

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年12月5日(05.12.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/180203 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 65/331 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064982
- (22) 国際出願日: 2013年5月30日(30.05.2013)
- (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 2012-124290 2012年5月31日(31.05.2012) JP
特願 2012-124291 2012年5月31日(31.05.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 春増 達郎(HARUMASHI, Tatsuro); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 谷口 明男(TANIGUCHI, Akiyo); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3-18 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 尾高 英年(ODAKA, Hidetoshi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 若林 克勇(WAKABAYASHI, Katsuyu); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))



WO 2013/180203 A1

(54) Title: POLYMER HAVING TERMINAL STRUCTURE INCLUDING PLURALITY OF REACTIVE SILICON GROUPS, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND USE FOR SAME

(54) 発明の名称: 複数の反応性ケイ素基を有する末端構造を有する重合体、およびその製造方法および利用

(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a novel polymer containing reactive groups that provides a hardened object with excellent strength, a method for manufacturing the same, and a composition containing this polymer. A hardened object with excellent strength can be obtained by using a composition containing a polymer (A) having a terminal structure including two or more carbon-carbon unsaturated bonds at one terminal, and/or a polymer (B) having a terminal structure including two or more reactive silicon groups at one terminal.

(57) 要約: 優れた強度を有する硬化物を与える新規な反応性基含有重合体およびその製造方法、それを含む組成物を提供することを目的とする。1つの末端に2個以上の炭素-炭素不飽和結合を有する末端構造を有する重合体(A)および/または1つの末端に2個以上の反応性ケイ素基を有する末端構造を有する重合体(B)を含有する組成物を用いることにより、優れた強度を有する硬化物を得ることができる。

明 細 書

発明の名称：

複数の反応性ケイ素基を有する末端構造を有する重合体、およびその製造方法および利用

技術分野

[0001] 本発明は、接着剤などに特に有用な、新規な反応性基含有重合体、およびその製造方法、およびそれを含む組成物に関する。

背景技術

[0002] 分子中に炭素-炭素不飽和結合を有する重合体は、チオール化合物とのエン・チオール付加反応やヒドロシラン化合物とのヒドロシリル化反応を利用して、分子鎖を伸ばしたり、架橋性ネットワークを形成させることができる。この性質を利用して粘着組成物や硬化性組成物の原料として用いられている（特許文献1、2）。これら硬化性組成物の原料として用いる場合、一般的に不飽和結合は分子鎖の末端に導入されている。

[0003] また、この炭素-炭素不飽和結合に加水分解性素基含有ヒドロシランをヒドロシリル化反応させて得られる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3）。

[0004] このような反応性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、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低粘度で取扱い易く、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。

[0005] 反応性基を有する重合体を利用して得られる硬化物などの物性は、重合体構造と反応性基の位置や個数が影響する。特に硬化物の弾性や強度に関しては、架橋密度や架橋点間分子量といった要素が物性を大きく左右する。弾性

を付与するためには適度な架橋点間分子量が必要であるし、架橋密度が高い方が強度は強くなる傾向がある。優れた強度を有する硬化物を得るためには架橋点間分子量をある程度そろえることが効果的であり、すなわち分子鎖の末端に反応性基を有することが好ましい。一方で、架橋密度を高めるためには反応性基が効率よく末端に存在する必要がある。

[0006] ポリオキシアルキレン系重合体はエポキシ化合物を開環重合させて重合するのが一般的であり、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法（特許文献4）、複合金属シアン化物錯体触媒による重合法（特許文献5～12）、ポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法（特許文献13）、ホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法（特許文献14）などを利用して得られる。

[0007] 上記方法により末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン系重合体を得ることができる。この水酸基末端ポリオキシアルキレンの末端基を変性することで炭素-炭素不飽和結合を有するポリオキシアルキレン系重合体を得ることができる。一例として、アルカリ金属塩を用い水酸基をアルコキシ基に置換してから塩化アリルなどの不飽和結合含有ハロゲン化物と反応させる方法（特許文献15）や、重合体の水酸基末端と炭素-炭素不飽和結合を有するイソシアネート化合物を反応させる方法（特許文献16）が開示されている。

[0008] また、複合シアン化物錯体を触媒として用いて炭素-炭素不飽和結合を含有しないエポキシドの単量体を重合した後に、引き続き炭素-炭素不飽和結合を含有しないエポキシドの単量体と炭素-炭素不飽和結合を含有するエポキシドの単量体を共重合する方法が開示されている（特許文献17、18）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特公昭47-3269号公報

- 特許文献2：特許 2 8 6 6 1 8 1 号
特許文献3：特許 1 8 0 1 2 8 0 号
特許文献4：特開昭 6 1 - 2 1 5 6 2 3 号公報
特許文献5：特公昭 4 6 - 2 7 2 5 0 号
特許文献6：特公昭 5 9 - 1 5 3 3 6 号
特許文献7：米国特許 3 2 7 8 4 5 7 号
特許文献8：米国特許 3 2 7 8 4 5 8 号
特許文献9：米国特許 3 2 7 8 4 5 9 号
特許文献10：米国特許 3 4 2 7 2 5 6 号
特許文献11：米国特許 3 4 2 7 3 3 4 号
特許文献12：米国特許 3 4 2 7 3 3 5 号
特許文献13：特開平 1 0 - 2 7 3 5 1 2 号公報
特許文献14：特開平 1 1 0 6 0 7 2 2 号公報
特許文献15：特開昭 5 2 - 7 3 9 9 8 号公報
特許文献16：特開昭 5 0 - 1 5 6 5 9 9 号公報
特許文献17：特開平 3 - 7 9 6 2 7 号公報
特許文献18：特開 2 0 0 1 - 5 5 4 3 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、ポリオキシアルキレン系重合体中に炭素-炭素不飽和結合や反応性ケイ素基といった反応性基を従来技術よりも多く、しかも末端に効率よく導入することによって、優れた弾性と強度を有する硬化物の原料となるポリマー、およびそれを工業化に有利な条件で製造する方法、およびそれを含有する組成物を提供することを目的とする。

[0011] 特許文献 1 5 や特許文献 1 6 に示されたような従来の方法を利用する場合、ポリオキシアルキレン系重合体の含有する水酸基末端 1 個に対し導入可能な炭素-炭素不飽和結合は最大で 1 個であるし、さらにヒドロシル化などにより反応性シリル基を導入する場合には、末端あたりに平均して導入され

るシリル基の導入量が低下するといった課題があった。

[0012] 特許文献 17 または特許文献 18 に記載された方法を利用した場合、重合体の主鎖の重合と反応性基の導入が競争するため、分子量および官能基導入量を均一に制御することが困難であった。また、反応性ケイ素基を末端に導入する方法として特開 2010-77432 号の方法を利用して、反応性ケイ素基含有エポキシ化合物を共重合する方法が知られているが、この場合、重合触媒の除去や得られる重合体の安定性が低下しやすいという課題もある。

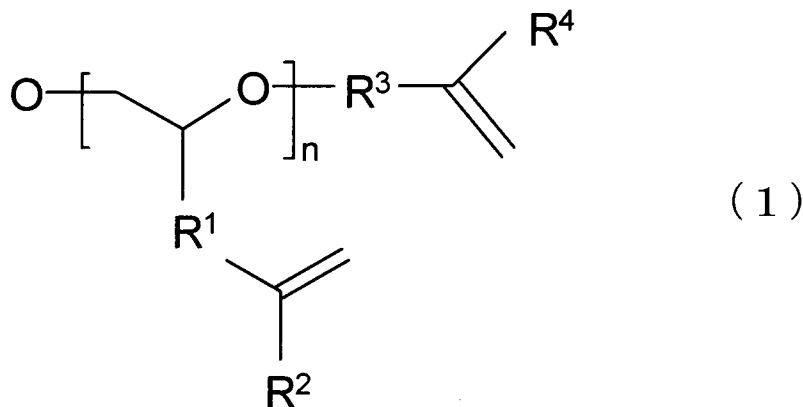
課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討した結果、以下の発明を完成させた。

[0014] すなわち本発明は、

- (1) . 1つの末端部位に2個以上の炭素-炭素不飽和結合を有する末端構造を有する重合体 (A)、
- (2) . 末端部位が一般式 (1) :

[0015] [化2]



[0016] (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。)で表される構造を有する(1)に記載の重合体(A)、

(3). 重合体中に含まれる水酸基が1分子中に平均して0.3個以下である、(1)または(2)に記載の重合体(A)、

(4). 主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体である、(1)から(3)のいずれかに記載の重合体(A)、

(5). 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ることを特徴とする、(1)から(4)のいずれかに記載の重合体(A)の製造方法、

(6). アルカリ金属塩がナトリウムアルコキシド、炭素-炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物がアリルグリシジルエーテルまたはメタリルグリシジルエーテル、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が塩化アリルまたは塩化メタリルである、(5)に記載の重合体(A)の製造方法、

(7). 1つの末端部位に2個以上の反応性ケイ素基を有する末端構造を有する反応性ケイ素基含有重合体(B)、

(8). 反応性ケイ素基を1つの末端に平均して1.1個以上有する反応性ケイ素基含有重合体(B)、

(9). (1)から(4)のいずれかに記載の重合体(A)の不飽和結合に対し、ヒドロシリル化反応で反応性ケイ素基を導入して得られる反応性ケイ素基含有重合体(B)、

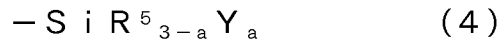
(10). (1)から(4)のいずれかに記載の重合体(A)の不飽和基に対し、ヒドロシリル化反応で反応性ケイ素基を導入する反応性ケイ素基含有重合体(B)の製造方法、

(11). (1)から(4)のいずれかに記載の重合体(A)を含有する硬化性組成物、

(12) . (7) から (9) のいずれかに記載の重合体 (B) を含有する組成物、

(13) . 重合体 (B) として、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体である反応性ケイ素基含有重合体 (B1) と、さらに反応性ケイ素基を有する (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (C) を含有する (12) に記載の硬化性組成物、

(14) . 重合体 (C) の反応性ケイ素基が一般式 (4) :



(式中、 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。) の a が 3 である反応性ケイ素基 (b3) である (13) に記載の硬化性組成物、

(15) . 重合体 (B1) として、一般式 (4) の a が 2 である反応性ケイ素基 (b2) と、一般式 (4) の a が 3 である反応性ケイ素基 (b3) を両方有するポリオキシアルキレン系重合体を含有する、および/または、反応性ケイ素基 (b2) を有するポリオキシアルキレン重合体および反応性ケイ素基 (b3) を有するポリオキシアルキレン系重合体を含有する (13) または (14) に記載の硬化性組成物、

(16) . 反応性ケイ素基 (b2) がメチルジメトキシシリル基、反応性ケイ素基 (b3) がトリメトキシシリル基である (15) に記載の硬化性組成物、

(17) . 重合体 (C) が、一分子中に平均して 1.27 個以上のトリメトキシシリル基を有する、(14) から (16) のいずれかに記載の硬化性組成物、

(18) . さらに、1 分子当たり平均して 0.5 個以上 1.2 個未満の反応性ケイ素基を有する重合体 (D) を含有する (12) に記載の硬化性組成物、

(19) . 重合体 (B) の数平均分子量が、10000 以上 35000 未満

であり、重合体（D）の数平均分子量が、3000以上10000未満であることを特徴とする（18）に記載の硬化性組成物、

（20）、さらに、反応性ケイ素基を有するオルガノポリシロキサン系重合体（F）を含有する（12）から（19）のいずれかに記載の硬化性組成物、
に関する。

発明の効果

[0017] 本発明の製造方法により、取り扱い性に優れ、かつ優れた強度と弾性を有する硬化物の原料となる、1つの末端部位に2個以上の反応性基を有する末端構造を有する重合体を、効率よく、かつ工業的に有利な方法により生産することができる。また、得られた重合体を使用した硬化性組成物は、優れた機械強度や、復元性、耐候性を有する硬化物を与える。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明について詳細に説明する。

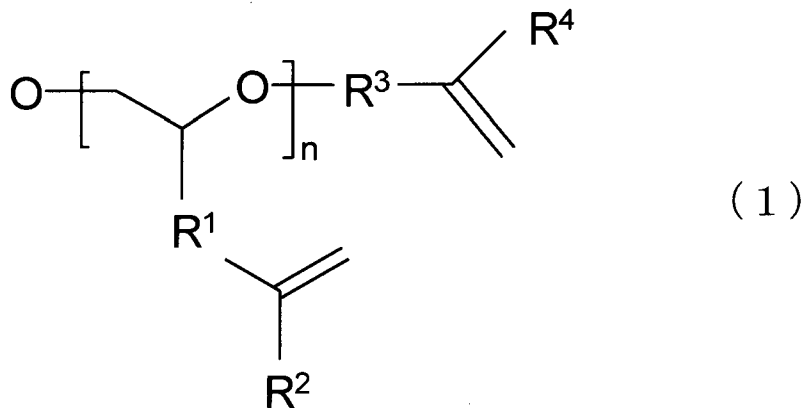
[0019] 本発明における末端部位とは、重合体分子鎖における鎖末端およびその近傍構造を含む。より具体的には、重合体分子鎖を構成する結合原子のうち末端から20%より好ましくは10%にあたる個数の原子上に置換する基と定義してもよい。また、結合原子数で表現すると、末端部位とは、重合体分子鎖の末端から30原子、より好ましくは20原子、特に好ましくは10原子までを末端部位と定義してもよい。

