

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6261966号
(P6261966)

(45) 発行日 平成30年1月17日(2018.1.17)

(24) 登録日 平成29年12月22日(2017.12.22)

(51) Int.Cl. F1
CO8G 59/00 (2006.01) CO8G 59/00

請求項の数 6 (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2013-247936 (P2013-247936)	(73) 特許権者	000000941 株式会社カネカ
(22) 出願日	平成25年11月29日(2013.11.29)		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(65) 公開番号	特開2015-105324 (P2015-105324A)	(74) 代理人	110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
(43) 公開日	平成27年6月8日(2015.6.8)	(72) 発明者	春増 達郎 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会 社カネカ内
審査請求日	平成28年9月20日(2016.9.20)	(72) 発明者	城野 秀治 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会 社カネカ内
		審査官	中村 英司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合体分子鎖を構成する結合原子のうち末端から20%にあたる個数の原子上に置換する基に反応性ケイ素基を平均して1.0個より多く有する反応性ケイ素基含有重合体(A)、

エポキシ樹脂(B)、

シラノール縮合触媒(C)、

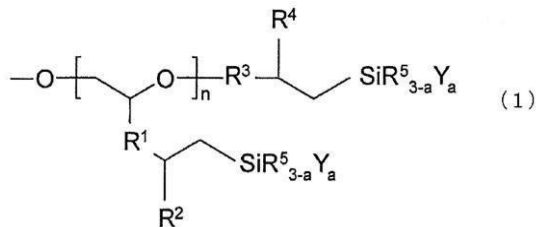
エポキシ硬化剤(D)

を含有し、

反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、エポキシ樹脂(B)を1~100重量部、シラノール縮合触媒(C)を0.001~20重量部、さらにエポキシ樹脂(B)100重量部に対して、エポキシ硬化剤(D)を0.1~300重量部、それぞれ含有し、

反応性ケイ素基含有重合体(A)の末端部位が、一般式(1)：

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ独立に 2 価の炭素数 1 ~ 6 の結合基であり、隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 R^2 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、または炭素数 1 から 10 の炭化水素基である。 n は 1 から 10 の整数である。 R^5 はそれぞれ独立に、炭素原子数 1 から 20 の置換あるいは非置換の炭化水素基である。 Y は水酸基または加水分解性基である。 a は 1、2、3 のいずれかである。) で表される構造を有するものである硬化性組成物。

10

【請求項 2】

シラノール縮合触媒が、有機錫化合物、カルボン酸金属塩、カルボン酸、アルコキシ金属、および無機酸からなる群より選択される少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

反応性ケイ素基含有重合体 (A) の主鎖がポリオキシアルキレン系重合体である請求項 1 または 2 に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 4】

反応性ケイ素基を 1 つの末端に平均して 1.0 個より多く有する反応性ケイ素基含有重合体 (A)、エポキシ硬化剤 (D) を含有する A 液、

エポキシ樹脂 (B)、シラノール縮合触媒 (C) を含有する B 液、
 からなる 2 液型の硬化性組成物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。

30

【請求項 6】

重合体分子鎖を構成する結合原子のうち末端から 20% にあたる個数の原子上に置換する基に反応性ケイ素基を平均して 1.0 個より多く有する反応性ケイ素基含有重合体 (A)、

エポキシ樹脂 (B)、

シラノール縮合触媒 (C)、

エポキシ硬化剤 (D)

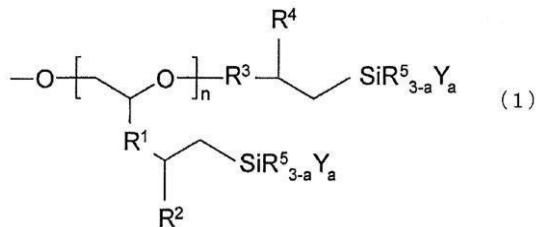
を含有する硬化性組成物の製造方法であって、

反応性ケイ素基含有重合体 (A) 100 重量部に対して、エポキシ樹脂 (B) を 1 ~ 100 重量部、シラノール縮合触媒 (C) を 0.001 ~ 20 重量部、さらにエポキシ樹脂 (B) 100 重量部に対して、エポキシ硬化剤 (D) を 0.1 ~ 300 重量部、それぞれ含有し、

40

反応性ケイ素基含有重合体 (A) の末端部位が、一般式 (1) :

【化 2】



(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ独立に2価の炭素数1~6の結合基であり、隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 R^2 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、または炭素数1から10の炭化水素基である。 n は1から10の整数である。 R^5 はそれぞれ独立に、炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。 Y は水酸基または加水分解性基である。 a は1、2、3のいずれかである。)で表される構造を有するものであり、

反応性ケイ素基含有重合体(A)が、末端に水酸基を有する重合体に、水酸基に対して0.6当量以上のアルカリ金属塩を作用させた後、炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物と反応させ、さらに、炭素-炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させた後、炭素-炭素不飽和基に対し、ヒドロシリル化反応で反応性ケイ素基を導入することによって得られるものである硬化性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応性ケイ素基含有重合体を含有する硬化性組成物に関し、かかる硬化性組成物は速硬化性を示し、かつその硬化物が優れた強度と良好な復元率を有するため、多くの用途に使用可能である。

【背景技術】

【0002】

反応性ケイ素基含有重合体は、湿分反応性ポリマーとして知られており、接着剤、シーリング剤、コーティング剤、塗料、粘着剤等の多くの工業製品に含まれ、幅広い分野で利用されている(特許文献1)。

【0003】

このような反応性ケイ素基含有重合体の重合体成分としては、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体や(メタ)アクリル酸エステル系共重合体などの各種重合体が知られているが、中でもポリオキシアルキレン系重合体は、室温において比較的 low 粘度で取扱い易く、また反応後に得られる硬化物も良好な弾性を示すなどの特徴から、その適用範囲は広い。

【0004】

反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体を用いた硬化性組成物は、強度が求められる接着剤に用いられる場合、エポキシ樹脂を混合させることによって強度を向上させる方法が知られている(特許文献2、3)。

【0005】

一方、1つの末端に複数の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の合成方法についても知られている(特許文献4、5)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許1801280号

【特許文献2】特開昭61-148225号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2004-075847号公報

【特許文献4】特開2005-272733号公報

【特許文献5】特開平3-79627号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、本発明者らが鋭意検討したところ、前記特許文献2、3に記載の技術においては、得られる硬化物の応力緩和しやすい、すなわち復元性にさらなる改良の余地があることも判明した。

【0008】

なお、前記特許文献4、5に記載の技術では、1つの末端に複数の反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体に加えて、さらに特定のエポキシ樹脂を添加することに関し、記載も示唆も無い。

【0009】

本発明は、上記実情を鋭意検討した結果、完成されたものであり、その目的は、速硬化性であって、かつ優れた強度と良好な復元率を示す硬化物を得ることができる硬化性組成物を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を備える。即ち本発明は、反応性ケイ素基を1つの末端に平均して1個より多く有する反応性ケイ素基含有重合体(A)、

エポキシ樹脂(B)、

シラノール縮合触媒(C)、

エポキシ硬化剤(D)

を含有する硬化性組成物、に関する。

【0011】

本発明に係る硬化性組成物は、反応性ケイ素基含有重合体(A)と共に、特定のエポキシ樹脂(B)およびエポキシ硬化剤(D)を含有する。これにより、硬化性組成物の硬化物の強度が向上する。

【0012】

その一方で、併用する反応性ケイ素基含有重合体に関し、何ら工夫がされない場合、特に硬化性組成物の硬化速度、あるいは硬化物の復元率に課題がある場合があった。

【0013】

しかしながら、本発明に係る硬化性組成物においては、シラノール縮合触媒(C)およびエポキシ硬化剤(D)を使用し、かつ特定のエポキシ樹脂(B)と併用する反応性ケイ素基含有重合体(A)が、反応性ケイ素基を1つの末端に平均して1.0個より多く有する。その結果、本発明に係る硬化性組成物は速硬化性を有しつつ、その硬化物は優れた強度、復元率、および高耐候性を示す。かかる効果が得られる理由は以下の如く推測できる。

【0014】

高分子鎖の末端に炭素-炭素不飽和結合や反応性ケイ素基などの反応性基を有する高分子は、反応性基の反応を利用して、高分子鎖を伸ばしたり、架橋ネットワークを構築することができる。このような高分子は、この性質を利用して、高分子の性状を変化させ、粘着性能を発揮させたり、ゴム状硬化物を形成したりし、多様な用途に使用されている。この際、反応性基は高分子鎖の末端にあることが有利に働くことが知られている。高分子鎖を伸ばして粘着性能を付与させる目的においては、末端に反応性基を有することで分子鎖延長が効率的に行われる。また、3次元架橋によって、硬化物を得る際にも、分子鎖末端に反応性基を有することで、架橋点間分子量を確保することができ、高分子主鎖構造の特徴が硬化物物性に反映され、強靱な硬化物を得ることが可能となる。

【0015】

10

20

30

40

50

ここで、通常知られている反応性ケイ素基含有重合体は、末端に1つだけ炭素-炭素不飽和結合を有する重合体に対し、炭素-炭素不飽和結合に対してシリル基を付加させて(ヒドロシリル化反応)、反応性ケイ素基を導入することにより合成されるのが一般的である。しかしながら、かかるヒドロシリル化反応では、副反応として炭素-炭素不飽和結合の異性化が起こり、内部オレフィンが生成することが知られている。このため、炭素-炭素不飽和結合に対して100%反応性ケイ素基を導入することは困難である。すなわち、末端に1つだけ炭素-炭素不飽和結合を有する重合体に対して、ヒドロシリル化反応により反応性ケイ素基を導入した場合、全ての末端に100%反応性ケイ素基を導入することは難しい。そのため、得られた反応性ケイ素基含有重合体の反応には必然的に欠陥が生じてしまう。欠陥を有する反応性ケイ素基含有重合体を用いて、硬化物を得ようとする

