



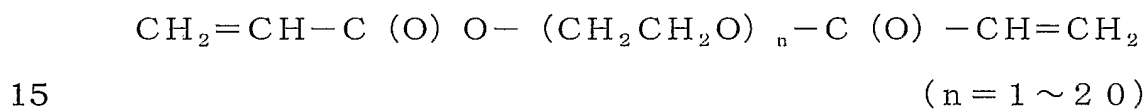
5 [化合物 17]



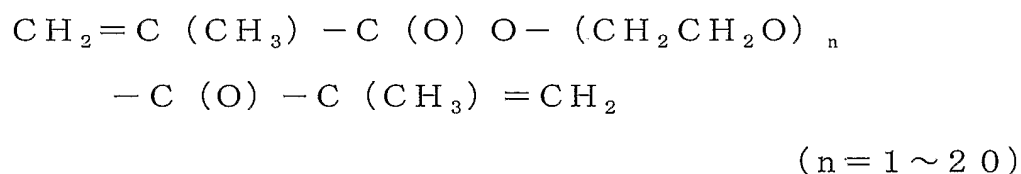
[化合物 18]



[化合物 19]



[化合物 20]



- 20 スチレン、インデン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体；無水マレイン酸、N-ビニルピロリドン、N-ビニルモルフォリン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-シクロ
- 25 ヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニ

ル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニルなどのビニルエステル基を持つ化合物；*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*tert*-アミルビニルエーテル、シクロヘキシル

5 ビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸（4-ビニロキシ）ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエー

10 ル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1, 4-ジオール-ジビニルエーテル、ヘキサン-1, 6-ジオール-ジビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール-ジビニルエーテル、イソフタル酸ジ（4-ビニロキシ）ブチル、グルタル酸ジ（4-ビニロキシ）ブチル、コハク酸ジ（4-

15 -ビニロキシ）ブチルトリメチロールプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシル、ビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール-モノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル3-アミノプロピルビニルエーテル、2-（*N*, *N*-ジエチルアミノ）エチルビニルエーテル、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテルなどのビニロキシ基を持つ化合物を挙げることができる。

20

具体的な商品としては、ビニルモノマーに含まれる東亜合成化学工業（株）製のアロニクスM-5700、東亜合成化学工業（株）のマクロ

25 モノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-5、ダイセル化学工業（株）製のPlacel FA-1、Placce

1 FM-1、Placel FM-4などが挙げられる。

これらの重合体の中でも、主鎖がアクリル酸とアルキル基の炭素数が
1~12のアルキル(メタ)アクリレートからなる(メタ)アクリレー
ト系共重合体が、柔軟性の点から好ましく、さらに好ましくはアクリル
5 酸とアルキル基の炭素数が2~8のアルキル(メタ)アクリレートから
なる共重合体である。また、架橋可能な加水分解性シリル基としては、
メトキシシリル基及びエトキシシリル基などのアルコキシシリル基が反
応後有害な副生成物を生成しないので好適である。

好ましくは、有機重合体(b)として、得られた重合体が長時間使用
10 した後に、黄変しにくいため、アルコキシシリル基を有する(メタ)ア
クリル酸エステルを含有するモノマー組成を、過酸化物を重合開始剤と
して用いたフリーラジカル重合法により重合することにより得られた重
合体(b1)が用いられる。この場合上記モノマー組成に含まれるアル
コキシシリル基含有(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては、
15 前述した各種(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを用いることがで
きる。

また、(メタ)アクリル酸エステル系重合体を得るにあたって用いら
れるモノマーとしては、上記(メタ)アクリル酸エステル系モノマーだ
けでなく、下記の共重合性モノマーを併用し、共重合してもよい。この
20 ような共重合性モノマーとしては、例えば、スチレン、インデン、 α -
メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、p-クロ
ロメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシス
チレン、ジビニルベンゼンなどのスチレン誘導体；無水マレイン酸、N-
ビニルピロリドン、N-ビニルモルフォリン、(メタ)アクリロニト
25 リル、(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-
フェニルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ベンジルマレイミ

ド、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、安息香酸ビニル、珪皮酸ビニルなどのビニルエステル基を持つ化合物；*n*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、*tert*-アミルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸（4-ビニロキシ）ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1，4-ジオール-ジビニルエーテル、ヘキサン-1，6-ジオール-ジビニルエーテル、シクロヘキサン-1，4-ジメタノール-ジビニルエーテル、イソフタル酸ジ（4-ビニロキシ）ブチル、グルタル酸ジ（4-ビニロキシ）ブチル、コハク酸ジ（4-ビニロキシ）ブチルトリメチロールプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシル、ビニルエーテル、シクロヘキサン-1，4-ジメタノールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル3-アミノプロピルビニルエーテル、2-（*N*，*N*-ジエチルアミノ）エチルビニルエーテル、ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテルなどのビニロキシ基を持つ化合物を挙げることができる。

過酸化物を重合開始剤として用いたフリーラジカル重合法により得られた重合体（b1）が共重合体である場合、アルコキシシリル基を含有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーの配合量は、上記共重合性モノマー100重量部に対し、0.01～20重量部であることが好まし

く、さらに好ましくは、0.1～5重量部である。

上記(メタ)アクリル酸エステル系重合体(b1)は、過酸化物を重合開始剤として用いたフリーラジカル重合法により得られるが、この重合開始剤としての過酸化物としては、下記の化合物を用いることができる。なお、過酸化物は、1種のみが用いられてもよく、複数種併用されてもよい。さらに、過酸化物は、逐次添加されてもよい。このような過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、イソノナノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシドなどのジアシルパーオキシド類; ジイソプロピルパージカーボネート、ジ-sec-ブチルパージカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパージカーボネート、ジ-1-メチルヘプチルパージカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパージカーボネート、ジシクロヘキシルパージカーボネートなどのパーオキシジカーボネート類; tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーアセテート、tert-ブチルパー-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーイソブチレート、tert-ブチルパーピバレート、tert-ブチルジパーアジペート、キュミルパーネオデカノエートなどのパーオキシエステル類; メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類; ジ-tert-ブチルパーオキシド、ジキュミルパーオキシド、tert-ブチルキュミルパーオキシド、1,1-ジ(t-ヘキシルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンなどのジアルキルパーオキシド類; キュメンヒドロキシパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類等が挙げられる。

(有機重合体 (a) 及び有機重合体 (b) の併用)

架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有する、主鎖が本質的にポリエーテル系重合体からなる有機重合体 (a) と、架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有し、主鎖が本質的にビニル系重合体からなる有機重合体 (b) の双方を本発明において併用してもよい。
5 有機重合体 (a) 及び (b) を併用することにより、硬化性組成物の硬化物の耐水性を高めたり、シーリング材を構成した場合のゴム弾性を高めることができる。

有機重合体 (a) 及び (b) を併用する場合、その配合割合は、有機重合体 (b) 100重量部に対し、有機重合体 (a) 0.1~200重量部が好ましく、より好ましくは0.5~100重量部である。
10

有機重合体 (a) の配合割合が0.1重量部未満では、接着性改善効果が小さくなることがあり、200重量部を越えると、耐候性が低くなることがあり、かつ接着性向上効果がそれ程高くないからである。

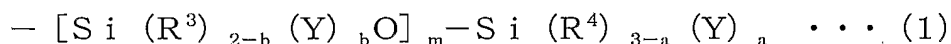
15 (加水分解性シリル基導入方法)

本発明において、上記加水分解性シリル基は、ケイ素原子に1~3個のアルコキシ基が結合した官能基である。アルコキシ基としては例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基
20 などを挙げるることができる。アルコキシ基の結合したアルコキシシリル基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリイソプロポキシシリル基、トリフェノキシシリル基などのトリアルコキシシリル基；ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基などのジメトキシシリル基；メトキシジメトキシシリル基、エトキシジメチルシリル基などのモノアルコキシシリル基を挙げる
25 ことができる。これらの各アルコキシ基を複数個組み合わせて用いてもよし、異なるア

ルコキシ基を複数個組み合わせて用いてもよい。

本発明における上記有機重合体 (a), (b) における加水分解性シリル基は、特に限定されないが、好ましくは、下記的一般式 (1) で示されるものが用いられる。

5



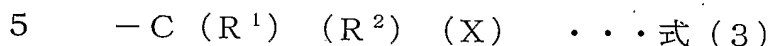
式中、 R^3 及び R^4 は、いずれも炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、または炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、または
 10 は $(R')_3 Si -$ (R' は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であつて、3 個の R' は同一であってもよく、異なつていてもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なつていてもよい。Y は水酸基または加水分解性基を示し、Y が 2 個以上存在するとき、それらは同一
 15 であってもよく、異なつていてもよい。a は 0、1、2 または 3 を、また、b は 0、1 または 2 を示す。m は 0 ~ 19 の整数である。但し、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。

また、加水分解性シリル基の導入法としては、加水分解性シリル基を持つ開始剤による重合を開始する方法、加水分解性シリル基を持つ連鎖
 20 移動剤を用いる方法、加水分解性シリル基を持つ共重合性モノマーを用いる方法による重合と同時にシリル基を導入する方法があり、(メタ)アクリルモノマーを開始剤を用い重合させながら導入させることができる。

上記一般式 (1) の架橋性シリル基を末端に有するビニル系重合体は、
 25 より具体的には、以下の工程①及び②により得ることができる。

①有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、

遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することにより、下記の一般式(3)で示す末端構造を有するビニル系重合体を製造し、



式中、 R^1 、 R^2 はビニル系モノマーのビニル基に結合した基を表わす。また、 X は、塩素、臭素またはヨウ素を表わす。

②一般式(3)のハロゲン一般式(1)に示すシリル基含有置換基
10 に変換することにより重合体を得る。

なお、一般式(3)で示す末端構造を有するビニル系重合体の製造方法としては、好ましくは、特開平11-80571号公報に記載の原子移動型ラジカル重合法が用いられる。

加水分解性シリル基を導入する為の、連鎖移動剤や共重合性モノマー
15 としては、例えば、メルカプトメチルトリメチルシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシランなどの連鎖移動性の高い官能基を有するアルコキシシラン；
N-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルジメ
20 チルメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルメチルビス(トリメチルシロキシ)シラン、
アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、3-アリアルミノプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピル
25 ジメチルメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-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、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、
 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリ
 ロイルオキシプロペニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシ
 シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、
 5 ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニ
 ルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプ
 ロポキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルジメチルイソペ
 ンテニルオキシシラン、ビニルジメチル-2-(2-エトキシエトキシ)
 シラン、ビニルトリス(1-メチルビニルオキシ)シラ
 10 ン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、フェニルビニルジ
 エトキシシラン、ジフェニルビニルエトキシシラン、6-トリエトキシ
 シリル-2-ノルボルネン、オクター7-エニルトリメトキシシラン、
 スチリルエチルトリメトキシシランなどの重合性不飽和基を有するアル
 コキシシランなどを挙げるができる。

15 (ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂)

第1の発明においては、上記有機重合体に加えて、ウレタン樹脂、エ
 ポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂からなる群から選択された少
 なくとも1種の樹脂が含有されてもよい。ウレタン樹脂がさらに加えら
 20 れることより、第1の発明の硬化性組成物を硬化させたとき、弾性率を
 上げるができる。また、エポキシ樹脂を添加することにより、第1
 の発明の硬化性組成物において接着耐久性を向上することができる。さ
 らに、変性ポリサルファイド樹脂を添加することにより、硬化物の耐汚
 染性を高めることができる。

上記ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂を添
 25 加する場合、有機重合体100重量部に対し、ウレタン樹脂、エポキシ
 樹脂及び/または変性ポリサルファイド樹脂を合計で1~100重量部

の範囲で配合することが望ましい。1重量部未満では、これらの樹脂を添加した効果が十分でなく、100重量部を越えると、力学物性等に悪影響を及ぼすことがある。

本発明で用いられるウレタン樹脂としては、イソシアネート基を少なくとも2個有するポリイソシアネートとポリオールとの反応により得られる通常のウレタン樹脂が用いられる。

上記ポリイソシアネートとしては、例えば、一般にウレタン樹脂の製造に用いられる種々のポリイソシアネート化合物が挙げられる。具体的には、2, 4-トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、及びこれらの水素添加物、MDIとトリフェニルメタントリイソシアネート等の混合物(クルードMDI)、イソフォロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート等が挙げられ、これらの1種が用いられてもよく、あるいは2種以上が併用されてもよい。安全性及び反応性に優れているため、MDI及びクルードMDIが望ましい。

上記ポリオールとしては、一般にウレタン樹脂の製造に用いられる種々のポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリマーポリオール等が挙げられる。

上記ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、活性水素を2個以上有する低分子量活性水素化合物(例えば、ビスフェノールA、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサンジオール等のジオール類;グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類;エチレンジアミン、ブチレンジアミン等のアミン

類の1種または2種以上の存在下で、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等のアルキレンオキサイドの1種または2種以上を開環重合させて得られるポリエーテルポリオールが挙げられる。

- 5 上記ポリエステル系ポリオールとしては、多塩基酸（例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸等）と多価アルコール（例えば、ビスフェノールA、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリ
- 10 コール等）とを脱水縮合して得られる重合体、ラクトン（例えば、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- ϵ -カプロラクトン等）の重合体、ヒドロキシカルボン酸と上記多価アルコール等との縮合物（例えば、ひまし油、ひまし油とエチレングリコールの反応生成物等）が挙げられる。

- ポリマーポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオール
- 15 もしくはポリエステルポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和化合物をグラフト重合させたものや、1, 2-もしくは1, 4-ポリブタジエンポリオール、または、これらの水素添加物が挙げられる。これらのポリオールは1種のみが用いられてもよく、2種類以上が用いられてもよい。

- 20 これらの各種ポリオールの重量平均分子量100～5万程度ものが好ましく、更に好ましくは500～5000程度のものである。

- 上記ポリイソシアネートとポリオールを、ポリオール中の活性水素基（OH）とポリイソシアネート中の活性イソシアネート基（NCO）の割合（NCO/OH）が当量比で、1.2～1.5、好ましくは3～1.2となるように混合し、窒素気流中で80℃～100℃で3～5時間反応させて上記ポリウレタン系樹脂を得ることが好ましい。当量比が1.2以下
- 25

ではウレタン樹脂の粘度が高くなりすぎることもあり、15を超えると硬化発泡により硬化物の凝集力が低下し、必要な接着強度が得られないことがある。

上記ウレタン樹脂が配合される硬化性組成物に対して湿気硬化反応を
5 促進するためにアミン系触媒が使用されることが好ましい。アミン系触媒では、具体的には、トリエチルアミン、N-メチルモルホリンビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N'-トリメチルアミノエチル-エタノールアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、
10 N-メチル, N'-ジメチルアミノエチルピペラジン、イミダゾール環中の第2級アミン官能基をシアノエチル基で置換したイミダゾール化合物等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。

本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、エポキシ硬化剤によって硬化する通常使用されているエポキシ樹脂が使用でき、例えばビスフェ
15 ノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1,4-ブタンジオールのジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート等が
20 挙げられる。