[0020] 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。通常知られている反応性基含有重合体は1つの末端部位に1つの反応性基を有するものが一般的である。このような反応性基含有重合体を用いて上記のような末端基の反応を活かした物性付与を目的とする際、反応効率が100%でないと鎖延長や3次元架橋に欠陥が生じ、期待する特性が得られないことがある。

- [0021] そこで本発明の発明者は、以下の反応性基含有重合体を発明した。
- [0022] 本発明の重合体（A）は、1つの末端部位に2個以上の炭素－炭素不飽和結合を含有する重合体である。
- [0023] 重合体（A）1分子中に含まれる、2個以上の炭素－炭素不飽和結合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。重合体（A）は、末端部位以外に炭素－炭素不飽和結合をほとんど有さないことが好ましく、例え有したとしても2個以下が好ましく、実質的に有さないことが特に好ましい。
- [0024] 重合体（A）は、1つの末端部位に2個以上の炭素－炭素不飽和結合を有していれば、異なる末端部位に2個未満の炭素－炭素不飽和結合を有する末端構造を有していても構わない。
- [0025] 重合体（A）の2個以上の炭素－炭素不飽和結合を有する末端構造は一般式（1）：
- [0026]

[化3]



[0027] (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の整数であり、1もしくは2が好ましい。)で表される。具体的な炭素-炭素不飽和結合としては、アリル基構造やメタリル基構造が導入が容易であるため好ましいが、これらに限定されない。

[0028] R^1 としては、例えば、 CH_2OCH_2 、 CH_2O 、 CH_2 等を挙げることができる。

[0029]

R^2 としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基等を挙げることができる。

[0030] R^3 としては、例えば、 CH_2 、 CH_2CH_2 等を挙げることができる。

[0031] R^4 としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基等を挙げることができる。

[0032] 重合体(A)は、1つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合を平均して1.1個以上5個以下有することが好ましく、1.2個以上3個以下有することがより好ましく、1.5個以上2.5個以下有することがさらにより好ましく、1.7個以上2.5個以下有することが特に好ましい。

[0033] 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において

3,000~100,000程度、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。

- [0034] 重合体(A)の分子量分布(M_w/M_n)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、1.2以下が特に好ましい。
- [0035] 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。
- [0036] 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)アクリル酸エステル系モノマー、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、ジアリ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い。

[0037] 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。

[0038] 重合体(A)のガラス転移温度は、特に限定は無いが、20°C以下であることが好ましく、0°C以下であることがより好ましく、-20°C以下であることが特に好ましい。ガラス転移温度が20°Cを上回ると、冬季または寒冷地での粘度が高くなり、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JISK7121規定の測定方法に則ったDSC測定により求めることができる。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] ポリオキシアルキレン系重合体は、 $-R^7-O-$ (式中、 R^7 は炭素数 1 ~ 14 の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である) で示される繰り返し単位を有する重合体であり、 R^7 は炭素数 2 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基がより好ましい。 $-R^5-O-$ で示される繰り返し単位的具体例としては、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ などがあげられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖構造は、1 種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2 種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーラント、接着剤等に使用される場合には、オキシプロピレンの繰り返し単位を重合体主鎖構造の 50 重量%以上、好ましくは 80 重量%以上有するポリオキシプロピレン系重合体から成るものが、非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。

[0042] ポリオキシアルキレン系重合体は、開始剤の存在下、重合触媒を用いて、環状エーテル化合物の開環重合反応により得られるものが好ましい。

[0043] 環状エーテル化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラヒドロフランなどが挙げられる。これら環状エーテル化合物は 1 種のみでもよく、2 種以上を組合せて用いてもよい。これら環状エーテル化合物のなかでは、非晶質で比較的低粘度なポリエーテル重合体を得られることから、特にプロピレンオキシドを用いることが好ましい。

[0044] 開始剤としては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのアルコール類；数平均分子量が 300

～4, 000であって、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオールなどのポリオキシアルキレン系重合体などがあげられる。

[0045] ポリオキシアルキレン系重合体の重合方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、特開昭61-215623号公報に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号などの各公報に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平10-273512号公報に示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平11060722号公報に示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法などがあげられる。

[0046] 前記飽和炭化水素系重合体は芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体であり、その骨格をなす重合体は、(1) エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素原子数2から6のオレフィン系化合物を主モノマーとして重合させる方法、(2) ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させ、あるいは、前記オレフィン系化合物とを共重合させた後、水素添加させる方法などにより得ることができる。このなかでも、イソブチレン系重合体や水添ポリブタジエン系重合体が、末端に官能基を導入しやすいこと、分子量を制御しやすいこと、さらに末端官能基の数を多くすることができることなどから好ましく、イソブチレン系重合体がより好ましい。

[0047] 主鎖骨格が飽和炭化水素系重合体であるものは、耐熱性、耐候性、耐久性、及び、湿気遮断性に優れる特徴を有する。

[0048] イソブチレン系重合体は、繰り返し単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよいし、他の繰り返し単位(単量体)との共重合体でもよ

いが、ゴム特性の面からイソブチレンに由来する繰返し単位を50重量%以上有するものが好ましく、80重量%以上有するものがより好ましく、90～99重量%有するものが特に好ましい。

[0049] 飽和炭化水素系重合体の合成法としては、特に限定されず、従来から報告されている各種重合方法があげられるが、特に近年多くの報告がなされているリビング重合法が好ましい。このなかでも、飽和炭化水素系重合体、特にイソブチレン系重合体の場合、Kennedyらによって見出されたイニフマー重合 (J. P. Kennedyら、J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed. 1977年、15巻、2869頁) を用いることにより容易に製造することが可能であり、分子量500～100,000程度を、分子量分布1.5以下で重合でき、分子末端に各種官能基を導入できることが知られている。

[0050] (メタ) アクリル酸エステル系 (共) 重合体の主鎖を構成する (メタ) アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。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) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(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、(メタ) アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸(3-トリメトキシシリル) プロピル、(メタ) アクリル酸(3-ジメトキシメチルシリル) プロピル、(メタ) アクリル酸(

2-トリメトキシシリル)エチル、(メタ)アクリル酸(2-ジメトキシメチルシリル)エチル、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルメチル、(メタ)アクリル酸(ジメトキシメチルシリル)メチル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(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)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ビス(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-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサシルエチル、(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(メタ)アクリル酸系モノマーが挙げられる。

[0051] 上記以外の単量体単位としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等の窒素含有基を含む単量体が挙げられる。

[0052] 前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体は、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと、これと共重合可能なビニル系モノマーを共重合して得られる重合体を使用することもできる。ビニル系モノマーとしては、特に限定されず、例えば、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などのスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸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、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド などのマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミドなど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、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；エチレン、プロピレンなどのアルケニル系モノマー；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系モノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどがあげられ、これらは、複数を共重合成分として使用することも可能である。

[0053] 前記モノマー類から得られる（メタ）アクリル酸エステル系重合体のなかでも、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーからなる共重合体が、物性が優れることから好ましく、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる（メタ）アクリル酸エステル系重合体がより好ましく、アクリル酸エステルモノマーからなるアクリル酸エステル系重合体が特に好ましい。

[0054] 特に重合体（A）を一般建築用などの用途に用いる場合は配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性などの物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーからなるアクリル酸ブチル系重合体が好ましい。また、自動車用途などの耐油性などが要求される用途に用いる場合は、アクリル酸エチルを主成分とした共重合体が好ましい。アクリル酸エチルからなる重合体は耐油性に優れるが低温特性（耐寒性）にやや劣る可能性があるため、低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能である。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性を要求される用途にはその比率は40%以下にするのが好ましく、更には30%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性などを改善

するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸 2-メトキシエチルやアクリル酸 2-エトキシエチルなどを用いるのも好ましい。

[0055] ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるので、耐熱性が要求されるときには、その比率は 40%以下にするのが好ましい。各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性などの物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。例えば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性などの物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸 2-メトキシエチル（重量比で 40～50／20～30／30～20）の共重合体があげられる。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で 40%以上含まれていることが好ましい。

[0056] 重合体（A）の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。ウレタン結合成分としては特に限定されないが、イソシアネート基と活性水素基との反応により生成する基（以下、アミドセグメントともいう）を挙げることができる。

[0057] 主鎖にウレタン結合やエステル結合を含有する重合体を含む硬化性組成物を硬化させた硬化物は、水素結合の作用等により、高い硬度が得られたり、強度が向上するなどの効果が得られる場合がある。一方で、ウレタン結合は熱などにより開裂する可能性もある。そのような特性を本発明の硬化性組成物に付与する目的で、重合体（A）にアミドセグメントを導入したり、敢えてアミドセグメントを排除することもできる。アミドセグメントを有する重合体（A）は、粘度が高くなる傾向がある。また、アミドセグメントを有する重合体（A）は、硬化性が向上する場合もある。

[0058] 前記アミドセグメントとしては、具体的には、イソシアネート基とヒドロキシ基との反応、または、アミノ基とカーボネートとの反応により生成するウレタン基；イソシアネート基とアミノ基との反応により生成する尿素基；

イソシアネート基とメルカプト基との反応により生成するチオウレタン基などを挙げることができる。また、本発明では、上記ウレタン基、尿素基、および、チオウレタン基中の活性水素が、更にイソシアネート基と反応して生成する基も含まれる。

[0059] 本発明で用いる重合体（A）は、異なる主鎖骨格を有する重合体を混合して使用することができる。

[0060] 例えば、ポリオキシアルキレン系重合体と、（メタ）アクリル酸エステル系重合体を混合する場合、相溶性の点から、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーを50重量%以上含むことが好ましく、70重量%以上含むことがより好ましい。さらに、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、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モノマー（p1）と炭素数10～30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モノマー（p2）とを併用することが好ましい。この場合、（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（p1）と（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー（p2）との割合は、重量比で、（p1）：（p2）=95：5～40：60が好ましく、90：10～60：40がより好ましい。

[0061] また、（p2）成分を使用しない組合せとして、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチルおよび炭素数7～9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モノマーの併用、または、炭素数1～2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モノマーと炭素数7～9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モノマーの併用などが、ポリエーテル系重合体との相溶性の点から好ましい。

[0062] （メタ）アクリル酸エステル系重合体の合成法としては、特に限定されず、公知の方法があげられる。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いる通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。

従って、分子量分布が狭く、粘度の低い（メタ）アクリル酸エステル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体を得るためには、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

[0063] フリーラジカル重合法とは、具体的には、重合開始剤、連鎖移動剤、溶媒などを加え、50～150℃で重合を行う、溶液重合法や塊状重合法などがあげられる。

[0064] 重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)などのアゾ系化合物；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；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；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；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；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(tert-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サイド; キュメンヒドロキシパーオキサイド、tert-ブチルヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド; 1, 1-ジ(tert-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過酸化物などがあげられる。これら重合開始剤は1種のみで使用してもよく、2種以上を併用して使用してもかまわない。

[0065] 連鎖移動剤としては、例えば、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなどのメルカプト基含有化合物があげられる。また、(メタ)アクリル酸エステル系重合体の分子鎖末端に反応性ケイ素基を導入したい場合には、例えば、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メチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルクロロメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメトキシメチルジメトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメトキシメチルシランなどの反応性ケイ素基とメルカプト基を有するメルカプトシラン化合物を用いることが好ましい。これらは1種のみを使用してもよく、2種以上を併用して使用してもかまわない。

[0066] 溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、パラジクロルベンゼン、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジ-n-ブチルなどの芳香族化合物; ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素化合物; 酢酸ブチル、酢酸n-プロプル、酢酸イソプロピルなどのカルボン酸エステル化合物; メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン化合物; ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート化合物; 1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、アミルアルコールなどのアルコール化合物などをあげることができる。これらの中では、厚生労働省指針値策定物質でないこと、臭気、環境負荷などの点から、ジアルキルカー

ボネート化合物、および、アルコール化合物から選択される1種以上が好ましい。さらに、沸点、GEV（ゲマインシャフト・エミッションコントロールテ・フェリーゲヴェルクシュトツフェ・エー・ヴェー）の定めるGEVスペシフィケーション・アンド・クラシフィケーション・クライテリア2001年2月14日版に記載の測定法による組成物からの全揮発性有機化合物の放散性を抑制できる点から、ジメチルカーボネート、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコールがより好ましく、特に、2-プロパノール、イソブチルアルコールが好ましい。

[0067] なお、溶媒以外では、ポリエーテル系重合体や、後述の可塑剤などと共に重合することも可能である。

[0068] リビングラジカル重合法は上述のフリーラジカル重合法とは異なり、任意の分子量を有し、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することが可能な重合法である。なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。

