

(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
2010 年 4 月 22 日(22.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/044367 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 43/04 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/067548
- (22) 国際出願日: 2009 年 10 月 8 日(08.10.2009)
- (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 2008-267044 2008 年 10 月 16 日(16.10.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP];
〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4 番 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 米田 耕太
郎 (YONEDA Kotaro) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名
古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式
会社内 Aichi (JP). 河合 道弘 (KAAI Michihiro)
[JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市中区船見町 1
番地の 1 東亜合成株式会社内 Aichi (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, 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, KM, 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, PE, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, 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, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性組成物

(57) Abstract: Provided is a curable composition with high practical utility which has favourable workability, is cured by atmospheric moisture or the like, gives hardened material with a high elongation at break, and has outstanding heat resistance and weather resistance. The curable composition contains a vinyl copolymer (A) having a hydrolysable silyl group and a (meth)acrylic copolymer (B) having a hydroxyl group value of 50-300 mgKOH/g and a weight average molecular weight of 1500-6000, wherein the vinyl copolymer (A) having a hydrolysable silyl group is produced by living free radical polymerization, and the content of the aforementioned (meth)acrylic copolymer (B) is 20-200 parts by mass to 100 parts by mass of the aforementioned vinyl copolymer (A).

(57) 要約: 作業性が良好であり、大気中の水分などにより硬化し、硬化物の破断伸びが高く、かつ、耐熱性及び耐候性に優れた実用性の高い硬化性組成物を提供する。加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体 (A) と、水酸基価が 50~300 mg KOH/g であり、かつ、重量平均分子量が 1500~6000 である (メタ) アクリル系共重合体 (B) とを含有する硬化性組成物であって、加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体 (A) が、リビングラジカル重合法により製造されるものであり、前記 (メタ) アクリル系共重合体 (B) の含有量が、前記ビニル系共重合体 (A) 100 質量部に対して、20~200 質量部であることを特徴とする硬化性組成物。

WO 2010/044367 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物に関するものであって、より詳しくは、大気中などの水分により室温硬化して破断伸びが高く、優れた耐熱性及び耐候性を発現する硬化性組成物に関するものである。

背景技術

[0002] これまで耐候性、耐熱性に優れる室温硬化型の硬化性組成物としては、加水分解性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体をベースとする硬化性組成物がよく知られており、建築用途、電気・電子分野関連用途、自動車関連用途等で接着剤、シーリング材、塗料等に幅広く用いられている。これらの用途では、良好な作業性、高い破断伸びと耐候性、耐熱性のバランスが求められるため、これまでもさまざまな検討がなされている。加水分解性シリル基を有するビニル系重合体（特に（メタ）アクリル系重合体）は、上記オキシアルキレン系重合体と比較して、高い耐候性、耐熱性、透明性等の特性を有していることが知られており、例えば、特許文献1には、加水分解性シリル基を有するオキシアルキレン重合体と加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を併用する方法が開示されている。また、特許文献2には、加水分解性シリル基を有するビニル系重合体として、高温・高圧の連続塊状重合により得られるものが特に耐候性に優れることが開示されている。また、特許文献3には、反応性ケイ素基を有するビニル系重合体、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及びアクリル成分を有する可塑剤を含有する硬化性組成物が開示されている。さらに、特許文献4には、リビングラジカル重合法を用いてビニル重合体を製造し、その両末端を加水分解性シリル基に変性する方法、及び得られた重合体を含有する硬化性組成物が開示されている。リビングラジカル重合法は、一般のラジカル重合法と異なり逐次生長によって高分子鎖を生長させる方法であり、分子量、分子量分布、

末端基、ブロック構造を制御できる方法である。

特許文献1：特開昭59－122541号公報

特許文献2：特開2004－18748号公報

特許文献3：特開2004－2604号公報

特許文献4：特開平11－130931号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、近年、上記のような硬化性組成物に対しては、従来のものより高い耐熱性、耐久性が求められるようになってきている。特許文献1に開示されるような加水分解性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体と加水分解性シリル基を有するビニル重合体を併用するような系では、市場の要求を満足する耐熱性及び耐候性を達成することはできなくなっている。その理由は、加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物は耐候性に優れるものの、加水分解性シリル基を有するオキシアルキレン系重合体のみからなる硬化性組成物と比較して破断伸びが低くなるという課題を有しているからである。また、加水分解性シリル基を有するオキシアルキレン重合体と加水分解性シリル基を有するビニル系重合体の混合物にアクリル成分を有する可塑剤を配合した場合も、耐候性は改善されるものの、破断伸びが低い問題は解決されない。さらに、特許文献4に開示されるようなリビングラジカル重合により得られる加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を含有する硬化性組成物の場合も、耐候性に優れるものの、破断伸びは不十分であり、これらの改善が求められている。

[0004] 本発明の目的は、作業性が良好であり、硬化物の破断伸びが高く、かつ、耐熱性及び耐候性に優れた実用性の高い硬化性組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、特定の水酸基価と重量平均分子量を有する（メタ）アクリル系共重合体を、リビングラジカル重合

法により製造される加水分解性シリル基を有するビニル系重合体に特定量配合すると、高い破断伸びが発現し、かつ、優れた耐熱性及び耐候性を示す硬化性組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0006] すなわち、本発明に係る硬化性組成物は、加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体（A）と、水酸基価が50～300mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が1500～6000である（メタ）アクリル系共重合体（B）とを含有する硬化性組成物であって、加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体（A）が、リビングラジカル重合法により製造されるものであり、前記（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有量が、前記ビニル系共重合体（A）100質量部に対して、20～200質量部であることを特徴としている。