10

【0016】

一方、本発明に係る硬化性組成物に主成分として含まれる反応性ケイ素基含有重合体(A)は、後述するとおり、1つの末端部位に1.0個よりも多い炭素-炭素不飽和結合を有する末端構造重合体を出発原料として製造されており、最終的に得られる反応性ケイ素基も、1つの末端部位に平均して1.0個よりも多く有することになる。つまり、本発明に係る硬化性組成物に主成分として含まれる反応性ケイ素基含有重合体(A)は、欠陥なく、1つの末端部位に反応性ケイ素基を平均して1.0個よりも多く有するため、特定のエポキシ樹脂(B)、シラノール縮合触媒(C)およびエポキシ硬化剤(D)と併用すること

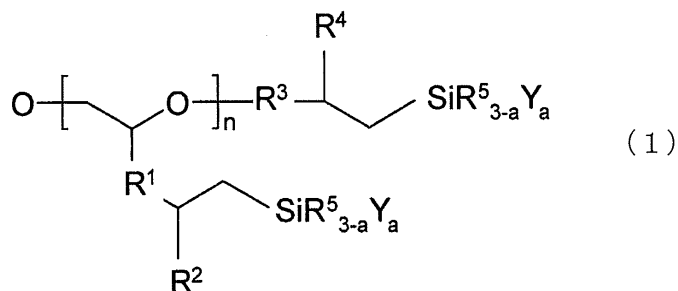
20

により、これら四者の相乗効果が発揮される。その結果として、本発明に係る硬化性組成物は速硬化性を有しつつ、かかる重合体を含有する硬化性組成物の硬化物は、優れた強度、良好な還元率、および高耐候性を示す。

【0017】

上記硬化性組成物において、反応性ケイ素基含有重合体(A)の末端部位が一般式(1)：

【化1】



30

(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ独立に2価の炭素数1~6の結合基であり、隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 R^2 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、または炭素数1から10の炭化水素基である。 n は1から10の整数である。 R^5 はそれぞれ独立に、炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。 Y は水酸基または加水分解性基である。 a は1、2、3のいずれかである。)で表される構造を有することが好ましい。

40

【0018】

上記硬化性組成物において、反応性ケイ素基含有重合体(A)の主鎖がポリオキシアルキレン系重合体であることが好ましい。

【0019】

上記硬化性組成物において、反応性ケイ素基含有重合体(A)が、末端に水酸基を有する重合体に、水酸基に対して0.6当量以上のアルカリ金属塩を作用させた後、炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物と反応させ、さらに、炭素-炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させた後、炭素-炭素不飽和基に対し、ヒドロシリル

50

化反応で反応性ケイ素基を導入することによって得られるものであることが好ましい。

【0020】

上記硬化性組成物において、反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、エポキシ樹脂(B)を1~100重量部、シラノール縮合触媒(C)を0.001~20重量部、さらにエポキシ樹脂(B)100重量部に対して、エポキシ硬化剤(D)を0.1~300重量部、それぞれ含有することが好ましい。

【0021】

上記硬化性組成物は、反応性ケイ素基を1つの末端に平均して1個より多く有する反応性ケイ素基含有重合体(A)、エポキシ硬化剤(D)を含有するA液、エポキシ樹脂(B)、シラノール縮合触媒(C)を含有するB液、からなる2液型の硬化性組成物であることが好ましい。

10

【0022】

さらに、本発明は、前記いずれかに記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物に関する。

【発明の効果】

【0023】

本発明に係る硬化性組成物では、反応性ケイ素基を1つの末端に平均して1.0個より多く有する反応性ケイ素基含有重合体(A)と、特定のエポキシ樹脂(B)、シラノール縮合触媒(C)およびエポキシ硬化剤(D)の四者を併用する。その結果、これら四者の相乗効果により、本発明に係る硬化性組成物は速硬化性を示しつつ、得られる硬化物は優れた強度と良好な復元率を示す。

20

【発明を実施するための形態】

【0024】

本発明に係る硬化性組成物は、反応性ケイ素基を1つの末端に平均して1.0個より多く有する反応性ケイ素基含有重合体(A)、エポキシ樹脂(B)、シラノール縮合触媒(C)、エポキシ硬化剤(D)を含有する。そして、かかる反応性ケイ素基含有重合体(A)は、反応性ケイ素基を1つの末端に平均して1.0個より多く有する点が特徴である。

【0025】

本発明における末端とは、重合体分子鎖における鎖末端およびその近傍構造を含む。より具体的には、重合体分子鎖を構成する結合原子のうち末端から20%より好ましくは10%にあたる個数の原子上に置換する基と定義してもよい。また、結合原子数で表現すると、末端部位とは、重合体分子鎖の末端から30原子、より好ましくは20原子までを末端部位と定義してもよい。

30

【0026】

<<反応性ケイ素基含有重合体(A)>>

本発明の反応性ケイ素基含有重合体(A)は、反応性ケイ素基を1つの末端に平均して1.0個より多く有する。

【0027】

反応性ケイ素基含有重合体(A)の反応性ケイ素基は、1つの末端に平均して1.0個より多く有していれば良いが、1.1個以上であることが好ましく、1.5個以上であることがより好ましく、2.0個以上であることがさらに好ましい。また、上限は5個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましい。

40

【0028】

反応性ケイ素基含有重合体(A)1分子中に含まれる、1.0個より多い反応性ケイ素基を有する末端構造は、平均して0.5個以上であることが好ましく、1.0個以上であることがより好ましく、1.1個以上であることがさらに好ましく、1.5個以上であることが最も好ましい。上限は、4個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましい。

【0029】

反応性ケイ素基含有重合体(A)は、末端部位以外に反応性ケイ素基を有しても構わな

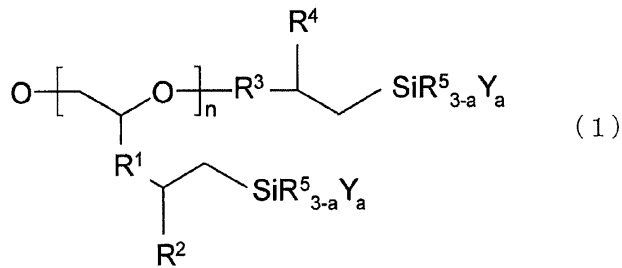
50

いが、末端部位にのみ有することが好ましい。

【0030】

本発明においては、反応性ケイ素基含有重合体(A)の末端部位が一般式(2)：

【化2】



10

(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ独立に2価の炭素数1~6の結合基であり、隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 R^2 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、または炭素数1から10の炭化水素基である。 n は1から10の整数である。 R^5 はそれぞれ独立に、炭素原子数1から20の置換あるいは非置換の炭化水素基である。 Y は水酸基または加水分解性基である。 a は1、2、3のいずれかである。)であることが好ましい。

【0031】

R^1 としては、例えば、 CH_2OCH_2 、 CH_2O 、 CH_2 を挙げることができるが、好ましくは、 CH_2OCH_2 である。

20

【0032】

R^2 としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基を挙げることができるが、好ましくは、水素原子、メチル基である。

【0033】

R^3 としては、例えば、 CH_2 、 CH_2CH_2 を挙げることができるが、好ましくは、 CH_2 である。

【0034】

R^4 としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基を挙げることができるが、好ましくは、水素原子、メチル基である。

30

【0035】

R^5 としては、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基、 N,N -ジエチルアミノメチル基、を挙げることができるが、好ましくは、メチル基、エチル基、クロロメチル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、である。

【0036】

Y としては、例えば、水酸基、水素、ハロゲン、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。これらの中では、加水分解性が穏やかで取扱いやすいことからメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

40

【0037】

反応性ケイ素基含有重合体(A)の反応性ケイ素基($\text{SiR}^5_{3-a}\text{Y}_a$)としては、具体的には、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリス(2-プロペニルオキシ)シリル基、トリアセトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジメトキシエチルシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(クロロメチル)ジエトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N,N -ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基、(N,N -ジエチルアミノメチル)ジエトキシシリル基などがあげられるが、これらに限定されない。これらの中では、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシ

50

シリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N,N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基高い活性を示し、良好な機械物性を有する硬化物が得られるため好ましい。活性の観点から、トリメトキシシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基が特に好ましく、安定性の観点から、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基が特に好ましく、安全性の観点から、メチルジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基が特に好ましく、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基は、製造が容易であるためより好ましい。

【0038】

<主鎖構造>

反応性ケイ素基含有重合体(A)の主鎖構造は、直鎖状であってもよいし、分岐鎖を有していてもよい。本発明の反応性ケイ素基含有重合体(A)は末端に反応性基を局在化させてあることが特徴であることから、主鎖構造は直鎖状であることが好ましい。

【0039】

反応性ケイ素基含有重合体(A)の主鎖骨格には特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができ、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレン-ポリオキシブチレン共重合体などのポリオキシアルキレン系重合体；エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレンなどとの共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび/またはスチレンなどとの共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル及びスチレンなどとの共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体などの飽和炭化水素系重合体；アジピン酸などの二塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル系モノマーをラジカル重合して得られる(メタ)アクリル酸エステル系重合体、(メタ)アクリル酸系モノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレンなどのモノマーをラジカル重合して得られる重合体などのビニル系重合体；前記重合体中でのビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； ϵ -カプロラクタムの開環重合によるポリアミド6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるポリアミド6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるポリアミド6・10、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるポリアミド11、 ϵ -アミノラウロラクタムの開環重合によるポリアミド12、前記のポリアミドのうち2成分以上の成分を有する共重合ポリアミドなどのポリアミド系重合体；例えば、ビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体；ジアルキルフタレート系重合体などの有機重合体があげられる。上記各重合体はブロック状、グラフト状などに混在していてもよい。このなかでも、ポリイソブチレン、水添ポリイソプレン、水添ポリブタジエンなどの飽和炭化水素系重合体や、ポリオキシアルキレン系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体が比較的ガラス転移温度が低いこと、得られる硬化物が耐寒性に優れることから好ましく、ポリオキシアルキレン系重合体がより好ましい。