[0069] リビングラジカル重合法は、例えば、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）、1994年、116巻、7943頁に示されているようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、特表2003-500378号公報に示されているようなニトロオキサイドラジカルを用いるもの、特開平11-130931号公報に示されているような有機ハロゲン化物やハロゲン化スルホニル化合物などを開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP法）などがあげられる。また、本願では、マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1999年、32巻、2872頁に示されているような

、いわゆる、リバーズ原子移動ラジカル重合、すなわち、通常の原子移動ラジカル重合触媒がラジカルを発生させた時の高酸化状態、例えば、Cu(I)を触媒として用いた時のCu(I')に対し、過酸化物などの一般的なラジカル開始剤を作用させ、その結果として原子移動ラジカル重合と同様の平衡状態を生み出す重合法も原子移動ラジカル重合法に含まれる。

[0070] リビングラジカル重合法のなかでも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物などを開始剤、遷移金属錯体を触媒として(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、前記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲンなどを末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁などがあげられる。

[0071] また、これら以外の重合方法として、特開2001-040037号公報に示されているようなメタロセン触媒と分子中に反応性ケイ素基を少なくとも1つ以上有するチオール化合物とを用いて(メタ)アクリル酸エステル系重合体を得る方法、または、特表昭57-502171号公報、特開昭59-006207号公報、特開昭60-511992号公報に示されているようなビニルモノマーを攪拌槽型反応器を使用して連続重合する高温連続重合法などを用いることも可能である。

[0072] 一方、重合体の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分などの他の成分を含んでいてもよい。

[0073] 前記ウレタン結合成分としては特に限定されないが、イソシアネート基と活性水素基との反応により生成する基(以下、アミドセグメントともいう)をあげることができる。アミドセグメントは $-NR^6(C=O)-$ (R^6 は水素原子または置換あるいは非置換の炭素数原子数1~20個の有機基を表す

)で表される基である。アミドセグメントとしては、特に限定されず、例えば、イソシアネート基と水酸基との反応により生成するウレタン基；イソシアネート基とアミノ基との反応により生成する尿素基；イソシアネート基とメルカプト基との反応により生成するチオウレタン基などアミド結合を有する官能基、および、前記ウレタン基、尿素基、及び、チオウレタン基中の活性水素が、更にイソシアネート基と反応して生成する基があげられる。

[0074] 主鎖にウレタン結合やエステル結合を含有する重合体からなる硬化性組成物を硬化させた硬化物は、熱などによりウレタン結合やエステル結合部分で主鎖が開裂する恐れがあり、硬化物の強度が著しく低下する場合がある。

[0075] 本発明の重合体(A)の主鎖骨格中にアミドセグメントが多いと、重合体の粘度が高くなる傾向がある。また、貯蔵後に粘度が上昇する場合もあり、得られる組成物の作業性が低下する可能性がある。さらに、前記したように、熱などによってアミドセグメントが開裂する可能性がある。従って、貯蔵安定性や作業性の優れた組成物を得るためには、実質的にアミドセグメントを含まないことが好ましい。一方、重合体(A)の主鎖骨格中のアミドセグメントによって、硬化性が向上する傾向がある。従って、重合体(A)の主鎖骨格中にアミドセグメントを含む場合、アミドセグメントは1分子あたり平均で、1~10個が好ましく、1.5~5個がより好ましく、2~3個が特に好ましい。1個よりも少ない場合には、硬化性が十分ではない場合があり、10個よりも大きい場合には、重合体が高粘度となり取り扱い難くなる可能性がある。

[0076] 前記アミドセグメントとしては、具体的には、イソシアネート基とヒドロキシ基との反応、または、アミノ基とカーボネートとの反応により生成するウレタン基；イソシアネート基とアミノ基との反応により生成する尿素基；イソシアネート基とメルカプト基との反応により生成するチオウレタン基などを挙げることができる。また、本発明では、上記ウレタン基、尿素基、および、チオウレタン基中の活性水素が、更にイソシアネート基と反応して生成する基も、上記アミドセグメントの一般式の基に含まれる。

- [0077] 重合体（A）の反応性基の導入方法を説明する。本発明では、重合体に、末端あたり2個以上の炭素－炭素不飽和結合を導入する方法として、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。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。
- [0078] 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、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体を用いた場合には、分子量の低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。
- [0079] 本発明で用いるアルカリ金属塩として、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。
- [0080] 本発明で用いるアルカリ金属塩の添加量は、重合体の水酸基に対するモル比が、下限は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

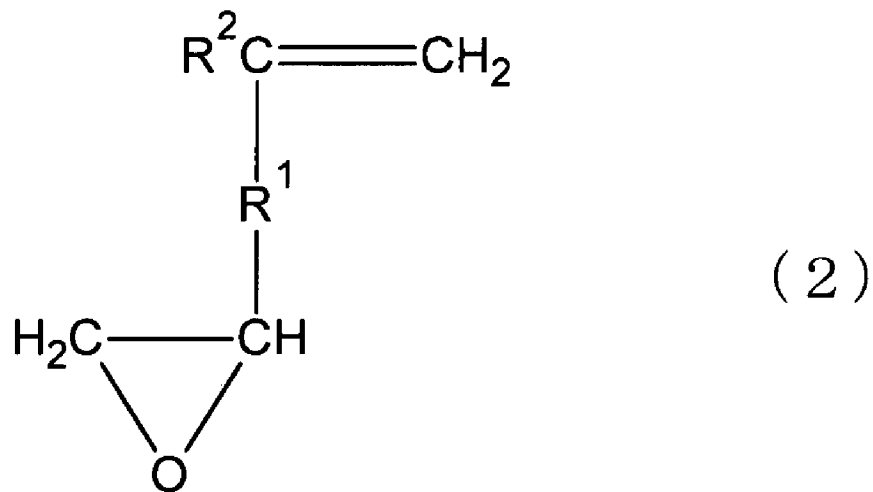
してしまい、副反応が進行してしまう虞がある。

[0081] 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。

[0082] 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、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。

[0083] 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)：

[0084] [化4]



[0085] (式中のR¹、R²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

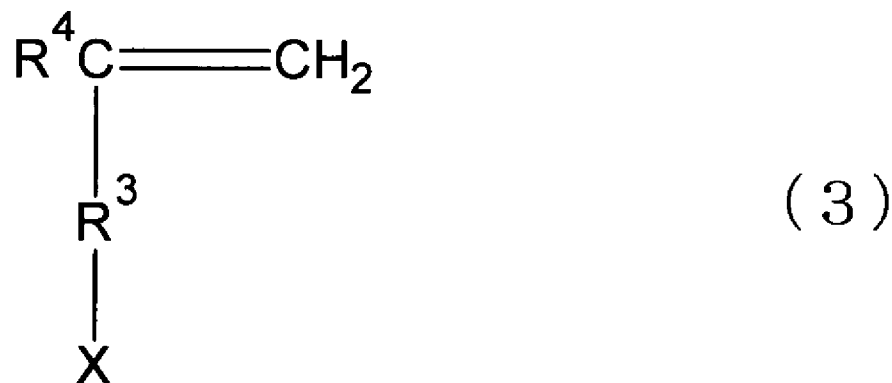
ましく、アリルグリシジルエーテルが特に好ましい。

[0086] 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が、下限は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。

[0087] 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。

[0088] 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)：

[0089] [化5]



[0090] (式中のR³、R⁴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。

[0091] 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、ポリオキシアルキレン系重合体に含有される水酸基に対するモル比が、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。

[0092] 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、50℃以上150℃以下が好ましく、110℃以上140℃以下がより好ましい。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。

[0093] 上記反応後に得られる重合体(A)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。

[0094] 本発明の重合体(A)の炭素-炭素不飽和結合は任意に利用することができる。例えば、ポリヒドロシリル化合物とのヒドロシリル化反応やポリチオール化合物とのエンチオール反応を利用した付加硬化型の硬化性組成物のベースポリマーとして利用できる。また、マクロモノマーとして利用することもできる。さらに、上記反応を利用して、重合体(A)の末端を変性することもできる。

[0095] 本発明の重合体(B)は、1つの末端部位に2個以上の反応性ケイ素基を含有する重合体である。本発明の重合体(B)を用いると接着が向上する場合があり、特に耐湿熱条件での接着性が良好な硬化性組成物が得られることが確認できており、耐水接着やコンクリートへの接着性向上も期待できる。

[0096] 重合体(B)1分子中に含まれる、2個以上の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

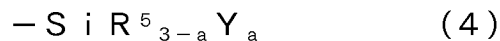
ることがより好ましく、1. 1個以上であることがさらに好ましく、1. 5個以上であることが最も好ましい。上限は、4個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましい。

[0097] 重合体 (B) は、末端部位以外に反応性ケイ素基をほとんど有さないことが好ましく、例え有したとしても2個以下が好ましく、実質的に有さないことが特に好ましい。

[0098] 重合体 (B) は、1つの末端部位に2個以上の反応性ケイ素基を有する末端構造を有していれば、異なる末端部位に2個未満の反応性ケイ素基を有する末端構造を有していても構わない。

[0099] 重合体 (B) は、1つの末端に反応性ケイ素基を平均して1. 1個以上5個以下有することが好ましく、1. 2個以上3個以下有することよりが好ましく、1. 5個以上2. 5個以下有することがさらによりこのましい。

[0100] 重合体 (B) の反応性ケイ素基は、一般式 (4) :



(式中、 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。) で表すこともできる。

[0101] 重合体 (B) の反応性ケイ素基としては、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。

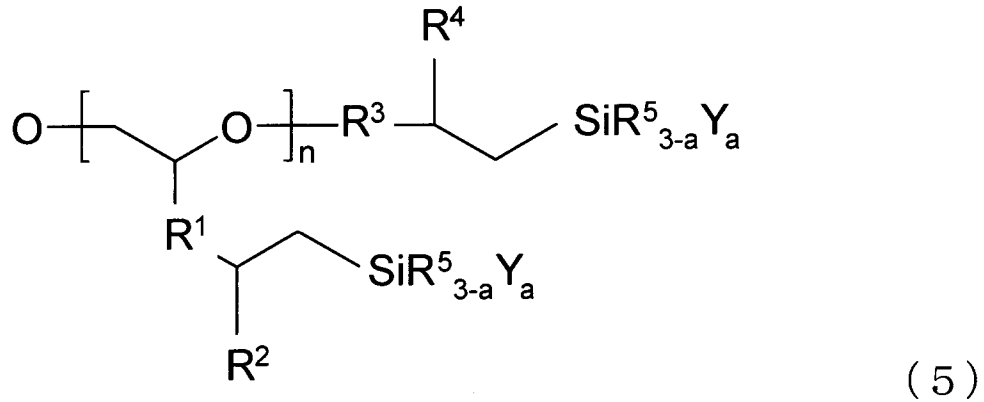
重合体(B)の反応性ケイ素基を導入する方法に特に限定はないが、上記した本発明の重合体(A)である1つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する末端構造を有するポリオキシアルキレン系重合体の不飽和結合に対し反応性ケイ素基を導入させることも可能である。この方法は、反応性ケイ素基の導入の前に、精製工程を入れることが容易であるため、実用性が高く、長期間貯蔵しても十分な安定性を保つ良好な品質の重合体(B)を得られ、好ましい。この方法以外に重合体(B)を得る方法として、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどを2個以上付加させる方法が考えられるが、この場合、活性な末端および付加反応触媒が重合体中に残留してしまうため、安定性のよい重合体を得ることが困難となる傾向がある。

[0102] また、一般的にアリル基に対してヒドロシリル化反応でシリル基を付加させる反応において、副反応としてアリル基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、アリル基に対して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つだけアリル基を有する重合体に対してヒドロシリル化で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。これに対し、本発明の重合体(A)を用いてヒドロシリル化により重合体(B)を得る場合、末端に複数のアリル基を有するために、1つの末端あ

たり1つ以上のシリル基を有する重合体を得ることが可能となる。

[0103] 重合体 (B) の末端構造は一般式 (5) :

[0104] [化6]



[0105] (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Y 、 a 、 n は上記と同じ。複数個のケイ素基はそれぞれ独立に置換基を選択できる。) で表すこともできる。

[0106] 重合体 (A) への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。

(i) ヒドロシリル化：不飽和結合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である。

(ii) シランカップリング剤との反応：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である。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。

[0107] (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。(ii) 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。

[0108] (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、クロロメチルメトキシメチルシラン、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）などがあげられる。

[0109] 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1.0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。

[0110] 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

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 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$]；白金-ビニルシロキサン錯体 [$Pt\{(vinyl)Me_2SiOSiMe_2(vinyl)\}$ 、 $Pt\{Me(vinyl)SiO\}_4$]；白金-ホスフィン錯体 [$Ph(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$]；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、 $50^\circ C \sim 150^\circ C$ の範囲で反応させることがより好ましく、 $70^\circ C \sim 120^\circ C$ 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。

[0111] 重合体 (B) 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、分子量が増大してしまったり、長期間保存中に粘度が増大する場合がある。

[0112] そこで、重合体 (B) 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 (E) を使用することで重合体 (B) のシリル化時増粘や貯蔵安定性を改善することができる。

[0113] オルトカルボン酸トリアルキルエステル (E) 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。