[0007] また、上記リビングラジカル重合が、ニトロオキサイドラジカルを用いる重合であることが好ましい。

[0008] さらに、上記（メタ）アクリル系共重合体（B）が、150～350℃の温度で連続重合させて製造されるものであることが好ましい。

[0009] （メタ）アクリル系共重合体（B）の上記製造方法において、メルカプタンを使用しないことが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明に係る硬化性組成物は、以上のように、リビングラジカル重合法により製造される加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体と、特定の水酸基価と重量平均分子量を有する（メタ）アクリル系共重合体とを特定量含有する。そのため、大気中の水分などにより室温硬化して、高い破断伸びを発現し、かつ、優れた耐熱性及び耐候性を有するという効果を奏する。また、本発明の硬化性組成物は、適度な粘度であることから、作業性に優れる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の一実施形態について説明すると以下の通りであるが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0012] 本発明に係る加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体（A）〔以下

「成分（Ａ）」ともいう。］は、分子内にシリル基を含有する有機重合体であって、硬化性組成物のベース樹脂である。

[0013] 成分（Ａ）の製造に使用するビニル系単量体としては特に限定されないが、硬化性組成物にしたときの機械的物性、耐侯性の点から、（メタ）アクリル酸系共重合体であることが好ましく、炭素数１～８のアルキル基をエステル鎖に有するアクリル酸アルキルエステル、アルコキシシリル基を有するビニル系単量体及びその他のビニル系単量体を使用することが好ましい。各単量体の好ましい割合は、炭素数１～８のアルキル基をエステル鎖に有するアクリル酸アルキルエステル：４０～９９．５質量部、架橋性官能基としてアルコキシシリル基を有するビニル単量体：０．５～２０質量部、その他のビニル単量体：０～５９．５質量部使用することが好ましい。各単量体のより好ましい割合は、それぞれ６０～９９質量部、０．５～７質量部及び０～３９質量部（ビニル重合体の製造に使用する全単量体１００質量部を基準とした割合）である。

炭素数１～８のアルキル基をエステル鎖に有するアクリル酸アルキルエステルが４０質量部未満ではガラス転移温度が高くなり、ゴム弾性が低下する場合があります、９９．５質量部を超えると柔らかくなり、硬化物の強度が低下する場合があります。アルコキシシリル基を有するビニル単量体が０．５質量部未満では架橋密度が低く強度が低下する場合があります、２０質量部を超えると架橋密度が高くなり硬化物の伸びが出ない場合があります。

[0014] 炭素数１～８のアルキル基をエステル鎖に有するアクリル酸アルキルエステルとしては、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ｓ－ブチル、アクリル酸ｔ－ブチル、アクリル酸ネオペンチル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸脂肪族アルキル、アクリル酸２－メトキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸クロロエチル、アクリル酸トリフルオロエチル及びアクリル酸テトラヒドロフルフリル等のヘテロ原子含有アクリル酸エ

ステル類が挙げられるが、これらに限らない。また、これらのうちの1種類又は2種類以上を重合してもよい。

[0015] アルコキシシリル基を有するビニル系単量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン等のビニルシラン類、アクリル酸トリメトキシシリルプロピル、アクリル酸トリエトキシシリルプロピル及びアクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル等のシリル基含有アクリル酸エステル類、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピル、メタクリル酸トリエトキシシリルプロピル及びメタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル、メタクリル酸ジメチルメトキシシリルプロピル等のシリル基含有メタクリル酸エステル類、トリメトキシシリルプロピルビニルエーテル等のシリル基含有ビニルエーテル類、トリメトキシシリルウンデカン酸ビニル等のシリル基含有ビニルエステル類等が挙げられる。好ましい単量体は、アクリル酸エステルとの共重合性や、共重合体の柔軟性より、メトキシシリル基またはエトキシシリル基を有するアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルであり、より好ましくは、メタクリル酸メチルジメトキシシリルプロピル、メタクリル酸トリメトキシシリルプロピル、メタクリル酸メチルジエトキシシリルプロピル、メタクリル酸トリエトキシシリルプロピルである。

[0016] その他のビニル系単量体は、成分(A)及びその配合物の物性を損なわない範囲で使用する事ができる。係る単量体としては、炭素数12以上のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル類、具体的には、アクリル酸ラウリル、アクリル酸トリデシル、およびアクリル酸ステアリルなどが例示される。さらに、メタクリル酸エステル類、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリルなどが例示される。これらの中でもメタクリル酸エステルが好ましい。エステルのアルコール残基の炭素数が4以上のものは、重合体の粘度が低く、硬

化性組成物の耐水性、耐候性が優れるため好ましい。

[0017] さらに、紫外線吸収能を有する単量体、光安定性を有する単量体、各種の官能基を有する単量体を用いることも可能である。紫外線吸収能を有する単量体としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、メタクリロキシヒドロキシプロピル-3-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-ターシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネートおよび2-ヒドロキシ-4-(メタクリロキシエトキシ)ベンゾフェノン等が挙げられる。また、光安定性を有する単量体としては、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタクリレート及び2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルメタクリレート等が挙げられる。