【0040】

反応性ケイ素基含有重合体(A)は、上記した各種主鎖骨格のうち、いずれか1種の主鎖骨格を有していてもよく、異なる主鎖骨格を有する重合体の混合物であってもよい。また、混合物については、それぞれの重合体を別々に製造したものを混合してもよいし、任意の混合組成になるように同時に製造してもよい。

【0041】

反応性ケイ素基含有重合体(A)のガラス転移温度は、特に限定は無いが、20以下であることが好ましく、0以下であることがより好ましく、-20以下であることが特に好ましい。ガラス転移温度が20を上回ると、冬季または寒冷地での粘度が高くな

10

20

30

40

50

り、取り扱い難くなる場合があり、また、硬化物の柔軟性が低下し、伸びが低下する場合がある。前記ガラス転移温度はJ I S K 7 1 2 1 規定の測定方法に則ったD S C 測定により求めることができる。

【 0 0 4 2 】

飽和炭化水素系重合体、ポリオキシアルキレン系重合体および(メタ)アクリル酸エステル系重合体などの有機重合体は、接着剤やシーリング材のベースポリマーとして使用した際に、低分子量成分の接着基材への移行などによる汚染が少なく好ましい。

【 0 0 4 3 】

また、ポリオキシアルキレン系重合体および(メタ)アクリル酸エステル系重合体が、透湿性が高く1液型組成物にした場合に深部硬化性に優れ、更に接着性にも優れることから好ましく、ポリオキシアルキレン系重合体が特に好ましい。

10

【 0 0 4 4 】

反応性ケイ素基含有重合体(A)の数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算分子量において3,000~100,000、より好ましくは3,000~50,000であり、特に好ましくは3,000~30,000である。数平均分子量が3,000未満では、反応性ケイ素基の導入量が多くなり、製造コストの点で不都合になる場合があり、100,000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。

【 0 0 4 5 】

反応性ケイ素基含有重合体(A)の分子量としては、反応性ケイ素基導入前の有機重合体前駆体を、J I S K 1 5 5 7 の水酸基価の測定方法と、J I S K 0 0 7 0 に規定されたよう素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、有機重合体の構造(使用した重合開始剤によって定まる分岐度)を考慮して求めた末端基換算分子量で示すことも出来る。反応性ケイ素基含有重合体の末端基換算分子量は、有機重合体前駆体の一般的なGPC測定により求めた数平均分子量と上記末端基換算分子量の検量線を作成し、反応性ケイ素基含有重合体のGPCにより求めた数平均分子量を末端基換算分子量に換算して求めることも可能である。

20

【 0 0 4 6 】

反応性ケイ素基含有重合体(A)の分子量分布(Mw/Mn)は特に限定されないが、狭いことが好ましく、2.0未満が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.5以下がさらに好ましく、1.4以下が特に好ましく、1.2以下が最も好ましい。反応性ケイ素基含有重合体(A)の分子量分布はGPC測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量から求めることが出来る。

30

【 0 0 4 7 】

< 反応性ケイ素基含有重合体(A)の合成方法 >

次に、反応性ケイ素基含有重合体(A)の合成方法について説明する。

【 0 0 4 8 】

反応性ケイ素基含有重合体(A)は、重合によって得られた水酸基末端重合体の1つの末端に2個以上の炭素-炭素不飽和結合を導入した後、炭素-炭素不飽和結合と反応する反応性ケイ素基含有化合物を反応させて得ることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

より具体的には、反応性ケイ素基含有重合体(A)は、末端に水酸基を有する重合体に、水酸基に対して0.6当量以上のアルカリ金属塩を作用させた後、炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物と反応させ、さらに、炭素-炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させた後、炭素-炭素不飽和基に対し、ヒドロシリル化反応で反応性ケイ素基を導入することによって得られるものであることが好ましい。

40

【 0 0 5 0 】

以下に上記好ましい合成方法について説明する。

【 0 0 5 1 】

(重合)

反応性ケイ素基含有重合体(A)の主鎖として、ポリオキシアルキレン系重合体を用い

50

る場合には、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体等の複合金属シアン化物錯体触媒を用いた、水酸基を有する開始剤にエポキシ化合物を重合させる方法が分子量分布（ M_w/M_n ）の小さい水酸基末端重合体を得られる為に好ましい。

【0052】

水酸基を有する開始剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、低分子量のポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、アリルアルコール、ポリプロピレンモノアリルエーテル、ポリプロピレンモノアルキルエーテル等の水酸基を1個以上有するものが挙げられる。

【0053】

エポキシ化合物としては、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類、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、等のグリシジルエーテル類、等が挙げられる。このなかでもプロピレンオキサイドが好ましい。

10

【0054】

（炭素 - 炭素不飽和結合の導入）

1つの末端に2個以上の炭素 - 炭素不飽和結合を導入する方法としては、水酸基末端含有重合体に、アルカリ金属塩を作用させた後、次に先ず炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物を反応させ、次いで炭素 - 炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させる方法を用いるのが好ましい。この方法を用いることで、重合体主鎖の分子量や分子量分布を重合条件によって制御しつつ、さらに反応性基の導入を効率的かつ安定的に行うことが可能となる。

20

【0055】

本発明では、水酸基末端含有重合体に、炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物を反応させる際にアルカリ金属塩を用いているが、アルカリ金属塩を用いることによって、全ての重合体の末端部位に均一に炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物を反応させることができる。アルカリ金属塩ではなく、複合金属シアン化物錯体触媒を用いた場合には、分子量の小さい重合体に選択的に炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物が反応してしまい、一部の重合体の末端部位に局所的に炭素 - 炭素不飽和結合が導入されてしまうため好ましくない。

【0056】

本発明で用いるアルカリ金属塩としては、水酸化ナトリウム、ナトリウムアルコキシド、水酸化カリウム、カリウムアルコキシド、水酸化リチウム、リチウムアルコキシド、水酸化セシウム、およびセシウムアルコキシドなどがあげられる。取り扱いの容易さと溶解性から、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドが好ましく、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシドがより好ましい。入手性の点でナトリウムメトキシドが特に好ましい。アルカリ金属塩は溶剤に溶解した状態で使用してもよい。

30

【0057】

本発明で用いるアルカリ金属塩の添加量としては、重合体の水酸基に対するモル比の下限が0.5以上が好ましく、0.6以上がより好ましく、0.7以上、0.8以上がさらにより好ましい。上限は1.2以下が好ましく、1.0以下がより好ましい。アルカリ金属塩の添加量が少なすぎると、反応が十分に進行しないし、添加量が多すぎるとアルカリ金属塩が不純物として残留してしまい、副反応が進行してしまう虞がある。

40

【0058】

アルカリ金属塩は、ポリオキシアルキレン系重合体中の水酸基をアルコキシ化させるために使用するが、この反応を効率的に進行させるために、水分や水酸基含有重合体以外のアルコール分を反応系中から除去するのが好ましい。除去するためには、公知の方法を利用すれば良く、例えば加熱蒸発、減圧脱揮、噴霧気化、薄膜蒸発、共沸脱揮などを利用できる。

【0059】

アルカリ金属塩を作用させる際の温度としては、50 以上 150 以下が好ましく、

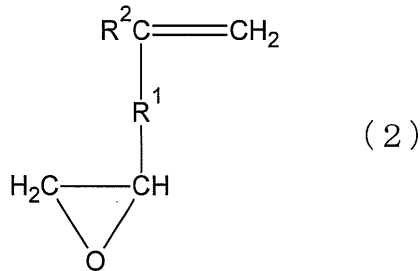
50

110 以上140 以下がより好ましい。アルカリ金属塩を作用させる際の時間としては、10分以上5時間以下が好ましく、30分以上3時間以下がより好ましい。

【0060】

本発明で用いる炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物として、特に一般式(2) :

【化3】



10

(式中の R^1 、 R^2 は上記と同じである。) で表される化合物が好適に使用できる。具体的には、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ブタジエンモノオキシド、1,4-シクロペンタジエンモノエポキシドが反応活性の点から好ましく、アリルグリシジルエーテルが特に好ましい。

20

【0061】

本発明で用いる炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物の添加量は、重合体に対する炭素 - 炭素不飽和結合の導入量や反応性を考慮して任意の量を使用できる。特に、重合体に含有される水酸基に対するモル比の下限が0.2以上であることが好ましく、0.5以上がより好ましい。上限は、5.0以下であることが好ましく、2.0以下であることがより好ましい。

【0062】

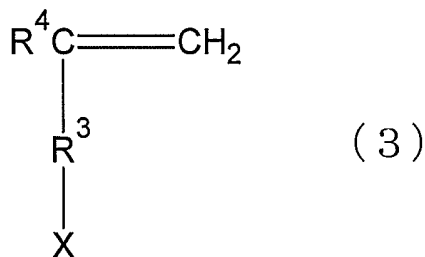
本発明において、水酸基を含有する重合体に対し炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物を開環付加反応させる際の反応温度は、反応温度は60 以上、150 以下であることが好ましく、110 以上、140 以下であることがより好ましい。低ければ反応が殆ど進行しないし、高すぎるとポリオキシアルキレン系重合体の主鎖が分解してしまう虞がある。反応時間としては、10分以上5時間以下が好ましく、30分以上3時間以下がより好ましい。

30

【0063】

本発明で用いる炭素 - 炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物として、特に一般式(3) :

【化4】



40

(式中の R^3 、 R^4 は上記と同じである。Xはハロゲン原子である。) で表される化合物が好適に使用できる。具体的には、塩化ビニル、塩化アリル、塩化メタリル、臭化ビニル、臭化アリル、臭化メタリル、ヨウ化ビニル、ヨウ化アリル、ヨウ化メタリルなどが挙げられ、取り扱いの容易さから塩化アリル、塩化メタリルを用いることがより好ましい。

