

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-143116

(P2019-143116A)

(43) 公開日 令和1年8月29日(2019.8.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 171/02 (2006.01)	C09J 171/02	4J040
C09J 133/00 (2006.01)	C09J 133/00	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2018-133972 (P2018-133972)	(71) 出願人	000003034 東亜合成株式会社
(22) 出願日	平成30年7月17日 (2018.7.17)		東京都港区西新橋1丁目14番1号
(62) 分割の表示	特願2018-26848 (P2018-26848) の分割	(72) 発明者	望月 克信 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合 成株式会社内
原出願日	平成30年2月19日 (2018.2.19)	Fターム(参考)	4J040 DF001 DF041 DF051 EE011 GA31 HC01 HD41 HD42 HD43 JB04 KA14 LA01 LA06

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、及び接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】作業性に優れ、かつ、硬化物の機械物性及び耐候性にも優れる硬化性組成物を含有する接着剤組成物を提供する。

【解決手段】反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体(A)、及び(メタ)アクリル系重合体(B)を含む硬化性組成物を含有する接着剤組成物であって、前記(メタ)アクリル系重合体(B)は、分子中に二重結合を0.01meq/g以上、0.11meq/g以下有するようになる。また、(メタ)アクリル系重合体(B)は、分子中に反応性シリル基を含まない。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体 (A)、及び (メタ) アクリル系重合体 (B) を含む硬化性組成物であって、

前記 (メタ) アクリル系重合体 (B) は、分子中に二重結合を 0.01 meq/g 以上、 0.11 meq/g 以下有し、かつ、分子中に反応性シリル基を有しない、硬化性組成物を含有することを特徴とする接着剤組成物。

【請求項 2】

前記 (メタ) アクリル系重合体 (B) は、重量平均分子量が $1,000$ 以上、 $50,000$ 以下である請求項 1 に記載の接着剤組成物。

10

【請求項 3】

前記 (メタ) アクリル系重合体 (B) は、 25 における粘度が $1,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上、 $300,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項 1 又は 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

前記 (メタ) アクリル系重合体 (B) は、当該 (メタ) アクリル系重合体を構成する全単量体単位中、炭素数 10 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステルを 5 質量% 以上含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

前記オキシアルキレン系重合体 (A) は、数平均分子量が $22,000$ 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

20

【請求項 6】

前記オキシアルキレン系重合体 (A) 及び前記 (メタ) アクリル系重合体 (B) の使用量は、質量比で $10 \sim 90 / 90 \sim 10$ である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

硬化促進剤として、錫系触媒、チタン系触媒及び 3 級アミン類からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物を含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

30

本発明は、硬化性組成物、及び、その接着剤組成物としての利用に関するものであり、より詳しくは、大気中などの水分により室温硬化して、優れた機械物性を発現する硬化物を形成し得る硬化性組成物、及び該硬化性組成物を含有する接着剤組成物に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

室温硬化型の反応性基を有する重合体を含む硬化性組成物としては、変成シリコーン系、ウレタン系、ポリサルファイド系及びアクリル系等の各種重合体を含む組成物が挙げられ、建築用途、電気・電子分野関連用途、自動車関連用途等における接着剤、シーリング材、塗料等として幅広く用いられている。例えば、変成シリコーン系重合体は、加水分解性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体をベースとする硬化性組成物であるが、作業性が良好で、破断伸びや破断強度などの機械的物性のバランスが良い材料であることから、接着剤やシーリング材のベースポリマーとして広く利用されている。

40

しかし、変成シリコーン系の重合体をベースポリマーとする硬化性組成物は、得られる硬化物の耐候性が不十分であるという課題を有することが知られている。このため、アクリル系重合体を含む硬化性組成物が提案されている。

【0003】

特許文献 1 には、アルコキシシリル基を有する特定のビニル重合体、末端にアルコキシシリル基を有するポリオキシアルキレン化合物、および特定分子量を有するポリプロピレングリコールまたはアルコキシシリル基を有さない特定のビニル重合体を含有するシーリ

50

ング材組成物が開示されている。特許文献2には、加水分解性シリル基を有するオキシアルキレン重合体および架橋性官能基を有する特定のビニル重合体を含むシーリング材組成物が開示されている。特許文献3には、加水分解性シリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体を構成単量体を含む特定のビニル重合体、及び加水分解性シリル基含有オキシアルキレン系重合体を含んでなる硬化性樹脂組成物がシーリング材および外装タイル用接着剤に好適に利用できることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2004-18748号公報

10

【特許文献2】国際公開第2008/059872号

【特許文献3】特開2014-118502号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1~3に記載された組成物から得られる硬化物は良好な機械物性を示し、耐候性も改善されている。しかし、耐候性向上に関する要求は高く、硬化性組成物に対しても更なる耐候性の改善が求められていた。また、一般に重合体を高分子量化することにより耐候性は改善される傾向にあるが、組成物が高粘度となるため塗工性及びハンドリングの点で問題が生じることが知られている。

20

【0006】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、低粘度であるため作業性に優れ、かつ、硬化物の機械物性及び耐候性にも優れる硬化性組成物、及び該硬化性組成物を含有する接着剤組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明者は、反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体及び(メタ)アクリル系重合体を含む硬化性組成物であって、当該(メタ)アクリル系重合体が特定量の二重結合を有することにより、硬化物並びに該硬化物を含有する接着剤の耐候性が向上することを見出した。本発明は、当該知見に基づいて完成したものである。本明細書によれば以下の手段を提供する。

30

【0008】

〔1〕反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体(A)、及び(メタ)アクリル系重合体(B)を含む硬化性組成物であって、

前記(メタ)アクリル系重合体(B)は、分子中に二重結合を0.01meq/g以上、1.0meq/g以下有する、硬化性組成物。

〔2〕前記(メタ)アクリル系重合体(B)は、重量平均分子量が1,000以上、50,000以下である前記〔1〕に記載の硬化性組成物。

〔3〕前記(メタ)アクリル系重合体(B)は、25における粘度が1,000mPa・s以上、300,000mPa・s以下である前記〔1〕又は〔2〕に記載の硬化性組成物。

40

〔4〕前記(メタ)アクリル系重合体(B)は、分子中に反応性シリル基を0.1個以上、2.2個以下有する前記〔1〕~〔3〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔5〕前記(メタ)アクリル酸系重合体(B)は、反応性シリル基としてジアルコキシシリル基を有する前記〔4〕に記載の硬化性組成物。

〔6〕前記(メタ)アクリル系重合体(B)は、当該(メタ)アクリル系重合体を構成する全単量体単位中、炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを5質量%以上含む前記〔1〕~〔5〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔7〕前記オキシアルキレン系重合体(A)は、数平均分子量が22,000以上である前記〔1〕~〔6〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

50

〔 8 〕前記オキシアルキレン系重合体（ A ）及び前記（メタ）アクリル系重合体（ B ）の使用量は、質量比で 10 ～ 90 / 90 ～ 10 である前記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔 9 〕硬化促進剤として、錫系触媒、チタン系触媒及び 3 級アミン類からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物を含む前記〔 1 〕～〔 8 〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔 10 〕前記〔 1 〕～〔 9 〕のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を含有することを特徴とする接着剤組成物。

【発明の効果】

【 0009 】

本発明の硬化性組成物は低粘度で作業性に優れる。また、当該組成物からは強度および伸び、並びに耐候性にも優れる硬化物が得られる。このため、優れた機械物性および高耐候性が求められる外装タイル用接着剤などの接着剤に好適に用いられる。

10

【発明を実施するための形態】

【 0010 】

以下、本発明を詳しく説明する。尚、本明細書において、「（メタ）アクリル」とは、アクリル及び/又はメタクリルを意味し、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味する。また、「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を意味する。

【 0011 】

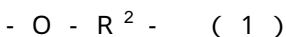
本発明の硬化性組成物は、（ A ）成分である反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体及び（ B ）成分である（メタ）アクリル系重合体を必須成分とするものである。以下に、各成分の詳細について説明する。

20

【 0012 】

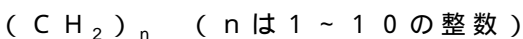
<（ A ）成分：反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体>

反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体は下記一般式（ 1 ）で表される繰り返し単位を含むものであれば、特に限定されない。

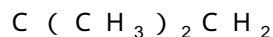
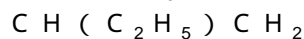
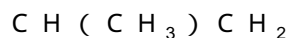