上記エポキシ硬化剤としては、特に限定されず、従来公知の各種エポキシ樹脂用の硬化剤を用いることができる。具体的には、アミン化合物、アミン化合物から合成されるポリアミノアミド化合物等の化合物、ヒドラジド化合物、ジシアンジアミド及びその誘導体、メラミン化合物等が
25 挙げられる。

上記エポキシ硬化剤としては、具体的には、エチレンジアミン、ジエ

チレントリアミン、ポリオキシプロピレントリアミン等の鎖状脂肪族アミン及びその誘導体、イソフロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。

5 本発明で用いられる変性ポリサルファイド樹脂としては、特に限定されず、一般的な変性ポリサルファイド樹脂が用いられる。上記変性ポリサルファイド樹脂としては、例えば、分子末端に架橋可能なメルカプト基（-SH基）を少なくとも1個以上有し、主鎖には主としてポリエーテル結合を有するものが挙げられる。市販品としては、日本触媒社製「パーマポール P-500」「パーマポール P-965」等が挙げられ
10 る。

上記変性ポリサルファイド樹脂の硬化剤としては、従来変性ポリサルファイド樹脂を硬化させるための硬化触媒として使用されているものが使用でき、特に、ジメチルジチオカルバミン酸第二鉄とジブチルチオカルバミン酸亜鉛との等量混合物が好適に用いられる。

15 また、上記変性ポリサルファイド樹脂を上記有機重合体と併用することにより、耐汚染性が高められる。

（第2の発明における樹脂）

20 本願の第2の発明では、上述してきた有機重合体は用いられず、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂からなる群から選択された少なくとも1種の樹脂が用いられる。このウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂は、第1の発明において任意的に添加されるウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂と同様であるため、第1の発明におけるこれらの樹脂及び硬化剤の説明を援用することとする。

25 （層状珪酸塩）

本発明で用いられる層状珪酸塩とは、層間に交換性陽イオンを有する

珪酸塩鉱物を意味する。本発明で用いられる層状珪酸塩としては特に限定されず、例えば、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、スティブンサイト、ノントロナイト等のスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト、ハロイサイト、膨潤性マイカ等が挙げられる。中でも、モンモリロナイト、膨潤性マイカが好ましい。上記層状珪酸塩は天然物または合成物のいずれであってもよく、これらの1種または2種以上を用い得る。

上記層状珪酸塩としては、下記式により定義される形状異方性効果が大きいスメクタイト類や膨潤性マイカを用いることが、硬化性組成物の機械強度向上やガスバリア性向上の点からより好ましい。なお、層状珪酸塩の結晶表面（A）及び結晶端面（B）を図1に模式的に示す。

形状異方性効果＝結晶表面（A）の面積／結晶端面（B）の面積

図2に示すように、上記層状珪酸塩の層間に存在する交換性陽イオンとは、結晶表面上のナトリウム、カルシウム等のイオンであり、これらのイオンは、カチオン性物質とイオン交換性を有するので、カチオン性を有する種々の物質を上記層状珪酸塩の層間に捕捉（インターカレート）することができる。

上記層状珪酸塩の陽イオン交換容量としては特に限定されないが、50～200ミリ等量／100gであるのが好ましい。50ミリ等量／100g未満であると、イオン交換により結晶層間に捕捉（インターカレート）できるカチオン性界面活性剤の量が少なくなるので、層間が十分に非極性化されないことがある。一方、200ミリ等量／100gを超えると、層状珪酸塩の層間の結合力が強固となり、層状珪酸塩の各層を構成している結晶薄片間の距離を増大し難くなることがある。

上記層状珪酸塩は、ベース樹脂100重量部に対して、0.1～100重量部配合される。さらに好ましくは0.5～50重量部、特に好ま

しくは1～10重量部である。0.1重量部未満では硬化物の耐候性向上や難燃化などの作用が発現され難く、100重量部を越えると、硬化性組成物の粘度が高くなり作業性、生産性が低下することがある。

5 なお、ベース樹脂とは、第1の発明では、上記有機重合体、あるいは上記有機重合体と、必要に応じて添加されるウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び/または変性ポリサルファイド樹脂であり、第2の発明では、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び/または変性ポリサルファイド樹脂である。

10 上記層状珪酸塩は、広角X線回折測定法により測定した(001)面の平均層間距離が3nm以上であり、5層以下で存在しているものを含んで分散しているものが好ましい。平均層間距離が3nm以上であり、5層以下で分散していると、硬化性組成物の耐候性、難燃性の性能発現に有利となる。

15 なお、本明細書において、層状珪酸塩の平均層間距離とは、微細薄片状結晶を層とした場合の平均の層間距離であり、X線回折ピーク及び透過型電子顕微鏡撮影により、すなわち、広角X線回折測定法により算出できるものである。3nm以上に層間が開裂し、5層以下で存在しているものを含んで分散している状態は、層状珪酸塩の積層体の一部または全てが分散していることを意味しており、層間の相互作用が弱まっていることによる。

20 さらに、層状珪酸塩の平均層間距離が6nm以上であると、難燃性、機械物性、耐熱性等の機能発現に特に有利である。平均層間距離が6nm以上であると、層状珪酸塩の結晶薄片層が層毎に分離し、層状珪酸塩の相互作用がほとんど無視できるほどに弱まるので、層状珪酸塩を構成する結晶薄片の樹脂中での分散状態が剥離安定化の方向に進行する。すなわち、層状珪酸塩が1枚ずつ薄片状に乖離した状態で硬化性組成物中

に安定化されて存在することとなる。

層状珪酸塩の分散状態としては、ベースとなる樹脂、すなわち第1の発明では、有機重合体中、あるいは有機重合体と必要に応じて添加されるウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び／または変性ポリサルファイド樹脂の混合物中、第2の発明においては、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び／または変性ポリサルファイド樹脂中において層状珪酸塩の薄片状結晶が高度に分散していることが好ましい。より具体的には、層状珪酸塩の10重量%以上が5層以下で存在している状態に分散されていることが好ましく、より好ましくは、層状珪酸塩の20重量%以上が5層以下の状態で存在していることが望ましい。さらに、分散している薄片状結晶の積層数が5層以下であれば、層状珪酸塩の添加による効果が良好に得られるが、3層以下であればより好ましく、単層状に分散していることがさらに望ましい。

本発明の層状珪酸塩は、4級アンモニウム塩で処理されてなる層状珪酸塩であることが好ましい。4級アンモニウム塩で処理することにより、層状珪酸塩の上記ベース樹脂中への分散性を向上させることができるからである。また、4級アンモニウム塩は上記有機重合体の架橋反応に対する触媒作用があることが知られており、層状珪酸塩と共に上記ベース樹脂中に分散することにより分散性の向上と共に硬化速度を促進させることも可能となる。

上記4級アンモニウム塩としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウム塩、ステアリルトリメチルアンモニウム塩、トリオクチルアンモニウム塩、ジステアリルジメチルアンモニウム塩、ジ硬化牛脂ジメチルアンモニウム塩、ジステアリルジベンジルアンモニウム塩、N-ポリオキシエチレン-N-ラウリル-N, N-ジメチルアンモニウム塩等が挙げられ、これらの4級アンモニウム塩は、単独で用いられても良いし、

2種類以上が併用されても良い。上記の中でも、良好な分散性が得られることから、炭素数6以上のアルキル鎖またはポリオキシアルキレン鎖を有する4級アルキルアンモニウムイオン塩が好ましい。

層状珪酸塩の分散には各種攪拌機を用いることができるが、分散しにくい場合には3本ロール等の高剪断がかかる装置を用いて分散を行うと所望の分散状態を得やすい場合がある。

(加水分解性シリル基含有アミン化合物)

本発明の硬化性組成物には、さらに、加水分解性シリル基を有する第1アミン化合物及び加水分解性シリル基を有する第2アミン化合物から選ばれる1種以上のアミン化合物を配合することができる。

上記アミン化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N,N-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]アミン、3-[N-アシル-N-(2-アミノエチル)]アミノプロピルトリメトキシシラン、p-[N-(2-アミノエチル)アミノメチル]フェネ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、N,N-ビス-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ジエチレントリアミン、N-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]ジエチレントリアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]トリエチレンテトラミン、

N-〔3-（メチルジメトキシシリル）プロピル〕トリエチレンテトラミン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

本発明で用いられる上記アミン化合物の配合量は、上記ベース樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、より好ましくは0.5～10重量部である。配合量が、0.1重量部未満では接着性向上の効果が小さく、20重量部を超えて添加してもそれ以上の接着性の向上効果がない。

（シラン化合物（X）、（Y））

10 本発明に係る硬化性組成物では、架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有する上記有機重合体がビニル系重合体、あるいはビニル系重合体と上記ポリエーテル系重合体とを含む場合、硬化性組成物に、アミノ基を有し、かつ2個のアルコキシ基がケイ素原子に結合したシラン化合物（X）と、グリシジル基を有し、かつ2個のアルコキシ基がケイ素原子に結合したシラン化合物（Y）とをさらに配合してもよい。

本発明で用いられるシラン化合物（X）は、アミノ基を有し、かつ2個のアルコキシ基がケイ素原子に結合したものであり、例えば、N-〔（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、N-〔（3-メチルジメトキシシリル）プロピル〕ジエチレントリアミン、N-〔（3-メチルジメトキシシリル）プロピル〕トリエチレンテトラミン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

上記シラン化合物（X）のケイ素原子に結合するアルコキシ基の数は2である。アルコキシ基の数が1では十分な接着性が得られず、また3以上では硬化物が固くなってしまい、十分な引っ張り物性が得られない。

上記シラン化合物（X）が少なくなると十分な接着性が得られ難くな

り、また多くなると室温硬化性が低下することがあるため、シラン化合物（X）の添加量は、好ましくは、上記ビニル系重合体100重量部またはビニル系重合体とポリエーテル系重合体の合計100重量部に対して0.1～10重量部であり、さらに好ましくは0.1～5重量部である。

シラン化合物（Y）は、グリシジル基を有し、かつ2個のアルコキシ基がケイ素原子に結合したものであり、例えば、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-(N-アリル-N-グリシジル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-グリシジル-N,N-ビス[3-メチルジメトキシシリル]プロピル]アミン等が挙げられる。

上記シラン化合物（Y）のケイ素原子に結合するアルコキシ基の数は2である。アルコキシ基の数が1では十分な接着性が得られず、また3以上では硬化物が固くなってしまい、十分な引っ張り物性が得られない。

上記シラン化合物（Y）が少なくなると、十分な接着性が得られ難くなり、また多くなると硬化性が低下することがあるため、添加量は、好ましくは、上記ビニル系重合体100重量部またはビニル系重合体と上記ポリエーテル系重合体の合計に対して0.1～10重量部であり、さらに好ましくは0.1～5重量部である。

（降伏点応力）

本発明の硬化性組成物は、その硬化物を50kW/m²の輻射加熱条件下で30分間加熱（ASTM E 1354に準拠）して得られた燃焼残渣の0.1cm/秒で圧縮したときの降伏点応力が4.9kPa以上であることが好ましい。4.9kPa未満であると、火災発生時に形状保持力が得られず、本発明の硬化性組成物をタイル等の接着に使用した場合には、支持物の落下につながる。

（紫外線吸収剤及び光安定剤）

本発明の硬化性組成物には、耐候性を向上させるために各種紫外線吸収剤及び／または光安定剤を配合することが好ましい。層状珪酸塩との併用により、層状珪酸塩が各種紫外線吸収剤や光安定剤のブリードアウトを抑制するように作用するため、硬化物中にこれらが長期にわたって

5 保持されるためである。

上記紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等の公知の紫外線吸収剤が挙げられ、中でもベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が紫外線吸収性能が高いので好ましい。上記紫外線吸収剤を配合する場合には、上記有機重合体、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び

10 /または変性ポリサルファイド樹脂からなるベース樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部、より好ましくは、0.5～10重量部配合されているのが好ましい。0.1重量部よりも少ないと耐候性の向上効果が不十分であることがあり、20重量部を越えると、呈色によりシーリング材としての外観を損なう等の問題を生じる。

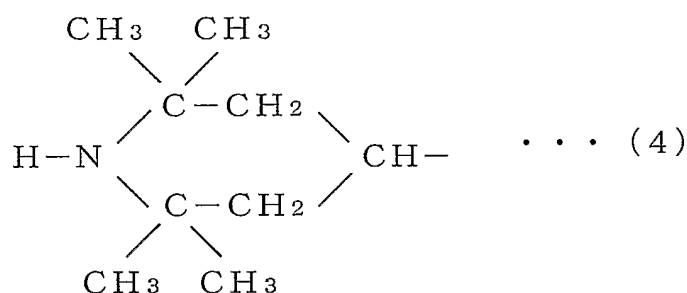
15 上記光安定剤としては、例えばヒンダードアミン系光安定剤が用いられる。ヒンダードアミン系光安定剤は、一般に紫外線吸収剤と併用すると優れた効果を発揮する。上記ヒンダードアミン系光安定剤(以下、光安定剤)の中でも、下記一般式(4)で示される構造を有する基を分子中に有するものが、層状珪酸塩と併用すると特に著しい効果がある。こ

20 のようヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート、ポリ[{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)イミノ}] 等が挙げられる。これらは単独で用いられても

25 よいし、2種以上併用されてもよい。

光安定剤

5



層状珪酸塩との併用による耐候性効果は、光安定剤のブリードアウト防止効果が主であると考えられる。すなわち層状珪酸塩が組成物中で光安定剤と相互作用し、光安定剤が系から散逸するのを防いでいる為であると
 10 考えられる。また、相互作用の中でも層状珪酸塩がブリードアウトを阻害する板のように作用することにより、光安定剤のブリードアウトが抑制されると考えられる。光安定剤の中でも一般式(4)で示される構造を有する基を分子中に有するものが特にその効果が著しいのは、N
 15 原子に結合したH原子が関与しているものと推察される。

上記光安定剤を配合する場合には、上記有機重合体、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び/または変性ポリサルファイド樹脂からなるベース樹脂100重量部に対して、0.1~20重量部、より好ましくは0.5
 20 ~10重量部配合されているのが好ましい。0.1重量部よりも少ないと、耐候性の向上効果が不十分であることがあり、20重量部を越えると着色の問題が生じ、シーリング材としての外観を損なうことがある。

(非ハロゲン系難燃剤)

本発明の硬化性組成物には、難燃性を向上させるために、非ハロゲン系難燃剤が配合されることが好ましい。非ハロゲン系難燃剤としては、
 25 難燃性を付与することができるものであれば特に限定されず、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ドーソナイト、アルミン酸

カルシウム、二水和石こう、水酸化カルシウム等の金属水酸化物が挙げられる。なかでも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。

上記金属水酸化物は、各種の表面処理剤により表面処理が施されてい
5 てもよい。上記表面処理剤は特に限定されず、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、PVA系表面処理剤、エポキシ系表面処理剤等が挙げられる。これらの金属水酸化物は、1種または2種以上が用いられる。2種以上の金属水酸化物を併用する場合、各々が異なる温度で分解脱水反応を開始するので、より高い難燃効果が得られ
10 る。