50

【 0 0 6 4 】

上記の炭素 - 炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物の添加量は、特に制限はないが、ポリオキシアリレン系重合体に含有される水酸基に対するモル比の下限が 0 . 7 以上となることが好ましく、1 . 0 以上がより好ましい。上限は 5 . 0 以下となることが好ましく、2 . 0 以下がより好ましい。

【 0 0 6 5 】

炭素 - 炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させる際の温度としては、5 0 以上 1 5 0 以下が好ましく、1 1 0 以上 1 4 0 以下がより好ましい。反応時間としては、1 0 分以上 5 時間以下が好ましく、3 0 分以上 3 時間以下がより好ましい。

10

【 0 0 6 6 】

上記反応後に得られる炭素 - 炭素不飽和結合を有する重合体の 1 分子中に含まれる水酸基の数は、長期間貯蔵しても十分な安定性を保つため、0 . 3 個以下が好ましく、0 . 1 個以下がより好ましい。

【 0 0 6 7 】

(反応性ケイ素基の導入)

次に反応性ケイ素基の導入方法について、説明する。

【 0 0 6 8 】

反応性ケイ素基の導入方法は特に限定されず、公知の方法を利用することができる。以下に導入方法を例示する。

20

(i) 炭素 - 炭素不飽和結合を有する重合体に対してヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応により付加させる方法。

(i i) 炭素 - 炭素不飽和結合を有する重合体と炭素 - 炭素不飽和結合と反応して結合を形成し得る基および反応性ケイ素基の両方を有する化合物 (シランカップリング剤とも呼ばれる) とを反応させる方法。炭素 - 炭素不飽和結合と反応して結合を形成するシランカップリング剤としてはメルカプト基などが挙げられるがこれに限らない。

【 0 0 6 9 】

(i) の方法は、反応が簡便で、反応性ケイ素基の導入量の調整や、得られる反応性ケイ素基含有重合体の物性が安定であるため好ましい。(i i) の方法は反応の選択肢が多く、反応性ケイ素基導入率を高めることが容易で好ましい。

30

【 0 0 7 0 】

(i) の方法で使用されるヒドロシラン化合物の一部を例示する。トリクロロシラン、ジクロロメチルシラン、クロロジメチルシラン、ジクロロフェニルシラン、(クロロメチル) ジクロロシラン、(ジクロロメチル) ジクロロシラン、ビス(クロロメチル) クロロシラン、(メトキシメチル) ジクロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシフェニルシラン、エチルジメトキシシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、(クロロメチル) メチルメトキシシラン、(クロロメチル) ジメトキシシラン、(クロロメチル) ジエトキシシラン、ビス(クロロメチル) メトキシシラン、(メトキシメチル) メチルメトキシシラン、(メトキシメチル) ジメトキシシラン、(メトキシメチル) ジエトキシシラン、(エトキシメチル) ジエトキシシラン、(3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) ジメトキシシラン、(N , N - ジエチルアミノメチル) ジメトキシシラン、(N , N - ジエチルアミノメチル) ジエトキシシラン、[(クロロメチル) ジメトキシシリルオキシ] ジメチルシラン、[(クロロメチル) ジエトキシシリルオキシ] ジメチルシラン、[(メトキシメチル) ジメトキシシリルオキシ] ジメチルシラン、[(ジエチルアミノメチル) ジメトキシシリルオキシ] ジメチルシラン、[(3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル) ジメトキシシリルオキシ] ジメチルシランなどのアルコキシシラン類；ジアセトキシメチルシラン、ジアセトキシフェニルシランなどのアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート) メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート) メチルシランなどのケトキシメートシラン類、トリイソプロペニロキシシラン、(クロロメ

40

50

チル)ジイソプロペニロキシシラン、(メトキシメチル)ジイソプロペニロキシシランなどのイソプロペニロキシシラン類(脱アセトン型)などが挙げられる。

【0071】

ヒドロシランの使用量としては、前駆体である重合体中の不飽和基に対するモル比(ヒドロシランのモル数/不飽和基のモル数)が、0.05から10が反応性の点から好ましく、0.3から2が経済性の点からより好ましい。

【0072】

ヒドロシリル化反応は、各種触媒によって加速される。ヒドロシリル化触媒としては、コバルト、ニッケル、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの各種錯体といった公知の触媒を用いればよい。例えば、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に白金を担持させたもの、塩化白金酸；塩化白金酸とアルコールやアルデヒドやケトンなどからなる塩化白金酸錯体；白金-オレフィン錯体[例えばPt(CH₂=CH₂)₂(PPh₃)、Pt(CH₂=CH₂)₂Cl₂]；白金-ビニルシロキサン錯体[Pt{(vinyl)Me₂SiOSiMe₂(vinyl)}、Pt{Me(vinyl)SiO}₄]；白金-ホスフィン錯体[Ph(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄]；白金-ホスファイト錯体[Pt{P(OPh)₃}₄]などを用いることができる。反応効率の点から、塩化白金酸、白金ビニルシロキサン錯体などの白金触媒を使用することが好ましい。また、シリル化反応の温度条件は特に限定されないが、反応系の粘度を下げたり、反応性を向上させる目的で加熱条件下で反応させることが好ましく、50~150の範囲で反応させることがより好ましく、70~120が特に好ましい。また、反応時間が必要以上に長くなると、重合体主鎖の劣化が起こる場合があり、温度とともに反応時間を調整することが好ましい。温度、反応時間は製造する重合体の主鎖構造に影響されるが、製造工程の効率化の点から、30分以上5時間以内に終了させることが好ましく、3時間以内に終了させることがより好ましい。

【0073】

反応性ケイ素基含有重合体(A)は、反応性ケイ素基の含有量が多いため、ヒドロシリル化時に同時に反応性ケイ素基の加水分解縮合反応が進行するなどして、分子量が増大したり、長期間保存中に粘度が増大する場合がある。

【0074】

そこで、反応性ケイ素基含有重合体(A)のヒドロシリル化による製造方法においては、オルトカルボン酸トリアルキルエステルを使用することでシリル化時の増粘や貯蔵安定性を改善することができる。

【0075】

オルトカルボン酸トリアルキルエステルの具体例としては、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチルなどが挙げられる。オルトギ酸トリメチル、オルト酢酸トリメチルがより好ましい。

【0076】

オルトカルボン酸トリアルキルエステルの使用量は、炭素-炭素二重結合を有する重合体100重量部に対し、0.1から10重量部、好ましくは0.1から3重量部である。使用量が少ないと、効果が十分に得られず、重合体の粘度上昇が起こる可能性がある。また、使用量が多すぎると経済的に不利であり、また、オルトエステルを除去する工程の作業量が増える。

【0077】

本発明の反応性ケイ素基含有重合体(A)は、硬化性組成物の原料となり、かかる硬化性組成物の硬化物は、優れた柔軟性、良好な復元率、および高耐候性を示す。以下に、反応性ケイ素基含有重合体(A)以外に、本発明に係る硬化性組成物の原料となる各成分を説明する。

【0078】

<<エポキシ樹脂(B)>>

本発明の組成物には反応性ケイ素基含有重合体(A)とエポキシ樹脂(B)を併用する

。エポキシ樹脂としては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、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、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、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、ヒダントイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などのごとき不飽和重合体のエポキシ化合物などが例示されるが、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。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 次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノール 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あげられる。

10

【0079】

エポキシ樹脂 (B) の使用量としては、反応性ケイ素基含有重合体 (A) 100 重量部に対して、1 ~ 100 重量部であることが好ましく、5 ~ 100 重量部であることがより好ましい。エポキシ樹脂の配合量が反応性ケイ素基含有重合体 (A) 100 重量部に対して 1 重量部未満であると、得られる硬化物の強度が不足する場合があります、100 重量部を超えると、伸びの低下、剥離強度の低下等が起こり好ましくない。

20

【0080】

<< シラノール縮合触媒 (C) >>

本発明では、反応性ケイ素基含有重合体 (A) の反応性ケイ素基を加水分解・縮合させる反応を促進し、重合体を鎖延長または架橋させる目的で、硬化性組成物中、反応性ケイ素基含有重合体 (A) とともにシラノール縮合触媒 (C) を配合する。

【0081】

シラノール縮合触媒 (C) としては、多数の触媒が使用できることがすでに公知となっており、例えば有機錫化合物、カルボン酸金属塩、アミン化合物、カルボン酸、アルコキシ金属、無機酸などがあげられる。

30

【0082】

有機錫化合物の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ジオクタノエート、ジブチル錫ビス (2 - エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ビス (メチルマレエート)、ジブチル錫ビス (エチルマレエート)、ジブチル錫ビス (ブチルマレエート)、ジブチル錫ビス (オクチルマレエート)、ジブチル錫ビス (トリデシルマレエート)、ジブチル錫ビス (ベンジルマレエート)、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ビス (エチルマレエート)、ジオクチル錫ビス (オクチルマレエート)、ジブチル錫ジメトキサイド、ジブチル錫ビス (ノニルフェノキサイド)、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ビス (アセチルアセトナート)、ジオクチル錫ビス (アセチルアセトナート)、ジブチル錫ビス (エチルアセトアセトナート)、ジブチル錫オキシドとシリケート化合物との反応物、ジオクチル錫オキシドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキシドとフタル酸エステルとの反応物などが挙げられる。近年の環境への関心の高まりから、ジブチル錫化合物よりジオクチル錫化合物を使用する方が好ましい。