- [0114] オルトカルボン酸トリアルキルエステル（E）の使用量は、重合体（A）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（B）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（E）を除去する工程の作業量が増える。
- [0115] (ii)の方法で使用できるシランカップリング剤としては、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、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン、メルカプトメチルジメトキシメチルシランなどのメルカプトシラン類が挙げられる。上記のシランカップリング剤は一例であり、類似の反応を利用または応用してシリル基を導入することができる。
- [0116] 重合体（B）の主鎖構造に関して、好適な数平均分子量、分子量分布、直鎖分岐構造、主鎖の種類、各種鎖構造の製法等は上記の重合体（A）と同じ説明ができる。
- [0117] 本発明の重合体（A）および／または（B）は、硬化性組成物として好適に使用できる。以下に、本発明で得られる重合体（A）および／または（B）を使用した硬化性組成物について詳しく述べる。
- [0118] 本発明の硬化性組成物には、重合体（A）および／または重合体（B）を必須成分として含むが、1つの末端構造に1個の炭素-炭素不飽和結合を含有する重合体や1つの末端構造に1個の反応性ケイ素基を含有する重合体を含有してもよい。これらの重合体の配合量は、重合体（A）および重合体（B）の合計量100重量部に対して1重量部以上200重量部以下が好ましく、10重量部以上100重量部以下がよりこのましい。
- [0119] これらの重合体の末端の反応性基以外の構造や製法については、重合体（A）および重合体（B）と同じ説明ができる。
- [0120] 1つの末端構造に1個の炭素-炭素不飽和結合を含有する重合体は、1分子中に平均して0.5個以上3個以下の炭素-炭素不飽和結合を有することが好ましい。1つの末端構造に1個の炭素-炭素不飽和結合を含有する重合

体が有する炭素-炭素不飽和結合としては、例えば、アリル基、メタリル基を挙げることができる。

[0121] 1つの末端構造に1個の反応性ケイ素基を含有する重合体は、1分子中に平均して1.2個以上3個以下の反応性ケイ素基を有することが好ましい。1個の反応性ケイ素基を含有する重合体が有する反応性ケイ素基としては、例えば、ジメトキシメチル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基を挙げることができる。

[0122] 1つの末端構造に1個の反応性ケイ素基を含有する重合体の反応性ケイ素基導入方法は上記(i)、(ii)以外に下記(iii)が利用できる。

(iii) 反応性基含有重合体とシランカップリング剤との反応：水酸基、アミノ基、不飽和結合などの反応性基を有する前駆重合体と、その反応性基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である。前駆重合体の反応性基とシランカップリング剤の反応性基の組合せとしては、水酸基とイソシアネート基、水酸基とエポキシ基、アミノ基とイソシアネート基、アミノ基とチオイソシアネート基、アミノ基とエポキシ基、アミノ基とアクリル構造とのマイケル付加、カルボン酸基とエポキシ基などが挙げられるがこれに限らない。

[0123] (iii)の方法で使用できるシランカップリング剤としては、以下の化合物があげられる。水酸基と反応する、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルジメトキシメチルシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピル（メトキシメチル）（メトキシ）メチルシラン、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トリエトキシシラン、イソシアネートメチルジメトキシメチルシランなどのイソシアネートシラン類；水酸基、アミノ基、カルボン酸基と反応する、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ジメトキシメチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラ

ン、3-グリシドキシプロピル(メトキシメチル)(メトキシ)メチルシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルジメトキシメチルシランなどのエポキシシラン類；イソシアネート基、チオイソシアネート基と反応する、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、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(メトキシメチル)(メトキシ)メチルシラン、3-(2-アミノエチル)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)プロピルジメトキシメチルシラン、3-(2-アミノエチル)プロピルトリエトキシシラン、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、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、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、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、ビス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)アミンなどのアミノシラン類；アミノ基と反応する3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメトキシメチルシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリエトキシシランなどの(メタ)アクリロキシシラン類；3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、ヒドロキシメチルトリエトキシシランなどのヒドロキシアルキルシラン類など。上記のシランカップリング剤は一例であり、類似の反応を利用または応用してシリル基を導入することができる。

[0124] これらの反応によるケイ素基導入は重合体末端の反応性基と上記シラン化合物との直接反応であってもよいし、さらにその他化合物との反応を利用した多段階の反応を利用してもよい。その他化合物としては、例えば、ジイソ

シアネート化合物、1級アミン化合物、カーボネート化合物などの反応点を2個以上有するものがあげられる。

[0125] 本発明の組成物として、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(B1)と、反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)を有する硬化性組成物は、得られる硬化物の伸縮性および強度のバランスがよく好適に使用できる。重合体(C)の反応性ケイ素基の位置は高分子主鎖の末端であっても主鎖の中ほどにあってもよい。

[0126] 反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)の主鎖を構成する(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。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)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(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、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸(3-トリメトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸(3-ジメトキシメチルシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸(2-トリメトキシシリル)エチル、(メタ)アクリル酸(2-ジメトキシメチルシリル)エチル、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルメチル、(メタ)アクリル酸(ジメトキシメチルシリル)メチル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(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)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ビス(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-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(メタ)アクリル酸系モノマーが挙げられる。

[0127] 上記以外の単量体単位としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸；N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド等のアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等の窒素含有基を含む単量体が挙げられる。

[0128] (メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)は、(メタ)アクリル酸エステル系モノマーと、これと共重合可能なビニル系モノマーを共重合して得られる重合体を使用することもできる。ビニル系モノマーとしては、特に限定されず、例えば、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などのスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸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、ドデシルマレイミド、ステアaryl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 などのマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニト

リル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミドなど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、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル系モノマー；エチレン、プロピレンなどのアルケニル系モノマー；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系モノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコールなどがあげられ、これらは、複数を共重合成分として使用することも可能である。

[0129] 前記モノマー類から得られる（メタ）アクリル酸エステル系重合体のなかでも、スチレン系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーからなる共重合体が、物性が優れることから好ましく、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーからなる（メタ）アクリル酸エステル系重合体がより好ましく、アクリル酸エステルモノマーからなるアクリル酸エステル系重合体が特に好ましい。

[0130] 重合体（C）の反応性ケイ素基の数は1分子あたり平均して、1.0～5.0個が好ましく、硬化性組成物の硬化時の機械物性の観点から、1.27個以上がより好ましく、重合体（C）の安定性の観点から、3.0個以下がより好ましい。

[0131] （メタ）アクリル酸エステル系重合体に反応性ケイ素基を導入する方法は特に限定されず、たとえば、以下の方法を用いることができる。（iv）重合性不飽和基と反応性ケイ素含有基を有する化合物を、上述のモノマーとともに共重合する方法。この方法を用いると反応性ケイ素基は重合体の主鎖中にランダムに導入される傾向がある。（v）連鎖移動剤として、反応性ケイ素含有基を有するメルカプトシラン化合物を使用して（メタ）アクリル酸エステル系重合体を重合する方法。この方法を用いると、反応性ケイ素基を重合体末端に導入することができる。（vi）重合性不飽和基と反応性官能基（V基）を有する化合物を、共重合した後、反応性ケイ素基とV基に反応する官能基を有する化合物を反応させる方法。具体的には、アクリル酸2-ヒドロキシエチルを共重合した後、この水酸基と反応性ケイ素含有基を有する

イソシアネートシランを反応させる方法や、アクリル酸グリシジルを共重合した後、このエポキシ基と反応性ケイ素含有基を有するアミノシラン化合物を反応させる方法などが例示できる。(v i i) リビングラジカル重合法によって合成した(メタ)アクリル酸エステル系重合体の末端官能基を変性して、反応性ケイ素基を導入する方法。リビングラジカル重合法によって得られる(メタ)アクリル酸エステル系重合体は重合体末端に官能性基を導入しやすく、これを変性することで重合体末端に反応性ケイ素基を導入することができる。

[0132] 上記の方法を用いて(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)の反応性ケイ素基を導入するために使用できるケイ素化合物としては、以下の化合物が例示できる。方法(i v)で使用する重合性不飽和基と反応性ケイ素基を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(ジメトキシメチルシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸(トリメトキシシリル)メチル、(メタ)アクリル酸(ジメトキシメチルシリル)メチル、(メタ)アクリル酸(トリエトキシシリル)メチル、(メタ)アクリル酸(ジエトキシメチルシリル)メチル、(メタ)アクリル酸3-((メトキシメチル)ジメトキシシリル)プロピルなどが挙げられる。入手性の観点から、(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(ジメトキシメチルシリル)プロピルが特に好ましい。

[0133] 方法(v)で使用する反応性ケイ素含有基を有するメルカプトシラン化合物としては、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、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、(メルカプトメチル)ジメトキシメチルシラン、メルカプトメチルトリエトキシシランなどが挙げられる。

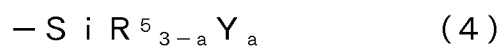
[0134] 方法(v i)で使用する反応性ケイ素基とV基に反応する官能基を有する化合物としては、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、3-イ

ソシアネートプロピルジメトキシメチルシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、イソシアネートメチルトリメトキシシラン、イソシアネートメチルトリエトキシシラン、イソシアネートメチルジメトキシメチルシラン、イソシアネートメチルジエトキシメチルシランなどのイソシアネートシラン化合物；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トリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルジメトキシメチルシラン、グリシドキシメチルジエトキシメチルシランなどのエポキシシラン化合物；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、アミノメチルトリエトキシシラン、アミノメチルジメトキシメチルシラン、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などのアミノシラン化合物などが挙げられる。

[0135] 上記(v i i)の方法では、任意の変性反応を利用できるが、例えば、重合によって得られた末端反応性基と反応し得る官能基とケイ素基を有する化合物を用いる方法や、末端反応性基と反応し得る官能基と二重結合を有する化合物を用いて重合体末端に二重結合を導入し、これにヒドロシリル化等で反応性ケイ素基を導入する方法などが使用できる。

[0136] なお、これらの方法は任意に組合せて用いてもよい。例えば方法(v i)と方法(v)を組み合わせると、分子鎖末端および/または側鎖の両方に反応性ケイ素基を有する重合体(C)を得ることができる。

[0137] 重合体(C)の反応性ケイ素基は一般式(4)：



で表すことができるが、一般式(4)中のaが3である反応性ケイ素基(b 3)を有する重合体(C)と重合体(B 1)を組み合わせる場合に、より高

い強靱性を有する硬化物が得られる。反応性ケイ素基（b 3）としてはトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基が好ましい。

[0138] 上記重合体（B 1）と重合体（C）を含有する硬化性組成物において、重合体（B 1）が、一般式（4）のaが2である反応性ケイ素基（b 2）と、一般式（4）のaが3である反応性ケイ素基（b 3）を両方有するポリオキシアルキレン系重合体である場合には、さらに硬化物の強度が高くなることを見出した。同様に、重合体（B 1）として、反応性ケイ素基（b 2）を有するポリオキシアルキレン重合体と反応性ケイ素基（b 3）を有するポリオキシアルキレン系重合体両方を含有する場合にも、高い強度の硬化物が得られることを見出した。反応性ケイ素基（b 2）としてはジメトキシメチルシリル基が好ましく、反応性ケイ素基（b 3）としてはトリメトキシシリル基が好ましい。1分子中に反応性ケイ素基（b 2）と反応性ケイ素基（b 3）両方を有する重合体（B 1）の製造方法は、例えば両末端にアシル基を有するポリオキシアルキレンにトリメトキシシランとジメトキシメチルシランの混合物をヒドロシリル化させる方法が挙げられる。

重合体（C）の単量体組成は、用途、目的により選択するのが当業者の間では一般的であるが、強度を必要とする用途では、ガラス転位温度（T_g）が比較的高いものが好ましく、0℃以上200℃以下、より好ましくは20℃以上100℃以下のT_gを有するものがよい。なおT_gは下記Foxの式より求められる。

[0139] Foxの式：

$$1 / (T_g (K)) = \sum (M_i / T_{g_i})$$
（式中、M_iは重合体を構成する単量体i成分の重量分率、T_{g i}は単量体iのホモポリマーのガラス転移温度（K）を表す。）。

[0140] 重合体（C）の数平均分子量は特に限定されないが、GPC測定によるポリスチレン換算分子量で、500～100,000が好ましく、500～50,000がより好ましく、1,000～30,000が特に好ましい。

[0141] 重合体（B 1）と反応性ケイ素基を有する重合体（C）をブレンドする方

法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等に提案されている。他にも、反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体の存在下で（メタ）アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されている。本発明の重合体（B1）と重合体（C）も同様の方法によってブレンドできるが、これらに限定されるものではない。

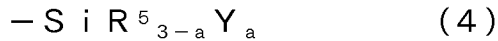
[0142] 重合体（B1）と重合体（C）の混合割合は特に限定されないが、（B1）：（C）＝95：5～10：90（重量部）が好ましく、80：20～20：80（重量部）がより好ましく、70：30～30：70（重量部）が特に好ましい。なお、本発明の重合体（B1）および重合体（C）はそれぞれ1種のみで使用してもよく、2種以上を併用して使用してもかまわない。