[0018] 官能基含有単量体としては、(メタ)アクリル酸グリシジル及びビニルグリシジリエーテル等のエポキシ基含有単量体、アクリル酸及びメタクリル酸類、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド及びN, N-ジメチルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0019] さらに、エチレン、プロピレン、1-ブテン及びイソブチレンなどの α -オレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのクロロエチレン類、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのフルオロエチレン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル及びシクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ベオバ9、ベオバ10（シェル化学製、炭素数が9及び10の脂肪酸ビニル）及びラウリン酸ビニル等のビニルエステル類、エチルアリルエーテル及びブチルアリルエーテル等のアリルエーテル類が挙げられる。

好ましい単量体は、メタクリル酸エステル類であり、特に好ましくは、メタ

クリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸２－エチルヘキシルである。

[0020] 成分（Ａ）は、リビングラジカル重合法により製造することができる。リビングラジカル重合法は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができ、また特定の官能基を有するモノマーを重合体の任意の場所に導入することができる。

[0021] リビングラジカル重合法としては、特開平１１－１３０９３１号公報に開示される臭化銅を触媒として用いるＡＴＲＰ法や、特表２０００－５１５１８１号公報に開示されるチオカルボニルチオ化合物存在下にビニル系モノマーを重合する付加開裂型連鎖移動法（ＲＡＦＴ法）、特表２００３－５００３７８号公報で示されるニトロオキサイドラジカルを用いるリビングラジカル重合方法等が例として挙げられる。中でもニトロオキサイドラジカルを用いるリビングラジカル重合法は、ＡＴＲＰ法のように毒性の高い銅化合物を使用する必要が無いため好ましい。

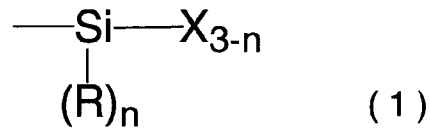
[0022] また、リビングラジカル重合は、０～２００℃の範囲で行うことができ、好ましくは５０～１５０℃である。

[0023] 成分（Ａ）の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下「ＧＰＣ」ともいう。）によるポリスチレン換算分子量で、数平均分子量（ M_n ）が５０００～５００００であることが好ましい。より好ましいのは８０００～２５０００である。 M_n が５０００より低いと硬化物の架橋密度が高くなりすぎ、硬化物の伸びが著しく小さくなる。 M_n が５０００より高いと粘度が非常に高くなり、作業性が著しく悪くなる。また、成分（Ａ）のガラス転移温度は、－７０～３０℃が好ましく、より好ましくは－７０～１０℃である。３０℃を超えると、冬季に十分なゴム弾性を有しなくなるおそれがあり、また作業性も悪くなる。

[0024] 成分（Ａ）に含有される加水分解性シリル基は、ケイ素原子に結合した水酸基又は加水分解性基を有し、硬化触媒による反応によってシロキサン結合を形成することにより架橋し得る基である。加水分解性シリル基としては、

特に限定されないが、架橋し易く製造し易い点で下記一般式（１）のものが好ましい。

[0025] [化1]



[0026] （式中、Rは炭化水素基を示し、好ましくは、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基または炭素数７～２０のアラルキル基である。Xはハロゲン原子、水素原子、水酸基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、メルカプト基、アルケニルオキシ基及びアミノオキシ基より選ばれる反応性基であり、Xが複数存在する場合には、Xは同じ基であるか、あるいは相異なる基であってもよい。Xはアルコキシ基が好ましい。nは０、１又は２の整数である。）

[0027] 成分（Ａ）のアルコキシシリル基としては、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、メチルジメトキシエトキシシリル基を有するものが好ましい。硬化速度と柔軟性のバランスからトリメトキシシリル基又はメチルジメトキシシリル基が特に好ましい。

また、成分（Ａ）の１分子中のアルコキシシリル基の数は０．１～４個が好ましく、より好ましくは０．３～３個である。０．１個未満では硬化不十分になり、４個を超えると硬化物が硬くなるからである。

[0028] 成分（Ａ）の製造に使用するラジカル重合開始剤としては、所定の反応温度でラジカルを発生する開始剤であれば何でもよい。具体的にはジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ターシャリーブチルパーオキシピバレート、ジターシャリーブチルパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド及びラウロイルパーオキシサイド等の過酸化物、又は２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）及び２，２’－アゾビス（２，４－ジメ

チルバレロニトリル)等のアゾ化合物、過硫酸アンモニウム及び過硫酸カリウム等の無機過酸化物、リビング重合に用いられる金属錯体等があげられる。またスチレン等から発生する熱開始ラジカルでもよい。

特に好ましくは、ジターシャリーブチルパーオキシド、ジターシャリーヘキシルパーオキシド、ジターシャリーアミルパーオキシド、アゾ系開始剤は、安価で開始剤ラジカルが水素引抜きを起こしにくいのでよい。水素引き抜き反応を頻度高く起こすと分子量分布が広くなり、架橋性官能基の導入されていない低分子量成分が出来やすく、耐候性が悪化する場合がある。

[0029] 本発明に係る(メタ)アクリル系共重合体(B)〔以下「成分(B)」ともいう。〕は、水酸基価が50~300mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が1500~6000の有機重合体である。成分(B)は、硬化性組成物において可塑剤として機能するものであり、組成物の硬化前は粘度を調整し、作業性を向上させるという作用を有する。また、組成物の硬化後は、硬化物の機械的物性を調整し、耐候性などの耐久性を高める作用を有する。