40

【0083】

カルボン酸金属塩の具体例としては、カルボン酸錫、カルボン酸鉛、カルボン酸ビスマス、カルボン酸カリウム、カルボン酸カルシウム、カルボン酸バリウム、カルボン酸チタン、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸ハフニウム、カルボン酸バナジウム、カルボン酸マンガン、カルボン酸鉄、カルボン酸コバルト、カルボン酸ニッケル、カルボン酸セリウムなどが挙げられる。カルボン酸基としては下記のカルボン酸と各種金属を組み合わせ

50

ることができる。金属種としては二価の錫、ビスマス、二価の鉄、三価の鉄、ジルコニウム、チタンが活性が高く好ましく、二価の錫が最も好ましい。

【0084】

アミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂肪族第一級アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン、ブチルステアリルアミンなどの脂肪族第二級アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミンなどの脂肪族第三級アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミンなどの脂肪族不飽和アミン類；アニリン、ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミンなどの芳香族アミン類；ピリジン、2-アミノピリジン、2-(ジメチルアミノ)ピリジン、4-(ジメチルアミノピリジン)、2-ヒドロキシピリジン、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、モルホリン、N-メチルモルホリン、ピペリジン、2-ピペリジンメタノール、2-(2-ピペリジノ)エタノール、ピペリドン、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)、6-(ジブチルアミノ)-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBA-DBU)、6-(2-ヒドロキシプロピル)-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデカ-7-エン(OH-DBU)、OH-DBUの水酸基をウレタン化などで変性した化合物、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5(DBN)、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン(DABCO)、アジリジンなどの含窒素複素環式化合物；DBUのフェノール塩(具体的には、商品名：U-CAT SA1(サンアプロ製))、DBUのオクチル酸塩(具体的には、商品名：U-CAT SA102(サンアプロ製))、DBUのp-トルエンスルホン酸塩(具体的には、商品名：U-CAT SA506(サンアプロ製))、DBNのオクチル酸塩(具体的には、商品名：U-CAT 1102(サンアプロ製))などの含窒素複素環式化合物から誘導される塩、および、その他のアミン類として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N-メチル-1,3-プロパンジアミン、N,N'-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、ベンジルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-ジブチルアミノプロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミン、2-(1-ピペラジニル)エチルアミン、キシリレンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのアミン類；グアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類；ブチルピグアニド、1-o-トリルピグアニドや1-フェニルピグアニドなどのピグアニド類、などがあげられる。

【0085】

これらのなかでも、1,2-ジメチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン、DBU、DBA-DBU、DBNなどのアミジン類；グアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類；ブチルピグアニド、1-o-トリルピグアニドや1-フェニルピグアニドなどのピグアニド類は高い活性を示すことから好ましく、1-o-トリルピグアニドや1-フェニルピグアニドなどのアリール基置換ピグアニド類は、高い接着性が期待できることから好ましい。

【0086】

また、アミン化合物は塩基性を示すが、共役酸のpKa値が11以上の値を示すアミン

10

20

30

40

50

系化合物は触媒活性も高く好ましく、1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、DBU、DBNなどは共役酸のpKa値が12以上であり、高い触媒活性を示すため特に好ましい。

【0087】

本発明ではシラノール縮合触媒(C)に使用されるアミン化合物として、アミノ基含有シランカップリング剤(アミノシランと記載する場合もある)、加水分解によって前記アミン系化合物を生成するようなケチミン化合物も使用できる。

【0088】

カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2 - エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ピバル酸、2, 2 - ジメチル酪酸、2, 2 - ジエチル酪酸、2, 2 - ジメチルヘキサン酸、2, 2 - ジエチルヘキサン酸、2, 2 - ジメチルオクタン酸、2 - エチル - 2, 5 - ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸などが挙げられる。2 - エチルヘキサン酸、ネオデカン酸、パーサチック酸は活性が高く、入手性の点からも好ましい。また、カルボン酸無水物、カルボン酸アルキル、アミド、ニトリル、ハロゲン化アシルなどの上記カルボン酸の誘導体も使用できる。

10

【0089】

アルコキシ金属の具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラキス(アセチルアセトナート)、ビス(アセチルアセトナート)ジイソプロポキシチタン、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトセテート)などのチタン化合物や、アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどのアルミニウム化合物類、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトナート)などのジルコニウム化合物類、テトラブトキシハフニウムなどのハフニウム化合物類が挙げられる。

20

【0090】

その他のシラノール縮合触媒(C)として、トリフルオロメタンスルホン酸などの有機スルホン酸類；塩酸、リン酸、ボロン酸などの無機酸類；三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体、三フッ化ホウ素エチルアミン錯体などの三フッ化ホウ素錯体；フッ化アンモニウム、フッ化テトラブチルアンモニウム、フッ化カリウム、フッ化セシウム、フッ化水素アンモニウム、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - ジエチルアミノプロパン(MEC81、通称石川試薬)、ヘキサフルオロリン酸カリウム、 Na_2SiF_6 、 K_2SiF_6 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ などのフッ素アニオン含有化合物があげられる。

30

【0091】

光によって酸や塩基を発生させる光酸発生剤や光塩基発生剤もシラノール縮合触媒(C)として使用できる。光酸発生剤としては、p - フェニルベンジルメチルスルホニウム塩、p - ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、ジフェニル[4 - (フェニルチオ)フェニル]スルホニウム塩等のトリアリールスルホニウム塩、4, 4 - ビス[ジ(- ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウム塩、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウム塩、(4 - tert - ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム塩、(4 - メトキシフェニル)フェニルヨードニウム塩等のヨードニウム塩等のオニウム塩系光酸発生剤や、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリメシレート、ニトロベンジル - 9, 10 - ジエトキシアントラセン - 2 - スルホネート、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2, 3 - ジカルボキシイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミドなどのスルホン酸誘導体、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)

40

50

ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニル(ベンゾイル)ジアゾメタン等のジアゾメタン類、カルボン酸エステル類、鉄アレーン錯体などが挙げられる。

【0092】

シラノール縮合触媒(C)は、異なる2種類以上の触媒を併用して使用してもよく、例えば、前記のアミン系化合物とカルボン酸を併用することで、反応性が向上する効果が得られる可能性がある。カルボン酸などの酸類とテトラブチルホスホニウムヒドロキシドなどのホスホニウム塩化合物を併用することでも触媒活性を高められる。また、ペンタフルオロフェノール、ペンタフルオロベンズアルデヒドなどのハロゲン置換芳香族化合物などとアミン系化合物との併用で反応性が向上する可能性がある。

10

【0093】

シラノール縮合触媒(C)の使用量としては、反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、0.001~20重量部が好ましく、更には0.01~15重量部がより好ましく、0.01~10重量部が特に好ましい。シラノール縮合触媒(C)の配合量が0.001重量部を下回ると反応速度が不十分となる可能性がある。一方、シラノール縮合触媒(C)の配合量が20重量部を上回ると反応速度が速すぎるため組成物の使用可能な時間が短くなることにより作業性が悪くなったり、貯蔵安定性が悪くなる傾向がある。さらに、シラノール縮合触媒(C)の中には、硬化性組成物が硬化した後で、硬化物の表面に染み出したり、硬化物表面を汚染する場合がある。このような場合には、シラノール縮合触媒(C)の使用量を0.01~2.0重量部とすることで、硬化性を確保しながら、硬化物の表面状態を良好に保てる。

20

【0094】

<<エポキシ硬化剤(D)>>

エポキシ樹脂(B)を添加する場合、本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させるためにエポキシ硬化剤(D)を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ硬化剤(D)としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ硬化剤を使用できる。具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペリジン、m-キシリレンジアミン、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、イソホロンジアミン、アミン末端ポリエーテル等の一級、二級アミン類；2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリプロピルアミンのような三級アミン類、及び、これら三級アミン類の塩類；ポリアミド樹脂類；イミダゾール類；ジシアンジアミド類；三弗化硼素錯化合物類、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ドデシニル無水琥珀酸、無水ピロメリット酸、無水クロレン酸等のような無水カルボン酸類；アルコール類；フェノール類；カルボン酸類；アルミニウム又はジルコニウムのジケトン錯化合物等の化合物を例示することができるが、これらに限定されるものではない。また、硬化剤も単独でも2種以上併用してもよい。

30

40

【0095】

エポキシ硬化剤(D)としてケチミンを用いることができる。ケチミンは、水分のない状態では安定に存在し、水分によって一級アミンとケトンに分解され、生じた一級アミンがエポキシ樹脂の室温硬化性の硬化剤となる。ケチミンを用いると1液型の組成物を得ることができる。このようなケチミンとしては、アミン化合物とカルボニル化合物との縮合反応により得ることができる。

【0096】

ケチミンの合成には公知のアミン化合物、カルボニル化合物を用いればよいが、たとえばアミン化合物としてはエチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-ジアミノブタン、2,3-ジアミノブタン、ペンタ

50

メチレンジアミン、2,4-ジアミノペンタン、ヘキサメチレンジアミン、p-フェニレンジアミン、p,p'-ビフェニレンジアミンなどのジアミン；1,2,3-トリアミノプロパン、トリアミノベンゼン、トリス(2-アミノエチル)アミン、テトラ(アミノメチル)メタンなどの多価アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミンなどのポリアルキレンポリアミン；ポリオキシアルキレン系ポリアミン；-アミノプロピルトリエトキシシラン、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などのアミノシラン；などが使用されうる。また、カルボニル化合物としてはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ジエチルアセトアルデヒド、グリオキサール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類；シクロペンタノン、トリメチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、トリメチルシクロヘキサノン等の環状ケトン類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、ジブチルケトン、ジイソブチルケトン等の脂肪族ケトン類；アセチルアセトン、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸メチルエチル、ジベンゾイルメタン等の -ジカルボニル化合物；などが使用できる。

10

【0097】

ケチミン中にイミノ基が存在する場合には、イミノ基をスチレンオキシド；ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル；グリシジルエステルなどと反応させてもよい。