上記金属水酸化物は、燃焼時の高熱下で吸熱脱水反応を起こすことにより、吸熱し、かつ、水分子を放出することで燃焼場の温度を低下させ、難燃性を向上させる効果があり、本発明の硬化性組成物においては、層状珪酸塩との併用により、上記金属水酸化物による難燃効果が増大する。
15 これは、層状珪酸塩の燃焼時の被膜形成による難燃作用と、金属水酸化物の脱水反応による難燃作用とが相乗的に発現されることによると考えられる。

上記非ハロゲン系難燃剤の配合量は、上記有機重合体、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び/または変性ポリサルファイド樹脂からなるベース樹脂100重量部に対して5~100重量部であることが好ましい。5重量部未満であると、難燃効果を十分には発揮しにくく、100重量部を越えると、難燃効果は発現するものの、一方では、密度の増大や柔軟性の欠如等の問題が生じ易くなることがある。より好ましくは20~60重量部である。

25 (反応性希釈剤)

第1の発明では、好ましくは、反応性希釈剤がさらに配合される。

本発明で好ましく用いられる反応性希釈剤は、上記加水分解性シリル基を有する有機重合体と反応性希釈剤とからなる組成において25℃において応力が加えられることにより流動性を与える、あるいは硬化性組成物自身の自重で流動性を与える化合物である。反応性希釈剤は、25℃
5 の粘度が10～5000cpsであることが必要である。なお、反応性希釈剤の粘度は、上記範囲内で適宜選択されてよく、好ましくは100～4000cps、さらに好ましくは、1000～3000cpsである。25℃における粘度が10cps未満の場合には、上記有機重合体に対する希釈効果は優れているものの、希釈剤の凝集力が著しく低下する
10 ため、硬化物の凝集力が著しく低下することがある。また、希釈剤の凝集力が低いため、揮発による環境への影響を与える場合もある。他方、反応性希釈剤の粘度が5000cpsを超えると、上記有機重合体の凝集力が高いため、硬化性組成物の流動性が低下し、作業性が低下する。

反応性希釈剤の反応性基は特に限定されず、上記有機重合体と共架橋性の加水分解性シリル基であってもよく、あるいは反応性希釈剤同士が
15 架橋してIPN（相互貫入高分子網目）を形成するような反応性基であってもよい。このような反応性基としては、例えば、エポキシ基、イソシアネート基、重合性不飽和基などを挙げることができる。反応性希釈剤に含まれている反応性基は、反応性希釈剤の1分子当たり少なくとも1
20 個存在していればよく複数個存在していてもよい。

上記反応性希釈剤としては、例えば、上記反応性基を有するポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリメチレングリコールなどのポリアルキレングリコールオリゴマー；上記反応性基を有する液
状ポリブタジエン、液状ポリプロピレン、液状ポリサルファイド、液状
25 ポリイソプレン、液状ポリイソブチレンなどの液状ゴム；脂環式エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エ

ポキシ樹脂などの低粘度タイプのエポキシ樹脂；上記反応性基を有するジメチルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、ジフェニルシロキサンなどのポリシロキサンオリゴマー；上記反応性基を有するポリエステルオリゴマー、ウレタンオリゴマー、ポリアミドオリゴマーもしくはポリイミドオリゴマーなどが挙げられる。

上記反応性希釈剤としては、好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルを繰り返し単位とする数平均重合度3～50のオリゴマーであって、かつ反応性基を有する化合物が用いられる。この化合物は、有機重合体がビニル系重合体である場合、ビニル系重合体との溶解性に優れ、優れた希釈効果を発現する。数平均重合度が50を超えると、凝集力が高くなり過ぎ、十分な希釈効果が得られないことがある。数平均重合度が3未満では、揮発分が多くなり過ぎることがある。

(メタ)アクリル酸エステルを繰り返し単位とする反応性希釈剤の製造方法としては、前述したビニル系重合体と同様の製造方法を用いて得ることができる。また、(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、ビニル系重合体の製造方法で説明した(メタ)アクリル酸エステルモノマーを用いることができる。

本発明に係る硬化性組成物では、上記反応性希釈剤の反応性を促進させるための化合物が配合されていてもよい。例えば、反応性希釈剤の反応性基がアルコキシシリル基である場合には、上記ビニル系重合体の硬化触媒を該化合物として添加してもよい。

また、反応性希釈剤の反応性基がエポキシ基の場合、反応性を促進させるための上記化合物として、活性エステル、ケチミン等のブロックアミン、三フッ化ホウ素・アミン錯体やジシアンジアミド、オニウム塩等の熱潜在性触媒を挙げることができる。

反応性基がイソシアネート基の場合、反応性を促進させるための上記

化合物として、ケチミン等のブロックアミン、3級アミン、ビニル系重合体の硬化促進に利用できる有機錫化合物を挙げることができる。

反応性基が重合性不飽和基の場合、反応性を促進させるための上記化合物として、嫌気性触媒となる過酸化物を挙げることができる。

- 5 これら反応性を促進させるための上記化合物は、本発明の硬化組成物の用途・用法に応じて、本発明の目的・効果を阻害しない範囲で適宜用いてよい。

- 有機重合体と反応性希釈剤の好適な配合割合は、有機重合体100重量部に対して、反応性希釈剤は10～500重量部である。反応性希釈剤の配合割合が、10重量部未満の場合、希釈効果がもはや期待できない場合がある。一方、500重量部を越える場合、希釈効果は優れるものの、もはや有機重合体による接着性や伸びを期待できなくなる場合がある。より好ましくは、有機重合体100重量部に対して、反応性希釈剤は20～300重量部である。

- 15 (融点が40～75℃の化合物)

第1, 第2の発明においては、好ましくは、防汚性を高めるために、アミン化合物、アミド化合物及び脂肪酸エステルからなる群から選択された少なくとも1種であって、融点が40～75℃の範囲にある化合物がさらに含有される。

- 20 融点が40～75℃の範囲にある上記化合物は、アミン化合物、アミド化合物及び脂肪酸エステルからなる群から選択された少なくとも1種であって、融点が40～75℃の範囲にある限り、特に限定されるものではない。

- 25 上記融点が40～75℃のアミン化合物としては、例えば、ステアリルアミン(融点50℃)、ジフェニルアミン(融点53℃)などが挙げられる。融点が40～75℃のアミド化合物としては、オレイン酸アミ

ド（融点 73℃）、リシノール酸アミド（融点 65℃）などが挙げられる。

- 融点が 40～75℃の脂肪酸エステルとしては、N-ステアリルオレイン酸アミド（融点 67℃）、ステアリル酸モノグリセリド（融点 58℃）、
- 5 ペンタエリスリトールテトラステアレート（融点 65℃）、ステアリルステアレート（融点 55℃）などが挙げられる。

上記融点が 40～75℃の範囲にある化合物は、40～75℃の温度で、固体と液体との間の温度範囲となる。従って、例えば、本発明に係る硬化性組成物を硬化させてシーリング材を構成した場合、周囲温度により上記化合物がシーリング材の外表面に適度に染み出す。他方、上記化合物は、水により容易に洗い流される。従って、表面に染み出した化合物が、外表面の汚れと付着もしくは吸着し、雨水や洗浄水などにより容易に洗い流される。従って、シーリング材の外表面の防汚性が効果的に高められる。

10

- 15 中でも、融点が 40～75℃の範囲にある上記化合物として、親水部及び疎水部を併せ持つものが好ましい。この場合には、疎水性の汚れが疎水部で吸着され、親水部の作用により雨や洗浄水により容易に流され得る。このような親水部及び疎水部を併せ持つ化合物としては、ステアリルアミン、ジフェニルアミンなどを挙げることができる。

- 20 なお、融点が 40℃未満の化合物では、シーリング材などの使用温度範囲で液状であることが多く、硬化物から染み出しが激しく起こり、逆に防汚性を低下させることがある。また、融点が 75℃を超えると、硬化性組成物を製造する段階で均一に化合物を分散させるために加熱しなければならず、そのためベースとなる有機重合体などの劣化が生じる
- 25 ことがある。

上記融点が 40～75℃の範囲にある化合物の配合割合は、ベース樹

脂 100 重量部に対し、0.1～5 重量部の範囲が望ましい。0.1 重量部未満では、汚れ防止の効果が少なくなり、5 重量部を超えると、硬化性組成物の硬化が速くなり過ぎ、硬化時間が短くなり、作業性が低下する。

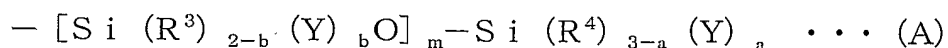
5 (エポキシ基含有シラン化合物及びケチミン化合物)

第 1 の発明に係る硬化性組成物では、好ましくは、エポキシ基含有シラン化合物及びケチミン化合物がさらに含有され、それによって硬化物の接着耐久性が高められる。

エポキシ基含有シラン化合物とは、1 個以上のエポキシ基と、加水分解性シリル基とを有する化合物を意味する。このようなエポキシ基含有シラン化合物としての例としては、2- (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、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシランなどが挙げられる。エポキシ基含有シラン化合物の配合量は、有機重合体など
10 からなるベース樹脂 100 重量部に対し、0.1～10 重量部の範囲が好ましい。0.1 重量部未満では、接着性が不十分となることがあり、10 重量部を超えると、貯蔵安定性が悪くなることがある。

本発明で用いられるケチミン化合物は、特に限定されず、中でも好ましくは加水分解性シリル基含有ケチミン化合物が好ましい。

20 加水分解性シリル基含有ケチミン化合物とは、以下の式 (A) で示される化合物である。



25 式 (A) において、 R^1 、 R^2 、 R^4 及び R^5 は炭素数 1～5 のアルキル基、 R^3 は炭素数 1～10 アルキレン基を表わす。 x は 2 または 3 で

ある。

上記ケチミン化合物は、水分のない状態では安定に存在するが、水分の存在下では、1級アミンを生成するため、エポキシ基と反応する硬化剤として作用する。

- 5 上記ケチミン化合物の具体例としては、例えば、3-トリエトキシシリル（1, 3-ジメチル-γ-ブチリデン）プロピルアミンなどが挙げられる。また、具体的な商品としては、チッソ社製、品番「S-340」や信越化学社製、品番「KBE-9103」などが挙げられる。

- 10 上記ケチミン化合物の配合割合は、ベース樹脂100重量部に対し、0.1～10重量部であることが望ましい。0.1重量部未満では接着性が不十分となり、10重量部を超えると貯蔵安性が悪くなることがある。

- 15 本発明に係る硬化性組成物では、上記有機重合体が架橋可能な加水分解性シリル基を有するビニル系の有機重合体（b）である場合、好ましくは、炭素数が8以上のアルキル基及び／またはチオエーテル基を少なくとも有する4個の有機錫化合物が配合されてもよい。

- 20 上記有機錫化合物は、4価の有機錫化合物の置換可能部位のうち、少なくとも1ヶ所以上を炭素数が8以上のアルキル基及び／またはチオエーテル基で置換されている有機錫化合物であり、特に限定されるものではない。有機錫化合物は、硬化速度を遅らせ、十分なタックフリータイムすなわち可使用時間を確保するために配合されている。有機錫化合物は、不快な臭気を発生し難いため、作業現場における環境の汚染を引き起こし難い。

- 25 4価の有機錫化合物は、4価の錫原子に、オクチル基、ノニル基、またはラウリル基などの炭素数8以上のアルキル基及び／またはチオエーテル基を有するものであれば、特に限定されない。

有機錫化合物としては、例えば、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、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジバ
ーサテート、ジオクチル錫オキサイド、ジブチルビス 2- (イソノニル
オキシカルボニル) エチルチオ錫、ジブチルビス 2- (イソオクチルオ
5 キシカルボニル) メチルチオ錫などが挙げられる。

また、有機錫化合物は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併
用されてもよい。

合成が容易であり、有機錫化合物の安定性に優れているため、好まし
くは、炭素数が8以上のアルキル基及び/またはチオエーテル基が4価
10 の錫に合計で2個結合していることが好ましい。

有機錫化合物の配合割合は、好ましくは、有機重合体 (a) 100重
量部に対し、あるいは有機重合体 (a) と有機重合体 (b) との合計1
00重量部に対し、0.1~10重量部、より好ましくは0.5~5重
量部である。有機錫化合物の配合割合が、0.1重量部未満の場合は、
15 硬化速度促進作用が期待できず、10重量部を超えると、凝集力の低下
が生じ、硬化物の性能が十分に発現され得ないことがある。

本発明では、さらにエポキシ化合物やジアミン化合物が配合されても
よい。

エポキシ化合物

20 本発明において、エポキシ化合物は、硬化性組成物の硬化物の接着力
を高めるために配合されることができ、エポキシ化合物は、ビニル系重
合体 (a) 100重量部に対し、あるいはビニル系重合体 (a) とポリ
エーテル系重合体 (b) との合計100重量部に対し、0.5~20重
量部の割合で配合されることが好ましい。0.5重量部未満では、接着
25 力が十分に高まらず、20重量部より多い場合には、硬化性組成物とし
ての貯蔵安定性が低くなることがある。

上記エポキシ化合物としては特に限定されないが、エポクロロヒドリンービスフェノールA型エポキシ樹脂、エポクロロヒドリンービスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラブプロモビスフェノールAのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添

5 ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N，N-ジグリシジルアニリン、N，N-ジグリシジルーo-トルイジントリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化合物などが用いられ得る。なお、これらに限定されず、一般に使用されているエポキシ樹脂を

10 用いることができる。

ジアミン化合物

本発明で必要に応じて添加されるジアミン化合物としては特に限定されないが、1，2-ジアミノプロパン、1，3-ジアミノプロパン、ヘキサメチレンジアミン、メタフェニルジアミン、ジアミノジフェニルメタン、メタキシレンジアミン、2，6-ジアミノピリジン、トリメチルヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ジアミン化合物は、好ましくは、ビニル系重合体(a)またはビニル系重合体(a)及びポリエーテル系重合体(b)の合計からなるベース樹脂100重量部に対し、

20 0.1～20重量部の割合で添加される。0.1重量部未満では、接着性が十分でないことがあり、20重量部を越えると貯蔵安定性が低下することがある。

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて他の添加剤が配合されていてもよい。通常は、各種添加剤が配合されて硬化性組成物として調製され、シーリング材や接着剤として用いられる。

上記他の添加剤としては、導電化剤、有機錫化合物、シラノール縮合
5 触媒のような硬化触媒、硬化助触媒、可塑剤、接着付与剤、脱水剤、充填剤及びタレ防止剤などが挙げられ、更に必要に応じて、老化防止剤、酸化防止剤、顔料、香料、溶剤等が配合され得る。

上記導電化剤は、本発明の硬化性組成物の硬化物に導電性を付与するように作用する。従って、導電化剤を配合することにより、導電性シー
10 リング材や導電性接着剤を構成することができる。上記導電化剤としては、有機系と、無機系とがあり、有機系導電化剤としては、有機電解質と呼ばれる界面活性剤が有効である。界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、非イオン系の各界面活性剤があるが、カチオン系界面活性剤が最も効果的であり、中でも第4級アンモニウムが有効である。無機
15 系導電化剤としては、カーボンブラック、導電性ZnO、導電性チタンが挙げられる。