（式中、 R^2 は、2 価の炭化水素基である。）

上記一般式（ 1 ）における R^2 としては、以下のものが例示される。



30



上記オキシアルキレン系重合体は、上記繰り返し単位を 1 種又は 2 種以上を組み合わせ含んでもよい。これらの中でも、作業性に優れる点で、 $CH(CH_3)CH_2$ が好ましい。

【 0013 】

反応性シリル基を含有するオキシアルキレン系重合体に含まれる反応性シリル基は特に限定されず、アルコキシシリル基、ハロゲンシリル基、シラノール基等が挙げられるが、反応性を制御し易い点からアルコキシシリル基が好ましい。アルコキシシリル基の具体例としては、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基等が挙げられる。

40

【 0014 】

オキシアルキレン系重合体の製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば対応するエポキシ化合物又はジオールを原料として、 KOH のようなアルカリ触媒による重合法、遷移金属化合物 - ポルフィリン錯体触媒による重合法、複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、フォスファゼンを用いた重合法等が挙げられる。

また、上記オキシアルキレン系重合体は、直鎖状重合体又は分岐状重合体のいずれでもよい。また、これらを組み合わせ用いてもよい。

50

【0015】

オキシアルキレン系重合体1分子に含まれる反応性シリル基の数の平均値は、硬化物の接着性及び引張特性等の性能の観点から、好ましくは1~4個の範囲であり、より好ましくは1.5~3個の範囲である。

上記オキシアルキレン系重合体に含まれる反応性シリル基の位置は、特に限定されるものではなく、重合体の側鎖及び/又は末端とすることができる。

また、上記オキシアルキレン系重合体は、直鎖状重合体及び分岐状重合体のいずれでもよい。また、これらを組み合わせて用いてもよい。

【0016】

反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体の数平均分子量(Mn)は、機械物性の観点から好ましくは5,000以上であり、より好ましくは10,000以上であり、さらに好ましくは15,000以上である。Mnは、18,000以上であってもよく、22,000以上であってもよく、25,000以上であってもよい。Mnの上限値は硬化性組成物の塗工時の作業性(粘度)の観点から好ましくは60,000以下であり、より好ましくは50,000以下であり、さらに好ましくは40,000以下である。Mnの範囲は、上記の上限値及び下限値を組み合わせて設定することができるが、例えば、5,000以上60,000以下であり、15,000以上60,000以下であってもよく、18,000以上50,000以下であってもよく、22,000以上50,000以下であってもよい。

10

【0017】

反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体として市販品を使用してもよい。具体例としては、株式会社カネカ製「MSポリマーS203」、「MSポリマーS303」、「MSポリマーS810」、「サイリルSAT200」、「サイリルSAT350」、「サイリルEST280」及び「サイリルSAT30」、並びに、旭硝子株式会社製「エクセスターES-S2410」、「エクセスターES-S2420」及び「エクセスターES-S3430」(いずれも商品名)が例示される。

20

【0018】

<(B)成分:(メタ)アクリル系重合体>

(メタ)アクリル系重合体は、(メタ)アクリル系単量体に由来する構造単位を有する重合体であり、例えば、(メタ)アクリル系単量体を含む単量体混合物を重合することにより得ることができる。(メタ)アクリル系単量体は、分子中に(メタ)アクリロイル基を有する単量体であり、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル等が挙げられる。(メタ)アクリル系単量体の使用量は、(メタ)アクリル系重合体の全構成単量体に対し、好ましくは10~100質量%の範囲であり、より好ましくは30~100質量%の範囲であり、さらに好ましくは50~100質量%の範囲である。

30

【0019】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、具体的には(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ペンタデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシル、(メタ)アクリル酸ヘプタデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ノナデシル、(メタ)アクリル酸エイコシル、(メタ)アクリル酸ヘンイコシル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸テトラコシル、(メタ)アクリル酸ヘキサコシル、(メタ)アクリル

40

50

酸オクタコシル、(メタ)アクリル酸トリアコンチル、(メタ)アクリル酸ドトリアコンチル、(メタ)アクリル酸テトラトリアコンチル、(メタ)アクリル酸ヘキサトリアコンチル、(メタ)アクリル酸オクタトリアコンチル、(メタ)アクリル酸テトラコンチル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸イソウンデシル、(メタ)アクリル酸イソラウリル、(メタ)アクリル酸イソトリデシル、(メタ)アクリル酸イソテトラデシル、(メタ)アクリル酸イソペンタデシル、(メタ)アクリル酸イソヘキサデシル、(メタ)アクリル酸イソヘプタデシル、(メタ)アクリル酸イソステアリル、(メタ)アクリル酸イソノナデシル、(メタ)アクリル酸イソエイコシル、(メタ)アクリル酸イソヘンイコシル、(メタ)アクリル酸イソベヘニル、(メタ)アクリル酸イソテトラコシル、(メタ)アクリル酸イソヘキサコシル、(メタ)アクリル酸イソオクタコシル、(メタ)アクリル酸イソトリアコンチル、(メタ)アクリル酸イソドトリアコンチル、(メタ)アクリル酸イソテトラトリアコンチル、(メタ)アクリル酸イソヘキサトリアコンチル、(メタ)アクリル酸イソオクタトリアコンチル、(メタ)アクリル酸イソテトラコンチル等の直鎖状若しくは分岐状脂肪族アルキル基又は脂環式アルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が例示され、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、硬化物の機械物性の観点から炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましい。炭素数1~8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量は、(メタ)アクリル系重合体の全構成単量体に対し、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは30質量%以上であり、さらに好ましくは50質量%以上である。なお、上限値は100質量%であり、90質量%であってもよく、80質量%であってもよく50質量%であってもよい。

【0020】

また、上記の内、炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルを使用すると、オキシアルキレン系重合体との良好な相溶性が確保され、機械物性及び耐候性が良好となる点で好ましい。アルキル基の炭素数は好ましくは10~20であり、より好ましくは12~20である。炭素数10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルの使用量は、(メタ)アクリル系重合体の全構成単量体に対し、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、さらに好ましくは20質量%以上である。なお、上限は100質量%以下であり、90質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよく50質量%以下であってもよい。

【0021】

(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、具体的には(メタ)アクリル酸メトキシメチル、(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸メトキシブチル、(メタ)アクリル酸メトキシヘキシル、(メタ)アクリル酸エトキシメチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシブチル、(メタ)アクリル酸エトキシヘキシル、(メタ)アクリル酸プトキシメチル、(メタ)アクリル酸プトキシエチル、(メタ)アクリル酸プトキシブチル及び(メタ)アクリル酸プトキシヘキシル等が挙げられ、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、硬化物の機械的物性の観点から炭素数2~8のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルが好ましく、炭素数2~4のアルコキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルがより好ましい。(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステルの使用量は、(メタ)アクリル系重合体の全構成単量体に対し、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは30質量%以上であり、さらに好ましくは50質量%以上である。なお、上限は100質量%以下であり、90質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよく50質量%以下であってもよい。

【0022】

(メタ)アクリル系重合体は、分子中に反応性シリル基を有していてもよい。(メタ)アクリル系重合体が反応性シリル基を有する場合、硬化物の機械物性が良好なものとなる傾向がある。反応性シリル基の種類は特に限定されず、アルコキシシリル基、ハロゲンシリル基、シラノール基等が挙げられるが、反応性を制御し易い点からアルコキシシリル基

が好ましい。アルコキシシリル基の具体例としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシエトキシシリル基及びメトキシジエトキシシリル基等のトリアルコキシシリル基；メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基及びエチルジエトキシシリル基等のジアルコキシシリル基；ジメチルメトキシシリル基、ジメチルエトキシシリル基、ジエチルメトキシシリル基及びジエチルエトキシシリル基等のモノアルコキシシリル基が挙げられる。これらの内でも、硬化物が良好な伸びを示し、耐熱安定性にも優れる点で、ジアルコキシシリル基が好ましい。

【0023】

(メタ)アクリル系重合体が反応性シリル基を有する場合、重合体1分子に含まれる反応性シリル基の数の平均値は、硬化物の引張強度の観点から、好ましくは0.1個以上であり、より好ましくは0.2個以上である。反応性シリル基の数の平均値は、0.3個以上であってもよく、0.5個以上であってもよく、1.0個以上であってもよい。硬化物の伸びを確保する観点から、上限値は、好ましくは5.0個以下であり、より好ましくは4.0個以下であり、さらに好ましくは3.0個以下であり、一層好ましくは2.5個以下であり、より一層好ましくは2.2個以下である。反応性シリル基の数の平均値の範囲は、上記の上限値及び下限値を組み合わせて設定することができるが、例えば、0.1個以上5.0個以下であり、0.1個以上3.0個以下であってもよく、0.1個以上2.2個以下であってもよく、0.2個以上2.2個以下であってもよい。