なお、本明細書において「(メタ)アクリル」とは「アクリル又はメタクリル」を意味する。

[0030] 成分(B)は、水酸基含有(メタ)アクリル系単量体と、その他の(メタ)アクリル系単量体との共重合体であって、(メタ)アクリル系単量体の1種又は2種以上を重合させる際に少量の水酸基含有(メタ)アクリル系単量体を共重合体成分としたものである。成分(B)の製造に使用する全単量体に対する水酸基含有(メタ)アクリル系単量体の割合は、成分(B)の水酸基価が50~300mg KOH/gに入るように調整する。

[0031] 水酸基含有(メタ)アクリル系単量体としては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシブチル及び(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルのε-カプロラクトン付加反応物等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル類が挙げられる。この中でも、硬化性組成物の破断伸び、作業性の観点から、アクリル

酸ヒドロキシエチルが好ましい。

[0032] その他の（メタ）アクリル系単量体としては、特に限定されないが、硬化物の機械的物性の観点から、炭素数 1～8 のアルキル基をエステル鎖に有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

[0033] 炭素数 1～8 のアルキル基をエステル鎖に有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、具体的には（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 s-ブチル、（メタ）アクリル酸 t-ブチル、（メタ）アクリル酸ネオペンチル、（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸脂肪族アルキル、（メタ）アクリル酸 2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸クロロエチル、（メタ）アクリル酸トリフルオロエチル及び（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル等のヘテロ原子含有（メタ）アクリル酸エステル類が挙げられるが、これらに限らない。また、これらのうちの 1 種類又は 2 種類以上を重合してもよい。

[0034] 成分（B）の製造は、通常ラジカル重合によって得ることができ、溶液重合、塊状重合、分散重合いずれの方法でもよく、また、近年開発されたリビングラジカル重合でもよい。反応プロセスは、バッチ式、セミバッチ式、連続重合のいずれの方法でも良い。しかし、もっとも好ましくは 150～350℃ の高温連続重合方法により得られるものがよい。また、メルカプタン等の連鎖移動剤は耐候性の低下につながるため、使用しないことが好ましい。

[0035] 成分（B）を通常ラジカル重合により得る場合には、150～350℃ の高温連続重合方法が好ましい。重合温度が 150℃ に満たない場合は、分岐反応が起こり分子量分布を広くし、分子量を下げるのに多量の開始剤や連鎖移動剤を必要とするため耐候性、耐熱性等の耐久性に悪影響を与える。また、除熱などの生産上の問題がおこることもある。他方 350℃ より高すぎ

ると、分解反応が発生して重合液が着色したり、分子量が低下する。この温度範囲で重合することにより、分子量が適当で粘度が低く、無着色で夾雑物の少ない共重合体を効率よく製造することができる。すなわち、当該重合方法によれば、極微量の重合開始剤を使用すればよく、メルカプタンのような連鎖移動剤や、重合溶剤を使用する必要がなく、純度の高い共重合体を得られる。一般的に重合体中に均一に架橋性官能基が導入されることが、硬化性や耐侯性等の物性を保つ上で重要である。反応器に攪拌槽型反応器を用いれば組成分布（架橋性官能基の分布）や分子量分布の比較的狭い（メタ）アクリル酸エステル共重合体を得ることができるため好ましい。また、管状型反応器よりも連続攪拌槽型反応器を用いるプロセスが組成分布、分子量分布を狭くするのでより好ましい。

[0036] 高温連続重合法としては、特開昭57-502171号公報、特開昭59-6207号公報、特開昭60-215007号公報等の開示された公知の方法に従えば良い。例えば、加圧可能な反応機を溶媒で満たし、加圧下で所定温度に設定した後、各単量体、及び必要に応じて重合溶媒とからなる単量体混合物を一定の供給速度で反応機へ供給し、単量体混合物の供給量に見合う量の重合液を抜き出す方法が挙げられる。また、単量体混合物には、必要に応じて重合開始剤を配合することもできる。その配合する場合の配合量としては、単量体混合物100質量部に対して0.001～2質量部であることが好ましい。圧力は、反応温度と使用する単量体混合物及び溶媒の沸点に依存するもので、反応に影響を及ぼさないが、前記反応温度を維持できる圧力であればよい。単量体混合物の滞留時間は、1～60分であることが好ましい。滞留時間が1分に満たない場合は単量体が十分に反応しない恐れがあり、未反応単量体が60分を越える場合は、生産性が悪くなってしまうことがある。好ましい滞留時間は2～40分である。

[0037] 成分（B）の水酸基価は、50～300mg KOH/gであり、好ましくは70～130mg KOH/gであり、より好ましくは90～120mg KOH/gである。水酸基価が50mg KOH/g未満では破断伸びが不十分

であり、 300 mg KOH/g を超えると高粘度になるため、可塑剤としての効果が低下し、硬化性組成物の作業性が低下する。また、耐候性も低下する。なお、本願発明における水酸基価は、JIS K 0070によって求めた値である。

[0038] 成分（B）の重量平均分子量は、GPCによるポリスチレン換算分子量で $1500\sim6000$ であり、好ましくは $1500\sim5000$ であり、より好ましくは $1500\sim3000$ である。重量平均分子量が 1500 未満では耐候性が不十分になる場合があり、 6000 を超えると高粘度になるため、可塑剤としての効果が低下し、硬化性組成物の作業性が低下する。