添加量は、ベース樹脂100重量部に対し、5～200重量部の範囲が好ましく、より好ましくは、10～100重量部の範囲とされる。

硬化触媒は、上記有機重合体が配合される硬化型組成物に対して湿気
20 硬化反応を促進するために使用されるものであり、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫フタレート、ビス（ジブチル錫ラウリン酸）オキサイド、ジブチル錫ビスアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス（モノエステルマレート）、オクチル酸錫、ジブチル錫オクトエート、ジオクチル錫オキサイ
25 ド等の錫化合物；テトラ-n-ブトキシチタネート、テトライソプロポキシチタネート等のチタネート系化合物；ジブチルアミン-2-エチル

ヘキソエート等のアミン塩；及び、その他の酸性触媒や塩基性触媒が挙げられる。また、硬化速度を調整するために硬化速度の比較的遅い2価の有機カルボン酸錫を用いてもよく、これらとしては、ステアリン酸錫、スタナスオクトエート、ジオクチル系の錫化合物等が挙げられる。これらの1種または2種以上が併用して用いられる。

上記可塑剤は、シーリング材等の硬化物の伸びを高めたり、低モジュラス化するため使用される。可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチルなどの脂肪族二塩基酸エステル類、ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの脂肪族エステル類、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニルなどのリン酸エステル類、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油などのエポキシ可塑剤類ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類、塩素化パラフィン、ポリブタジエン、イソパラフィンなどが挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられ得る。特に、数平均分子量500～3万のポリプロピレングリコールが、安全性や耐ブリードアウト等の安全性の点から好ましい。

また、本発明に係る硬化性組成物において、ベース樹脂が、少なくとも架橋可能な加水分解性シリル基を有するビニル系の有機重合体（b）を主成分とする場合には、可塑剤として、25℃における粘度が500～6000 mPa・sである（メタ）アクリル重合体が好適に用いられる。このような（メタ）アクリル重合体としては、25℃における粘度が500～6000 mPa・sの範囲であれば特に限定されない。この（メタ）アクリル重合体は、硬化性組成物の硬化物の耐候性を損ねるこ

となく、硬化物の伸び物性を改善する。また、粘度が上記特定の範囲とされているため、硬化性組成物の上に上塗り塗装を容易に行うことができる。さらに、上記（メタ）アクリル重合体は、ビニル系重合体との相溶性に優れており、特にビニル系重合体が（メタ）アクリル酸エステル系重合体である場合、特に相溶性に優れているため、（メタ）アクリル重合体がブリードアウトし難く、硬化性組成物の防汚性も損なわれない。

（メタ）アクリル重合体の25℃における粘度が500 mPa・s未満の場合には、上塗り塗料にブリードアウトして塗料を軟化させることがあり、6000 mPa・sを越えると上塗り塗装性が低下することがある。好ましくは、25℃における粘度は、2000～5000 mPa・sである。

（メタ）アクリル重合体の配合割合については、好ましくはビニル系重合体に対し10～100重量部であることが望ましい。10重量部未満では、伸び物性の改善を図ることができないことがあり、100重量部を越えると、上塗り塗装性に悪影響を及ぼすことがある。なお、ポリエーテル系重合体をさらに含む場合には、ビニル系重合体及びポリエーテル系重合体の合計100重量部に対し、（メタ）アクリル重合体を10～100重量部の割合で配合することが好ましい。

上記（メタ）アクリル重合体としては、上記粘度範囲を満たす限り特に限定されないが、このような（メタ）アクリル重合体としては、より具体的には、東亜合成化学社製、品番：UP-1000（分子量3000、25℃における粘度：1000 mPa・s）、UP-1110（分子量2500、25℃における粘度：1000 mPa・s）などを用いることができる。また、（メタ）アクリル重合体としては、好ましくは、水酸基を有しない（メタ）アクリル重合体が用いられる。水酸基を有しない（メタ）アクリル重合体としては、東亜合成化学社製、品番：AR

UFON、UP-1000、UP-1100などが挙げられる。

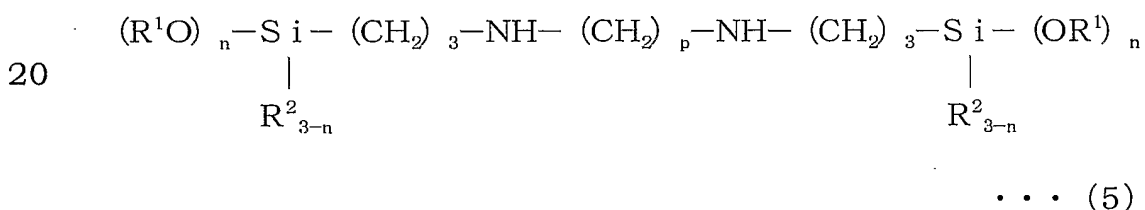
水酸基を有しない（メタ）アクリル重合体を用いることにより、貯蔵安定性を良好に保つことができる。

また、上記（メタ）アクリル重合体の分子量分布（ M_w/M_n ）は、
5 1.5以下であることが望ましい。分子量分布が1.5を越えると作業性が低下することがある。上記（メタ）アクリル重合体の分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量で500～6000程度のものが用いられる。

上記可塑剤の配合量としては、上記有機重合体、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び／または変性ポリサルファイド樹脂からなるベース樹脂
10 100重量部に対して、80重量部以下が望ましい。80重量部より多いと、塗装性に問題を生じる場合がある。

上記接着性付与剤としては、例えば、1分子中にアミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物やビスシリル化合物等が挙げられる。特に、
15 有機重合体からなる硬化性組成物においてはその効果が特に顕著である。
1分子中にアミノ基及びアルコキシシリル基を有する化合物としては、
例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
20 N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、
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、N, N'-ビス-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N'-ビス-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、
25 N, N'-ビス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス-[3-

- (トリエトキシシリル) プロピル] ヘキサメチレンジアミン、N, N'-
 -ビス- [3- (メチルジメトキシシリル) プロピル] ヘキサメチレン
 ジアミン、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、N, N-ビス- [3- (メチルジメトキシシリル) プ
 5 ロピル] エチレンジアミン、N, N-ビス- [3- (トリエトキシシリ
 ル) プロピル] エチレンジアミン、N, N-ビス- [3- (トリメトキ
 シシリル) プロピル] ヘキサメチレンジアミン、N, N-ビス- [3-
 (メチルジメトキシシリル) プロピル] ヘキサメチレンジアミン、N,
 N-ビス- [3- (トリエトキシシリル) プロピル] ヘキサメチレンジ
 10 アミン、N, N-ビス- [3- (トリメトキシシリル) プロピル] アミ
 ン、N, N-ビス- [3- (トリエトキシシリル) プロピル] アミン、
 N, N-ビス- [3- (メチルジメトキシシリル) プロピル] アミン等
 が挙げられ、これらの1種が用いられてもよく、または2種以上が併用
 して用いられてもよい。
- 15 ビスシリル化合物としては、下記一般式 (5)、(6) 及び (7) で
 表されるビスシリル化合物が挙げられる。



- 25 (式中、R¹、R²はそれぞれメチル基またはエチル基を、nは1～3
 の整数、pは2～6の整数をそれぞれ示す。)

30

リル) プロピル] ヘキサメチレンジアミン、N, N-ビス- [3- (メチルジメトキシシリル) プロピル] ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

上記一般式 (7) で示されるビスシリル化合物としては、例えば、N,
5 N-ビス- [3- (トリメトキシシリル) プロピル] アミン、N, N-
ビス- [3- (トリエトキシシリル) プロピル] アミン、N, N-ビス-
[3- (メチルジメトキシシリル) プロピル] アミン等が挙げられる。

上記ビスシリル化合物の添加量が少なくなると、十分な接着性向上効果
10 得られないことがあり、また多くなると、硬化後の硬化物の伸びが
悪くなることがあるため、添加量はベース樹脂 100 重量部に対し、0.
05 ~ 5 重量部が好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 3 重量部である。

上記脱水剤は、上記有機重合体またはウレタン樹脂が配合される本発
明の硬化性組成物の保存時における侵入水分を除去するために使用され
るものであり、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキ
15 シシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチル
トリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、
フェニルトリメチルシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のシラン化
合物類、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オ
ルト酢酸エチル等の加水分解性エステル化合物類が挙げられ、これらの
20 1 種または 2 種以上が併用して用いられる。

上記充填剤は、硬化物の補強を目的として使用されるものであり、例
えば、炭酸カルシウム (重質・軽質)、表面処理炭酸カルシウム (重質・
軽質)、酸化カルシウム、炭酸マグネシウム、含水ケイ酸、無水ケイ酸、
微粉末シリカ、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、雲母粉末、クレー、
25 タルク、カーボンブラック、有機及び無機バルーン、ゴム粉末、ウォラ
ストナイト、炭素繊維、また、接着耐久性を付与するためのセメントな

どが挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられ得る。

上記充填剤の内でも、耐候性試験後の表面クラックを防止するには、粒子径が0.5～2 μmの炭酸カルシウムが好ましく用いられる。

上記炭酸カルシウムとしては、重質・軽質いずれでも良く、また表面
5 処理された炭酸カルシウムが用いられても良い。

さらに好ましくは、重合性不飽和基を有する有機カルボン酸で処理された炭酸カルシウムが用いられる。この場合の炭酸カルシウムとしては、重質炭酸カルシウム及び軽質炭酸カルシウムのいずれをも用いることができる。

10 重合性不飽和基を有する有機カルボン酸とは、1分子中に重合性不飽和基と有機カルボン酸とを併せもつ化合物であり、例えば、(メタ)アクリル酸、不飽和脂肪酸、マレイン酸、桂皮酸、2-[(メタ)アクリロイルオキシ]エチルフタル酸などを挙げるができる。

上記重合性不飽和基を有する有機カルボン酸で炭酸カルシウムを処理
15 する方法としては、重合性不飽和基を有する有機カルボン酸で炭酸カルシウム表面を処理し得る限り特に限定されない。例えば、重合性不飽和基を有する有機カルボン酸に炭酸カルシウムを分散させ、しかる後有機カルボン酸を除去することにより行われる。

重合性不飽和基を有する有機カルボン酸で炭酸カルシウムを処理する
20 ことにより、炭酸カルシウム表面において炭酸カルシウムのCaと有機カルボン酸とが結合する。他方、重合性不飽和基が炭酸カルシウム表面に存在することとなり、該重合性不飽和基が前述の有機重合体(a)及び/または有機重合体(b)の硬化物との結合を形成する。そのため、該硬化物であるベース樹脂と炭酸カルシウムとの界面の結合力が高められ、
25 ゴム状の硬化物において弾性限界が高められ、硬化物の伸びを大きくすることができる。

上記重合性不飽和基を有する有機カルボン酸で処理された炭酸カルシウムの配合割合は、好ましくは、ベース樹脂100重量部に対し、10～200重量部である。配合割合が10重量部未満の場合には、硬化物の伸びを改善する効果が十分に得られないことがあり、200重量部を
5 越えると、硬化性組成物の粘度が著しく高くなり、塗工性が低下することがある。より好ましくは、ベース樹脂100重量部に対し、上記炭酸カルシウムは50～170重量部の割合で配合される。

上記タレ防止剤としては、例えば、水添ひまし油、脂肪酸ビスアミド、ヒュームドシリカ等が挙げられる。

10 上記溶剤としては、引火点が40℃以上の合成イソパラフィン系溶剤等が挙げられる。

図面の簡単な説明

15 図1は、層状珪酸塩の薄片状結晶の結晶表面(A)及び結晶端面(B)を説明するための模式図である。

図2は、層状珪酸塩の層間を模式的に示す図である。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、実施例を挙げて本発明をより詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下において「部」は、特に断らない限り「重量部」を示す。

〔室温硬化性組成物の調製〕

(実施例1～15及び比較例1～7)

25 表1、2、3の配合組成に従って各材料を配合し、外部から湿気が入らないように密封された混合攪拌機を用い、減圧下で均一に混合し硬化性組成物を得た。なお、使用材料の詳細は下記の通りである。

(a) 主成分

・MSポリマーS203 (主鎖がポリエーテル系重合体からなる有機重合体(a)、数平均分子量20000、鐘淵化学工業社製)

5 ・MSポリマーS303 (主鎖がポリエーテル系重合体であり、架橋可能な加水分解性シリル基を有する有機重合体(a)、数平均分子量20000、鐘淵化学工業社製)

10 ・ウレタン樹脂：重量平均分子量2000のポリプロピレングリコール100重量部とクルードMDI (44V-20、住友バイエルウレタン社製) 50重量部(NCO/OH=7.4)をチッソ気流中90℃で5時間反応させて得た樹脂(NCO含有量7.5%)。

・エポコート837 (油化シェルエポキシ社製、エポキシ樹脂)

・エポメートLX-3S (油化シェルエポキシ社製、エポキシ樹脂)

・パーマポールP-500 (日本触媒社製、変性ポリサルファイド樹脂)

15 ・ソマシフMPE-100 (ポリオキシプロピレンジエチル4級アンモニウム塩で有機処理した膨潤性フッ素雲母、コープケミカル社製)

(b) 他の成分

・チヌビン770 (ヒンダードアミン系光安定剤、チバスペシャリティーケミカルズ社製)

20 ・チヌビン765 (ヒンダードアミン系光安定剤、チバスペシャリティーケミカルズ社製)

・チヌビン327 (ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、チバスペシャリティーケミカルズ社製)

25 ・非ハロゲン系難燃剤：水酸化マグネシウム (協和化学工業社製、商品名：キスマ5J)

・炭酸カルシウム (白石工業社製、商品名：白艶華CCR、110℃

で減圧乾燥したものを使用)

- ・酸化チタン (110°Cで減圧乾燥したものを使用)

- ・炭素繊維 (繊維径7 μm、繊維長9 mm、サイジング剤不使用、東邦レーヨン社製、商品名:HTA-C9)

5 ・ポルトランドセメント (秩父小野田セメント社製)

- ・脱水剤: ビニルトリメトキシシラン (チッソ社製、商品名:サイラエースS210)

- ・接着性付与剤 (信越化学工業社製、商品名:KBM-603)

- ・可塑剤: ポリプロピレングリコール (数平均分子量3000、三井化学社製、商品名:ジオール3000)

[層状珪酸塩の平均層間距離の測定]

得られた硬化性組成物における層状珪酸塩の平均層間距離を以下のようにして測定した。

X線回折測定装置 (リガク社製、RINT1100) により、層状珪酸塩の積層面の回折により得られる回折ピークの2θを測定し、下記のブラックの回折式を用いて層状珪酸塩の(001)面間隔を算出した。以下のdを平均層間距離とし、平均層間距離が3 nm以上の場合を○と判定した。

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

20 なお、式中において、λ (nm) = 0.154、d (nm) は層状珪酸塩の面間隔、θ (degree) は回折角である。

[層状珪酸塩の分散状態の確認]