上記(メタ)アクリル系重合体に含まれる反応性シリル基の位置は、特に限定されるものではなく、重合体の側鎖及び/又は末端とすることができる。

【0024】

反応性シリル基は、例えば、(メタ)アクリル系単量体及び反応性シリル基を有するビニル系単量体を含む単量体混合物を重合することにより得ることができる。

反応性シリル基を有するビニル系単量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等のビニルシラン類；(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸トリエトキシシリルプロピル、(メタ)アクリル酸ジメチルメトキシシリルプロピル及び(メタ)アクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル等のシリル基含有(メタ)アクリル酸エステル類；トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル等のシリル基含有ビニルエーテル類；トリメトキシシリルウンデカン酸ビニル等のシリル基含有ビニルエステル類等が例示され、これらの内の1種又は2種以上を用いることができる。

【0025】

(メタ)アクリル系重合体は、上記の単量体以外にこれらと共重合可能な他の単量体を共重合してもよい。

上記の他の単量体としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物等の官能基含有単量体；

(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸芳香族エステル類；

(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等のフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル類；

パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有オレフィン類

10

20

30

40

50

スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等の芳香族単量体；

無水マレイン酸；マレイン酸及びフマル酸等の不飽和ジカルボン酸、並びに、これらのモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；

マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物；

アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；

アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；

エチレン、プロピレン等のアルケン類；

ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；

塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられるが、これらに限らない。また、これらのうちの1種又は2種以上を用いることができる。

【0026】

(メタ)アクリル系重合体の重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」ともいう。)によるポリスチレン換算分子量で、硬化物の強度及び耐候性の観点から、好ましくは1,000以上であり、より好ましくは2,000以上であり、さらに好ましくは5,000以上であり、一層好ましくは10,000以上であり、より一層好ましくは15,000以上である。一方、作業性(低粘度)の観点から、Mwの上限値は好ましくは50,000以下であり、より好ましくは45,000以下であり、さらに好ましくは40,000以下であり、一層好ましくは35,000以下であり、より一層好ましくは30,000以下である。Mwは、20,000以下であってもよく、15,000以下であってもよい。Mwの範囲は、上記の上限値及び下限値を組み合わせて設定することができるが、例えば、1,000以上50,000以下であり、2,000以上45,000以下であってもよく、3,000以上40,000以下であってもよい。

【0027】

(メタ)アクリル系重合体の分子量分布は、重量平均分子量(Mw)を数平均分子量(Mn)で除した値(Mw/Mn)として算出される。Mw/Mnは、引張物性と作業性とのバランスの観点から好ましくは5.0以下であり、より好ましくは4.0以下であり、さらに好ましくは3.0以下であり、一層好ましくは2.5以下であり、より一層好ましくは2.0以下である。尚、Mw/Mnの下限値は通常1.0である。

【0028】

(メタ)アクリル系重合体の粘度は、25℃において好ましくは1,000 mPa・s以上であり、より好ましくは2,000 mPa・s以上である。粘度は3,000 mPa・s以上であってもよく、5,000 mPa・s以上であってもよく、10,000 mPa・s以上であってもよい。粘度の上限は、好ましくは300,000 mPa・s以下であり、より好ましくは180,000 mPa・s以下であり、さらに好ましくは100,000 mPa・s以下であり、一層好ましくは60,000 mPa・s以下である。粘度が1,000 mPa・s以上であれば、垂直面に塗布した際の垂れが抑制されるために好ましく、300,000 mPa・s以下にすることにより、硬化性組成物の作業性が良好になる。粘度の範囲は、上記の上限値及び下限値を組み合わせて設定することができるが、例えば、1,000 mPa・s以上300,000 mPa・s以下であり、2,000 mPa・s以上180,000 mPa・s以下であってもよく、3,000 mPa・s以上60,000 mPa・s以下であってもよい。

【0029】

本発明では、(メタ)アクリル系重合体は分子中に二重結合を有する。(メタ)アクリル系重合体が適当量の二重結合を有すると、例えば硬化物が屋外等に暴露されている期間

10

20

30

40

50

中に当該二重結合が反応し、適度に高分子量化するため、耐候性が向上する。このため、本発明では、(メタ)アクリル系重合体の粘度を抑制して作業性を確保しつつ、その硬化物は優れた耐候性を示すことができる。尚、上記メカニズムは推察であり、本発明の範囲を限定するものではない。

【0030】

(メタ)アクリル系重合体に含まれる二重結合の量は、上記耐候性への効果を発現する観点から0.01 meq/g以上有することを要する。二重結合の量は0.05 meq/g以上であってもよく、0.10 meq/g以上であってもよく、0.20 meq/g以上であってもよく、0.30 meq/g以上であってもよい。一方、二重結合の量が多過ぎると、暴露中に硬化物の架橋度が高くなりすぎて柔軟性が不足する結果、クラックが発生し易くなる傾向がある。このため、二重結合の量は、1.0 meq/g以下であり、好ましくは0.50 meq/g以下であり、より好ましくは0.30 meq/g以下である。二重結合の量の範囲は、上記の上限値及び下限値を組み合わせて設定することができるが、例えば、0.01 meq/g以上1.0 meq/g以下であり、0.05 meq/g以上1.0 meq/g以下であってもよく、0.10 meq/g以上0.50 meq/g以下であってもよい。

10

【0031】

二重結合の導入方法には特別の制限はなく、当業者に公知の方法を採用することができる。例えば、分子中に二重結合を複数有する単量体を共重合する方法や、官能基を有する(メタ)アクリル系重合体を製造した後、当該官能基と反応し得る官能基及び二重結合を有する化合物と反応する方法等が挙げられる。

20

【0032】

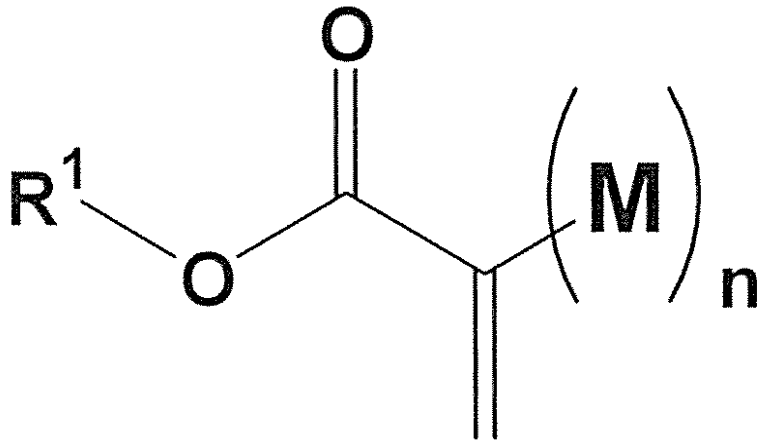
また、(メタ)アクリル酸系重合体の製造を高温条件下で行うことによっても二重結合を導入することができる。例えば、100以上の重合温度であれば、高温重合のために高分子鎖からの水素引き抜き反応に始まる切断反応が起こるため、分子末端に下記一般式(2)で表されるエチレン性不飽和結合を有する重合体を得られる。重合温度は好ましくは120以上であり、より好ましくは150以上である。重合温度は高い方が重合体中の二重結合濃度が高くなる傾向がある。上記方法によれば、簡便かつ生産性良く二重結合を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。さらに、分子量制御に多量の開始剤や連鎖移動剤等の不純物を含まず容易に製造することが可能となる。メルカプタン等の連鎖移動剤は耐候性の低下につながるため、使用しないことが好ましい。一方、分解反応による重合液の着色や分子量低下等の虞がなくなる点から、重合温度の上限は350

30

以下とすることが好ましい。上記の温度範囲で重合することにより、適度な分子量を有し、粘度が低く、無着色で夾雑物の少ない共重合体を効率よく製造することができる。すなわち、当該重合方法によれば、極微量の重合開始剤を使用すればよく、メルカプタンのような連鎖移動剤や、重合溶剤を使用する必要がなく、純度の高い共重合体を得ることができる。

【0033】

【化 1】



(2)