[0039] 成分（B）の 25°C における粘度は、 $500\sim15000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、より好ましく $800\sim12000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ である。粘度が $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満では施工時にタレが生じる場合があり、 $15000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えると硬化性組成物の作業性が悪くなる。

[0040] 成分（B）のガラス転移温度は、 -10°C 以下が好ましく、より好ましくは -20°C 以下である。ガラス転移温度が -10°C 以上であると、冬季に硬化性組成物のゴム弾性が不足し易く、また作業性も悪くなる。

[0041] 本発明に係る硬化性組成物における成分（B）の含有量は、成分（A） 100 質量部に対し $20\sim200$ 質量部であり、好ましくは $30\sim150$ 質量部であり、より好ましくは $40\sim130$ 質量部である。成分（B）の含有量が 20 質量部未満では硬化性組成物の作業性が悪くなり、 200 質量部を超えると硬化性組成物の架橋密度が低下し、耐久性が低くなる場合がある。

[0042] 本発明に係る硬化性組成物は、前記成分（A）及び（B）以外の成分を含むことができる。係る成分としては、充填材、チクソ性付与剤、老化防止剤、硬化促進剤、密着増強剤、脱水剤等が含まれる。

[0043] 充填材としては、平均粒径 $0.02\sim2.0\mu\text{m}$ 程度の軽質炭酸カルシウム、平均粒径 $1.0\sim5.0\mu\text{m}$ 程度の重質炭酸カルシウム、酸化チタン、カーボンブラック、合成ケイ酸、タルク、ゼオライト、マイカ、シリカ、焼成クレー、カオリン、ベントナイト、水酸化アルミニウム及び硫酸バリウム

、ガラスバルーン、シリカバルーン、ポリメタクリル酸メチルバルーンが例示される。これら充填材により、硬化物の機械的な性質が改善され、強度や伸度を向上することができる。

この中でも、物性改善の効果が高い、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム及び酸化チタンが好ましく、軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムとの混合物がより好ましい。充填材の添加量は、成分（A）及び成分（B）の合計量100質量部を基準として、20～300質量部が好ましく、より好ましくは、50～200質量部である。前記のように軽質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの混合物とする場合には、軽質炭酸カルシウム／重質炭酸カルシウム＝90／10～50／50であることが好ましい。

充填材の量は、少なすぎても多すぎても機械的性質が損なわれることがある。

[0044] さらに、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物及び蔞酸アニリド系化合物などの紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系化合物などの光安定剤、ヒンダードフェノール系などの酸化防止剤、又はこれらの混合物である老化防止剤、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセトアセトナート等の錫系硬化促進剤、アマイドワックス系、シリカ系のチクソ性付与剤、アミノシラン、エポキシシラン等の密着性付与剤、ビニルシラン、メチルシラン類やオルト蟻酸メチル及びオルト酢酸メチルなどの脱水剤、さらには有機溶剤を配合しても良い。

[0045] 紫外線吸収剤としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名「チヌビン571」、「チヌビン1130」、「チヌビン327」が例示される。光安定剤としては、同社製の商品名「チヌビン292」、「チヌビン144」、「チヌビン123」、三共社製の商品名「サノール770」が例示される。熱安定剤としては、チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名「イルガノックス1135」、「イルガノックス1520」、「イルガノックス1330」が例示される。紫外線吸収剤／光安定剤／熱安定剤の混合物；チバスペシャリティケミカルズ社製の商品名「チヌビンB75」を使用しても

良い。

- [0046] 錫系触媒としては、日東化成社製の商品名「U28」、「U100」、「U200」、「U220」、「U303」、「SCAT-7」、「SCAT-46A」及び三共有機合成社製の商品名「No918」が例示される。チクソ性付与剤としては、楠本化成社製の商品名「ディスパロン3600N」、「ディスパロン3800」、「ディスパロン305」、「ディスパロン6500」が例示される。
- [0047] タック防止剤としては、アクリル系オリゴマーである東亜合成社製の商品名「アロニックスM8030」、「M8060」、「M8100」、「M309」、又は光重合開始剤との混合物、桐油、亜麻仁油などの不飽和脂肪酸油、出光石油社製の商品名「R15HT」、日本曹達社製の商品名「PBB3000」、日本合成化学社製の商品名「ゴーセラック500B」などが例示される。
- [0048] アミノシランとしては、信越シリコン社製の商品名「KBM602」、「KBM603」、「KBE602」、「KBE603」、「KBM903」、「KBE903」などが例示される。
- [0049] 本発明に係る硬化性組成物は、以上のような成分を含有するが、その製造方法は、特に限定されるものではない。具体的には、攪拌装置、遊星式攪拌装置等を用いて、混合することにより製造することができる。
- [0050] 本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、塗布後空気中の湿分を吸収することにより硬化する1成分型として調製することも可能であり、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、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。取り扱いが容易で、塗布時のミスも少ない1成分型がより好ましい。

実施例

- [0051] 本発明について、合成例及び実施例に基づいてより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。当業者は本発明の範囲を逸脱する

ことなく、種々の変更及び修正を行うことができる。なお、本実施例において、重合体及び硬化性組成物の評価は以下のようにして行った。また、以下において、「部」とは質量部を意味する。

[0052] 〔分子量〕

装置： H L C - 8 1 2 0 (東ソー社製)

カラム： T S K g e l S u p e r M u l t i p o r e H Z - M 4本
(東ソー社製)