透過型電子顕微鏡 (TEM 日本電子社製「JEM-1200EX II」) 写真により、硬化物中の層状珪酸塩の分散状態を観察して、5層以下で存在しているものを○と判定した。

[評価]

上記実施例及び比較例で得られた硬化性組成物の耐候性、難燃性を以下の方法で評価し、その結果を表1、2、3に示した。

(1) 耐候性

各配合組成物を50mm×150mm(厚み1mm)のステンレス板
5 に0.5mm厚みで塗布し、20℃×60%RHの雰囲気下で7日間(144時間)放置して養生硬化させた後、下記条件で、150時間及び400時間光照射を行い、表面状態を目視で確認し、クラックの無いものを○と判定した。

・光照射条件

10 試験装置：アイスーパーUVテスター(SUV-F11型)、岩崎電気(株)製

照射強度：100mW/cm² 限定波長：295nm～450nm

15 ブラックパネル温度：63℃ 照射距離：235mm(光源と試料間)

(2) 難燃性

各配合組成物を巾25mm厚み1mmに成形し、20℃×60%RHの雰囲気下で7日間(168時間)放置して養生硬化させた後に還元炎の先から10mm離れた位置になるように炎に対して垂直に5秒間入れ
20 た。

その後、炎から取り出して5秒以上炎を出して燃えないものを○と判定し、5～30秒で消えるものを△と判定した。

表 1

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
有機重合体	変成シリコーンポリマー		50	50	50	50	50	50	50
		(重量部)							
ウレタン樹脂	MSポリマー S203		50	50	50	50	50	50	50
	MSポリマー S303	(重量部)							
エポキシ樹脂	エポコート 837	(重量部)							
	エポメート LX-3S	(重量部)							
変成ポリサルファイド	パーマポール P-500	(重量部)	5	5	10	5	10	5	5
	ソマシフ MPE-100	(重量部)	3	5	5	5	3		
層状珪酸塩	チヌピン 770	(重量部)							5
	チヌピン 765	(重量部)							
光安定剤	チヌピン 327	(重量部)	3	5	5	5	3	5	3
	キスマ 5J	(重量部)	20			20		20	
紫外線吸収剤(ベンゾトリアゾール系)	白艶華 00R	(重量部)	150	150	150	150	150	150	150
		(重量部)	20	20	20	20	20	20	20
充填材	HTA-C9	(重量部)							
		(重量部)							
セメント	ポルトランドセメント	(重量部)	3	3	3	3	3	3	3
	サイラエース S210	(重量部)							
脱水剤	ジフェニルジメチルキシルシラン	(重量部)	2	2	2	2	2	2	2
	KBM-603	(重量部)	2	2	2	2	2	2	2
接着性付与剤	ジブチル錫ジラウレート	(重量部)	40	40	40	40	40	40	40
	ジオール3000	(重量部)	0	0	0	0	0	0	0
可塑剤		(重量部)	0	0	0	0	0	0	0
		(重量部)	0	0	0	0	0	0	0
評価結果	層状珪酸塩の平均層間距離		0	0	0	0	0	0	0
	層状珪酸塩の分散状態		0	0	0	0	0	0	0
耐水性(150時間)			0	0	0	0	0	0	0
			0	0	0	0	0	0	0
耐水性(400時間)			0	0	0	0	0	0	0
			0	0	0	0	0	0	0
難燃性			0	0	0	0	0	0	0
			0	0	0	0	0	0	0

表 2

		実施例									
		9	10	11	12	13	14	15			
有機重合体	変成シリコンポリマー	MSポリマー S203 (重量部)									
		MSポリマー S303 (重量部)					50	50			
ウレタン樹脂		100 (重量部)		100							
エポキシ樹脂	樹脂	エポコート 837 (重量部)	90								
	硬化剤	エポメート LX-3S (重量部)	10								
変成ポリサルファイド		パーマポール P-500 (重量部)			100	100					
層状珪酸塩		ソマシフ MPE-100 (重量部)	5	5	10	5	5	10			
		チヌピン 770 (重量部)	1	2	1	2	2	2			
光安定剤		チヌピン 765 (重量部)									
紫外線吸収剤(ベンゾトリアゾール系)		チヌピン 327 (重量部)	1	1	1	2	2	2			
		キスマ 5J (重量部)			20						
非ハロゲン系難燃剤(水酸化マグネシウム)		白艶華 CCR (重量部)				100	100	150	150	150	
		酸化チタン (重量部)				20	20	20	20	20	
充填材		炭素繊維 (重量部)				5					
		酸化カルシウム (重量部)					5				
セメント		ポルトランドセメント (重量部)							50		
		サイエース S210 (重量部)									
脱水剤		ジフェニルジメトキシシラン (重量部)						3			
接着性付与剤		KBM-603 (重量部)									
シラノール縮合触媒		ジブチル錫ジラウレート (重量部)									
可塑剤		ジオール3000 (重量部)	40	40	40	40	40	40	40	40	
評価結果											
層状珪酸塩の平均層間距離		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
層状珪酸塩の分散状態		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐侯性(150時間)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐侯性(400時間)		○	○	○	○	○	○	○	○	○	
難燃性		△	△	○	△	△	△	△	△	△	

表 3

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
有機重合体	変成シリコンポリマー	(重量部)	50	50	50			50	50	50	50
	MSポリマー S203	(重量部)	50	50	50			50	50	50	50
ウレタン樹脂	MSポリマー S303	(重量部)				100					
	エポコート 837	(重量部)									
エポキシ樹脂	エポコート 837	(重量部)									
	硬化剤	(重量部)									
変成ポリサルファイド	エポコート 837	(重量部)					90				
	硬化剤	(重量部)									
層状珪酸塩	パーマポール P-500	(重量部)				10	100				
	ソマシフ MPE-100	(重量部)								0.05	110
光安定剤	チヌビン 770	(重量部)	3			2	2			3	3
	チヌビン 765	(重量部)		3	3						
紫外線吸収剤(ベンゾトリアゾール系)	チヌビン 327	(重量部)	3	3	5	1	2	2		3	3
	キスマ 5J	(重量部)		20	20		20			20	20
非ハロゲン系難燃剤(水酸化マグネシウム)	白艶華 CCR	(重量部)	150	150	150		100	2	150	150	150
	コロイダル炭酸カルシウム	(重量部)	20	20	20		20		20	20	20
充填材	酸化チタン	(重量部)									
	炭素繊維	(重量部)					5	150			
セメント	酸化カルシウム	(重量部)						20			
	ポルトランドセメント	(重量部)									
脱水剤	サイラエース S210	(重量部)	3	3	3				3	3	3
	ジフェニルジメチキシラン	(重量部)						3			
接着性付与剤	KBM-603	(重量部)	2	2	2						
	ジブチル錫ジラウレート	(重量部)	2	2	2						
可塑剤	ジオール3000	(重量部)	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	層状珪酸塩の平均層間距離	(重量部)								0	0
評価結果	層状珪酸塩の分散状態	(重量部)								0	0
	耐候性(150時間)	(重量部)	x	0	0	0	0	0	x	0	*
難燃性	耐候性(400時間)	(重量部)	x	x	x	x	x	x	x	x	*
	難燃性	(重量部)	x	x	x	x	x	x	x	x	0

* : 層状珪酸塩が析出して外観不良

(実施例 16～18、比較例 8, 9)

重合体の合成は、特開平 11-100433 号公報に記載の比較合成例 1 及び合成例 1 と同様にして、下記重合体 A 及び重合体 B を得た。

(ビニル系重合体合成例 1)

- 5 架橋性シリル素基含有モノマーを用いた架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル) (以下、重合体 A とする) の合成

トルエン 400 g、アクリル酸ブチル 385 g、メタクリル酸メチルジメトキシプロピル 15 g、アゾビスイソブチロニトリル 6 g を 1 L のフラスコ中で窒素バブリングしつつ 105℃ で 7 時間重合した。トル
10 エンを留去することにより、架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル) が重合体 A として得られた。

重合体 A の粘度は、23℃ の温度で 74 Pa·s であり、数平均分子量 (Mn) は、GPC 測定 (ポリスチレン換算) により、8500 であり、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.5 であった。また、¹H-NMR
15 分析より求めた重合体 1 分子当りの平均の水酸基の数は 1.4 であった。

(ポリマー合成例 2)

末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸-n-ブチル) (以下、重合体 B) の合成

50 mL のフラスコに臭化第一銅 0.63 g、ペンタメチルジエチレン
20 トリアミン 0.76 g、アセトニトリル 5 mL、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル 0.78 g、アクリル酸ブチル 44.7 g を仕込み、凍結脱気を行った後、窒素雰囲気下で 70℃ の温度で 6 時間反応させた。活性アルミナが充填されたカラムを通して銅触媒を除去し、精製することにより、末端に Br 基を有する重合体
25 重合体の数平均分子量は、GPC 測定 (ポリスチレン換算) で 23600 であり、分子量分布 1.1 であった。

窒素雰囲気下、200 mLのフラスコに上記で得た末端にBr基を有する重合体34 g、ペンテン酸カリウム1.0 g、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)34 mLを仕込み、70°Cで4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウム及び生成した臭化カリウムを水で抽出し、除去し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。

上記末端にアルケニル基を有する重合体と、等重量(30.5 g)の珪酸アルミニウムとをトルエンに混合し、100°Cで攪拌した。4時間後、珪酸アルミニウムを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去し、重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)で24800、分子量分布1.1であった。また、¹H-NMR分析により求められた重合体1分子当りのアルケニル基の個数は1.5であった。

200 mLの耐圧反応管に、上記のようにして得られた末端にアルケニル基を有する重合体21 g、メチルジメトキシシラン0.94 mL、オルトギ酸メチル0.13 mL、及び白金ビス(ジビニルテトラメチルジシロキサン) 2×10^{-4} mmolを仕込み、100°Cで4時間反応させ、末端に架橋性シリル基を有する重合体Bを得た。得られた重合体の粘度は、23°Cで100 Pa·sであり、数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)で25400であり、分子量分布は1.2であった。また、¹H-NMR分析により求めた重合体Bの1分子当りの架橋性シリル基の個数は1.5個であった。

表4に示した配合量の重合体Aまたは重合体B、充填剤、可塑剤、脱水剤、接着性付与剤、シラノール縮合触媒、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、及び層状珪酸塩を、外部から湿気が入らないように密封された混合攪拌機で減圧下で均一に混合して

硬化性組成物を得た。

なお、炭酸カルシウムについては予め110℃で減圧乾燥したものを使用した。

[ポリマー]

- 5 ・「重合体A」
 ・「重合体B」

[充填剤]

- ・炭酸カルシウム（白石工業製「CCR」）
 ・酸化チタン（石原産業製「R-820」）

10 [可塑剤]

- ・ジオール3000（三井化学社製、ポリプロピレングリコール、 $M_n = 3000$ ）

[その他]

- 15 ・ビニルトリメトキシシラン（脱水剤、チッソ社製「サイラエースS210」）
 ・KBM-603（接着性付与剤、信越化学工業社製、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン）
 ・ジブチル錫ジラウレート（シラノール縮合触媒）
 ・サノールLS770（ヒンダードアミン系光安定剤、三共社製）
 ・チヌビン327（ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、チバスペシヤリティーケミカルズ社製）
 ・ソマシフMPE-100（ポリオキシプロピレンジエチル4級アンモニウム塩で有機処理した膨潤性フッ素雲母、コープケミカル社製）

25 上記実施例及び比較例で得られた硬化性組成物について下記の性能評価を行ない、その結果を表4に示した。

 (1) 耐候性

各硬化性組成物を50mm×150mm（厚み1mm）のステンレス板に厚み0.5mmとなるように塗布し硬化養生した後、下記の条件で光照射を行ない、表面状態を目視観察により評価した。

・光照射条件

- 5 試験装置：岩崎電気社製アイスーパーUVテスター「SUV-F11型」

UV強度：100mW/cm²

限定波長：295nm～450nm

ブラックパネル温度：63℃

- 10 照射距離：235mm（光源と試料間）

上記試験装置により300時間光照射毎に、目視観察により、表面にクラックのいものを○、表面にクラックの発生したものを×と判定した。

表 4

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 8	比較例 9
重合体	重合体A	重合体A	重合体B	重合体A	重合体B
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100
酸化チタン	20	20	20	20	20
ジオール3000	50	50	50	50	50
ビニルトリメキシラン	3	3	3	3	3
N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメキシラン	2	2	2	2	2
ジブチル錫ジラウレート	2	2	2	2	2
サノールLS770	1	1	1	1	1
チヌピン327	1	1	1	1	1
ソマツ MPE-100	3	3	4	—	—
耐候性評価					
300時間後	○	○	○	○	○
600時間後	○	○	○	○	○
900時間後	○	○	○	○	○
1200時間後	○	○	○	○	○
1500時間後	○	○	○	×	×
1800時間後	○	○	○		
2100時間後	○	○	○		

(実施例 19～22、比較例 10～13)

表 5 に示した配合量の、変成シリコーンポリマー、充填剤、可塑剤、脱水剤、接着性付与剤、シラノール縮合触媒、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、及び層状珪酸塩を、外部から湿気が入らないように密封された混合攪拌機で減圧下で均一に混合して硬化性組成物を得た。

なお、炭酸カルシウムについては予め 110℃で減圧乾燥したものを使用した。

上記実施例及び比較例で得られた硬化性組成物について下記の性能評価を行い、その結果を表 5 に示した。

(1) 耐候性

各硬化性組成物を 50 mm×150 mm (厚み 1 mm) のステンレス板に厚み 0.5 mm となるように塗布し硬化養生した後、下記条件で光照射を行い、表面状態を目視観察により評価した。

15 ・光照射条件

試験装置：岩崎電気社製アイスーパーUVテスター「SUV-F11型」

UV強度：100 mW/cm²

限定波長：295 nm～450 nm

20 ブラックパネル温度：63℃

照射距離：235 mm (光源と試料間)

上記試験装置により 400 時間、600 時間及び 1000 時間光照射後、目視観察により、表面にクラックの無いものを○、表面にクラックの発生したものを×と判定した。

25 (2) 塩化ビニル樹脂鋼板に対する接着性

上記硬化性組成物を、JIS A 5758 に準拠して接着性を評価

した。

表5で使用した各種成分は以下の通りである。

[変成シリコンポリマー]

- 5 ・「MSポリマーS-943」鐘淵化学工業社製
- ・「MA-447」鐘淵化学工業社製
- ・「MSポリマーS-203」鐘淵化学工業社製

[充填剤]

- ・炭酸カルシウム（神島化学社製「PLS-515」）

[可塑剤]

- 10 ・ジオール3000（三井化学社製、ポリプロピレングリコール、 $M_n = 3000$ ）
- ・エポキシエステル1600A（共栄社油脂社製、1,6-ヘキサンジオールのグリシジルエーテルとアクリル酸との反応物）

[その他]