20

【0098】

エポキシ硬化剤(D)の使用量としては、エポキシ樹脂(B)100重量部に対して、0.1~300重量部であることが好ましく、0.5~100重量部であることがより好ましく、1~50重量部であることが特に好ましい。エポキシ硬化剤の配合量がエポキシ樹脂(B)100重量部に対して0.1重量部未満であると、エポキシ樹脂の硬化度が不十分となり、得られる硬化物の強度が不足する場合がある。一方、300重量部を超えると、界面へのブリードが起こり接着性の低下等が起こるため好ましくない。

【0099】

<<その他の添加剤>>

30

本発明の組成物には、その他の添加剤として、接着性付与剤、可塑剤、溶剤、希釈剤、シリケート、充填剤、タレ防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、物性調整剤、粘着付与樹脂、エポキシ基を含有する化合物、光硬化性物質、酸素硬化性物質、表面性改良剤、エポキシ樹脂、その他の樹脂、難燃剤、発泡剤を添加しても良い。また、本発明の硬化性組成物には、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。このような添加物の例としては、たとえば、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、防かび剤などがあげられる。

【0100】

<接着性付与剤>

40

本発明の組成物には、接着性付与剤を添加することができる。

【0101】

接着性付与剤としては、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物、またはシランカップリング剤以外の化合物を添加することができる。

【0102】

シランカップリング剤の具体例としては、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -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ス(2-プロポキシ)シラン、 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、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 - -

50

アミノプロピルトリエトキシシラン、N - - アミノエチル - - アミノプロピルメチル
 ジエトキシシラン、N - - アミノエチル - - アミノプロピルトリイソプロポキシシラ
 ン、N - - (- アミノエチル) アミノエチル - - アミノプロピルトリメトキシシラ
 ン、N - 6 - アミノヘキシル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - (N - エチ
 ルアミノ) - 2 - メチルプロピルトリメトキシシラン、 - ウレイドプロピルトリメトキ
 シシラン、 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピ
 ルトリメトキシシラン、N - ベンジル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ビ
 ニルベンジル - - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - シクロヘキシルアミノメチ
 ルトリエトキシシラン、N - シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N -
 フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、(2 - アミノエチル) アミノメチルトリメト
 キシシラン、(アミノメチル) ジメトキシメチルシラン、(アミノメチル) トリメトキシ
 シラン、(フェニルアミノメチル) ジメトキシメチルシラン、(フェニルアミノメチル)
 トリメトキシシラン、ビス(3 - トリメトキシシリルプロピル) アミン、N, N' - ビス
 [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミンなどのアミノ基含有シラン類
 ; - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 - イソシアネートプロピルトリエ
 トキシシラン、 - イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 - イソシアネ
 ートプロピルメチルジメトキシシラン、 - イソシアネートメチルトリメトキシシラン、
 - イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン等のイソシアネート基含有シラン類 ;
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン
 、 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 - メルカプトプロピルメチルジエ
 トキシシラン等のメルカプト基含有シラン類 ; - グリシドキシプロピルトリメトキシシ
 ラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチル
 ジメトキシシラン、 - (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, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含
 有シラン類 ; - カルボキシエチルトリエトキシシラン、 - カルボキシエチルフェニル
 ビス(- メトキシエトキシ) シラン、N - - (カルボキシメチル) アミノエチル -
 - アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類 ; ビニルトリメトキシシラ
 ン、ビニルトリエトキシシラン、 - 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、 - アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基
 含有シラン類 ; - クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類 ; トリス
 (トリメトキシシリル) イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類 ; メチル(N
 - ジメトキシメチルシリルメチル) カルバメート、メチル(N - トリメトキシシリルメチ
 ル) カルバメート、メチル(N - ジメトキシメチルシリルプロピル) カルバメート、メチ
 ル(N - トリメトキシシリルプロピル) カルバメート等のカルバメートシラン類 ; (メト
 キシメチル) ジメトキシメチルシラン、(メトキシメチル) トリメトキシシラン、(エト
 キシメチル) トリメトキシシラン、(フェノキシメチル) トリメトキシシラン等のアルコ
 キシ基含有シラン類 ; 3 - (トリメトキシシリル) プロピル無水コハク酸、3 - (トリエ
 トキシシリル) プロピル無水コハク酸等の酸無水物含有シラン類等を挙げることができる
 。また、これらの部分縮合物や、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリ
 マー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキル
 シラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤と
 して用いることができる。

【0103】

上記のシランカップリング剤は単独で用いても良いし、組合わせて用いても良い。

【0104】

また、各種シランカップリング剤の反応物も使用できる。反応物としては、イソシアネ
 ートシランと水酸基含有化合物、イソシアネートシランとアミノ基含有化合物との反応物
 ; アミノシランとアクリル基含有化合物、メタクリル基含有化合物との反応物(マイケル
 付加反応物) ; アミノシランとエポキシ基含有化合物との反応物、エポキシシランとカル
 ボン酸基含有化合物、アミノ基含有化合物との反応物などが挙げられる。イソシアネート

10

20

30

40

50

シランとアミノシラン、アミノシランと(メタ)アクリル基含有シラン、アミノシランとエポキシシラン、アミノシランと酸無水物含有シランなどシランカップリング剤同士の反応物も使用できる。

【0105】

シランカップリング剤以外の接着性付与剤の具体例としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。これら接着性付与剤は添加することにより被着体に対する接着性を改善することができる。

【0106】

シランカップリング剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、特に0.5~10重量部が好ましい。

【0107】

<可塑剤>

本発明の組成物には、可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、組成物の粘度やスランプ性および硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の硬度、引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できる。可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート(DINP)、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート(DIDP)、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル化合物；ビス(2-エチルヘキシル)-1,4-ベンゼンジカルボキシレートなどのテレフタル酸エステル化合物(具体的には、商品名：EASTMAN168(EASTMAN CHEMICAL製))；1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステルなどの非フタル酸エステル化合物(具体的には、商品名：Hexamol1DINCH(BASF製))；アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、コハク酸ジイソデシル、アセチルクエン酸トリブチルなどの脂肪族多価カルボン酸エステル化合物；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの不飽和脂肪酸エステル化合物；アルキルスルホン酸フェニルエステル(具体的には、商品名：Messamol(LANXESS製))；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル化合物；トリメリット酸エステル化合物；塩素化パラフィン；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油；プロセスオイル；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤、などをあげることができる。

【0108】

また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤を使用すると低分子可塑剤を使用した場合に比較して、初期の物性を長期にわたり維持することができる。更に、該硬化物にアルキド塗料を塗付した場合の乾燥性(塗装性)を改良できる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；数平均分子量500以上、更には1,000以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオールあるいはこれらポリエーテルポリオールのヒドロキシ基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレンやポリ-メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロブレン等があげられる。また、各種重合体には反応性基含有モノマーを共重合して物性を付与させることもできる。例えば、マレイン酸をグラフトさせたポリブタジエンを使用することで接着性向上効果や弾性回復率が向上することが知られている。

10

20

30

40

50

【0109】

可塑剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、5～150重量部が好ましく、10～120重量部がより好ましく、特に20～100重量部が好ましい。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、150重量部を超えると硬化物の機械強度が不足する。可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用してもよい。なお、これら可塑剤は重合体製造時に配合することも可能である。

【0110】

<溶剤、希釈剤>

本発明の組成物には溶剤または希釈剤を添加することができる。溶剤及び希釈剤としては、特に限定されないが、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、エーテルなどを使用することができる。溶剤または希釈剤を使用する場合、組成物を屋内で使用した時の空気への汚染の問題から、溶剤の沸点は、150以上が好ましく、200以上がより好ましく、250以上が特に好ましい。上記溶剤または希釈剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

10

【0111】

<シリケート>

本発明の組成物には、シリケートを添加することができる。このシリケートは、架橋剤として作用し、本発明の硬化性組成物から得られる硬化物の還元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有する。また更に、接着性および耐水接着性、高温高湿条件下での接着耐久性を改善する効果も有する。シリケートとしてはテトラアルコキシシランおよびアルキルアルコキシシランまたはそれらの部分加水分解縮合物が使用できる。

20

【0112】

シリケートの具体例としては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、メトキシトリエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-i-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-i-ブトキシシラン、テトラ-t-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン(テトラアルキルシリケート)、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

30

【0113】

テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、本発明の還元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果がテトラアルコキシシランよりも大きい為により好ましい。

【0114】

前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、たとえば通常の方法でテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させて縮合させたものがあげられる。また、オルガノシリケート化合物の部分加水分解縮合物は、市販のものを用いることができる。このような縮合物としては、例えば、メチルシリケート51、エチルシリケート40(いずれもコルコート(株)製)等が挙げられる。

【0115】

シリケートを使用する場合、その使用量は反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

40

【0116】

<充填剤>

本発明の組成物には、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、PVC粉末、PMMA粉末など樹脂粉末のような充填剤；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填剤等が挙げられる。

【0117】

50

充填剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、1~300重量部が好ましく、特に10~200重量部が好ましい。

【0118】

組成物の作業性(キレなど)向上のために、有機バルーン、無機バルーンの添加してもよい。これらの充填剤は表面処理することもでき、1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用することもできる。作業性(キレなど)向上には、バルーンの粒径は0.1mm以下が好ましい。硬化物表面を艶消し状にするためには、5~300μmが好ましい。

【0119】

バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。バルーンは、組成物の軽量化(低比重化)の目的で添加することができる。このバルーンの種類としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料があげられるが、これらのみに限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、積層して複数層を形成させたりすることもできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものを使用することもできる。たとえば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどがあげられる。

【0120】

バルーン的具体例は特開平2-129262号、特開平4-8788号、特開平4-173867号、特開平5-1225号、特開平7-113073号、特開平9-53063号、特開平10-251618号、特開2000-154368号、特開2001-164237号、WO97/05201号などの各公報に記載されている。