カラム温度： 4 0 ° C

溶離液： テトラヒドロフラン 0. 3 5 m l / m i n

検出器： R I

G P Cにより測定した分子量をポリスチレンの分子量を基準にして換算した。

[0053] 〔水酸基価〕

本発明における水酸基価は、J I S K 0 0 7 0に準じて測定した。

[0054] 〔粘度〕

本発明における粘度は、2 5 ° C、5 r p mの条件下にE型粘度計にて測定した。

[0055] 〔作業性〕

硬化性組成物を塗布する際の作業性（塗布しやすさ）を次の判定基準で評価した。

○：良好、△：やや悪い、×：大変悪い

[0056] 〔引張り試験〕

硬化性組成物を厚さ2 mmで塗布し、2 3 ° C、5 0 % R Hの条件下で1週間養生して硬化シートを作成した。得られた硬化物より引張り試験用ダンベル（J I S K 6 2 5 1 3号型）を作成し、引張り試験機（東洋精機社製、テンシロン2 0 0）により破断強度、破断伸びを測定した。

測定環境：2 3 ° C、5 0 % R H

引張速度：5 0 m m / 分

[0057] 〔耐熱性試験〕

上記硬化シートの一部を150℃のオーブンに入れ、24時間後に取り出し、表面状態を観察した。変化なしを○、変化ありを×とした。

[0058] 〔耐候性試験〕

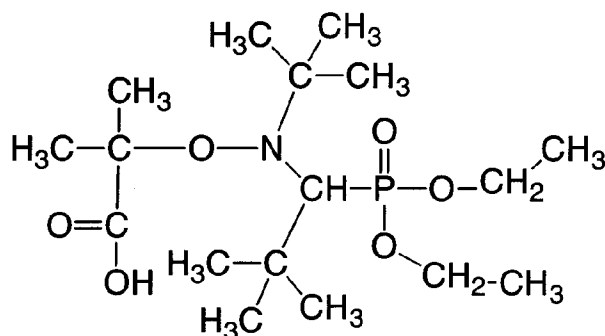
硬化性組成物を厚さ0.4mmで塗布し、23℃、50%RHの条件下で1週間養生して硬化シートを作製した。メタリングウェザーメーター（DAIPLA METALWEATHER KUR5NCI-A、ダイプラ・ウィンテス社製）で促進耐候性試験を行い、外観にクラック、ブリード等の異常が生じ始めた時間を記録した。

[0059] 〔成分（A）の合成例〕

（重合体A） オイルジャケットを備えた容量1リットルの加圧式攪拌槽型反応器にアクリル酸ブチル（以下「BA」ともいう。）500質量部、リビング重合開始剤〔式（2）〕7.5質量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5.6質量部、テトラブチルアンモニウムブロマイド（以下「TBAB」ともいう。）3.6質量部からなる混合液を仕込み、混合液は窒素バブリングで十分に脱気された。ジャケット温度を120℃に上昇させ重合反応を開始し、反応液温度が120℃保たれるようジャケット温度は調整された。6時間後にBAの重合率は90%であった。そこへ3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（以下「MTMS」ともいう。）4.9質量部添加し、120℃のまま4時間反応させた。この時点でのBAの重合率は99%、MTMSの重合率は79%であった。冷却後、反応液を抜き出し、減圧度0.3kPa、90℃で5時間かけ蒸発機で減圧乾燥し、約490質量部の重合体を得た。重合体の性状は M_w 32400、 M_n 23100、 M_w/M_n 1.4、E型粘度（25℃）152000mPa・sであった。また酸価0.2mgKOH/gとなり、リビング重合開始剤〔式（2）〕のカルボキシル基の反応率は88%となった。重合体の高分子鎖1本あたりのアルコキシシリル基数 $f(Si)$ は1.7であった。

[0060]

[化2]



(2)

[0061] (重合体B) オイルジャケットを備えた容量1リットルの加圧式攪拌槽型反応器にBA360質量部、リビング重合開始剤[式(2)]9.0質量部、酢酸ブチル(以下「BAc」ともいう。)108質量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン6.1質量部、TBAB1.8質量部からなる混合液を仕込み、混合液は窒素バブリングで十分に脱気された。ジャケット温度を120℃に上昇させ重合反応を開始し、反応液温度が120℃保たれるようジャケット温度は調整された。6時間後にBAの重合率は88%であった。そこへMTMS6.5質量部添加し、120℃のまま4時間反応させた。この時点でのBAの重合率は95%、MTMSの重合率は98%であった。冷却後、反応液を抜き出し、減圧度0.3kPa、90℃で5時間かけ蒸発機で減圧乾燥し、約320質量部の重合体を得た。重合体の性状はMw39900、Mn14800、Mw/Mn2.7、E型粘度(25℃)354000mPa・sであった。リビング重合開始剤[式(2)]のカルボキシル基の反応率は97%となった。重合体の高分子鎖1本あたりのアルコキシシリル基数f(Si)は1.9であった。

[0062] (重合体C) オイルジャケットを備えた容量1リットルの加圧式攪拌槽型反応器にBA500質量部、リビング重合開始剤[式(2)]7.5質量部、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5.6質量部、TBAB1.3質量部からなる混合液を仕込み、混合液は窒素バブリングで十分に脱気された。ジャケット温度を120℃に上昇させ重合反応を開始し、反応液温度が120℃保たれるようジャケット温度は調整された。6時間後にBAの