- 15 ・ビニルトリメトキシシラン（脱水剤、チッソ社製「サイラエースS210」）
- ・KBM-603（接着性付与剤、信越化学工業社製、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン）
- ・ジブチル錫ジラウレート（シラノール縮合触媒）
- 20 ・サノールLS770（ヒンダードアミン系光安定剤、三共社製）
- ・チヌビン327（ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、チバスペシヤリティーケミカルズ社製）
- ・ソマシフMPE-100（ポリオキシプロピレンジエチル4級アンモニウム塩で有機処理した膨潤性フッ素雲母、コープケミカル社製）

25

表 5

		実施例				比較例			
		19	20	21	22	10	11	12	13
硬化性組成物 (重量部)	変成シリコンポリマー MS S-943	100	50	100	90	100	50	100	90
	変成シリコンポリマー MS S-203	—	50	—	—	—	50	—	—
	MA-447	—	—	—	10	—	—	—	10
	炭酸カルシウム	150	150	150	150	150	150	150	150
	ジオール 3000	50	50	50	50	50	50	50	50
	エポキシエステル 1600A	—	—	5	—	—	—	5	—
	ビニルトリメトキシラン	3	3	3	3	3	3	3	3
	KBM-603	2	2	2	2	2	2	2	2
	ジブチル錫ジラウレート	2	2	2	2	2	2	2	2
	サノール LS770	1	1	1	1	1	1	1	1
	チヌビロン 327	1	1	1	1	1	1	1	1
	ソマシフ MPE-100	5	5	5	5	—	—	—	—
耐候性	400 時間照射後	○	○	○	○	○	○	○	○
	600 時間照射後	○	○	○	○	○	×	○	○
	1000 時間照射後	○	×	○	○	×	×	×	×
接着性	最大引張強度 (kPa)	500	400	640	600	500	400	640	600
	最大伸び (%)	400	300	460	500	400	300	460	500
	破壊状態	界面	凝集	凝集	凝集	界面	凝集	凝集	凝集

註) 界面 : 界面破壊、凝集 : 凝集破壊

[実施例 23, 比較例 14~16]

5 (参考例 1、ビニル系重合体 (L) の調製)

攪拌機、冷却器、温度計及び窒素ガス導入口を備えた 2 L セパラブル
フラスコに、*n*-ブチルアクリレート 100 g、3-メタクリロイロキ
シプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製、品番 : KBM-503)

0.5 g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（信越化学社製、品番：KBM-803）0.2 g、ラウリルメルカプタン（和光純薬社製）0.1 g及び酢酸エチル100 gを投入して、混合した。モノマー混合溶液を窒素ガスを用いて20分間バブリングすることによって溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し、攪拌しながら環流に達するまでに昇温した。環流した後、重合開始剤として1,1-ジ（*t*-ヘキシルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.024 gを1 gの酢酸エチルで希釈した溶液を、重合系に投入した。1時間後、1,1-ジ（*t*-ヘキシルパーオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン0.036 gを1 gの酢酸エチルで希釈した溶液を投入した。さらに、重合開始後、2、3及び4時間後に、ジ（3,5,5-トリメチルヘキサノイル）パーオキシド0.048 g, 0.12 g, 及び0.36 gを1 gの酢酸エチルで希釈した溶液をそれぞれ投入した。一回目の重合開始剤投入から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。数平均分子量約5万（ゲルパーミエシオンクロマトグラフィーによる、分子量はポリスチレン換算）のアルコキシシリル基含有アクリル重合体の酢酸エチル溶液を得た。なお、酢酸エチルをロータリーエバポレーターにより除去した後の粘度は、約30万cps（25℃）であった。粘度はB型回転粘度計（東京計器）を用いて測定した。

20 （参考例2、反応性希釈剤の調製）

攪拌機、冷却器、温度計及び窒素ガス導入口を備えた2Lセパラブルフラスコに、*n*-ブチルアクリレート100 g、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学社製、品番：KBM-503）5.0 g、ラウリルメルカプタン（和光純薬社製）5.0 g及び酢酸エチル100 gを投入して、混合した。モノマー混合溶液を窒素ガスを用いて20分間バブリングすることによって溶存酸素を除去した後、セパ

ラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し、攪拌しながら環流に達するまでに昇温した。環流した後、重合開始剤として1, 1-ジ (t-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン0.024 g を1 gの酢酸エチルで希釈した溶液を、重合系に投入した。1時間後、

5 1, 1-ジ (t-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン0.036 g を1 gの酢酸エチルで希釈した溶液を投入した。さらに、重合開始後、2、3及び4時間後に、ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル) パーオキシド0.048 g, 0.12 g, 及び0.36 g を1 gの酢酸エチルで希釈した溶液をそれぞれ投入した。一回目の

10 の重合開始剤投入から7時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。数平均分子量約3000 (ゲルパーミエシオンクロマトグラフィーによる、分子量はポリスチレン換算) のアルコキシシリル基含有反応性希釈剤の酢酸エチル溶液を得た。なお、酢酸エチルをロータリーエバポレーターにより除去した後の粘度は、2500 cps (25℃) であった。粘度

15 はB型回転粘度計 (東京計器) を用いて測定した。

(実施例23)

参考例1で得られたビニル系重合体(L) 100 gと、参考例2で得られた反応性希釈剤50 gとを混合した後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを除いて、粘調な液状の硬化性組成物を得た。この組成物の粘度は、25℃で約3万cpsであった。得られた液状の硬化性組成物に、更に、脂肪酸表面処理炭酸カルシウム20 g、重質炭酸カルシウム50 g、二酸化チタン5 g、ビニルトリメトキシシラン2 g、及び硬化促進剤 (ジブチル錫ジラウレート) 3 gを加え、密封した攪拌機で均一になるまで混合し、しかる後、10分間減圧脱泡し、白状のペーストの室温硬化性組成物を得た。

20

25

得られた硬化性組成物をポリエチレン板上に、膜厚が2.5 mmとな

る様に塗工し、その後、20℃、相対湿度50%の環境下で7日間養生して、ゴム状のシート皮膜を得た。以下の評価方法で実施例23の評価を行った。なお、下記の比較例14～16も同様にして評価した。

(評価方法)

5 [ゴム物性]

20℃、相対湿度50%雰囲気下で7日間養生させた実施例及び比較例で得られたゴム状シートをJIS K 6301に準じて、3号ダンベル形状でクロスヘッドスピード500mm/分で引っ張り試験を行い、破断伸び(%)と破断応力(N/mm²)を評価した。

10 [作業性の測定]

硬化前の実施例及び比較例で得られる硬化性組成物を333mLシーリング材用カートリッジに充填し、コーキングガンを用いて吐出・ビード塗布試験を行った。評価は官能試験により行い、

○：吐出良好、ビード形状良好；

15 △：吐出可、ビード形状不良；

×：吐出不可

の3段階評価を行った

[揮発分評価]

20 得られたゴム状シートを120℃のオーブンで6時間養生した後、下記式の重量損失より評価した。

重量損失(%) = [(硬化前重量) - (オーブン養生後重量)] / (硬化前重量)

[ブリード性]

25 上記ゴム状シート的一面をポリエチレンフィルムでラミネートした積層シートを作成、60℃のオーブン中で14日間養生した後、ポリエチレンフィルムを本発明の硬化組成物より得られるゴム状シートより剥が

し、それぞれの面を目視観察、触手により評価した。

- シート皮膜のゴム物性は、破断伸び750%、破断応力0.255 N/mm²であった。塗工作業性に関しては、スムーズな塗工ができ、評価は○であった。硬化皮膜の揮発分による重量損失は、0.8%であった。また、ブリード性に関しては、目視、触感ともに、ブリードによる照りやオイル感覚は無かった。

(比較例14)

- 参考例1で得られたビニル系重合体(L)100gを、ロータリーエバポレーターで酢酸エチルを除いてビニル系重合体(L)の樹脂を得た。
- 10 得られた樹脂に、更に、脂肪酸表面処理炭酸カルシウム13g、重質炭酸カルシウム26g、二酸化チタン3g、ビニルトリメトキシシラン1.3g、硬化促進剤(ジブチル錫ジラウレート)2gを加え、密封した攪拌機で均一になるまで混合し、その後、10分間減圧脱泡し、白状のパテ状に近い室温硬化性組成物を得た。
- 15 得られた硬化性組成物をポリエチレン板上に、膜厚が2.5mmとなる様に塗工し、その後、20℃、相対湿度50%の環境下で7日間養生して、ゴム状のシート皮膜を得た。シート皮膜のゴム物性は、破断伸び530%、破断応力0.196 N/mm²であった。塗工作業性に関しては、スムーズな塗工は極めて困難で、評価は×であった。硬化皮膜の揮発分による重量損失は、0.8%であった。また、ブリード性に関しては、目視、触感ともに、ブリードによる照りやオイル感覚は無かった。

(比較例15)

- 参考例1で得られたビニル系重合体(L)100gを、ロータリーエバポレーターで酢酸エチルを除いてビニル系重合体(L)の樹脂を得た。
- 25 得られた樹脂に、更に、脂肪酸表面処理炭酸カルシウム13g、重質炭酸カルシウム26g、二酸化チタン3g、ビニルトリメトキシシラン1.

3 g、硬化促進剤（ジブチル錫ジラウリレート）2 g、希釈剤（キシレン）20 gを加え、密封した攪拌機で均一になるまで混合し、その後、10分間減圧脱泡し、白状のペースト状の室温硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物をポリエチレン板上に、膜厚が2.5 mmとなる様に塗工し、その後、20℃、相対湿度50%の環境下で7日間養生して、ゴム状のシート皮膜を得た。シート皮膜のゴム物性は、破断伸び640%、及び破断応力0.206 N/mm²であった。塗工作業性に関しては、スムーズな塗工ができ、評価は○であった。硬化皮膜の揮発分による重量損失は、14%であった。また、ブリード性に関しては、
10 目視、触感ともに、ブリードによる照りやオイル感覚は無かった。

（比較例16）

参考例1で得られたビニル系重合体（L）100 gとポリプロピレングリコール（旭硝子社製、エクセノール3020）25 gを混合した後、ロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを除いて、粘調な液状の硬化性組成物を得た。この組成物の粘度は、25℃で約3万cpsであった。
15 得られた液状の硬化性組成物に、更に、脂肪酸表面処理炭酸カルシウム20 g、重質炭酸カルシウム50 g、二酸化チタン5 g、ビニルトリメトキシシラン2 g、及び硬化促進剤（ジブチル錫ジラウリレート）3 gを加え、密封した攪拌機で均一になるまで混合し、しかる後、10
20 分間減圧脱泡し、白状のペーストの室温硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物をポリエチレン板上に、膜厚が2.5 mmとなる様に塗工し、その後、20℃、相対湿度50%の環境下で7日間養生して、ゴム状のシート皮膜を得た。シート皮膜のゴム物性は、破断伸び730%、破断応力0.235 N/mm²であった。塗工作業性に関しては、スムーズな塗工ができ、評価は○であった。硬化皮膜の揮発分による重量損失は、0.8%であった。また、ブリード性に関しては、ポ
25

リエチレンフィルム側を剥がした表面には、照りが見られ、指で触った感じからオイル分のブリードを感じることができた。

(実施例 24～26, 比較例 17, 18)

表 6 に示した配合量となるように実施例 17～18 で用いられた重合体
5 A もしくは B、ステアリルアミン、充填剤、可塑剤、脱水剤、接着性付与剤、シラノール縮合触媒、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及び層状珪酸塩を、外部から湿気が入らないように密封された混合攪拌機で減圧下で均一に混合し、実施例 24～26 及び比較例 17, 18 の各硬化性組成物を得た。

10 なお、各成分の詳細は以下の通りである。

(a) ベース樹脂

・重合体 A

・重合体 B

(b) 充填剤

15 炭酸カルシウム (白石工業社製、品番: CCR、予め 110℃ で減圧乾燥したもの)

酸化チタン (石原産業社製、品番: R-820)

(c) 可塑剤

20 ポリプロピレングリコール (三井化学社製、ジオール 3000、M_n = 3000)

(d) その他の添加成分

脱水剤 (ビニルトリメトキシシラン、チッソ社製、商品名: サイラエース S210)

25 接着性付与剤 (N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業社製、KBM-603)

シラノール縮合触媒 (ジブチル錫ジラウレート)

ヒンダードアミン系光安定剤（三共社製、品番：サノールLS770）

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（チバスペシャリティーケミカル社製、品番：チヌビン327）

- 5 層状珪酸塩（ポリオキシプロピレンジエチル4級アンモニウム塩で有機処理された膨潤性フッ素雲母、コープケミカル社製、商品名：ソマシフMPE-100）

（実施例24～26及び比較例17，18の評価）

- 10 各硬化性組成物について、①耐候性及び②耐汚染性を以下の要領で評価した。

①耐候性…実施例1と同様にして評価した。

②耐汚染性…①で作製された試験板を、露天に1ヶ月放置し、1ヶ月後の色差の変化を色差計により測定した。色差の変化が3以下である場合を○、色差の変化が3を超える場合×を付した。

15

20

25

表 6

	実施例 24	実施例 25	実施例 26	比較例 17	比較例 18
重合体	重合体 A	重合体 A	重合体 B	重合体 A	重合体 B
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100
酸化チタン	20	20	20	20	20
ジオール 3000	50	50	50	50	50
ステアリルアミン	1	2	2		
ビニルトリメトキシシラン	3	3	3	3	3
N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン	2	2	2	2	2
ジブチル錫ジラウレート	2	2	2	2	2
サノール LS770	1	1	1	1	1
チヌビン 327	1	1	1	1	1
ソマンフ MPE-100		3	4	-	-
耐候性評価					
300 時間後	○	○	○	○	○
600 時間後	○	○	○	○	○
900 時間後	○	○	○	○	○
耐汚染性	○	○	○	×	×

(実施例 27～30、比較例 19, 20)

実施例 16～18 で用いた重合体 A または B と、以下の材料を用意し

5 た。

[充填剤]

- ・炭酸カルシウム (白石工業社製「CCR」)
- ・酸化チタン (石原工業社製「R-820」)

[その他]

- 10
- ・ビニルトリメトキシシラン (脱水剤、チッソ社製「サイラエース S210」)
 - ・ジブチル錫ジラウレート (シラノール縮合触媒)
 - ・サノール LS770 (ヒンダードアミン系光安定剤、三共社製)
 - ・チヌビン 327 (ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、チバスペ
- 15 シャリティーケミカルズ社製)

- ・ソマシフMPE-100 (ポリオキシプロピレンジエチル4級アンモニウム塩で有機処理した膨潤性フッ素雲母、コープケミカル社製)
 - ・エピコート828 (ジャパンエポキシ製ビスフェノールA型エポキシ化合物)
- 5 ・エポキシ基含有シラン化合物、信越化学社製、KBM-403 (3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)
- ・加水分解性シリル基含有ケチミン化合物、信越化学社製、KBE-9103 (3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルループチリデン)プロピルアミン)
- 10 重合体AもしくはB、エポキシ基含有シラン化合物、ケチミン化合物、エポキシ化合物、充填剤、可塑剤、脱水剤、接着性付与剤、シラノール縮合触媒、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、及び層状珪酸塩を下記の表7に示す配合となるように、外部から湿気が入らないように密封された混合攪拌機で減圧下で均一に混合して硬化性組成物を得た。
- 15 なお、炭酸カルシウムについては、予め110℃で減圧乾燥したものを使用した。
- 上記実施例27～30及び比較例19，20で得られた硬化性組成物について下記の要領で性能評価を行った。
- 20 結果を下記の表7に示した。
- (1) 耐候性…実施例1と同様にして評価した。
 - (2) 接着耐久性
- モザイクタイルと窯業系サイディング材を各硬化性組成物を用いて接着し、「有機接着剤を利用した外装タイル・石張りシステム用接着剤の品質基準案」に基づいて温度23±2℃、50±5RH%で672時間養生後、老化試験としてアルカリ温水試験を下記の要領で行った後、引
- 25