〔式中、Mは単量体単位を表し、nは重合度を表す自然数である。R¹は一価の有機基を表す。〕

【 0 0 3 4 】

上記一般式(2)におけるR¹としては、アルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、その他の置換基を有していてもよいアルキル基、フェニル基、ベンジル基、ポリアルキレングリコール基、ジアルキルアミノアルキル基、トリアルコキシシリルアルキル基、アルキルジアルコキシシリルアルキル基又は水素原子である。

【 0 0 3 5 】

(メタ)アクリル系重合体は、通常ラジカル重合によって製造することができる。溶液重合、塊状重合、分散重合いずれの方法を採用してもよく、また、リビングラジカル重合法を利用してもよい。反応プロセスは、バッチ式、セミバッチ式、連続重合のいずれの方法でもよい。これらの中でも、100～350の高温連続重合方法が好ましい。

【 0 0 3 6 】

一般に、重合体中に均一に架橋性官能基が導入された場合、該重合体を含む硬化性組成物の硬化性、及び得られる硬化物の耐候性等の物性が良好となる。この点、反応器に攪拌槽型反応器を用いた場合、組成分布(架橋性官能基の分布)や分子量分布の比較的狭い(メタ)アクリル系重合体を得ることができるため好ましい。また、連続攪拌槽型反応器を用いるプロセスが組成分布、分子量分布を狭くする点でより好ましい。

【 0 0 3 7 】

高温連続重合法としては、特開昭57-502171号公報、特開昭59-6207号公報、特開昭60-215007号公報等が開示された公知の方法に従えば良い。例えば、加圧可能な反応機を溶媒で満たし、加圧下で所定温度に設定した後、各単量体、及び必要に応じて重合溶媒とからなる単量体混合物を一定の供給速度で反応器へ供給し、単量体混合物の供給量に見合う量の重合液を抜き出す方法が挙げられる。また、単量体混合物には、必要に応じて重合開始剤を配合することもできる。その配合する場合の配合量としては、単量体混合物100質量部に対して0.001～2質量部であることが好ましい。圧力は、反応温度と使用する単量体混合物及び溶媒の沸点に依存するもので、反応に影響を及ぼさないが、前記反応温度を維持できる圧力であればよい。単量体混合物の滞留時間は、1～60分であることが好ましい。滞留時間が1分に満たない場合は単量体が十分に反応しない恐れがあり、未反応単量体が60分を越える場合は、生産性が悪くなってしまうことがある。好ましい滞留時間は2～40分である。

【 0 0 3 8 】

(メタ)アクリル系重合体を得るために用いる重合開始剤の例としては、所定の反応温度でラジカルを発生する開始剤であれば何でもよい。具体的には、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジ-t-ヘキシルパーオキシド、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノ

10

20

30

40

50

エート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、クメンヒドロパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリックアシッド)などのアゾ系化合物が挙げられる。重合開始剤はこれらの内の1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。重合開始剤として水素引き抜き能が高いものを使用した場合、得られる重合体の二重結合濃度が高くなる傾向がある。例えば、アゾ系化合物よりも有機過酸化物を使用した方が、二重結合濃度の高い重合体得られる傾向がある。

重合開始剤の使用量は、重合開始剤及び単量体の種類、所望する分子量、重合条件等により適宜調整することができるが、一般的には、使用する単量体100質量部に対して0.001~10質量部である。同じ分子量の重合体を得る場合、重合開始剤の使用量が少ないほど、得られる重合体中の二重結合濃度は高くなる傾向がある。

【0039】

(メタ)アクリル系重合体の製造に有機溶媒を用いる場合、有機炭化水素系化合物が適当であり、テトラヒドロフラン及びジオキサン等の環状エーテル類、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素化合物、酢酸エチル及び酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン及びシクロヘキサノン等のケトン類等、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類が例示され、これらの1種または2種以上を用いることができる。(メタ)アクリル酸エステル共重合体をよく溶解しない溶剤では、反応器の壁にスケールが成長しやすく洗浄工程等で生産上の問題がおきやすい。また、例えばイソプロパノール等の連鎖移動能の高い有機溶媒を使用した場合、得られる重合体中の二重結合濃度は低くなる傾向がある。

溶媒の使用量は、全ビニル単量体100質量部に対して、80質量部以下とすることが好ましい。80質量部以下とすることにより、短時間で高い転化率が得られる。より好ましくは、1~50質量部である。また、オルト酢酸トリメチル、オルト蟻酸トリメチル等の脱水剤を添加することもできる。

【0040】

(メタ)アクリル系重合体の製造には、公知の連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤を使用した場合、得られる重合体中の二重結合濃度は低くなる傾向がある。また、一般に、連鎖移動剤の使用量を増加することにより二重結合濃度は低下する。

【0041】

反応器から抜き出された反応液は、そのまま次の工程に進むか、あるいは蒸留等により未反応単量体、溶剤、および低分子量オリゴマー等の揮発性成分を留去することによって重合体を単離することができる。反応液から留去した未反応単量体、溶剤、および低分子量オリゴマーなどの揮発性成分の一部を原料タンクに戻すかまたは直接反応器に戻し、再度重合反応に利用することもできる。

このように未反応単量体および溶剤をリサイクルする方法は経済性の面から好ましい方法である。リサイクルする場合には、反応器内で望ましい単量体比と望ましい溶剤量を維持するように新たに供給する単量体混合物の混合比を決定する必要がある。

【0042】

重合体中に導入された二重結合は、ラジカル発生剤を添加して加熱条件下にて後処理することによりその量を低減することができる。ラジカル発生剤の添加量は、重合体100質量部に対して0.1~10質量部程度であるが、当該添加量が多いほど、二重結合濃度の低減効果は大きい。

加熱処理の際の加熱温度は50~130程度であるが、温度が低いほど二重結合濃度の低減効果は大きい。加熱温度は、好ましくは50~110の範囲であり、より好ましくは50~100の範囲である。

加熱処理時間は特に制限されるものではないが、残存するラジカル発生剤量が、重合体

10

20

30

40

50

に対して1質量%未満となるよう設定することが好ましい。当業者であれば、当該残存するラジカルを、使用するラジカル発生剤の活性化エネルギー、頻度因子及び反応温度から計算することができる。

【0043】

二重結合濃度は、後処理として(メタ)アクリル系重合体に水素付加を行うことによっても低減することができる。水素付加は、従来公知の方法を採用することができる。

即ち、重合体反応液に均一系触媒または不均一系触媒を添加した後、系内を水素雰囲気にし、圧力を常圧~10MPa、温度を20~180程度に加熱し、2~20時間ほど反応させる。均一系触媒の具体例としては、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等のロジウム錯体、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等のルテニウム錯体、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)白金等の白金錯体、カルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム等のイリジウム錯体等が挙げられる。一方、不均一系触媒としては、ニッケル、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、白金等の遷移金属をカーボン、シリカ、アルミナ、繊維、有機ゲル状物等に担持させた固体触媒が挙げられる。不均一系触媒の方が、ろ過等により容易に触媒が除去できるため、品質が安定する、高価な触媒が再利用できるといった点で好ましい。添加する触媒量としては、均一系触媒の場合、ビニル重合体に対して、10~1,000ppm程度である。不均一系触媒の場合、1,000~10,000ppm程度である。

【0044】

<硬化性組成物>

上記の通り、本発明の硬化性組成物は、(A)成分及び(B)成分を必須成分とするものである。ここで、得られる硬化物の耐候性及び機械物性が良好となる点で、上記(A)成分及び(B)成分の割合((A)/(B))は、質量比で好ましくは10~90/90~10であり、より好ましくは20~60/80~40である。

【0045】

本発明の硬化性組成物は、本発明により奏される効果を妨げない限りにおいて、(A)成分及び(B)成分以外の成分を含むことができる。係る成分には、充填材、可塑剤、老化防止剤、硬化促進剤、タック防止剤、密着性付与剤等が含まれる。

【0046】

充填材としては平均粒径0.02~2.0 μ m程度の軽質炭酸カルシウム、平均粒径1.0~5.0 μ m程度の重質炭酸カルシウム、酸化チタン、カーボンブラック、合成ケイ酸、タルク、ゼオライト、マイカ、シリカ、焼成クレイ、カオリン、ベントナイト、水酸化アルミニウム及び硫酸バリウム、ガラスバルーン、シリカバルーン、ポリメタクリル酸メチルバルーンが例示される。これら充填材により、硬化物の機械的な性質が改善され、強度や伸度を向上させることができる。