重合率は89%であった。そこへ3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン（以下「MDMS」ともいう。）4.9質量部添加し、120℃のまま4時間反応させた。この時点でのBAの重合率は99%、MDMSの重合率は79%であった。冷却後、反応液を抜き出し、減圧度0.3kPa、90℃で5時間かけ蒸発機で減圧乾燥し、約490質量部の重合体を得た。重合体の性状は M_w 28100、 M_n 17000、 M_w/M_n 1.7、E型粘度（25℃）94000mPa・sであった。また酸価0.3mg KOH/gとなり、リビング重合開始剤〔式（2）〕のカルボキシル基の反応率は78%となった。重合体の高分子鎖1本あたりのアルコキシシリル基数 f （Si）は1.6であった。

[0063] 〔成分（B）の合成例〕

＜合成例1＞

オイルジャケットを備えた容量1000mlの加圧式攪拌槽型反応器の温度を200℃に保った。次いで、反応器の圧力を一定（2.3MPa）に保ちながら、アクリル酸2-エチルヘキシル（以下「HA」ともいう。）を87.5部、アクリル酸2-ヒドロキシエチル（以下「HEA」ともいう。）12.5部、イソプロピルアルコール（以下「IPA」ともいう。）10部、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキシドを1.5部からなる単量体混合物を、一定の供給速度（48g/分、滞留時間：12分）で原料タンクから反応器に連続供給を開始し、単量体混合物の供給量に相当する反応液を出口から連続的に抜き出した。反応開始直後に、一旦反応温度が低下した後、重合熱による温度上昇が認められたが、オイルジャケット温度を制御することにより、反応温度を246～248℃に保持した。

単量体混合物の供給開始から温度が安定した時点を、反応液の採取開始点とし、これから25分間反応を継続した結果、1.2kgの単量体混合液を供給し、1.2kgの反応液を回収した。その後反応液を薄膜蒸発器に導入して、未反応モノマー等の揮発成分を分離して濃縮液を得た。溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分

子量（以下「 M_n 」ともいう。）は1310、重量平均分子量（以下「 M_w 」ともいう。）は2140であった。また、水酸基価は50mg KOH/gであった。反応により得た成分（B）を「重合体1」という。

[0064] <合成例2～5、7、9～11>

表1に示した条件に変更した以外は合成例1と同様に重合および処理を行い、成分（B）を合成した。得られた重合体をそれぞれ重合体2～5、7、9～11という。これら重合体の評価結果を表1に合わせて示した。評価方法は次の通りである。

なお、表1における「4HBA」とは、アクリル酸4-ヒドロキシブチルである。

[0065] <合成例6>

単量体混合物としてHAを37部、HEAを63部、IPA50部、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキサイドを3部に変更する以外は合成例1と同様に重合および処理を行い、共重合体を合成した。 M_w は1500であった。また、水酸基価は250mg KOH/gであった。反応により得た共重合体を「重合体6」という。

[0066] <合成例8>

滴下ロート、窒素導入管、温度計、攪拌機の付いた3リットルフラスコに、溶剤としてメチルエチルケトン（以下「MEK」という。）500部を仕込み、窒素置換しながら80℃まで昇温した。温度が一定になったことを確認後、HA800部、HEA200部、ドデシルメルカプタンを181部、MEK200部及びアゾビスイソブチロニトリル30部の混合物を4時間かけて滴下した。さらに、1時間攪拌後重合を停止して、MEKを留去後に液状の共重合体を1070部得た。 $M_n=1200$ 、 $M_w=2200$ であった。反応により得た共重合体を「重合体8」という。

[0067] <合成例12>

単量体混合物としてBAを52部、HAを30部、HEAを18部、IPAを12部、MOA8部、MEKを10部、重合開始剤としてジターシャリ

ーヘキシルパーオキサイドを0.2部に変更し、反応温度を169～171℃に変更する以外は合成例1と同様に重合および処理を行い、共重合体を合成した。M_nは3360、M_wは9800であった。反応により得た共重合体を「重合体12」という。

[0068] <合成例13>

単量体混合物としてHAを80部、HEAを20部、IPA50部、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキサイドを3部に変更し、反応温度を249～251℃に変更する以外は合成例1と同様に重合および処理を行い、共重合体を合成した。M_wは1000であった。反応により得た共重合体を「重合体13」という。

[0069] <合成例14>

単量体混合物としてHAを82部、HEAを18部、MEK10部、IPA3部、重合開始剤としてジターシャリーブチルパーオキサイドを1.5部に変更し、反応温度を204～206℃に変更する以外は合成例1と同様に重合および処理を行い、共重合体を合成した。M_wは5820であった。反応により得た共重合体を「重合体14」という。

[0070]

[表1]