【0121】

また、特開2004-51701号公報または特開2004-66749号公報などに記載の熱膨張性微粒中空体を使用することができる。熱膨張性微粒中空体とは、炭素原子数1から5の炭化水素などの低沸点化合物を高分子外殻材(塩化ビニリデン系共重合体、アクリロニトリル系共重合体、または塩化ビニリンデン-アクリロニトリル共重合体)で球状に包み込んだプラスチック球体である。本組成物を用いた接着部分を加熱することによって、熱膨張性微粒中空体の殻内のガス圧が増し、高分子外殻材が軟化することで体積が劇的に膨張し、接着界面を剥離させる役割を果たす。熱膨張性微粒中空体の添加により、不要時には加熱するだけで簡単に材料の破壊を伴わずに剥離でき、且つ有機溶剤を一切用いないで加熱剥離可能な接着性組成物が得られる。

【0122】

<タレ防止剤>

本発明の組成物には、必要に応じてタレを防止し、作業性を良くするためにタレ防止剤を添加しても良い。また、タレ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類;水添ヒマシ油誘導体類;ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。また、特開平11-349916号公報に記載されているような粒子径10~500μmのゴム粉末や、特開2003-155389号公報に記載されているような有機質繊維を用いると、チクソ性が高く作業性の良好な組成物が得られる。これらタレ防止剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0123】

タレ防止剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましい。

【0124】

< 酸化防止剤 >

本発明の組成物には、酸化防止剤（老化防止剤）を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐候性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できるが、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン 622LD, チヌビン 144; CHIMASSORB 944LD, CHIMASSORB 119FL（以上いずれもチバ・ジャパン株式会社製）；アデカスタブ LA - 57, アデカスタブ LA - 62, アデカスタブ LA - 67, アデカスタブ LA - 63, アデカスタブ LA - 68（以上いずれも株式会社 ADEKA 製）；サノール LS - 770, サノール LS - 765, サノール LS - 292, サノール LS - 2626, サノール LS - 1114, サノール LS - 744（以上いずれも三共ライフテック株式会社製）に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平 4 - 283259 号公報や特開平 9 - 194731 号公報にも記載されている。

10

【0125】

酸化防止剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体（A）100 重量部に対して、0.1 ~ 10 重量部が好ましく、特に 0.2 ~ 5 重量部が好ましい。

【0126】

< 光安定剤 >

本発明の組成物には、光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。

20

【0127】

光安定剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体（A）100 重量部に対して、0.1 ~ 10 重量部が好ましく、特に 0.2 ~ 5 重量部が好ましい。

【0128】

本発明の組成物に光硬化性物質を配合する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平 5 - 70531 号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として 3 級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3 級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン 622LD, チヌビン 144, チヌビン 770、CHIMASSORB 119FL（以上いずれも BASF 製）；アデカスタブ LA - 57, LA - 62, LA - 67, LA - 63（以上いずれも株式会社 ADEKA 製）；サノール LS - 765, LS - 292, LS - 2626, LS - 1114, LS - 744（以上いずれも三共ライフテック株式会社製）などの光安定剤が例示できる。

30

【0129】

< 紫外線吸収剤 >

本発明の組成物には、紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましく、市販名チヌビン P、チヌビン 213、チヌビン 234、チヌビン 326、チヌビン 327、チヌビン 328、チヌビン 329、チヌビン 571（以上、BASF 製）が挙げられる。2 - (2H - 1, 2, 3 - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - フェノール系化合物が特に好ましい。さらに、フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併用して使用するのが好ましい。

40

【0130】

紫外線吸収剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体（A）100 重量部に対して、0.1 ~ 10 重量部が好ましく、特に 0.2 ~ 5 重量部が好ましい。

【0131】

< 物性調整剤 >

50

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、フェノキシトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのアリールアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；トリス(トリメチルシリル)ボレート、トリス(トリエチルシリル)ボレートなどのトリアルキルシリルボレート類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

10

【0132】

特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、特開平5-117521号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノールなどのアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどのシランモノオールを生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されているトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールあるいはソルビトールなどの水酸基数が3以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりシランモノオールを生成するシリコン化合物を生成する化合物を挙げる

20

【0133】

物性調整剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、特に0.5~5重量部が好ましい。

【0134】

また、特開平7-258534号公報に記載されているようなオキシプロピレン重合体の誘導体であって加水分解によりシランモノオールを生成するシリコン化合物を生成する化合物もあげることができる。さらに特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な加水分解性ケイ素含有基と加水分解によりモノシラノール含有化合物となりうるケイ素含有基を有する有機重合体を使用することもできる。

30

【0135】

硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する化合物として、トリス(トリメチルシリル)ボレート、トリス(トリエチルシリル)ボレートなどのトリアルキルシリルボレート類を使用することもできる。

【0136】**<粘着付与樹脂>**

本発明には、基材への接着性や密着性を高める目的、あるいはその他必要に応じて粘着付与樹脂を添加できる。粘着付与樹脂としては、特に制限はなく通常使用されているものを使うことができる。

40

【0137】

具体例としては、テルペン系樹脂、芳香族変性テルペン樹脂およびこれを水素添加した水素添加テルペン樹脂、テルペン類をフェノール類と共重合させたテルペン-フェノール樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、キシレン-フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、石油樹脂(例えば、C5炭化水素樹脂、C9炭化水素樹脂、C5C9炭化水素共重合樹脂等)、水添石油樹脂、DCPD樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いても良

50

く、2種以上を併用しても良い。

【0138】

スチレン系ブロック共重合体及びその水素添加物としては、特に限定されず、例えば、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-エチレンプロピレ-スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン-イソブチレン-スチレンブロック共重合体(SIBS)などが挙げられる。

【0139】

このなかでも、重合体との相溶性が高く、高い密着効果が得られることからテルペン-フェノール樹脂が好ましい。一方、色調が重要とされる場合は、炭化水素樹脂が好ましい。

10

【0140】

粘着付与樹脂の使用量は反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して2~100重量部が好ましく、5~50重量部であることがより好ましく、5~30部であることがさらに好ましい。2重量部より少ないと基材への接着、密着効果が得られにくく、また100重量部を超えると組成物の粘度が高くなりすぎ取扱いが困難となる場合がある。

【0141】

<エポキシ基を含有する化合物>

本発明の組成物においてはエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ビス(2-エチルヘキシル)-4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカーボキシレート(E-PS)、エポキシオクチルステアレ-ト、エポキシブチルステアレ-ト等があげられる。これらのなかではE-PSが特に好ましい。エポキシ化合物は反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して0.5~50重量部の範囲で使用するのがよい。

20

【0142】

<光硬化性物質>

本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物の耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光的作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。

30

【0143】

不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物であって、プロピレン(又はブチレン、エチレン)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)ジメタクリレート等の単量体又は分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート(2官能)のアロニックスM-210、アロニックスM-215、アロニックスM-220、アロニックスM-233、アロニックスM-240、アロニックスM-245; (3官能)のアロニックスM305、アロニックスM-309、アロニックスM-310、アロニックスM-315、アロニックスM-320、アロニックスM-325、及び(多官能)のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい(以上アロニックスはいずれも東亜合成化学工業株式会社の製品である。)

40

50

【 0 1 4 4 】

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」（昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁～、第106頁～、第117頁～）に詳細な例示があり、これらを単独又は混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。

【 0 1 4 5 】

光硬化性物質は反応性ケイ素基含有重合体（A）100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲で使用するのがよく、0.1重量部以下では耐候性を高める効果はなく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じる傾向がある。

【 0 1 4 6 】

< 酸素硬化性物質 >

本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5～C8ジエンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ポイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。

【 0 1 4 7 】

酸素硬化性物質の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体（A）100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.5～10重量部である。前記使用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平3-160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用して使用するのがよい。

【 0 1 4 8 】

< 表面性改良剤 >

本発明の組成物には、表面性改良剤を添加することができる。表面性改良剤としては、ラウリルアミンなどの長鎖アルキルアミン、リン酸2,2'-メチレンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ナトリウム、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ホスファイトなどのリン化合物、オキサゾリジン化合物などがあげられる。

【 0 1 4 9 】

表面性改良剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体（A）100重量部に対して0.3～10重量部の範囲で使用するのが好ましい。

【 0 1 5 0 】

< 難燃剤 >

10

20

30

40

50

本発明の組成物には、ポリリン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェートなどのリン系可塑剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、および、熱膨張性黒鉛などの難燃剤を添加することができる。上記難燃剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0151】

難燃剤は反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、5~200質量部、好ましくは10~100質量部の範囲で使用される。

【0152】

<発泡剤>

本発明の組成物は、発泡剤を使用して、発泡材料として使用することができる。例えばエアゾール用の噴射剤として、ブタン、プロパン、エタン、メタンやジメチルエーテルなどの液化ガスを使用できる。また空気や酸素、窒素、二酸化炭素などの圧縮ガスを使用してもよい。沸点範囲が10~100の炭化水素系溶剤としてペンタン、ヘキサン、ヘプタンを含有する噴射剤を使用することもできる。また、整泡剤としてシロキサン・オキシアルキレン・コポリマーを使用できる。発泡剤の使用量は、反応性ケイ素基含有重合体(A)100gに対して、5~100ml、好ましくは5~50ml、更に好ましくは5~20mlの範囲で使用できる。

【0153】

<<硬化性組成物の調製>>

本発明の反応性ケイ素基含有重合体(A)を含有する硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途シラノール縮合触媒(C)、充填材、可塑剤、水等の成分をB剤として配合しておき、該配合材と有機重合体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。作業性の点からは、1成分型が好ましい。