これらの中でも、物性改善の効果が高い、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム及び酸化チタンが好ましく、軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムとの混合物がより好ましい。充填剤の添加量は、(A)及び(B)成分の総量を100質量部とした場合、20~300質量部が好ましく、より好ましくは、50~200質量部である。上記のように軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの混合物とする場合には、軽質炭酸カルシウム/重質炭酸カルシウムの質量割合が90/10~50/50の範囲であることが好ましい。

【0047】

可塑剤としては、液状ポリウレタン樹脂、ジカルボン酸とジオールとから得られたポリエステル系可塑剤；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ポリアルキレングリコールのエーテル化物あるいはエステル化物；スクロース等の糖類多価アルコールに、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合した後、エーテル化又はエステル化して得られた糖類系ポリエーテル等のポリエーテル系可塑剤；ポリ- -メチルスチレン等のポリスチレン系可塑剤；架橋性官能基を有さない

10

20

30

40

50

ポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの内、架橋性官能基を有さないポリ(メタ)アクリレートが硬化物の耐候性等の耐久性の点で好ましい。中でも、Mwが1,000~7,000の範囲であり、且つ、ガラス転移温度が-30以下のものがより好ましい。

【0048】

硬化性組成物における可塑剤の使用量は、(A)成分及び(B)成分を含めた総量を100質量部とした場合、好ましくは0~100質量部の範囲であり、0~80質量部の範囲であってもよく、0~50質量部の範囲であってもよい。

【0049】

老化防止剤としては、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物及びシュウ酸アニリド系化合物などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系化合物などの光安定剤、ヒンダードフェノール系などの酸化防止剤、熱安定剤、またはこれらの混合物である老化防止剤を用いることができる。

紫外線吸収剤としては、BASF社製の商品名「チヌビン571」、「チヌビン1130」、「チヌビン327」が例示される。光安定剤としては同社製の商品名「チヌビン292」、「チヌビン144」、「チヌビン123」、三共社製の商品名「サノール770」が例示される。熱安定剤としては、BASF社製の商品名「イルガノックス1135」、「イルガノックス1520」、「イルガノックス1330」が例示される。紫外線吸収剤/光安定剤/熱安定剤の混合物であるBASF社製の商品名「チヌビンB75」を使用してもよい。

【0050】

硬化促進剤としては、錫系触媒、チタン系触媒及び3級アミン類等の公知の化合物を使用することができる。

錫系触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセトナート、ジオクチル錫ジラウレート等が挙げられる。具体的には、日東化成社製の商品名「ネオスタンU-28」、「ネオスタンU-100」、「ネオスタンU-200」、「ネオスタンU-220H」、「ネオスタンU-303」、「SCAT-24」等が例示される。

チタン系触媒としては、例えば、テトライソプロピルチタネート、テトラn-ブチルチタネート、チタンアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセチルアセトナート、ジブトキシチタンジアセチルアセトナート、ジイソプロポキシチタンジアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンラクテート等が挙げられる。

3級アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、ヘキサメチレントトラミン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)、ジアザビシクロノネン(DBN)、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等が挙げられる。

【0051】

硬化促進剤の使用量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量に対し、好ましくは0.1~5質量部であり、より好ましくは0.5~2質量部である。

【0052】

タック防止剤としては、アクリル系オリゴマーである東亜合成社製の商品名「アロニックスM8030」、「M8100」、「M309」、または光重合開始剤との混合物、桐油、亜麻仁油などの飽和脂肪酸油、出光石油社製の商品名「R15HT」、日本曹達社製の商品名「PBB3000」、日本合成化学者製の商品名「ゴーセラック500B」などが例示される。

【0053】

密着性付与剤としては、信越シリコーン社製の商品名「KBM602」、「KBM603」、「KBE602」、「KBE603」、「KBM902」、「KBM903」などのアミノシラン類等が例示される。

10

20

30

40

50

その他にも、オルト蟻酸メチル、オルト酢酸メチル、及びビニルシラン等の脱水剤、有機溶剤等を配合してもよい。

【0054】

前記硬化性組成物は、接着剤に好適に利用できる。建材用の接着剤分野では10年以上を保障する高い耐候性、耐久性が求められ、本発明の接着剤組成物はその要求を満足することができる。特に外壁のタイル接着等では外観と接着性の維持が長期に渡って求められ、その要求に応ずることができる。本発明の接着剤組成物は、前記硬化性組成物を含有するものであり、必要によりその他の成分が常法に従って配合される。

【0055】

本発明の接着剤組成物は、エポキシ樹脂が添加されたものであっても良い。かかるエポキシ樹脂としては、例えばエピクロルヒドリン-ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、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-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、ヒダントイン型エポキシ樹脂などが例示される。さらに、テトラ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、グリセリンなどのごとき多価アルコールのグリシジルエーテル、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化物等が例示されるが、これらに限定されるものではなく、一般に使用されているエポキシ樹脂が使用されうる。これらのエポキシ樹脂のうちではとくにエポキシ基を少なくとも分子中に2個含有するものが、硬化に際し反応性が高く、また硬化物が3次元網目をつくりやすいなどの点から好ましい。これらの中でもビスフェノールA型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがより好ましい。

【0056】

エポキシ樹脂は、本発明の全重合体（反応性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体（A）および（メタ）アクリル系重合体（B）の合計質量）100質量部を基準として、1~100質量部となるように配合して使用することが好ましい。エポキシ樹脂が100質量部を超えると耐候性が低下する場合がある。

【0057】

また、エポキシ樹脂を使用する場合は、エポキシ樹脂の硬化剤を併用することが好ましい。エポキシ樹脂の硬化剤としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、m-キシレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の1級アミン、 $(CH_3)_2N(CH_2)_nN(CH_3)_2$ （式中nは1~10の整数）で示される直鎖状ジアミン、 $(CH_3)_2-N(CH_2)_n-CH_3$ （式中nは0~10の整数）で示される直鎖第3級アミン、テトラメチルグアニジン、 $N\{(CH_2)_nCH_3\}_3$ （式中nは1~10の整数）で示されるアルキル第3級モノアミン、トリエタノールアミン、ピペリジン、N,N'-ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、ピリジン、ピコリン、ジアザビスクロウンデセン、ベンジルジメチルアミン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、BAS F社製ラミロンC-260、CIBA社製Araldit HY-964およびロームアンドハース社製メンセンジアミン等の第2級または第3級アミン、1,2-エチレンビス(イソペンチリデンイミン)、1,2-ヘキシレンビス(イソペンチリデンイミン)、1,2-プロピレンビス(イソペンチリデンイミン)、p,p-ピフェニレンビス(イソペンチリデンイミン)、1,2-エチレンビス(イソプロピリデンイミン)、1,3-プロピレンビス(イソプロピリデンイミン)、p-フェニレンビス(イソペンチリデンイミン)等のケチミン、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピ

ロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の酸無水物、各種ポリアミド樹脂、ジシアンジアミドおよびその誘導体および各種イミダゾール類等が例示される。かかる硬化剤の使用量は、エポキシ樹脂 100 質量部に対し、5 質量部～100 質量部が好ましい。

【0058】

本発明で提供される接着剤組成物は反応性シリル基を有するため、上記エポキシ樹脂を使用する場合は、反応性シリル基とエポキシ基の両方に反応可能な基を有する化合物を添加することにより硬化した接着剤組成物の強度を向上させることもできる。反応性シリル基とエポキシ基の両方に反応可能な基を有する化合物の具体例としては、例えば N - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (- 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 - (- アミノエチル) - - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - アミノプロピルトリメトキシシランおよび - アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

【0059】

本発明で提供される接着剤組成物は、前記硬化性組成物を含有する。そのため、接着剤の用途において前記硬化性組成物の効果を発揮することができるとともに、上塗り塗料との密着性を向上させることができる。また、特に、外装用タイル接着剤において、前記硬化性組成物の効果を高く発揮することができる。

【0060】

本発明の硬化性組成物は、全ての配合成分を予め配合密封保存し、塗布後空気中の湿分を吸収することにより硬化する 1 成分型として調製することが可能である。また、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合組成物を使用前に混合する 2 成分型として調製することもできる。取扱いが容易で、塗布時の調合混合の間違いも少ない 1 成分型がより好ましい。

20

【実施例】

【0061】

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。尚、本発明は、これらの実施例により限定されるものではない。尚、以下において「部」及び「%」は、特に断らない限り質量部及び質量%を意味する。