[0143] 本発明では、重合体（B）と、1分子当たり平均して0.5個以上1.2個未満の反応性ケイ素基を有する重合体（D）を含有する硬化性組成物も使用できる。これら2つの重合体を組み合わせることで、硬化性組成物の粘度と、得られる硬化物の機械強度のバランスを調整することが可能となる。

[0144] 重合体（D）の主鎖構造は重合体（A）の説明と同様であるが、重合体（B）と同じであることが好ましい。また、主鎖骨格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。

[0145] 重合体（B）と重合体（D）を併用する場合、重合体（B）の数平均分子量は、GPCによるポリスチレン換算で5,000～50,000がより好ましく、10,000～35,000が特に好ましい。また、重合体（D）の数平均分子量は、3,000～50,000がより好ましく、3,000～10,000が特に好ましい。

[0146] 重合体（D）の分子量分布は特に限定されないが、2.0未満が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.4以下、1.3以下が特に好ましい。重合体（D）の反応性ケイ素基は一般式（4）：



で表すことができる。

- [0147] 硬化時に高い機械物性を有するゴム状硬化物を得るためには、重合体（D）の反応性ケイ素基の個数は、1分子あたり平均して、下限は0.5個以上が好ましく、上限は1.2個以下が好ましく、硬化時の機械物性の観点から下限は0.8個以上がより好ましく、上限は1.0個以下がより好ましい。
- [0148] 重合体（D）の反応性ケイ素基は、分子鎖末端、側鎖末端、その両方のいずれにあってもよい。特に、反応性ケイ素基が分子鎖末端にあるときは、架橋点間分子量が長くなり、高強度、高伸びを示すゴム状硬化物が得られ易くなることからより好ましい。
- [0149] 本発明の反応性ケイ素基含有重合体中の反応性ケイ素基の平均個数は、反応性ケイ素基が直接結合した炭素上のプロトンを高分解能¹H-NMR測定法により定量する方法により求めた平均個数と定義している。重合体（D）中の反応性ケイ素基の平均個数の計算においては、前駆重合体に対し、反応性ケイ素基を導入した際に、反応性ケイ素基が導入されなかった前駆重合体および副反応によって得られる、反応性ケイ素基が導入されていない重合体についても、同一の主鎖構造を有する重合体（D）の成分の一部とみなして、反応性ケイ素基の一分子中の平均個数を計算する際の母数（分子数）に含めて計算を行う。
- [0150] 重合体（D）の主鎖構造は、1分子中に反応性ケイ素基を平均して0.5個以上1.2個未満有するという条件を満たした場合、直鎖状または分岐状構造、または一般式（5）に示されるような1つの末端に反応性ケイ素基を複数個有する構造であってもよい。その中でも、1つの末端に反応性ケイ素基が導入された、直鎖状の重合体がより好ましい。また、反応性ケイ素基を平均して0.5個以上1.2個未満有するという条件を満たした場合、主鎖構造は単一のものでなくともよく、それぞれの重合体は別々に製造したものを混合してもよいし、任意の重合体を得られるように同時に製造してもよい。

- [0151] 重合体（B）と重合体（D）の反応性ケイ素基は任意に選択できるが、同じ反応性ケイ素基を有する方が、硬化物物性の調整がしやすく好ましい。特にジメトキシシリル基であることが好ましい。
- [0152] 重合体（D）の配合量は、重合体（B）100重量部に対して1重量部以上100重量部以下が好ましく、10重量部以上50重量部以下がより好ましい。
- [0153] 本発明の硬化性組成物には、反応性ケイ素基を有するオルガノポリシロキサン系重合体（F）を含有してもよい。ポリシロキサンは主鎖がシロキサン結合の繰り返しからなる重合体であり、例えばポリジメチルシロキサンなどがある。ポリシロキサンとしては常温で流動性を示すものが使用できる。また、主鎖にポリオキシアルキレンなどの他の重合体成分を含有していてもよい。ポリシロキサンを使用することで、低粘度化、可塑化効果が期待できる。また、低温作業性の改善、硬化物表面のタック性改善や機械物性の制御などが期待できる。ポリシロキサンは反応性ケイ素基を有していてもよい。反応性ケイ素基としては、ジメトキシメチルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基を挙げることができる。このようなポリシロキサンを使用することで、硬化物の強度が向上する場合もある。ポリシロキサンの配合量は、重合体（B）100重量部に対して、1～100重量部が好ましく、5～50重量部がより好ましく、特に10～30重量部が好ましい。
- [0154] 本発明では、重合体（B）、重合体（C）、重合体（D）、重合体（F）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、シラノール縮合触媒を使用する。
- [0155] 反応性ケイ素基含有重合体のシラノール縮合触媒としては、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。
- [0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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、トリエチレンテトラミン、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；ブチルビグアニド、1-オトリルビグアニドや1-フェニルビグアニドなどのビグアニド類、などがあげられる。

[0159] 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；ブチルビグアニド、1-オトリルビグアニドや1-フェニルビグアニドなどのビグアニド類は高い活性を示すことから好ましく、1-オトリルビグアニドや1-フェニルビグアニドなどのアリール基置換ビグアニド類は、高い接着性が期待できることから好ましい。

[0160] 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。

[0161] 本発明ではシラノール縮合触媒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)を使用することも可能である。本発明のシラノール縮合触媒として用いるアミノシランの加水分解性基としては、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。またエトキシ基やイソプロペノキシ基は、反応により脱離する化合物がそれぞれエタノール、アセトンであり、安全性の点で好ましい。加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が触媒活性の

点で好ましい。

- [0162] また、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シラノール縮合触媒として使用できる。
- [0163] 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、バ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、バ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。
- [0164] 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。
- [0165] その他のシラノール縮合触媒として、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 、 $(NH_4)_2SiF_6$ などのフッ素アニオン含有化合物があげられる。

[0166] 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(β-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)ビスクロ[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)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。

[0167] シラノール縮合触媒は、異なる2種類以上の触媒を併用して使用してもよく、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。

[0168] シラノール縮合触媒の使用量としては、反応性ケイ素基含有重合体、つまり重合体(A)、(B)、(C)、(D)、(F)の合計量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。

[0169] 本発明の組成物は、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接着性付与剤として添加することができる。

[0170] シランカップリング剤の具体例としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリス(2-プロポキシ)シラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -アミノエチルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -アミノエチルー γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- β -アミノエチルー γ -アミノ

ロピルトリエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、N-β-(β-アミノエチル)アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-6-アミノヘキシル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ベンジル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルジエトキシメチルシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、(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；γ-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、γ-イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、α-イソシアネートメチルトリメトキシシラン、α-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；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキ

シ基含有シラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス（ β -メトキシエトキシ）シラン、N- β -（カルボキシメチル）アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルトリエトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；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。

[0171] 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。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。

[0172] 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の合計量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。

[0173] 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。

[0174] 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：EASTMAN 168（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：Hexamol DINCH（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：Mesamol（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。

[0175] 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- α -メチルスチレン等のポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等があげられる。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。

[0176] これらの高分子可塑剤の中では、重合体（B）に相溶するものが好ましい。この点から、ポリエーテル系重合体が好ましい。また、ポリエーテル系重合体を可塑剤として使用すると、表面硬化性および深部硬化性が改善され、

貯蔵後の硬化遅延も起こらないことから好ましく、中でもポリプロピレングリコールがより好ましい。また、ポリプロピレングリコールなど水酸基などの反応性基を有する可塑剤を使用する場合、硬化性組成物を貯蔵中に硬化性が低下したり、硬化物の機械物性が低下する場合があるが、水酸基をアルコキシ基等に変換した可塑剤を使用することでこれらの課題を改善できる。例えば水酸基をアシル基に置換したポリプロピレングリコールなどは製造が容易で好ましい。また、相溶性および耐候性、耐熱性の点からビニル系重合体が好ましい。ビニル系重合体の中では、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステルなどのアクリル系重合体が特に好ましい。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法が更に好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されている（メタ）アクリル酸アルキルエステル系単量体を高温・高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。

[0177] 高分子可塑剤の数平均分子量は、好ましくは500から15,000であるが、より好ましくは800から10,000であり、更に好ましくは1,000から8,000、特に好ましくは1,000から5,000である。最も好ましい1,000から3,000である。分子量が低すぎると熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できなくなる。また、分子量が高すぎると粘度が高くなり、作業性が悪くなる。

[0178] 高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.80未満が好ましい。1.70以下がより好ましく、1.60以下がなお好ましく、1.50以下が更に好ましく、1.40以下が特に好ましく、1.30以下が最も好ましい。

[0179] 高分子可塑剤の数平均分子量は、ビニル系重合体の場合はGPC法で、ポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で測定される。また、分子量分布（ M_w/M_n ）はGPC法（ポリスチレン換算）で測定される。

[0180] 可塑剤の使用量は、重合体（A）、（B）、（C）、（D）、（F）の合

計量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。

[0181] 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。

[0182] また、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。

[0183] 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。

[0184] 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。

[0185] 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。

[0186] シリケートを使用する場合、その使用量は重合体（A）、（B）、（C）、（D）、（F）の合計量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。

[0187] 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、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックのような補強性充填剤；重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、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。

[0188] 充填剤は、特開2001-181532号公報に記載されているように、酸化カルシウムなどの脱水剤と均一に混合した後、気密性素材で構成された袋に封入し、適当な時間放置することにより予め脱水乾燥することも可能である。この低水分量充填剤を使用することにより、特に一液型組成物とする場合、貯蔵安定性を改良することができる。

[0189] また、透明性の高い組成物を得る場合には、特開平11-302527号公報に記載されているように、メタクリル酸メチルなどの重合体を原料とした高分子粉体や、非晶質シリカなどを充填剤として使用することができる。また、特開2000-38560号公報に記載されているように、その表面

に疎水基が結合した二酸化珪素微粉末である疎水性シリカなどを充填剤として使用することにより透明性の高い組成物を得ることができる。二酸化珪素微粉末の表面は、一般的にシラノール基 ($-SiOH$) となっているが、このシラノール基に有機珪素ハロゲン化物やアルコール類等を反応させることによって、($-SiO-$ 疎水基) を生成させたものが疎水性シリカである。具体的には、二酸化珪素微粉末の表面に存在するシラノール基に、ジメチルシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、ジメチルジクロルシラン、トリメトキシオクチルシラン、トリメチルシラン等を反応結合させたものである。なお、表面がシラノール基 ($-SiOH$) で形成されている二酸化珪素微粉末は、親水性シリカ微粉末と呼ばれる。

[0190] これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましい。粒子径 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ 程度のナノフィラーも使用できる。その使用量は重合体 (A)、(B)、(C)、(D)、(F) の合計量 100 重量部に対して、 $1 \sim 200$ 重量部が好ましい。

[0191] また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を、重合体 (A)、(B)、(C)、(D)、(F) の合計量 100 重量部に対して $5 \sim 200$ 重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。炭酸カルシウムを使用する場合、表面処理微細炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムなどの粒径が大きい炭酸カルシウムを併用することが望ましい。表面処理微細炭酸カルシウムの粒径は $0.5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、表面処理は脂肪酸や脂肪酸塩で処理されていることが好ましい。また、粒径が大きい炭酸カルシウムの粒径は $1\ \mu$

m以上が好ましく表面処理されていないものを用いることができる。表面処理した炭酸カルシウム粉を製造するための表面処理剤としては、パルミチン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等に代表される脂肪酸や不飽和脂肪酸、及び、ロジン酸系化合物等のカルボン酸及びそのエステル、ヘキサメチルジシラザン、クロロシラン、アミノシラン等のシラン化合物、パラフィン系化合物などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。なかでも、表面処理剤がカルボン酸であると、硬化性シリコーン系樹脂組成物とした場合に、一層硬化遅延が生じにくくなることから好ましい。さらに、カルボン酸のなかでも飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸が、より一層硬化遅延が生じにくくなることから、特に好ましい。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。脂肪酸表面処理膠質炭酸カルシウムと表面処理がされていない重質炭酸カルシウムなど粒径が1 μ m以上の炭酸カルシウムを併用して用いることもできる。

[0192] 充填剤の使用量は、重合体(A)、(B)、(C)、(D)、(F)の合計量合計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。

[0193] 組成物の作業性(キレなど)向上や硬化物表面を艶消し状にするために、有機バルーン、無機バルーンの添加が好ましい。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、5~300 μ mが好ましい。

[0194] 本発明の組成物は硬化物の耐薬品性が良好であるなどの理由により、サイジングボード、特に窯業系サイジングボード、など住宅の外壁の目地や外壁タイルの接着剤、外壁タイルの接着剤であって目地に接着剤がそのまま残るものなどに好適に用いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和す

ることが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物に直径が0.1 mm以上、好ましくは0.1~5.0 mm程度の鱗片状または粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐薬品性がすぐれるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

[0195] 鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平9-53063号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1 mm以上、好ましくは0.1~5.0 mm程度であり、外壁の材質、模様等に合わせて適当な大きさのものが使用される。0.2 mm~5.0 mm程度や0.5 mm~5.0 mm程度のもも使用可能である。鱗片状の物質の場合には、厚さが直径の1/10~1/5程度の薄さ(0.01~1.00 mm程度)とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合されてシーリング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシーリング主材内に混合される。