【0154】

前記硬化性組成物が1成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。前記硬化性組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)およびエポキシ樹脂(B)を含有する主剤(A剤)に、シラノール縮合触媒(C)およびエポキシ硬化剤(D)を配合する必要がないので、配合剤中には若干の水分が含有されていても配合物の粘度上昇やゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、生石灰、酸化マグネシウムなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。また、3-エチル-2-メチル-2-(3-メチルブチル)-1,3-オキサゾリジンなどのオキサゾリジン化合物を配合して水と反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール；n-プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

【0155】

脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は反応性ケイ素基含有重合体(A)100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の範囲が好ましい。

【0156】

本発明の組成物の調製法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 7 】

本発明の反応性ケイ素基含有重合体（A）を含有する組成物は、水分によって反応が進行する湿気反応型組成物であるが、熱硬化型樹脂や光硬化型樹脂、放射線硬化性樹脂と併用して用いる、いわゆるデュアル硬化型組成物として使用することもできる。具体的には、エン-チオール付加反応、（メタ）アクリル基のラジカル重合反応、エポキシ基の開環重合反応、ヒドロシリル化による付加反応、ウレタン化反応等を利用した硬化性樹脂を併用することができる。

【 0 1 5 8 】

< < 用途 > >

本発明の組成物は、硬化性組成物や粘着剤組成物としての使用に適しており、粘着剤、
建造物・船舶・自動車・道路などのシーリング材、接着剤、防水材、塗膜防水材、型取剤、
防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。本発明の硬化性
組成物を硬化して得られる硬化物は、柔軟性および接着性に優れることから、これらのなか
でも、シーリング材または接着剤として用いることがより好ましい。

10

【 0 1 5 9 】

また、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材な
どの電気・電子部品、装置の電気絶縁材料、音響学的絶縁材料、弾性接着剤、バインダー
、コンタクト型接着剤、スプレー型シール材、クラック補修材、タイル張り用接着剤、ア
スファルト防水材用接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療
用粘着シート、医療機器シール材、歯科印象材料、食品包装材、サイジングボードなどの
外装材の目地用シーリング材、コーティング材、防滑被覆材、緩衝材、プライマー、電磁
波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電子用ポッティング剤、フ
ィルム、ガasket、コンクリート補強材、仮止め用接着剤、各種成形材料、および、網
入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、トラック
、バスなど大型車両部品、列車車両用部品、航空機部品、船舶用部品、電機部品、各種機
械部品などにおいて使用される液状シール剤などの様々な用途に利用可能である。自動車
を例にすると、プラスチックカバー、トリム、フランジ、バンパー、ウインドウ取付、内
装部材、外装部材などの接着取付など多種多様に使用可能である。更に、単独あるいはプ
ライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質
に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である
。また、本発明の硬化性組成物は、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張
り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接
着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、皮革、繊維製品、布地
、紙、板およびゴムを結合するための接着剤、反応性後架橋感圧性接着剤、ダイレクトグ
レージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、ま
たは、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、土木用、橋梁用材料としても使用
可能である。さらに、粘着テープや粘着シートなどの粘着材料としても使用可能である。

20

30

【 実施例 】

【 0 1 6 0 】

以下に、本発明の方法の実施例をあげて具体的に説明するが、本実施例は本発明を限定
するものではない。

40

【 0 1 6 1 】

実施例中の数平均分子量は以下の条件で測定したGPC分子量である。

【 0 1 6 2 】

送液システム：東ソー製HLC-8120GPC

カラム：東ソー製TSK-GEL Hタイプ

溶媒：THF

分子量：ポリスチレン換算

測定温度：40

実施例中の末端基換算分子量は、水酸基価をJIS K 1557の測定方法により、

50

ヨウ素価を J I S K 0070 の測定方法により求め、有機重合体の構造（使用した重合開始剤によって定まる分岐度）を考慮して求めた分子量である。

【0163】

実施例に示す重合体（Q）の末端1個あたりへの炭素-炭素不飽和結合の平均導入数は以下の計算式により算出した。

（平均導入数）= [ヨウ素価から求めた重合体（Q）の不飽和基濃度（mol/g）-ヨウ素価から求めた前駆重合体（P）の不飽和基濃度（mol/g）] / [水酸基価から求めた前駆重合体（P）の水酸基濃度（mol/g）]。

【0164】

実施例に示す重合体（A）の末端1個あたりへのシリル基の平均導入数は N M R 測定により算出した。

【0165】

（合成例1）

数平均分子量が約2,000のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、両末端に水酸基を有する数平均分子量27,900（末端基換算分子量17700）、分子量分布 $M_w / M_n = 1.21$ のポリオキシプロピレン（P-1）を得た。続いてこの水酸基末端ポリオキシプロピレン（P-1）の水酸基に対して1.0モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体（P-1）の水酸基に対して、1.0モル当量のアリルグリシジルエーテルを添加して130 で2時間反応を行った。その後、0.28モル当量のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加してメタノールを除去し、さらに1.79モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。得られた未精製のアリル基末端ポリオキシプロピレン100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去した後、得られたヘキサン溶液に更に水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、炭素-炭素不飽和結合を1つの末端に平均して1.0個より多く有するポリオキシプロピレン（Q-1）を得た。重合体（Q-1）は1つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合が平均2.0個導入されていることがわかった。

【0166】

得られた1つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合を平均2.0個有するポリオキシプロピレン（Q-1）500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体溶液50 μ lを加え、攪拌しながらジメトキシメチルシラン9.6gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90 で2時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、ジメトキシメチルシリル基を1つの末端に平均して1.0個より多く有する数平均分子量約28,500のポリオキシプロピレン（A-1）を得た。重合体（A-1）はジメトキシメチルシリル基を1つの末端に平均1.7個、一分子中に平均3.4個有することが分かった。

（合成例2）

合成例1で得られた水酸基末端ポリオキシアルキレン（P-1）の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体（P-1）の水酸基に対して、さらに1.5モル当量の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを添加して末端の水酸基をメタリル基に変換した。未反応の3-クロロ-2-メチル-1-プロペンを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のメタリル基末端ポリオキシプロピレン100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端部位にメタリル基を有するポリオキシプロピレン重合体（Q-2）を得た。この重合体（Q-2）500gに対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液150 μ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン

10

20

30

40

50

12.0 gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を6%酸素条件下、100 で6時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、末端に平均して1.0個以下のジメトキシメチルシリル基を有する数平均分子量約28,500のポリオキシプロピレン(B-1)を得た。重合体(B-1)はジメトキシメチルシリル基を1つの末端に平均1.0個、1分子中に平均2.0個有することが分かった。

【0167】

(合成例3)

合成例1で得られた水酸基末端ポリオキシアルキレン(P-1)の水酸基に対して1.2モル当量のナトリウムメトキシドを28%メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、重合体(P-1)の水酸基に対して、さらに1.5モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。得られた未精製のアリル基末端ポリオキシプロピレン100重量部に対し、n-ヘキサン300重量部と、水300重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去し、得られたヘキサン溶液に更に水300重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、末端部位にアリル基を有するポリオキシプロピレン重合体(Q-3)を得た。この重合体(Q-3)500gに対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液150 μ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン4.8gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を6%酸素条件下、100 で6時間反応させた後、未反応のジメトキシメチルシランを減圧下留去する事により、1つの末端に平均して1.0個以下のジメトキシメチルシリル基を有する数平均分子量約28,500のポリオキシプロピレン(B-2)を得た。重合体(B-2)はジメトキシメチルシリル基を1つの末端に平均0.8個、1分子中に平均1.6個有することが分かった。

【0168】

(実施例1、比較例1,2)

表1に記載の重合体100重量部に対して、TAP(化薬アクゾ(株)製:2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール)5重量部、A-1120(Momentive製:N-(β -アミノエチル)- β -アミノプロピルトリメトキシシラン)2重量部、エピコート828(三菱化学(株)製:ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂)50重量部、MSCAT-02(日本化学産業(株)製:ジブチル錫オキサイドとジオクチルフタレートの混合物)2重量部、水0.5重量部を添加し、スパチュラで十分混合した後、自転公転ミキサーを用いて均一に混合脱泡した。

【0169】

(皮張り時間)

得られた組成物を厚さ約5mmの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とし、表面をスパチュラで触り、スパチュラに評価用組成物が付着しなくなった時間を皮張り時間として硬化時間の測定を行った。結果を表1に示す。

【0170】

(硬化物物性)

得られた組成物を型枠に充填し、23 \pm 50%RHで3日間、さらに50 で4日間養生させて厚さ約3mmのシート状硬化物を作製した。シート状硬化物を3号ダンベル型に打ち抜き、23 \pm 50%RHで引っ張り強度試験を行い100%伸張時のモジュラス、破断時の強度および伸びを測定した。測定は(株)島津製オートグラフ(AGS-J)を用い200mm/minの引っ張り速度で行った。結果を表1に示す。

【0171】

(復元率)

硬化物物性測定用のダンベル型硬化物のくびれ部分に20mm間隔の標線を引き、この標線間が40mmになるように伸長した状態で固定し、23 \pm 50%RHで24時間静置した。固定を解除し、1時間後の復元率を測定した。復元率は次式にて計算した。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 2 】

$$\text{復元率}(\%) = (40 - \text{標線間距離}(\text{mm})) / 20$$

【表 1】

			実施例 1	比較例 1	比較例 2
重合体	A-1		100		
	B-1			100	
	B-2				100
イポキシ硬化剤	TAP		5	5	5
接着付与剤	A1120		2	2	2
イポキシ樹脂	エポコート 828		50	50	50
シラン縮合触媒	MSCAT-02		2	2	2
水			0.5	0.5	0.5
皮張り時間		min.	11	35	14
硬化物物性	M100	MPa	0.97	0.89	0.45
	TB	MPa	10.4	10.5	9.0
	EB	%	570	710	920
復元率	1h	%	73	68	63

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平02 - 140269 (JP, A)
特開昭61 - 148225 (JP, A)
特開2005 - 272733 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 59/00 - 59/72
C08L 1/00 - 101/14