製造例、実施例及び比較例で得られた重合体の分析方法、並びに硬化性組成物から得られた硬化物の評価方法について以下に記載する。

30

【0062】

<二重結合量の定量方法>

$^1\text{H-NMR}$ の測定により、5.5 ppm 付近にある二重結合に結合した水素に由来するシグナルの積分値、及び 3.0～4.5 ppm にあるエステル基に隣接した炭素に結合した水素に由来するシグナルの積分値の比、並びに重合体の組成から、重合体の質量当たりの二重結合濃度を算出した。

【0063】

<分子量測定>

ゲル浸透クロマトグラフ装置（型式名「HLC-8320」、東ソー社製）を用いて、下記の条件よりポリスチレン換算による数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を得た。また、得られた値から分子量分布（ M_w/M_n ）を算出した。

40

測定条件

カラム：東ソー製 TSK gel Super Multipore HZ - M x 4 本

カラム温度：40

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI

【0064】

<(メタ)アクリル系重合体に含まれる反応性シリル基の平均数>

反応性シリル基であるアルコキシシリル基の数（平均数） $f(\text{Si})$ は全構成単量体を 1

50

00質量部とした場合の反応性シリル基を有する単量体の質量部から、下記式を用いて算出した。

$$f(Si) = \{ \text{シリル基単量体の質量部} / (\text{シリル基単量体の分子量} \times 100 / M_n) \}$$

【0065】

< (メタ) アクリル系重合体の粘度 >

TV E - 20 H型粘度計 (塩水 / 平板方式、東機産業社製) を用いて、下記の条件下で E 型粘度を測定した。

測定条件

コーン形状：角度 $1^\circ 34'$ 、半径 24 mm (10000 mPa · s 未満)

角度 3° 、半径 7.7 mm (10000 mPa · s 以上)

温度：25 ± 0.5

【0066】

< 耐候性試験 (1) >

各硬化性組成物を厚さ 2 mm でテフロン (登録商標) のシートに塗布し、23、50 % RH の条件下で 1 週間養生して硬化シートを作製した。得られた硬化物をメタリングウェザーメーター (ダイプラ・ウィンテス社製「DAIPLA METAL WEATHER KU - R5NCI - A」) に入れ、促進耐候試験を行った。条件は照射 63、70 % RH、照度 80 mW / cm² とし、2 時間に 1 回 2 分間のシャワーで試験を実施した。外観にクラック、ブリード等の異常が生じ始めた時間を記録した。

【0067】

< 耐候性試験 (2) >

各硬化性組成物を厚さ 2 mm でテフロン (登録商標) のシートに塗布し、23、50 % RH の条件下で 1 週間養生して硬化シートを作製した。得られた硬化物をメタリングウェザーメーター (ダイプラ・ウィンテス社製「DAIPLA METAL WEATHER KU - R5NCI - A」) に入れ、促進耐候試験を行った。条件は照射 63、70 % RH、照度 80 mW / cm² とし、2 時間に 1 回 2 分間のシャワーの試験を 1000 時間実施した。1000 時間後に、表面状態の目視確認 (クラック発生の有無) および色差計 (日本電色社製分光色彩計 SE - 2000) により色差 (E) を求め、退色の程度から耐候性の評価を行った。なお、色差 (E) は、分光色彩計で測定された明度 (L*)、赤 - 緑方向の色度 (a*) および黄 - 青方向の色度 (b*) の値を下記式に代入することで求めた。

【数 1】

$$\Delta E = \sqrt{(L_{1000}^* - L_0^*)^2 + (a_{1000}^* - a_0^*)^2 + (b_{1000}^* - b_0^*)^2}$$

L_{1000}^* : 1000 時間後の L*

L_0^* : 初期の L*

a_{1000}^* : 1000 時間後の a*

a_0^* : 初期の a*

b_{1000}^* : 1000 時間後の b*

b_0^* : 初期の b*

【0068】

< 引張試験 >

各硬化性組成物を厚さ 2 mm でテフロン (登録商標) のシートに塗布し、23、50 % RH の条件下で 1 週間養生して硬化シートを作成した。得られた硬化物より引張試験用ダンベル (JIS K 6251 3 号型) を作成し、引張試験機 (オートグラフ AGS - J、島津製作所社製) を用いて、引張速度 200 mm / 分の条件下での破断伸び及び破

10

20

30

40

50

断強度を測定した。

【0069】

< 接着強度試験 >

JIS A5557(2006) 外装タイル張り用有機系接着剤における接着強さ試験方法に準拠して、モルタル板と外装モザイクタイルを用いて試験を行った。

モルタル板(TP技研製、10×50×50mm)に、接着剤を約5mmの厚みで塗布し、くし目ごてで引いたのち、JIS A5209の規定に適合する市販の外装モザイクタイル(45×45mm)を接着させた。23℃、50%RHの条件で4週間養生させた後、タイル側およびモルタル側に専用治具を取り付け、引張試験機(オートグラフAGS-J、島津製作所社製)を用いて、23℃条件下、引張速度3mm/分で引張試験を行うことにより、接着強さを測定した。

【0070】

(A)成分：オキシアルキレン系重合体の製造

合成例1(オキシアルキレン系重合体A-1の製造)

オイルジャケットを備えた容量1000mLの加圧式攪拌槽型反応器に、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体(0.05g)、ポリプロピレングリコール(Mn:2000、50g)、プロピレングリコール(520g)を入れ、120℃に加熱し、圧力変化がなくなるまで反応させた。次いで、120℃で1時間真空加熱し、揮発成分を留去させた。その後、ナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液(15.2g)を加え、100℃で1時間減圧し、メタノールを留去した。次いで、塩化アリル(6.3g)を加え、100℃で2時間加熱を行った。その後、反応液を、水(300mL)で2回洗浄し、塩を除去した。100℃で2時間真空加熱による脱水を行った後、塩化白金酸6水和物(0.02g)、メチルジメトキシシラン(8.3g)を加え、4時間反応させ、ポリプロピレングリコールの両端シリル化物を得た。GPC測定の結果、Mn:19000、Mw:20700であった。

【0071】

合成例2(オキシアルキレン系重合体A-2の製造)

オイルジャケットを備えた容量1000mLの加圧式攪拌槽型反応器に、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体(0.05g)、ポリプロピレングリコール(Mn:2000、50g)、プロピレングリコール(500g)を入れ、120℃に加熱し、圧力変化がなくなるまで反応させた。次いで、120℃で1時間真空加熱し、揮発成分を留去させた。その後、ナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液(10.1g)を加え、100℃で1時間減圧し、メタノールを留去した。次いで、塩化アリル(4.2g)を加え、100℃で2時間加熱を行った。その後、反応液を、水(300mL)で2回洗浄し、塩を除去した。100℃で2時間真空加熱による脱水を行った後、塩化白金酸6水和物(0.02g)、メチルジメトキシシラン(5.6g)を加え、4時間反応させ、ポリプロピレングリコールの両端シリル化物を得た。GPC測定の結果、Mn:25800、Mw:29000であった。

【0072】

(B)成分：(メタ)アクリル系重合体の製造

合成例3((メタ)アクリル系重合体B-1の製造)

重合工程

オイルジャケットを備えた容量1000mLの加圧式攪拌槽型反応器の温度を265℃に保った。次いで、反応器の圧力を一定に保ちながら、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン(東レ・ダウコーニング社製、商品名「Z6033」、以下「DMS」という。)を3.3部、アクリル酸テトラデシル(以下、「TDA」という。)を10部、アクリル酸2-エチルヘキシル(以下、「HA」という)を66.7部、メタクリル酸メチル(以下、「MMA」という)を20部、メチルエチルケトン(以下、「MEK」という)を20部、重合開始剤としてジ-t-ブチルパーオキサイド(日油製、商品名「パーブチルD」、以下、「DTBP」という)を0.2部からなる単量体混合物を、一定

10

20

30

40

50

の供給速度（48 g / 分、滞留時間：12分）で原料タンクから反応器に連続供給を開始し、単量体混合物の供給量に相当する反応液を出口から連続的に抜き出した。反応開始直後に、一旦反応温度が低下した後、重合熱による温度上昇が認められたが、オイルジャケットの温度を制御することにより、反応温度を264～266に保持した。

単量体混合物の供給開始から温度が安定した時点を、反応液の採取開始点とし、これから25分間反応を継続した結果、1.2kgの単量体混合液を供給し、1.2kgの反応液を回収した。その後反応液を薄膜蒸発器に導入して、未反応モノマー等の揮発成分を分離して濃縮液を得た。