張試験を行った。判定基準として、接着強度が 0.4 N/mm^2 以上を満たすものを○とした。

アルカリ温水試験… $60 \pm 2^\circ\text{C}$ の水酸化カルシウムを飽和水溶液中で 168 時間浸漬した。

5

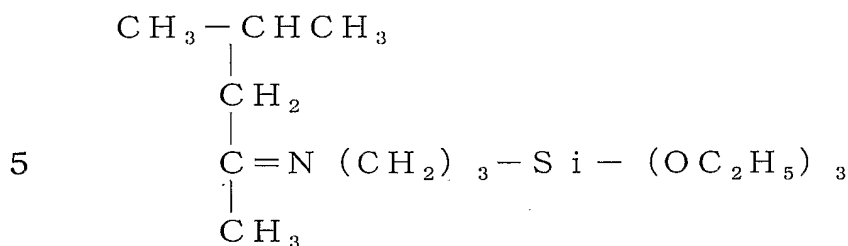
表 7

	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	比較例 19	比較例 20
ビニル系重合体 (添加量)	重合体 A (100)	重合体 A (100)	重合体 A (100)	重合体 B (100)	重合体 A (100)	重合体 B (100)
エポキシシラン化合物	10	3	2	4	5	-
ケチミンシラン化合物	2	2	3	4	-	5
エポキシ化合物 (エピコート 828)	無し	10	5	10	20	20
炭酸カルシウム	100	100	100	100	100	100
酸化チタン	20	20	20	20	20	20
ビニルトリメトキシシラン	3	3	3	3	3	3
ジブチル錫ジラウレート	2	2	2	2	2	2
サノール LS770	1	1	1	1	1	1
チヌビン 327	1	1	1	1	1	1
ソマシフ MPE-100	-	-	-	4	-	-
耐候性評価						
300 時間後	○	○	○	○	○	○
600 時間後	○	○	○	○	○	○
900 時間後	○	○	○	○	○	○
接着耐久性	×	○	○	○	×	×

(実施例 31, 32 及び比較例 21)

主鎖がポリオキシプロピレンであり、末端にジメトキシシラン基を有する重合体 (旭ガラス社製: 商品名「エクセスター 2410」分子量 17000)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (東芝シリコン社製: 商品名「TSL 8350」)、下記の式で示されるケチミン化合物 (チッソ社製、商品名「S340」)、並びに層状珪酸塩 (コープケミカル社製、商品名: ソマシフ MPE-100) を用いた。

15



さらにジブチル錫ラウリレート、ビニルトリメトキシシラン、N-
 10 (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (東芝シリ
 コーン社製、商品名: 「TSL8340」) 及び他の添加剤として、炭
 酸カルシウム、酸化チタンフタル酸ジオクチルを用意した。さらに、紫
 外線吸収剤としてチヌビン327、光安定剤としてサノールLS770
 を用意した。

15 上記各種成分を、下記の表8に示す組成に従って、混合攪拌機で均一
 に混合することにより、室温硬化性組成物を得た。

実施例31及び32並びに比較例21で得た室温硬化性組成物につい
 て、以下の要領で、接着性試験、引張強度試験及び耐候性試験を行った。

(接着性試験)

20 被着体として、アルミニウム板及び塩化ビニル鋼板を用い、JIS A
 5758に基づくH型試験片を作製し、23℃及び60%相対湿度で2
 週間養生した後、50mm/分の速度で引張試験を行い、接着性を評価
 した。

(引張強度試験)

25 厚さ2mmの室温硬化性組成物のシートを、23℃及び60%相対湿
 度で1週間養生した後、JIS K6301に準拠し、3号ダンベル試
 験片で50mm/分の速度で引張試験を行い、伸び率を評価した。

(耐候性試験)

30 接着剤に、顔料(NV-6-2129、日本ピグメント社製)を下記
 の表2に示す割合で配合した。1mm厚のアルミニウム板上に、硬化性

- 組成物を厚み0.1mm厚に塗布し、20℃及び相対湿度55%の相対湿度で14間養生し、耐候性試験片を得た。この試験片を、サンシャインウエザロメーターで4000時間照射し、照射前後の表面を観察した。観察は、クラックの有無及び色彩について行い、照射前後の色差(ΔE)として耐候性を評価した。ΔEが小さいほど耐候性に優れていることを示す。

表 8

		実施例 31	実施例 32	比較例 21
重合体(A)		100	100	100
3-グリトキ プロピルトリメ キシラン(B)		2	2	2
ケチン化合物		2	2	2
ソマフ MPE		3	5	-
ジブチル錫 ジラウリレート		2	2	2
ビニルトリメキシラン		2	2	2
N-(アミノエチル)-3- アミノプロピルトリメ キシラン		-	-	-
フタル酸ジノクチル		30	30	30
炭酸カルシウム		100	100	100
酸化チタン		20	20	20
チヌビソ 327		2	2	2
サノール LS770		2	2	2
顔料		20	20	20
対 アルミ ニウム	引張強さ (kPa)	638	657	648
	伸び(%)	444	421	431
	破壊形態	凝集	凝集	凝集
対 塩化 ビニル	引張強さ (kPa)	657	608	618
	伸び(%)	435	420	421
	破壊形態	凝集	凝集	凝集
耐 候 性	表面観察	異常なし	異常なし	クラック有り
	ΔE	1.2	0.8	5.4

表 8 から明らかなように、層状珪酸塩の配合により、比較例 20 に比べて、実施例 31, 32 では、耐候性が大幅に改善したことがわかる。

(実施例 33 及び比較例 22)

5 N, N' -ビス- [3- (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミンを、3-グリシドキシプロピルメトキシシラン及びケチミン化合物に代えて用いたことを除いては、実施例 31 及び 32 並びに比較例 21 と同様にして、下記の表 9 の比較例 22 及び実施例 33 に示す組成の各室温硬化性組成物を得た。

10 このようにして得られた室温硬化性組成物について、実施例 31 及び 32 と同様にして、接着性試験、引張強度試験及び耐候性試験を行った。結果を下記の表 9 に示す。

15

20

25

表 9

		実施例 33	比較例 22
重合体 (A)		100	100
N,N'-ビス-[3-(トリメチルシリル)プロピル]エチレンジアミン		5	5
3-グリシトキシプロピルトリメトキシシラン (B)		2	2
n-ブチル錫ジラウレート		3	3
クレイ		5	-
N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン		-	-
フタル酸ジオクチル		30	30
炭酸カルシウム		100	100
酸化チタン		20	20
チヌビオン 327		2	2
サノール LS770		2	2
対アルミニウム	引張強さ (kPa)	383	579
	伸び (%)	150	140
	破壊形態	凝集	凝集
対塩化ビニル	引張強さ (kPa)	540	549
	伸び (%)	145	130
	破壊形態	凝集	凝集
耐候性	表面観察	異常なし	クラック有り
	ΔE	0.9	4.4

表 9 から明らかなように、実施例 33 の硬化性組成物では、アルミニウム及び塩化ビニル鋼板に対しては十分な接着性を示し、かつ良好なゴム弾性を有しており、かつ比較例 22 に比べて耐候性が高められている。

(実施例 34, 比較例 23)

[重合例 1]

攪拌機、冷却器、温度計及び窒素ガス導入口を備えた 2 L のセパラブルフラスコに、n-ブチルアクリレート 100 g、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製、品番: KBM-503) 0.5 g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製、品番: KBM-803) 0.2 g、ラウリルメルカプタン (和光

純薬社製) 0.1 g 及び酢酸エチル 100 g を投入して、混合した。モノマー混合溶液を窒素ガスを用いて 20 分間バブリングすることによって溶存酸素を除去した後、セパラブルフラスコ系内を窒素ガスで置換し、攪拌しながら環流に達するまでに昇温した。

- 5 環流した後、重合開始剤として 1, 1-ジ (t-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン 0.024 g を 1 g の酢酸エチルで希釈した溶液を、重合系に投入した。1 時間後、1, 1-ジ (t-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン 0.036 g を 1 g の酢酸エチルで希釈した溶液を投入した。さらに、重合
- 10 開始後、2、3 及び 4 時間後に、ジ (3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル) パーオキシド 0.048 g, 0.12 g, 及び 0.36 g を 1 g の酢酸エチルで希釈した溶液をそれぞれ投入した。一回目の重合開始剤投入から 7 時間後、室温まで冷却し重合を終了させた。数平均分子量約
- 15 チレン換算) のアルコキシシリル基含有アクリル重合体の酢酸エチル溶液を得た。

[重合例 2]

- 攪拌機、冷却器、温度計及び窒素ガス導入口を備えた 2 L のセパラブルフラスコに、酢酸エチル 100 g を投入し、攪拌・窒素パージしながら、還流するまで昇温した後、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル
- 20 0.2 g を 5 g の酢酸エチルに溶解した溶液を添加し、n-ブチルアクリレート 100 g、3-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製、品番: KBM-503) 5.0 g、ラウリルメルカプタン (和光純薬社製) 5.0 g の混合液を、2 時間掛けて滴下し重合
- 25 させた。滴下終了後 3 時間後に、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル 0.2 g を 5 g の酢酸エチルに溶解した溶液をさらに滴下し、その後、

更に2時間、還流させた。その後、室温まで冷却し重合を終了させた。数平均分子量約5万（ゲルパーミエシオンクロマトグラフィーによる、分子量はポリスチレン換算）のアルコキシシリル基含有反応性希釈剤の酢酸エチル溶液を得た。

5 [実施例34]

重合例1で得られた過酸化物系開始剤により得られた重合体の酢酸エチル溶液100gからロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを除いて、粘調な液状の硬化性組成物を得た。得られた液状の硬化性組成物に、硬化促進剤（ジブチル錫ジラウレート）2gを加え、密封した攪拌・脱泡機で均一になるまで混合し、透明で粘調な室温硬化性組成物を得た。得られた硬化性組成物をポリエチレン板上に、膜厚が1.0mmとなるように塗工し、その後、20℃、相対湿度50%の環境下で7日間養生して、ゴム状のシート皮膜を得た。

下記の方法で、ゴム物性及び黄変評価1, 2を評価した。

15 シート皮膜のゴム物性は、破断伸びで350%と破断応力で0.157N/mm²であった。下記に示した方法で、黄変を観察したところ、硬化前の重合体及び養生後のシート皮膜のいずれにおいても、黄変を認めることはできなかった。

[ゴム物性]

20 20℃、相対湿度50%雰囲気下で7日間養生させた実施例及び比較例で得られたゴム状シートをJIS K 6301に準じて、3号ダンベル形状でクロスヘッドスピード500mm/分で引っ張り試験を行い、破断伸び(%)と破断応力(N/mm²)を評価した。

[黄変性評価1]

25 溶剤を除去した重合例1及び2で得られた各重合体を、100mLのガラス瓶にいれ、30℃で180日間養生した後、目視で色具合を見た。

[黄変性評価 2]

硬化したシート皮膜を、100℃のオーブン中で、30日間養生した後の外観を目視観察した。

[比較例 23]

- 5 重合例 2 で得られたアゾ系開始剤により得られた重合体の酢酸エチル溶液 100 g からロータリーエバポレーターを用いて酢酸エチルを除いて、粘調な液状の硬化性組成物を得た。得られた液状の硬化性組成物に、硬化促進剤（ジブチル錫ジラウリレート）2 g を加え、密封した攪拌・脱泡機で均一になるまで混合し、透明で粘調な室温硬化性組成物を得た。
- 10 得られた硬化性組成物をポリエチレン板上に、膜厚が 1.0 mm となるように塗工し、その後、20℃、相対湿度 50% の環境下で 7 日間養生して、ゴム状のシート皮膜を得た。実施例 34 と同様にして、ゴム物性及び黄変を評価した。

- シート皮膜のゴム物性は、破断伸びで 330% と破断応力で 0.118 N/mm² であった。黄変を観察したところ、硬化前の重合体及び養生後のシート皮膜のいずれにもおいても、黄変していた。
- 15

[実施例 35]

- シロキサン結合を形成することにより架橋し得る珪素含有基を少なくとも 1 個有する有機重合体として、変成シリコーンポリマー（鐘淵化学工業社製、数平均分子量 20,000 「MS ポリマー S-203」、及び数平均分子量 20,000 「MS ポリマー S-303」）、充填剤として炭酸カルシウム（白石工業社製、「白艶華 A」、未処理の平均粒径 1.0 μm の炭酸カルシウム）及び酸化チタン、可塑剤としてポリプロピレングリコール（三井化学社製、「ジオール 3000」数平均分子量 3000）、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（チッソ社製、「サイラエース S210」）接着性付与剤として N-（2-アミノエチル）
- 20
- 25

ー3-アミノプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、「KBM-603」）、シラノール縮合触媒としてジブチル錫ジウラレート、
ヒンダードアミン系光安定剤としてビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート（チバスペシャリティーケミカルズ社
5 製、「チヌビン770」）、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート及びメチル1, 2, 2, 6, 6-ペンタ
メチル-4-ピペリジルセバケートの混合物（チバスペシャリティーケミカルズ社製、「チヌビン770」）、ベンゾトリアゾール系紫外線吸
10 収剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製、「チヌビン327」）及
び層状珪酸塩（コープケミカル社製、「ソマシフMPE-100」：ポ
リオキシプロピレンジエチル4級アンモニウム塩で有機処理した膨潤性
フッ素雲母）を表1に示す通り配合し、外部から湿気が入らないよう
に密封された混合攪拌機で減圧下で均一に混合して硬化型組成物を得た。
なお、炭酸カルシウム及び酸化チタンについては予め110℃で減圧し
15 たものを使用した。

[比較例24]

炭酸カルシウムとして、白石工業社製、「白艶華AA」（樹脂酸で処理された平均粒径0.05 μ mの炭酸カルシウム）を用いたことを除いては、実施例35と同様にして配合を行った。

20 [層状珪酸塩の平均層間距離の確認]

得られた硬化型組成物における層状珪酸塩の平均層間距離を以下のようにして測定した。

X線回折測定装置（リガク社製、RINT1100）により、層状珪酸塩の積層面の解析により得られる回折ピークの2 θ を測定し、下記の
25 ブラックの回折式を用いて層状珪酸塩の（001）面間隔を算出した。
以下のdを平均層間距離とする。

$\lambda = 2 d \sin \theta$ ($\lambda = 1.54$ 、 d : 層状珪酸塩の面間隔、 θ : 回折角)

平均層間距離が 3 nm 以上の場合を○と判定した。

[層状珪酸塩の分散状態を確認]