[0196] 鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物や接着剤組成物等の組成物100重量部に対して、1~200重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様等によって、適当に選定される。

[0197] 鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカ等の天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナ等の無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるために、外壁の材質、模様等に合わせて、適当な色に着色される。

[0198] 好ましい仕上げ方法などは特開平9-53063号公報に記載されている。

[0199] また、同様の目的でバルーン(好ましくは平均粒径が0.1 mm以上のも

の)を用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平10-251618号公報に記載されている通りである。

[0200] 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。このバルーンの方法としては、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。

[0201] 砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径が0.1mm以上であることが好ましい。0.2mm~5.0mm程度や0.5mm~5.0mm程度のものも使用可能である。0.1mm未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざらつき感が発揮されない場合がある。バルーンの配合量は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易に定めることができる。通常、粒径が0.1mm以上のものを組成物中の容積濃度で5~25vol%の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの容積濃度が5vol%未満であるとざらつき感がなく、また25vol%を超えると、シーリング材や接着剤の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材や接着剤の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の

基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8～22vol%である。

[0202] バルーンを用いる際には特開2000-154368号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号公報に記載されているような硬化物の表面を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点35℃以上の第1級および／または第2級アミンを添加することができる。

[0203] 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。

[0204] 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。

[0205] 本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含む場合も硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mm～1mm、さらには0.2～0.5mm程度が好ましい。配合量は組成物中に5～100重量%、さらには20～50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコーン

、変成シリコーン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコーン系のシーリング材が好ましい。

[0206] 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10~500 μ m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。

[0207] タレ防止剤の使用量は、重合体(A)、(B)、(C)、(D)、(F)の合計量100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましい。

[0208] 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；CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL（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。

- [0209] 酸化防止剤の使用量は、重合体（A）、（B）、（C）、（D）、（F）の合計量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。
- [0210] 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。
- [0211] 光安定剤の使用量は、重合体（A）、（B）、（C）、（D）、（F）の合計量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。
- [0212] 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；CHIMASSORB119FL（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、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。
- [0213] 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、チバ・ジャパン株式会社製）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。

[0214] 紫外線吸収剤の使用量は、重合体 (A)、(B)、(C)、(D)、(F) の合計量 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。

[0215] 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、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；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；シリコーンワニス類；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。

[0216] 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あげることができる。

[0217] 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。

[0218] 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。

[0219] 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。

[0220] 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く、2種以上を併用しても良い。

[0221] 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

ーエチレンブチレンーstyレンブロック共重合体 (SEBS)、styレンーエチレンプロピレンーstyレンブロック共重合体 (SEPS)、styレンーイソブチレンーstyレンブロック共重合体 (SIBS) などが挙げられる。

[0222] このなかでも、重合体 (A) 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ー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。

[0223] 粘着付与樹脂の使用量は重合体 (A)、(B)、(C)、(D)、(F) の合計量 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。

[0224] 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、エピクロロヒドリン誘導体を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ノン-1, 2-ジカーボキシレート (E-PS)、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレート等があげられる。これらのなかでは E-PS が特に好ましい。エポキシ化合物は重合体 (A)、(B)、(C)、(D)、(F) の合計量 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。

[0225] 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を耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の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。

[0226] 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。）。

[0227] 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。

[0228] 光硬化性物質は重合体（A）、（B）、（C）、（D）、（F）の合計量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。

[0229] 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、ボイル油変性物など）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。

[0230] 酸素硬化性物質の使用量は、重合体（A）、（B）、（C）、（D）、（F）の合計量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。

[0231] 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。表面性改良材としては、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-tert-ブチルフェニル)ナトリウム、トリス(2, 4-ジ-tert-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。

[0232] 本発明の組成物には重合体(B)とエポキシ樹脂を併用することができる。エポキシ樹脂を添加した組成物は特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としては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、テトラブromo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-ジグリシジルー-ortho-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。

[0233] これらのエポキシ樹脂と重合体(B)の使用割合は、重量比で(B)/エポキシ樹脂=100/1~1/100の範囲である。(B)/エポキシ樹脂の割合が1/100未満になると、エポキシ樹脂硬化物の衝撃強度や強靱性

の改良効果が得られがたくなり、(B) / エポキシ樹脂の割合が 100 / 1 をこえると、重合体硬化物の強度が不十分となる。好ましい使用割合は、硬化性樹脂組成物の用途などにより異なるため一概には決められないが、たとえばエポキシ樹脂硬化物の耐衝撃性、可撓性、強靱性、剥離強度などを改善する場合には、エポキシ樹脂 100 重量部に対して (B) 成分を 1 ~ 100 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 100 重量部使用するのがよい。一方、硬化物の強度を改善する場合には、(B) 成分 100 重量部に対してエポキシ樹脂を 1 ~ 200 重量部、さらに好ましくは 5 ~ 100 重量部使用するのがよい。

[0234] エポキシ樹脂を添加する場合、本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できることは当然である。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂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。

[0235] エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂 100 重量部に対し、0.1 ~ 300 重量部の範囲である。

[0236] エポキシ樹脂の硬化剤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。

[0237] 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； γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン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 β -ジカルボニル化合物；などが使用できる。

- [0238] 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サイド；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。
- [0239] これらのケチミンは、単独で用いてもよく、二種類以上を併用して用いてもよく、エポキシ樹脂100重量部に対し、1～100重量部使用され、その使用量はエポキシ樹脂およびケチミンの種類によって異なる。
- [0240] 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。
- [0241] 難燃剤は重合体（A）、（B）、（C）、（D）、（F）の合計量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。
- [0242] 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、重合体（A）、（B）、（C）、（D）、（F）の合計量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。
- [0243] 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、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特

公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

[0244] 本発明の重合体(B)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。

[0245] 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を含有する主剤にシラノール縮合触媒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-エチルー2-メチルー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、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、γ-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。

- [0246] 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を有する有機重合体（B）、（C）、（D）、（F）の合計量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。
- [0247] 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。
- [0248] 本発明の重合体（B）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。例えば本発明の重合体（A）は、エンチオール付加反応、ヒドロシリル化による付加反応を利用することで硬化させることができる。
- [0249] 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、防水材料、塗膜防水材料、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。
- [0250] 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料用接着剤、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、ガスケット、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、ウィンドウ取付、内装部材、外装部品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。

実施例

[0251] 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。

[0252] なお、実施例に示す重合体（A）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。

$$\text{（平均導入数）} = \left[\frac{\text{重合体（A）のヨウ素価} - \text{前駆重合体（P）のヨウ素価}}{\text{前駆重合体（P）の水酸基価}} \right]$$

[0253] （合成実施例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14,600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3-クロロ-1-プロペン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、炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する末端構造を有する数平均分子量約14,600のポリオキシプロピレン(A-1)を得た。重合体(A-1)の末端あたりの炭素-炭素不飽和結合の平均導入量を計算した結果、重合体(A-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。

[0254] (合成実施例2)

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28,500のポリオキシプロピレン(P-2)を得た。続いてこの水酸基末端ポリオキシプロピレン(P-2)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-2)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3-クロロ-1-プロペンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以降は合成実施例1と同様の精製操作を行った。以上により、炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する末端構造を有する数平均分子量約28,500のポリオキシプロピレン(A-2)を得た。重合体(A-2)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。

[0255] (合成実施例3)

合成実施例2により得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン(P-2)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-2)の水酸基に対して、2.0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3-クロロ-1-プロペンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以降は合成実施例1と同様の精製操作を行った。以上により、炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する末端構造を有する数平均分子量約28,500のポリオキシプロピレン(A-3)を得た。重合体(A-3)は1つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合が平均3.0個導入されていることがわかった。

[0256] (合成実施例4)

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約25,500(送液システムとして東ソー製HLC-8120GPCを用い、カラムは東ソー製TSK-GEL Hタイプを用い、溶媒はTHFを用いて測定したポリスチレン換算分子量)のポリオキシプロピレン(P-4)を得た。続いて

この水酸基末端ポリオキシプロピレン（P-4）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-4）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3-クロロ-1-プロペン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、炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する末端構造を有する数平均分子量約25,500のポリオキシプロピレン（A-4）を得た。重合体（A-4）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。

[0257] （合成実施例5）

数平均分子量が約3,000のポリオキシプロピレントリオールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、3つの末端に水酸基を有する数平均分子量26,200のポリオキシプロピレン（P-5）を得た。続いてこの水酸基末端ポリオキシプロピレン（P-5）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-5）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3-クロロ-1-プロペンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以降は合成実施例1と同様の精製操作を行った。以上により、炭素-炭素不飽和結合を2個以上有する末

端構造を有する数平均分子量約 26,200 のポリオキシプロピレン (A-5) を得た。重合体 (A-5) 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。

[0258] (合成実験例 6)

ブタノールを開始剤とし、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シドの重合を行い、片方の末端に水酸基を有する数平均分子量 4900 のポリオキシプロピレン (P-6) を得た。続いてこの水酸基末端ポリオキシプロピレン (P-6) 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-6) 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°C 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 3-クロロ-1-プロペン を添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以降は合成実施例 1 と同様の精製操作を行った。以上により、炭素-炭素不飽和結合を 2 個以上有する末端構造を有する数平均分子量約 4,900 のポリオキシプロピレン (A-6) を得た。重合体 (A-6) は片方の末端がブチルオキシ基で、もう片方の末端部位に炭素-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。

[0259] (合成比較例 1)

合成実施例 1 により得られた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 1.2 倍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、2.0 モル当量の 3-クロロ-1-プロペン を添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以降は合成実施例 1 と同様の精製操作を行った。以上により、末端に炭素-炭素不飽和結合を 1 個有する数平均分子量約 14,600 のポリオキシプロピレン (P-1') を得た。重合体 (P-1') は 1 つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合が平均 1.

0個導入されていることが分かった。

[0260] (合成比較例2)

合成実施例2により得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン(P-2)の水酸基に対して1.2倍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-2)の水酸基に対して、2.0モル当量の3-クロロ-1-プロペンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以降は合成実施例1と同様の精製操作を行った。以上により、末端に炭素-炭素不飽和結合を1個有する数平均分子量約28,500のポリオキシプロピレン(P-2')を得た。重合体(P-2')は1つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合が平均1.0個導入されていることが分かった。

[0261] (合成比較例3)

合成実施例4により得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン(P-4)の水酸基に対して1.2倍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-4)の水酸基に対して、2.0モル当量の3-クロロ-1-プロペンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以降は合成実施例1と同様の精製操作を行った。以上により、末端に炭素-炭素不飽和結合を1個有する数平均分子量約25,500のポリオキシプロピレン(P-4')を得た。重合体(P-4')は1つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合が平均1.0個導入されていることが分かった。

[0262] (合成比較例4)

合成実施例5により得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン(P-5)の水酸基に対して1.2倍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-5)の水酸基に対して、2.0モル当量の3-クロロ-1-プロペンを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。以降は合成実施例1と同様の精製操作を行った。以上により、末端に炭素-炭素不飽和結合を1個有す

る数平均分子量約26,200のポリオキシプロピレン(P-5')を得た。重合体(P-5')は1つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合が平均1.0個導入されていることが分かった。

[0263] (合成比較例5)

合成実験例6により得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン(P-6)の水酸基に対して1.2倍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-6)の水酸基に対して、2.0モル当量の3-クロロ-1-プロペンを添加して末端の水酸基をアシル基に変換した。以降は合成実施例1と同様の精製操作を行った。以上により、末端に炭素-炭素不飽和結合を1個有するポリオキシプロピレン(P-6')を得た。重合体(P-6')は片方の末端がブチルオキシ基でもう片方の末端部位に炭素-炭素不飽和結合が平均1.0個導入されていることが分かった。

[0264] (合成実施例7)

合成実施例1により得られた1つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合を平均2.0個有している重合体(A-1)500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3重量%の2-プロパノール溶液)50 μ lを加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン18.2gをゆっくりと滴下した。その混合溶液を90 $^{\circ}$ C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、2個以上のジメトキシメチルシリル基を有する末端構造を有する数平均分子量約14,600の反応性ケイ素基含有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1.6個、一分子中に平均3.2個有することが分かった。

[0265] (合成実施例8)

合成実施例2により得られた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(A-2)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 9.6 g 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、2 個以上のジメトキシメチルシリル基を有する末端構造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 1.7 個、一分子中に平均 3.4 個有することが分かった。

[0266] (合成実施例 9)

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 (A-2) 500 g に対し白金ジビニルジシロキサン錯体溶液 50 μl を加え、攪拌しながらトリエトキシシラン 14.7 g 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、未反応のトリエトキシシランを減圧下留去する事により、2 個以上のトリエトキシシリル基を有する末端構造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-3) を得た。重合体 (B-3) はトリエトキシシリル基を 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。

[0267] (合成比較例 6)