【0073】

後処理工程

次いで、窒素置換したフラスコに、上記重合工程で得られた濃縮液を100部入れ、液温が90になるまで、窒素を流しながら加熱攪拌した。90になった時点でラジカル発生剤であるt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日油社製、商品名「パーヘキシルO」）を0.5部添加し、90に保ちながら16時間攪拌することにより（メタ）アクリル系重合体B-1を得た。重合体の性状について、表1に示した。

【0074】

合成例4～8（（メタ）アクリル系重合体B-2～B-6の製造）

合成例3の重合工程後に得られた濃縮液を使用し、後処理工程におけるラジカル発生剤（パーヘキシルO）の添加量及び処理条件を表1の通り変更した以外は合成例3と同様の操作により、（メタ）アクリル系重合体B-2～B-6を得た。各重合体の性状について、表1に示した。

【0075】

合成例9～19（（メタ）アクリル系重合体B-7～B-17の製造）

重合工程で使用する原料及び反応器内温、並びに、後処理工程におけるラジカル発生剤（パーヘキシルO）の添加量及び処理条件を表1～3の通り変更した以外は合成例3と同様の操作により、（メタ）アクリル系重合体B-7～B-17を得た。尚、合成例16（（メタ）アクリル系重合体B-14）では、重合工程後に得られた濃縮液の後処理は実施しなかった。各重合体の性状について、表1～3に示した。

【0076】

合成例20（（メタ）アクリル系重合体B-18の製造）

還流冷却器のついたフラスコに、酢酸ブチル（100部）を入れ、オイルバスで内温を122に保ち、攪拌を行った。滴下ポートにて、DMS（3部）、BA（57部）、HA（20部）、TDA（10部）、MMA（10部）、ABN-E（4部）、の混合液を、4時間かけて滴下した。さらに122に保ちながら、2時間攪拌した。その後、エバポレーターにより、90、10mmHgの条件下、反応液の脱溶剤を行い、揮発成分を分離することにより（メタ）アクリル系重合体B-18を得た。重合体の性状について、表3に示した。

【0077】

合成例21（（メタ）アクリル系重合体B-19の製造）

合成例3において、後処理工程前の濃縮液を（メタ）アクリル系重合体B-19とした。重合体の性状について、表3に示した。

【0078】

合成例22～23（（メタ）アクリル系重合体B-20～B-21の製造）

重合工程で使用する原料及び反応器内温を表3の通り変更した以外は合成例20と同様の操作により、（メタ）アクリル系重合体B-20～B-21を得た。各重合体の性状について、表3に示した。

【0079】

10

20

30

40

【表 1】

		合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8	合成例 9	
(メタ)アクリル重合体		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	
重合	単量体	BA							
		HA	66.7						66
		TDA	10						10
		MMA	20						20
		DMS	3.3						4
		TMS							
	溶媒	IPA							20
		MOA							
		MEK	20						20
		BAC							
重合 開始剤	DTBP	0.2						1	
	DTHP								
	ABN-E								
反応器内温(°C)		265						260	
後 処 理	樹脂分		100	100	100	100	100	100	
	ラジカル 発生剤	PHO	0.5	3	3.6	5	7	7	4.2
		AIBN							
	処理温度(°C)		90	90	90	85	85	80	90
	処理時間(hr)		16	16	16	24	24	32	16
物 性 値	Mw		2600	2800	2800	3000	3200	3300	1800
	Mn		1500	1600	1600	1600	1700	1700	1200
	粘度(mPa·s)		3200	3300	3300	3500	3800	3900	2200
	1分子中のシリル基数		0.20	0.21	0.21	0.21	0.23	0.23	0.21
	二重結合濃度 (meq/g)		0.80	0.37	0.28	0.11	0.06	0.03	0.27

10

20

【 0 0 8 0 】

【表 2】

		合成例 10	合成例 11	合成例 12	合成例 13	合成例 14	合成例 15	合成例 16	
(メタ)アクリル重合体		B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	
重合	単量体	BA	57.2	57.2	67.2	60.2	62.2	62.2	62.2
		HA	20	20	20	20	20	20	20
		TDA	10	10		10	10	10	10
		MMA	10	10	10	7	5	5	5
		DMS	2.8		2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
		TMS		2.8					
	溶媒	IPA	10	10	10	10	5	3	3
		MOA	5	5	5	5	5	5	5
		MEK	5	5	5	5	5	5	5
		BAC							
重合 開始剤	DTBP								
	DTHP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.02	0.02	0.02	
	ABN-E								
反応器内温(°C)		192	192	192	184	184	180	176	
後 処 理	樹脂分		100	100	100	100	100	後処理 なし	
	ラジカル 発生剤	PHO							
		AIBN	1	1	1	1	1		
	処理温度(°C)		96	96	96	96	96		
	処理時間(hr)		4	4	4	4	4		
物 性 値	Mw		12000	12000	12300	18500	33200	42000	56200
	Mn		4500	4400	4400	4900	6900	8200	9400
	粘度(mPa·s)		32000	33000	35000	39000	68000	90000	150000
	1分子中のシリル基数		0.54	0.53	0.53	0.59	0.83	0.99	1.13
	二重結合濃度 (meq/g)		0.10	0.12	0.08	0.08	0.05	0.04	0.04

10

20

【 0 0 8 1 】

【表 3】

		合成例 17	合成例 18	合成例 19	合成例 20	合成例 21	合成例 22	合成例 23	
(メタ)アクリル重合体		B-15	B-16	B-17	B-18	B-19	B-20	B-21	
重合	単量体	BA	50.9	48	57		57.2	60	
		HA	70	20	20	20	66.7	20	20
		TDA	10	10	10	10	10	10	10
		MMA	20	10	10	10	20	10	10
		DMS		9.1	12	3	3.3	2.8	
	TMS								
	溶媒	IPA		10	10				
		MOA		5	5				
		MEK	20	5	5		20		
		BAC				100		150	150
	重合 開始剤	DTBP	0.2				0.2		
		DTHP		0.1	0.1				
		ABN-E				4		6	6
反応器内温(°C)		265	192	192	122	265	92	92	
後 処 理	樹脂分		100	100	100				
	ラジカル 発生剤	PHO	3.6			後処理 なし	後処理 なし	後処理 なし	後処理 なし
		AIBN		1	1				
	処理温度(°C)		90	96	96				
	処理時間(hr)		16	4	4				
Mw		2800	12000	12000	12000				
Mn		1500	4600	4700	5300	1500	4700	4600	
粘度(mPa·s)		3200	32000	32000	40000	2800	35000	36000	
1分子中のシリル基数		0	1.80	2.43	0.69	0.20	0.57	0	
二重結合濃度 (meq/g)		0.26	0.15	0.15	0.11	1.08	検出下限 以下	検出下限 以下	

10

20

【0082】

表 1 ~ 3 に示された化合物の詳細は以下の通り。

BA : アクリル酸ブチル

HA : アクリル酸 2 - エチルヘキシル

30

TDA : アクリル酸トリデシル

MMA : メタクリル酸メチル

DMS : 3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン

TMS : 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

IPA : イソプロピルアルコール

MOA : オルソ酢酸メチル

MEK : メチルエチルケトン

BAC : 酢酸ブチル

DTBP : ジ - t - ブチルパーオキシド

DTHP : ジ - t - ヘキシルパーオキシド

40

ABN-E : 2 , 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル)

PHO : t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート (日油社製、商品名「パーヘキシル O」)

AIBN : 2 , 2' - アゾビス (イソブチロニトリル)

【0083】

硬化性組成物の調製及び評価

実施例 1 ~ 26、比較例 1 ~ 3

上記合成例で得られたオキシアルキレン系重合体 (A 成分) 及び (メタ) アクリル系重合体 (B 成分)、並びに市販の原料を表 4 ~ 6 に示す割合で配合し、プラネタリーミキサーを用いて、温度 60 °C、10 Torr の条件で 1 時間混合することにより硬化性組成物

50

を得た。各組成物から得られた硬化物について耐候性試験(1)及び引張試験を行い、結果を表4～表6に示した。

【0084】

【表4】

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
配 合	A成分	A-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		A-2										
	B成分	(メタ)アクリル系 重合体名	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10
		部数	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	可塑剤	PPG	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	軽質炭カル	CCR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	重質炭カル	スーパーSS	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	酸化チタン	R820	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	老化防止剤	チヌビンB75	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硬化触媒	U220H	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		ナーセムチタン										
		DBU										
	密着性付与剤	SH6020	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
脱水剤	SZ6300	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
物 性	耐候性(クラック発生時間)		1100	1300	1400	1500	1500	1500	1100	1900	1700	1400
	破断強度 (MPa)		1.08	1.08	1.1	1.07	1.06	1.07	1.02	1.12	1.18	1.11
	破断伸び率 (%)		580	590	590	590	580	590	560	650	590	620