- 5 透過型電子顕微鏡 (TEM 日本電子社製「JEM-1200EX II」) 写真により、硬化物中の層状珪酸塩の分散状態を観察して、5 層以下で存在しているものを○と判定した。

[評価]

- 10 上記実施例 3 5 及び比較例 2 4 で得た硬化型組成物を以下の方法でシーリング材として評価し、その結果を表 10 に示した。

(1) 耐候性

- 15 各配合組成物を 50 mm × 150 mm (厚み 1 mm) のステンレス板に 0.5 mm 厚みで塗布し、20 °C × 60 % RH の雰囲気下で 7 日間 (144 時間) 放置して養生硬化させた後、下記条件で、150 時間及び 400 時間照射を行い、表面状態を目視で確認し、クラックの無いものを○と判定した。

・ 照射条件

試験装置 : アイスーパー UV テスター (SUV-F11 型)、岩崎電機 (株) 製

- 20 照射強度 : 100 mW / cm²
 限定波長 : 295 nm ~ 450 nm
 ブラックパネル温度 : 63 °C
 照射距離 : 235 mm (光源と試料間)

(2) 難燃性

- 25 各配合組成物を巾 25 mm 厚み 1 mm に成形し、20 °C × 60 % RH の雰囲気下で 7 日間 (144 時間) 放置して養生硬化させた後に還元炎

の先から10mm離れた位置になるように炎に対して垂直に5秒間入れた。

その後、炎から取り出して5秒以上炎を出して燃えないものを○と判定した。

表 10

配合組成		実施例	比較例
有機重合体	変成シリコーンポリマー	35	24
層状珪酸塩	MSポリマー S203 MSポリマー S303	50	50
光安定剤	ソマシフ MPE-100 チヌピン 770	5	5
紫外線吸収剤(ベンゾトリアゾール系)	チヌピン 327	3	3
炭酸カルシウム	白艶華 A 白艶華 PZ 白艶華 AA	3	3
酸化チタン		150	
脱水剤	サイラエース S210	20	20
接着性付与剤	KBM-603	3	3
シラノール縮合触媒	ジブチル錫ジラウレート	2	2
可塑剤	ジオール3000	2	2
		40	40
評価結果	層状珪酸塩の平均層間距離 (3nm以上か否か)	○	○
	層状珪酸塩の分散状態	○	○
	耐候性(150時間)	○	○
	耐候性(400時間)	○	x

発明の効果

第1の発明に係る硬化性組成物では、架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有する有機重合体と、層状珪酸塩とを含むため、硬化物において層状珪酸塩自体の紫外線吸収作用により耐候性が高められる。

- 5 加えて、硬化性組成物中に紫外線吸収剤及び光安定剤が含まれている場合には、それによって耐候性がより一層高められるが、さらに層状珪酸塩が紫外線吸収剤及び光安定剤のブリードアウトを抑制するように作用するため、耐候性が著しく高められる。加えて、層状珪酸塩の含有により、硬化性組成物の硬化により得られた硬化物の難燃性も高められる。
- 10 よって、第1の発明によれば、大気中の湿気と反応して硬化し、耐候性及び難燃性に優れた硬化物を与える室温硬化性組成物を提供することができる。

- 特に、有機重合体100重量部に対し、層状珪酸塩が0.1～100重量部の割合で添加されている場合には、上記層状珪酸塩の添加による
- 15 効果が一層高められる。

上記有機重合体の主鎖が本質的にポリエーテル系重合体である場合には、硬化物の耐水性を高めることができる。上記有機重合体の主鎖がポリプロピレンオキサイドである場合には、硬化物の耐水性が高いだけでなく、高い弾性が発現される。

- 20 有機重合体の主鎖が本質的にビニル系重合体である場合には、上記ポリエーテル系重合体を用いた場合に比べて、耐候性を高めることができる。

- 第1の発明において、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び／または変性ポリサルファイド樹脂が配合されている場合には、これらの樹脂のブレ
- 25 ンドにより、硬化物の弾性、接着強度あるいは汚染性を改善することができる。すなわち、ウレタン樹脂の配合により硬化物の弾性を調整

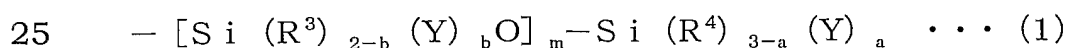
することができ、エポキシ樹脂の配合により硬化物の接着強度を高めたりすることができ、また変性ポリサルファイド樹脂の添加により汚染性を改善することができる。

本願の第2の発明では、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂からなる群から選択された少なくとも1種の樹脂100重量部に対し、層状珪酸塩が0.1～100重量部の割合で配合されている。従って、第1の発明と同様に、層状珪酸塩の配合により硬化物の耐候性及び難燃性が高められる。第2の発明においても、紫外線吸収剤及び光安定剤がさらに含まれている場合には、それによって耐候性がさらに高められると共に、層状珪酸塩により紫外線吸収剤及び光安定剤のブリードアウトが抑制されるため、耐候性を著しく高めることができる。

よって、第1、第2の発明によれば、耐候性及び難燃性に優れたシーリング材や接着剤を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有する有機重合体と、層状珪酸塩とを含むことを特徴とする硬化性組成物。
- 5 2. 有機重合体100重量部に対し、層状珪酸塩が0.1～100重量部の割合で配合されている請求項1記載の硬化性組成物。
3. ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂からなる群から選択された少なくとも1種の樹脂をさらに含み、該樹脂及び有機重合体の合計100重量部に対し、層状珪酸塩が0.1～100
- 10 重量部の割合で配合されている請求項1に記載の硬化性組成物。
4. 有機重合体の主鎖が、本質的にビニル系重合体及び/またはポリエーテル系重合体からなる請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。
5. 有機重合体として、主鎖が本質的にポリエーテル系重合体からなる有機重合体(a)と、主鎖が本質的にビニル系重合体からなる有機重合体(b)の双方が含まれている、請求項1～3のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 15 6. 前記ビニル系重合体が、(メタ)アクリル酸エステル系重合体である請求項4または5に記載の硬化性組成物。
- 20 7. ポリエーテル系重合体が、ポリオキシプロピレン重合体である請求項4または5に記載の硬化性組成物。
8. 加水分解性シリル基が、一般式(1)で示される請求項1～7のいずれかに記載の硬化性組成物。



式中、 R^3 及び R^4 は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルギル基、または (R') ₃Si- (R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基であつて、3個の R' は同一であつてもよく、異なつていてもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^3 または R^4 が2個以上存在するとき、それらは同一であつてもよく、異なつていてもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するとき、それらは同一であつてもよく、異なつていてもよい。 a は0、1、2または3を、また、 b は0、1または2を示す。 m は0～19の整数である。但し、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。

9. ウレタン樹脂、エポキシ樹脂及び変性ポリサルファイド樹脂からなる群から選択された少なくとも1種の樹脂100重量部と、層状珪酸塩0.1～100重量部とを含むことを特徴とする硬化性組成物。

10. 光安定剤をさらに含み、前記樹脂を含まない場合には有機重合体100重量部に対し、前記有機重合体を含まない場合には前記樹脂100重量部に対し、並びに前記樹脂及び有機重合体を含む場合にはその合計100重量部に対し、光安定剤が0.1～20重量部の割合で配合されている、請求項1～9のいずれかに記載の硬化性組成物。

11. 前記光安定剤がヒンダードアミン系光安定剤である、請求項10に記載の硬化性組成物。

12. 紫外線吸収剤をさらに含み、前記樹脂を含まない場合には有機重合体100重量部に対し、前記有機重合体を含まない場合には前記樹脂100重量部に対し、並びに前記樹脂及び有機重合体を含む場合にはその合計100重量部に対し、紫外線吸収剤が0.1～20重量部の割合で配合されている、請求項10または11に記載の硬化性組成物。

13. 層状珪酸塩の広角X線回折測定法による(001)面の平均

- 層間距離が 3 nm 以上である請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 1 4. 層状珪酸縁塩が、モンモリロナイトまたは膨潤性マイカである請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 5 1 5. 層状珪酸塩が 4 級アンモニウム塩で処理されている請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 1 6. 層状珪酸塩が、炭素数 6 以上のアルキル鎖またはポリオキシアルキレン鎖を有するアルキルアンモニウムイオンで処理されている請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 10 1 7. 上記硬化性組成物の硬化物を 50 kW/m^2 の輻射加熱条件下で 30 分間加熱 (ASTM E 1354 に準拠) して得られた燃焼残渣を 0.1 cm/秒 で圧縮したときの降伏点応力が 4.9 kPa 以上である請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 1 8. 非ハロゲン系難燃剤をさらに含み、前記樹脂を含まない場合
- 15 には有機重合体 100 重量部に対し、前記有機重合体を含まない場合には前記樹脂 100 重量部に対し、または有機重合体及び樹脂の双方を含む場合にはその合計 100 重量部に対し、非ハロゲン系難燃剤が 5 ~ 100 重量部の割合で配合されている請求項 1 ~ 1 7 のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 20 1 9. 25°C における粘度が $10 \sim 5000 \text{ cps}$ である反応性希釈剤を含む、請求項 1 ~ 1 8 のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 2 0. アミン化合物、アミド化合物及び脂肪酸エステルからなる群から選択された少なくとも 1 種の化合物であって、融点が $40 \sim 75^\circ\text{C}$ の範囲にある化合物を含む、請求項 1 ~ 1 9 に記載の硬化性組成物。
- 25 2 1. エポキシ基含有シラン化合物及びケチミン化合物を含む、請求項 1 ~ 2 0 のいずれかに記載の硬化性組成物。

22. エポキシ化合物をさらに含有する、請求項21に記載の硬化性組成物。
23. エポキシ基含有シラン化合物及びジアミン化合物をさらに含有する、請求項1～20のいずれかに記載の硬化性組成物。
- 5 24. 炭素数が8以上のアルキル基及び／またはチオエーテル基を少なくとも有する4価の有機錫化合物をさらに含有する、請求項1～23のいずれかに記載の硬化性組成物。
25. 粒子径が0.5～2 μ mの炭酸カルシウムを含有し、前記樹脂を含まない場合には有機重合体100重量部に対し、前記有機重合体
10 を含まない場合には前記樹脂100重量部に対し、並びに前記樹脂及び有機重合体を含む場合にはその合計100重量部に対し、上記炭酸カルシウムが30～200重量部の割合で配合されている、請求項1～24のいずれかに記載の硬化性組成物。
26. 架橋可能な加水分解性シリル基を少なくとも1個有する前記
15 有機重合体が、少なくともアルコキシシリル基を有する(メタ)アクリル酸エステルを少なくとも含有するモノマー組成を、過酸化物を重合開始剤として用いたフリーラジカル重合法により重合することにより得られた重合体である、請求項1～25のいずれかに記載の硬化性組成物。
27. 導電化剤をさらに含む、請求項1～26のいずれかに記載の
20 硬化性組成物。
28. 請求項1～27のいずれかに記載の硬化性組成物からなることを特徴とするシーリング材。
29. 請求項1～27のいずれかに記載の硬化型組成物からなることを特徴とする接着剤。

図 1

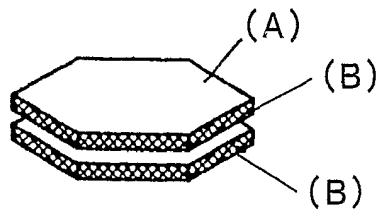
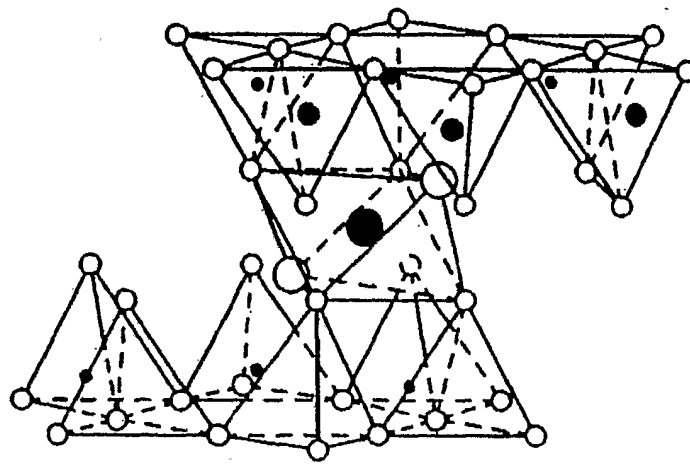
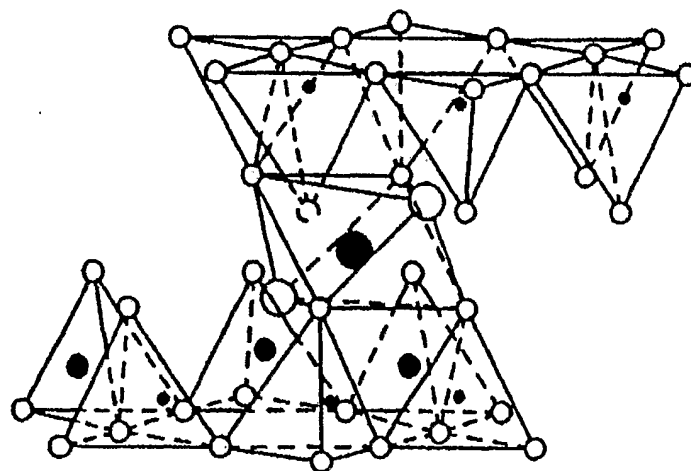


図 2



交換性カチオン (Na⁺等)



○ : 酸素 ○ : 水酸基 ● : アルミニウム、鉄、マグネシウム等
 • 及び ● : シリコン、アルミニウム等

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP02/09892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08L101/10, C08K3/34, C09K3/10, C09J183/04, C09J201/10, C09J11/04 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 ⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10, C09J5/00-201/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A P,A	JP 6-234887 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 23 August, 1994 (23.08.94), Claims; Par. No. [0075]; examples (Family: none) JP 2001-342201 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 11 December, 2001 (11.12.01), Claims; Par. Nos. [0034], [0065]; examples (Family: none)	1-4, 8-18, 24, 26, 27 5-7, 19-23, 25, 28, 29 1-29
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input 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 "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 19 December, 2002 (19.12.02)		Date of mailing of the international search report 14 January, 2003 (14.01.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁷ C08L101/10, C08K3/34, C09K3/10, C09J183/04,
 C09J201/10, C09J11/04

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. Cl⁷ C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09K3/10,
 C09J5/00-201/10

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

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)
 WPI/L

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
X A	JP 6-234887 A (三菱油化株式会社) 1994. 08. 23, 特許請求の範囲、第【0075】、実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8-18, 24, 26, 27 5-7, 19-23, 25, 28, 29
PA	JP 2001-342201 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2001. 12. 11, 特許請求の範囲、【0034】、【0065】、実施例 (ファミリーなし)	1-29

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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
 19. 12. 02

国際調査報告の発送日
 14.01.03

国際調査機関の名称及びあて先
 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

特許庁審査官 (権限のある職員)
 藤本 保 印
 4 J 9552
 電話番号 03-3581-1101 内線 3495