合成比較例 1 により得られた重合体 (P-1') 500 g に対し白金ジビニルジシロキサン錯体溶液 50 μl を加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン 8.9 g 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、末端部位にジメトキシメチルシリル基を 1 個有する末端構造を有する数平均分子量約 14,600 の反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン (S-1) を得た。重合体 (S-1) はジメトキシメチルシリル基を 1 つの末端に平均 0.75 個、一分子中に平均 1.5 個有することが分かった。

[0268] (合成比較例 7)

合成比較例 2 により得られた重合体 (P-2') 500 g に対して白金ジビニルジシロキサン錯体溶液 50 μl を加え、攪拌しながら、ジメトキシメチルシラン 4.8 g をゆっくりと滴下した。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、末端に1つ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(S-2)を得た。重合体(S-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。

[0269] (合成比較例8)

合成比較例2により得られた重合体(P-2')500gに対して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、トリエトキシシラン7.4gをゆっくりと滴下した。90 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のトリエトキシシランを減圧下留去する事により、末端に1つのトリエトキシ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(S-3)を得た。重合体(S-3)はトリエトキシシリル基を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。

[0270] (実施例1、2、3比較例1、2、3)

表1に記載の重合体100重量部に対して、フタル酸ジイソデシル((株)協和発酵製、以下DIDP)90重量部、ネオライトSP((株)竹原化学工業製:沈降炭酸カルシウム)160重量部、ホワイトンSB(白石カルシウム(株)製:重質炭酸カルシウム)54重量部、タイペークR820((株)石原産業製:酸化チタン)20重量部、クレバラックSL((株)クレバリー製:アマイドワックス)2重量部、チヌビン327(BASF製:2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール)1重量部、サノールLS770(チバススペシャルティケミカルズ製:ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート)1重量部を混合して、3本ロールを用いて均一に分散させた。その後、A-171(東レ・ダウコーニング(株)製:ビニルトリメトキシシラン)3重量部、KBM603(信越化学(株)製:[3-(2-アミノエチル)アミノプロピル]トリメトキシシラン)3重量部、U-220H(日東化成(株)製:ジブチル錫ビスアセチルアセトナート)2重量部添加

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。組成物を型枠に充填し、23℃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℃50%RHで引っ張り強度試験を行い50%伸張時のモジュラス、破断時の強度を測定した。引っ張り強度は(株)島津製オートグラフ(AGS-J)を用い200mm/minの引っ張り速度で測定を行った。また、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℃50%RHで24時間静置した。固定を解除し、1時間後、1日後、1週間後の復元率を測定した。復元率は次式にて計算した。復元率(%) = (40 - 標線間距離(mm)) / 20。結果を表1に示す。

[0271] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
重合体		B-1	B-2	B-3	S-1	S-2
復元率	1時間後	B	B	A	D	D
	1日後	A	A	A	C	D
	7日後	A	A	A	B	D

[0272] 表1に示すとおり、本発明の重合体(B)に該当する合体(B-1)、(B-2)、(B-3)を含有する組成物は、それぞれ主鎖構造、分子量、ケイ素基構造が同じで末端のケイ素基導入量が違う重合体(S-1)、(S-2)、(S-3)を含有する組成物と比較して、高硬度、高強度で復元率の高い硬化物を与えた。

[0273] (合成実施例10)

合成実施例4により得られた重合体(A-4)500gに対し白金ジビニルジシロキサン錯体溶液50μlを加え、攪拌しながら、トリメトキシシラン11.2g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、未反応のトリメトキシシランを減圧下留去する事により、2個以上のトリメトキシシリル基を有する末端構造を有する数平均分子量約25,5

00の反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン（B-4）を得た。重合体（B-4）はジメトキシメチルシリル基を1つの末端に平均1.6個、一分子中に平均3.2個有することが分かった。

[0274] （合成実施例11）

105℃に加熱したイソブチルアルコール（IBA）200g中に、メチルメタクリレート300g、2-エチルヘキシルアクリレート115g、 γ -メタクリオキシプロピルトリメトキシシラン46g、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン37g、およびIBA140gからなる混合物に重合開始剤としてアゾビス-2-メチルブチロニトリル11.5gを溶かした溶液を4時間かけて滴下した後、2時間後重合を行ない、固形分濃度60%であり数平均分子量が2,200、トリメトキシシリル基を一分子中に平均1.5個有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体（C-1）を得た。

[0275] （合成実施例12）

合成実施例11で得られたメタクリル酸エステル共重合体（C-1）の溶液を重合体（C-1）が固形分で40部になるように、反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン（B-4）60部と均一に混合し、ロータリーエバポレーターでイソブチルアルコールを留去し重合体混合物（BC-4）を得た。

[0276] （合成比較例9）

合成比較例2により得られた重合体（P-2'）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、トリメトキシシラン5.5gをゆっくりと滴下した。90℃で2時間反応させた後、未反応のトリメトキシシランを減圧下留去する事により、末端に1つのトリメトキシシリル基を有する数平均分子量約28,500の反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン（S-4）を得た。重合体（S-4）はトリメトキシシリル基を1つの末端に平均0.8個、一分子中に平均1.6個有することが分かった。

[0277] （合成比較例10）

合成実施例 11 で得られたメタクリル酸エステル共重合体 (C-1) の溶液を重合体 (C-1) が固形分で 40 部になるように、反応性シリル基含有ポリオキシプロピレン (S-4) 60 部と均一に混合し、ロータリーエバポレーターでイソブチルアルコールを留去し重合体混合物 (SC-4) を得た。

[0278] (実施例 4、比較例 4)

重合体 (BC-4) および重合体 (SC-4) 100 重量部に対してオクチル酸錫 3.0 重量部、ラウリルアミン 0.5 重量部、水 0.6 重量部を均一に攪拌混合し、遠心脱泡した混合物をポリエチレン製の型枠に気泡が入らないように充填し、23℃50%RH で 1 時間、さらに 70℃ で 20 時間養生させて厚さ約 3 mm のシートを作製した。シートを 3 号ダンベル型に打ち抜き、23℃50%RH で引っ張り強度試験を行い 50% 伸長時応力 (M50)、破断時の強度 (TB)、破断時伸び (EB) を測定した。引っ張り強度は (株) 島津製オートグラフ (AGS-J) を用い 200 mm/min の引っ張り速度で測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0279] [表 2]

		実施例 4	比較例 4
重合体		BC-4	SC-4
硬化物物性	M50(MPa)	0.8	0.9
	TB(MPa)	8.6	4.9
	EB(%)	120	110

[0280] 2 個以上の反応性ケイ素基を有する末端構造を有する重合体 (B-4) は、末端に 1 つの反応性ケイ素基を有する重合体 (S-4) と比較した場合、重合体 (C-1) と組み合わせた (BC-4) の硬化物強度が飛躍的に高いことがわかる。

[0281] (合成実施例 13)

合成実施例 3 により得られた 1 つの末端にアリル基を平均 3 個有するポリオキシプロピレン (A-3) 500 g に対して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 12.8 g をゆっくりと滴下した。90°C 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、2 個以上のジメトキシメチルシリル基を有する末端構造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-5) を得た。重合体 (B-5) はジメトキシメチルシリル基を 1 つの末端に平均 2.4 個、一分子中に平均 4.8 個有することが分かった。

[0282] (合成実施例 14)

ジメトキシメチルシラン 12.8 g をトリメトキシシラン 14.7 g に変更した以外は合成実施例 13 と同様の操作によって、2 個以上の反応性ケイ素基を有する末端構造を有するポリオキシプロピレン (B-6) を得た。B-6 はジメトキシメチルシリル基を 1 つの末端に平均 2.4 個、一分子中に平均 4.8 個有することが分かった。

[0283] (合成実施例 15)

ジメトキシメチルシラン 12.8 g をジメトキシメチルシラン 6.4 g とトリメトキシシラン 7.4 g に変更した以外は合成実施例 13 と同様の操作によって、2 個以上の反応性ケイ素基を有する末端構造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-7) を得た。重合体 (B-7) はジメトキシメチルシリル基、トリメトキシシリル基をそれぞれ 1 つの末端に平均 1.2 個ずつ、一分子中に反応性ケイ素基を平均 4.8 個有することが分かった。

[0284] (合成実施例 16)

重合体 (B-4) を重合体 (B-5) に変更した以外は合成実施例 12 と同様の操作によって、重合体混合物 (BC-5) を得た。

[0285] (合成実施例 17)

重合体（B-4）を重合体（B-6）に変更した以外は合成実施例12と同様の操作によって、重合体混合物（BC-6）を得た。

[0286] （合成実施例18）

重合体（B-4）を重合体（B-7）に変更した以外は合成実施例12と同様の操作によって、重合体混合物（BC-7）を得た。

[0287] （合成比較例11）

重合体（S-4）を重合体（S-2）に変更した以外は合成比較例10と同様の操作によって、重合体混合物（SC-2）を得た。

[0288] （実施例5、6、比較例5）

表3に示す重合体および重合体の組合せで、実施例1と同様の方法によって、硬化物を作成し、その引張物性を評価した。結果を表3に示す。

[0289] [表3]

重合体(組成比)		実施例5	実施例6	比較例5
BC-5		50		
BC-6		50		
BC-7			100	
SC-2				50
SC-4				50
M50	MPa	1.6	1.3	1.0
M100	MPa	11.1	11.0	-
TB	MPa	11.8	11.0	5.2
EB	%	100	100	95

[0290] 実施例の硬化性組成物に含有される重合体は、末端あたり平均2個の反応性ケイ素基を含有し、かつ、反応性ケイ素基として、トリメトキシシリル基とジメトキシメチルシリル基両方を含有するポリオキシアルキレンと、反応性ケイ素基含有（メタ）アクリル酸エステル共重合体（C）の重合体混合物である。対応する比較例の重合体に比べて、高硬度、高強度の硬化物を与えることがわかる。

[0291] (合成比較例 1 2)

合成実施例 6 により得られた水酸基末端ポリオキシプロピレン (P-6) 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-6) の水酸基に対して、さらに 2.0 モル当量の 3-クロロ-1-プロパンを添加して末端の水酸基をアシル基に変換した。以降は、合成実施例 1 と同様の精製操作を行った。以上により、片方の末端部位にアシル基を有するポリオキシプロピレン重合体を得た。この重合体 500 g に対して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 35.3 g をゆっくりと滴下した。90°C 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、末端に 1 つのジメトキシメチルシリル基を有するポリオキシプロピレン (D-1) を得た。重合体 (D-1) はジメトキシメチルシリル基を 1 分子中に平均 0.8 個有することが分かった。

[0292] (実施例 7~9)

表 4 に記載の重合体および重合体の組合せ 100 重量部に対して、アクトコール 21-56 ((株)三井化学製、ポリプロピレングリコール) 65 重量部、白艶華 CCR (白石カルシウム(株)製：沈降炭酸カルシウム) 30 重量部、ホワイトン SB70 重量部を混合して、3本ロールで均一に分散した。但し実施例 9 では重合体 (B-1) 80 重量部と可塑剤 DIDP 20 重量部を合わせて 100 重量部とした。その後、A-171 を 3 重量部、KBM603 を 4 重量部、U-220H を 1 重量部添加し、スパチュラでよく混合した後、自転公転ミキサーを用いて組成物を均一に混合脱泡した。得られた組成物を型枠に充填し、23°C 50%RH で 3 日間、さらに 50°C で 4 日間養生させて厚さ約 3 mm のシート状硬化物を作製した。実施例 1 と同様に 50%伸張時のモジュラス、破断時の強度を測定した。また、評価用組成物を厚さ約 5 mm 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た。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。また、ミキサーで混合してすぐにBM型粘度計（ローターNo. 4使用）を用い、組成物の粘度測定を行った。結果を表4に示す。

[0293] [表4]

重合体(組成比)		実施例7	実施例8	実施例9
B-1		80	100	80
D-1		20		
DIDP(可塑剤)				20
粘度	Pa·s/2rpm	22	31	24
皮張り時間	min	55	40	60
硬化物物性	M50(MPa)	0.3	0.5	0.3
	TB(MPa)	1.1	1.0	0.9
	EB(%)	220	110	160

[0294] 重合体（B-1）と重合体（D-1）を併用することで、重合体（B-1）単独の場合と比較して、硬化性組成物を低粘度化でき、得られる硬化物の破断強度を低下させることなく、高伸び化できることがわかる。

[0295] （合成実施例19）

合成実施例2により得られた重合体（A-2）500gに対して、オルト酢酸トリメチル10gと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、トリメトキシシラン10.3gをゆっくりと滴下した。90 $^{\circ}$ Cで2時間反応させた後、未反応のトリメトキシシランを減圧下留去し、2個以上のトリメトキシシリル基を有する末端構造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-8）を得た。重合体（B-8）はトリメトキシシリル基を1つの末端に平均1.6個、一分子中に平均3.2個有することが分かった。

[0296] （合成実施例20）

重合体（B-4）を重合体（B-8）に変更した以外は合成実施例12と同様の操作によって、重合体混合物（BC-8）を得た。

[0297] (合成比較例 13)