10

20

40

【0085】

【表5】

			実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
配 合	A成分	A-1	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		A-2								50		
	B成分	(メタ)アクリル系 重合体名	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	B-8	B-8	B-8
		部数	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	可塑剤	PPG	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	軽質炭カル	CCR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	重質炭カル	スーパーSS	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	酸化チタン	R820	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	老化防止剤	チヌビンB75	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	硬化触媒	U220H	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
		ナーセムチタン										2
		DBU	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		2
	密着性付与剤	SH6020	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
脱水剤	SZ6300	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
物 性	耐候性(クラック発生時間)		1900	1900	1800	1800	1100	1300	1200	2100	1900	1900
	破断強度 (MPa)		1.05	1.1	1.02	1.05	0.91	1.25	1.35	0.97	1.04	1.01
	破断伸び率 (%)		570	560	530	520	600	530	500	720	620	660

30

【0086】

【表 6】

		実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	比較例1	比較例2	比較例3	
配 合	A成分	A-1	5	15	30	70	95	50	50	50	
		A-2									
	B成分	(メタ)アクリル系 重合体名	B-8	B-8	B-8	B-8	B-8	B-18	B-19	B-20	B-21
		部数	95	85	70	30	5	50	50	50	50
	可塑剤	PPG	50	50	50	50	50	50	50	50	
	軽質炭カル	CCR	100	100	100	100	100	100	100	100	
	重質炭カル	スーパーSS	50	50	50	50	50	50	50	50	
	酸化チタン	R820	5	5	5	5	5	5	5	5	
	老化防止剤	チヌビンB75	2	2	2	2	2	2	2	2	
	硬化触媒	U220H	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		ナーセムチタン									
		DBU									
	密着性付与剤	SH6020	3	3	3	3	3	3	3	3	3
脱水剤	SZ6300	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
物 性	耐候性(クラック発生時間)	1400	1800	1800	1200	1000	1800	600	800	700	
	破断強度 (MPa)	0.93	0.97	1.08	1.04	1.02	1.08	1.04	1.06	0.88	
	破断伸び率 (%)	510	520	550	640	660	640	480	540	560	

10

20

【0087】

表4～表6に示された化合物の詳細は以下の通り。

PPG：エクセノール2020（旭硝子株式会社製）

CCR：軽質炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、商品名「白艶華CCR」）

スーパーSS：重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、商品名「スーパーSS」）

R820：酸化チタン（石原産業社製）

チヌビンB75：老化防止剤（BASFジャパン社製）

U220H：ジブチル錫ジアセチルアセトナート（日東化成社製）

ナーセムチタン：ジブトキシチタンジアセチルアセトナート（日本化学産業社製、商品名「ナーセムチタン」）

30

DBU：1,8-ジアザビシクロ〔5,4,0〕ウンデセン-7

SH6020：3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング社製）

SZ6030：ビニルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング社製）

【0088】

実施例1～26は、本発明の硬化性組成物に関する評価であり、耐候性及び機械物性ともに良好な結果が示された。また、耐候性試験(1)及び引っ張り試験において、各硬化性組成物を厚さ2mmでテフロン（登録商標）のシートに塗布した際の作業性（塗布しやすさ）は、何れも良好であった。したがって、本発明で提供される硬化性組成物は、耐候性、機械物性並びに、作業性に優れており、シーリング材などに好適に利用することができる。

40

一方、比較例1～3は、(メタ)アクリル系重合体の二重結合濃度が本発明で規定する範囲外である硬化性組成物についての実験例である。二重結合濃度の高い(メタ)アクリル系重合体（比較例1）、二重結合濃度の低い(メタ)アクリル系重合体（比較例2及び3）ともに、得られる硬化物の耐候性は十分なものではなかった。

【0089】

接着剤組成物の調製及び評価

実施例27～30、比較例4～5

オキシアルキレン系重合体（A成分）として旭硝子社製エクセスターS-3430を用

50

い、上記合成例で得られた(メタ)アクリル系重合体(B成分)、並びに市販の原料を表7に示す割合で配合し、プラネタリーミキサーを用いて、温度60、10 Torrの条件で1時間混合することにより接着剤組成物を得た。各組成物について耐候性試験(2)及び接着強度試験を行い、結果を表7に示した。

【0090】

【表7】

		実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	比較例4	比較例5	
配 合	A成分	エクセスター ES-S3430	55	55	55	55	55	
	B成分	(メタ)アクリル系 重合体名	B-4	B-8	B-11	B-14	B-19	B-20
		部数	55	55	55	55	55	55
	可塑剤	PPG	40	40	40	40	40	40
	エポキシ樹脂	jER828	3	3	3	3	3	3
	エポキシ硬化剤	jERキュアH30	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	軽質炭カル	CCR	75	75	75	75	75	75
	重質炭カル	スーパーSS	75	75	75	75	75	75
	カーボンブラック	#45	2	2	2	2	2	2
	酸化チタン	R820	4	4	4	4	4	4
	老化防止剤	チヌビンB75	2	2	2	2	2	2
	硬化触媒	U220H	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	密着性付与剤	S340	3	3	3	3	3	3
	脱水剤	SZ6300	2	2	2	2	2	2
物 性	耐候性	表面状態	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	クラック	変化なし
		色差 ΔE	14	6	5	3	15	23
	接着強さ	強度(MPa)	1.1	1.4	1.4	1.3	1.1	1.2
		破壊状態	凝集	凝集	凝集	凝集	凝集	凝集

10

20

30

【0091】

表7に示された化合物の詳細は以下の通り。

PPG：エクセノール2020（旭硝子株式会社製）

jER828：エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製）

jERキュアH30：エポキシ硬化剤（三菱ケミカル社製）

CCR：軽質炭酸カルシウム（白石カルシウム社製、商品名「白艶華CCR」）

スーパーSS：重質炭酸カルシウム（丸尾カルシウム社製、商品名「スーパーSS」）

#45：カーボンブラック（三菱ケミカル社製）

R820：酸化チタン（石原産業社製）

チヌビンB75：老化防止剤（BASFジャパン社製）

U220H：ジブチル錫ジアセチルアセトナート（日東化成社製）

S340：ケチミン系シランカップリング剤 サイラエース（JNC社製）

SZ6030：ビニルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング社製）

【0092】

接着強度試験の結果、実施例27～30および比較例4～5は、いずれも、強度、破壊状態とも問題はなく、接着剤として使用できるレベルにあることが分かった。また、耐候性試験(2)において、各硬化性組成物を厚さ2mmでテフロン（登録商標）のシートに塗布した際の作業性（塗布しやすさ）は、各実施例、比較例ともに良好であった。また、接着強度試験において、モルタル板に接着剤を約5mmの厚みで塗布し、くし目ごてで引いたのち、外装モザイクタイルを接着させるという一連の接着操作時の各工程の作業性は

40

50

、いずれも良好であった。

一方、耐候性試験(2)の結果、(メタ)アクリル系重合体(B成分)が分子中に適度な量の二重結合を有する実施例27~30は、表面状態の変化がなく、色差(E)も小さいことが分かった。これに対して、過度な量の二重結合を含む(メタ)アクリル系重合体(B成分)を用いた比較例4では、表面にクラックが発生し、耐候性が不十分となることが分かった。一つの理由として、二重結合の反応が適量を超えて進行したため、表面の柔軟性が失われたこと等が推定される。また、二重結合を持たない(メタ)アクリル系重合体(B成分)を用いた比較例5は、退色が顕著であり、耐候性が不十分となることが分かった。一つの理由として、二重結合の反応による分子量の上昇がないため、炭酸カルシウムを接着剤内部に保持する力が不足し、炭酸カルシウムが接着剤表面でむき出しになることで退色(白化)が進むこと等が推定される。

10

接着強度試験および耐候性試験(2)の結果より、本発明で提供される接着剤組成物は、接着強度、耐候性、並びに、作業性に優れることが理解される。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明の硬化性組成物は、大気中の水分等により常温で硬化し、優れた耐候性と機械物性を有する硬化物が得られる。また、適度な粘度を有することから、作業性にも優れる。よって、外装タイル用接着剤などの接着剤に向けた硬化性組成物として好適である。