合成比較例 4 により得られた重合体 (P-5') 500 g に対して、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、トリメトキシシラン 6.3 g をゆっくりと滴下した。90°C で 2 時間反応させた後、未反応のトリメトキシシランを減圧下留去し、末端に 1 個のトリメトキシシリル基を有する数平均分子量約 26,200 のポリオキシプロピレン (S-5) を得た。重合体 (S-5) はトリメトキシシリル基を 1 つの末端に平均 0.7 個、一分子中に平均 2.0 個有することが分かった。

[0298] (合成比較例 14)

重合体 (S-4) を重合体 (S-5) に変更した以外は合成比較例 10 と同様の操作によって、重合体混合物 (SC-5) を得た。

[0299] (実施例 10、11、比較例 6、7)

表 5 に示す通りの組成で、重合体 (B-2)、(BC-8)、(S-2)、(SC-5) 各 100 重量部と XR31-B2733 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン製: DTレジン、ケイ素原子結合メトキシ基を 1 分子中 14 重量% 有するメチル系シリコンオリゴマー) 10 または 20 重量部、ジブチル錫ビスアセチルアセトナートを 1 重量部混合し、遠心脱泡した後、ポリエチレン製の型枠に気泡が入らないように充填し、23°C 50%RH で 3 日間、さらに 50°C で 4 日間養生させて厚さ約 3 mm のシート状硬化物を作製した。シートを 3 号ダンベル型に打ち抜き、実施例 1 と同様の方法で 50% 伸張時応力 (M50)、100% 伸張時応力 (M100)、破断時の強度 (TB)、伸び (EB) を測定した。結果を表 5 に示す。

[0300]

[表5]

重合体(組成比)	実施例10	実施例11	比較例6	比較例7
B-2	100			
BC-8		100		
S-2			100	
SC-5				100
XR31-B2733	10	20	10	20
M50 (MPa)	0.5	3.1	0.3	2.0
M100 (MPa)	0.7	-	0.4	-
TB (MPa)	0.8	10.8	0.7	4.9
EB (%)	130	90	220	80

[0301] 本発明の重合体（B）を含有する硬化性組成物はメチルシリコンと組み合わせることにより、対応する比較例の重合体（S-2）や重合体混合物（SC-5）を含有する硬化性組成物よりも高い破断強度を示す硬化物が得られることがわかる。

[0302] （合成比較例15）

合成実施例2で得られた水酸基末端ポリオキシアルキレン（P-2）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-2）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-プロパ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-プロパ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（P-7）を得た。この重合体（P-7）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 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 $^{\circ}$ C 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 1 つ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 (S-6) を得た。重合体 (S-6) 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。

[0303] (実施例 12~14、比較例 8~12)

表 6 に記載の反応性ケイ素基含有重合体 100 重量部に対し、DIDP を 55 重量部、CCR を 120 重量部、タイペーク R820 を 20 重量部、デイスパロン 6500 (楠本化学 (株) 製: 脂肪酸アמידワックス) を 2 重量部、チヌビン 327 を 1 重量部、サノール LS770 を 1 重量部混合して、3 本ペイントロールを用いて均一に分散させた。その後、A-171 を 2 重量部、KBM603 を 3~7 重量部、ネオスタン U-220H を 2 重量部添加し十分混合した後、自転公転ミキサーを用いて組成物を均一に混練脱泡した。得られた組成物を厚さ約 5 mm 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、表面硬化時間を測定した。初めの 10 分までは 1 分毎、その後 60 分までは 5 分毎、以降は 10 分毎に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。さらに、アルミ、軟質塩ビの基材に対し、上記組成物をビード状に塗布し、23 $^{\circ}$ C 50% RH の恒温恒湿条件下で 7 日間養生した。得られた接着試験体を用いて、90 度ハンドピール試験により接着面破壊時の状態を確認した。凝集破壊率を C、界面剥離率を A で示す。結果を表 6 に示す。表 6 に重合体と KBM603 の組成を示す。その他の成分は上記共通である。

[0304]

、アミノシランの増量は接着性向上に効果的であることがわかる。

[0306] (実施例15、比較例13)

表7に記載の反応性ケイ素基含有重合体100重量部に対し、DIDPを55重量部、CCRを120重量部、タイペークR820を20重量部、デイスパロン6500を2重量部、チヌビン327を1重量部、サノールLS770を1重量部混合して、3本ペイントロールを用いて均一に分散させた。その後、A-171を2重量部、KBM603を3重量部、ネオスタンU-220Hを2重量部添加し十分混合し、自転公転ミキサーを用いて均一に混練脱泡した。実施例1と同様の方法で厚さ約3mmのシート状硬化物を作製した。その後、このシートを促進耐候性試験機であるサンシャインカーボンアーク灯式促進耐候性試験機（スガ試験機（株）製、型番S80）に設置した。ブラックパネル温度63℃、温度50℃、120分中噴霧18分の条件で耐候性試験を行い、600時間、1300時間のシートの表面状態をISO規格で規定されている、クラックの量（Q値）及び大きさ（S値）を数値化した評価を活用し、Q値とS値の積値を表面劣化度を表す尺度としてQS値を設定し、ひび割れ状態を定量的に表した。結果を表7に示す。QS値が0をA、10以下をB、20以下をCで表記した。

[0307] [表7]

		実施例15	比較例13
重合体		B-1	S-1
促進耐候性	600h	A	B
	1300h	A	C

[0308] 実施例15と比較例13の比較から、本発明の重合体（B-1）は、重合体（S-1）と比較して、QS値が低く、耐候性に優れていることが分かる。

。

産業上の利用可能性

- [0309] 本発明の重合体および組成物は、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。
- [0310] 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、ガスケット、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、外装部品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、本発明の重合体および硬化性組成物は、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

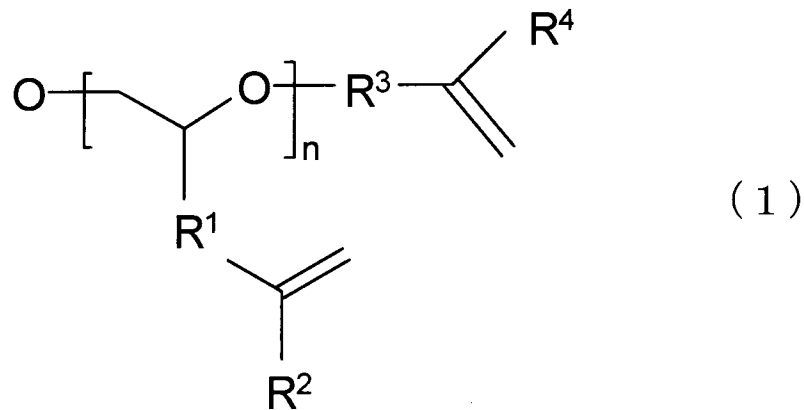
剤、皮革、繊維製品、布地、紙、板およびゴムを結合するための接着剤、反応性後架橋感圧性接着剤、ダイレクトグレーディング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、土木用、橋梁用材料としても使用可能である。さらに、粘着テープや粘着シートなどの粘着材料としても使用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 1つの末端部位に2個以上の炭素-炭素不飽和結合を有する末端構造を有する重合体(A)。

[請求項2] 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。)で表される構造を有する請求項1に記載の重合体(A)。

[請求項3] 重合体中に含まれる水酸基が1分子中に平均して0.3個以下である、請求項1または請求項2に記載の重合体(A)。

[請求項4] 主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体である、請求項1から請求項3のいずれかに記載の重合体(A)。

[請求項5] 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ることを特徴とする、請求項1から請求項4のいずれかに記載の重合体(A)の製造方法。

[請求項6] アルカリ金属塩がナトリウムアルコキシド、炭素-炭素不飽和結合を

有するエポキシ化合物がアリルグリシジルエーテルまたはメタリルグリシジルエーテル、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が塩化アリルまたは塩化メタリルである、請求項5に記載の重合体（A）の製造方法。

- [請求項7] 1つの末端部位に2個以上の反応性ケイ素基を有する末端構造を有する反応性ケイ素基含有重合体（B）。
- [請求項8] 反応性ケイ素基を1つの末端に平均して1.1個以上有する反応性ケイ素基含有重合体（B）。
- [請求項9] 請求項1から請求項4のいずれかに記載の重合体（A）の不飽和結合に対し、ヒドロシリル化反応で反応性ケイ素基を導入して得られる反応性ケイ素基含有重合体（B）。
- [請求項10] 請求項1から請求項4のいずれかに記載の重合体（A）の不飽和基に対し、ヒドロシリル化反応で反応性ケイ素基を導入する反応性ケイ素基含有重合体（B）の製造方法。
- [請求項11] 請求項1から請求項4のいずれかに記載の重合体（A）を含有する硬化性組成物。
- [請求項12] 請求項7から請求項9のいずれかに記載の重合体（B）を含有する組成物。
- [請求項13] 重合体（B）として、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体である反応性ケイ素基含有重合体（B1）と、さらに反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体（C）を含有する請求項12に記載の硬化性組成物。
- [請求項14] 重合体（C）の反応性ケイ素基が一般式（4）：
- $$-SiR^{5}_{3-a}Y_a \quad (4)$$
- （式中、 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。）のaが3である反応性ケイ素基（b3）である請求項13に記載の硬化性組成物。

- [請求項15] 重合体 (B 1) として、一般式 (4) の a が 2 である反応性ケイ素基 (b 2) と、一般式 (4) の a が 3 である反応性ケイ素基 (b 3) を両方有するポリオキシアルキレン系重合体を含有する、および／または、反応性ケイ素基 (b 2) を有するポリオキシアルキレン重合体および反応性ケイ素基 (b 3) を有するポリオキシアルキレン系重合体を含有する請求項 1 3 または請求項 1 4 に記載の硬化性組成物。
- [請求項16] 反応性ケイ素基 (b 2) がメチルジメトキシシリル基、反応性ケイ素基 (b 3) がトリメトキシシリル基である請求項 1 5 に記載の硬化性組成物。
- [請求項17] 重合体 (C) が、一分子中に平均して 1. 2 7 個以上のトリメトキシシリル基を有する、請求項 1 4 から請求項 1 6 のいずれかに記載の硬化性組成物。
- [請求項18] さらに、1 分子当たり平均して 0. 5 個以上 1. 2 個未満の反応性ケイ素基を有する重合体 (D) を含有する請求項 1 2 に記載の硬化性組成物。
- [請求項19] 重合体 (B) の数平均分子量が、1 0 0 0 0 以上 3 5 0 0 0 未満であり、重合体 (D) の数平均分子量が、3 0 0 0 以上 1 0 0 0 0 未満であることを特徴とする請求項 1 8 に記載の硬化性組成物。
- [請求項20] さらに、反応性ケイ素基を有するオルガノポリシロキサン系重合体 (F) を含有する請求項 1 2 から請求項 1 9 のいずれかに記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G65/331(2006.01)i, C08G65/336(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i,
C08L71/02(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i

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)

C08G65/00-65/48, C08L33/00-33/26, C08L71/00-71/14, C08L83/00-83/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/020560 A1 (Kaneka Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; paragraphs [0053] to [0054], [0120] to [0126], [0138] & EP 2604655 A1	1-20
A	JP 2000-129126 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 May 2000 (09.05.2000), claims; paragraphs [0026] to [0034], [0042] to [0044] (Family: none)	1-20
A	JP 2000-327902 A (Kaneka Corp.), 28 November 2000 (28.11.2000), claims; paragraph [0027] & US 6437071 B1 & EP 1036807 A2	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

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 application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 August, 2013 (26.08.13)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064982

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-283123 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 09 December 1987 (09.12.1987), claims & US 4786667 A	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064982

It is recognized that the description of the present application does not disclose the invention according to the present invention in a manner sufficiently clear and complete. It is also recognized that the claims are not sufficiently supported by the description. Therefore, the search was made on the scope that is supported by the description and disclosed therein, namely, polymer (A) which comprises a polyoxyalkylene polymer as the main chain skeleton and has, as a terminal structure, a chemical structure formed by the production method described in claim 5, and polymer (B) which is produced using said polymer (A).

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G65/331(2006.01)i, C08G65/336(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i

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.Cl. C08G65/00-65/48, C08L33/00-33/26, C08L71/00-71/14, C08L83/00-83/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/020560 A1 (株式会社カネカ) 2012.02.16, 請求の範囲, [0053]-[0054], [0120]-[0126], [0138] & EP 2604655 A1	1-20
A	JP 2000-129126 A (旭硝子株式会社) 2000.05.09, 特許請求の範囲, 【0026】 - 【0034】 , 【0042】 - 【0044】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2000-327902 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000.11.28, 特許請求の範囲, 【0027】 & US 6437071 B1 & EP 1036807 A2	1-20

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

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

26.08.2013

国際調査報告の発送日

03.09.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

佐藤 のぞみ

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4 5 1 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 62-283123 A (東芝シリコン株式会社) 1987. 12. 09, 特許請求の範囲 & US 4786667 A	1-20

本願明細書には、本願発明について明確かつ十分に開示されておらず、また、請求の範囲は、明細書により十分に裏付けがされていないと認められることから、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体であり、末端構造として請求項5に記載の製造方法によって形成される化学構造を有する重合体（A）、及び、該重合体（A）を用いて製造される重合体（B）について行った。