		組成				物性			備考	
		BA	HA	4HBA	HEA	Mw	Mn	水酸基価 [mgKOH/g]		粘度 [mPa·s]
実施例	重合体1		87.5		12.5	2140	1310	50	1830	高温・高圧 連続重合
	重合体2		81.3		18.7	2220	1280	73	3170	高温・高圧 連続重合
	重合体3		75		25	2310	1280	96	5250	高温・高圧 連続重合
	重合体4		70		30	2400	1300	120	10300	高温・高圧 連続重合
	重合体5		65		35	2490	1300	135	13600	高温・高圧 連続重合
	重合体6		37		63	1500	1000	250	254Pa·s	高温・高圧 連続重合
	重合体7		73	27		2650	1460	89	3280	高温・高圧 連続重合
比較例	重合体14		82		18.0	5820	1610	69	14800	高温・高圧 連続重合
	重合体8		80		20	2200	1200	81	4140	溶液重合
	重合体9	100				3000	1560	0	800	高温・高圧 連続重合
	重合体10		95.5	4.5		2330	1380	17	930	高温・高圧 連続重合
	重合体11		10		90	2400	1290	350	2800Pa·s	高温・高圧 連続重合
	重合体12	52	30		18	9800	3360	71	53600	高温・高圧 連続重合
	重合体13		80		20	1000	700	74	300	高温・高圧 連続重合

実施例

比較例

[0071] <実施例1～12、比較例1～8>

実施例及び比較例の組成、並びに組成物の評価結果を表2、3に示す。

表2、3において、重合体以外の成分は次のものを使用した。

合成炭酸カルシウム：白石カルシウム社製 商品名「白艶華CCR」

重質炭酸カルシウム：丸尾カルシウム社製 商品名「スーパーSS」

酸化チタン：石原産業社製 商品名「R-820」

老化防止剤：チバスペシャルティケミカルズ社製 商品名「チヌビンB75」

脱水剤：ビニルシラン

密着性付与剤：N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン

硬化促進剤：ジブチル錫ジアセチルアセトナート

以上の組成物につき以下の評価を実施した。

なお、比較例3の組成物は、粘度が高すぎ、評価用の試験片を作成することができなかった。

[0072]

[表2]

サンプル名	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
重合体A	100	100	100			100	100	100	100	100	100	100
重合体B				100								
重合体C					100							
重合体1	50											
重合体2		50								30	180	
重合体3			50	50	50							
重合体4						50						
重合体5							50					
重合体6								50				
重合体7									50			
重合体14												50
合成炭酸カルシウム	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
重質炭酸カルシウム	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
脱水剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
密着性付与剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬化促進剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
破断伸び [%]	270	300	390	395	380	420	450	440	280	270	360	260
破断強度 [N/mm ²]	0.19	0.18	0.21	0.38	0.25	0.19	0.17	0.15	0.18	0.21	0.11	0.15
耐候性	>2400hr	>2400hr	>2400hr	>2400hr	>2400hr	>2400hr	>2400hr	1800hr	>2400hr	>2400hr	1800hr	>2400hr
作業性	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	△
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0073]

[表3]

サンプル名	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
重合体A	100	100				100	100	100
重合体B								
重合体C			100	100	100			
重合体2							10	230
重合体8						50		
重合体9	50							
重合体10		50						
重合体11			50					
重合体12				50				
重合体13					50			
合成炭酸カルシウム	60	60	60	60	60	60	60	60
重質炭酸カルシウム	60	60	60	60	60	60	60	60
酸化チタン	20	20	20	20	20	20	20	20
老化防止剤	2	2	2	2	2	2	2	2
脱水剤	3	3	3	3	3	3	3	3
密着性付与剤	3	3	3	3	3	3	3	3
硬化促進剤	2	2	2	2	2	2	2	2
破断伸び [%]	150	150	—	100	240	240	90	300
破断強度 [N/mm ²]	0.19	0.19	—	0.10	0.20	0.18	0.21	0.05
耐候性	2100hr	>2400hr	—	1200hr	1200hr	1200hr	>2400hr	1600hr
作業性	○	○	×	△	○	○	×	○
耐熱性	○	○	—	○	×	○	○	×

産業上の利用可能性

[0074] 以上のように、本発明の硬化性組成物は、リビングラジカル重合法により製造される加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体及び特定の水酸基価と重量平均分子量を有する（メタ）アクリル系共重合体を含有するため、大気中の水分などによって室温で硬化し、得られた硬化物は高い破断伸びを発現し、優れた耐熱性及び耐候性を有する。そのため、本発明の硬化性組成

物は、シーリング材、接着剤、塗料などとして使用可能であり、建築分野、電気・電子分野、自動車分野などで広く応用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体（A）と、水酸基価が50～300mg KOH/gであり、かつ、重量平均分子量が1500～6000である（メタ）アクリル系共重合体（B）とを含有する硬化性組成物であって、
- 加水分解性シリル基を有するビニル系共重合体（A）が、リビングラジカル重合法により製造されるものであり、前記（メタ）アクリル系共重合体（B）の含有量が、前記ビニル系共重合体（A）100質量部に対して、20～200質量部であることを特徴とする硬化性組成物。
- [請求項2] 上記リビングラジカル重合が、ニトロオキサイドラジカルを用いる重合であることを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 上記（メタ）アクリル系共重合体（B）が、150～350℃の温度で連続重合させて製造されるものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] （メタ）アクリル系共重合体（B）の上記製造方法において、メルカプタンを使用しないことを特徴とする請求項3に記載の硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L43/04(2006.01) i, C08F230/08(2006.01) i, C08L33/06(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)

C08L43/04, C08F230/08, C08L33/06

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-178456 A (Kaneka Corp.), 27 June 2000 (27.06.2000), claims 1, 4, 10, 17, 19, 20, 23; paragraphs [0017], [0031] & JP 2000-191912 A & JP 2007-182590 A & JP 2008-111136 A & US 2004/0029990 A1 & US 2006/0160918 A1 & US 2008/0177001 A1 & EP 1179567 A1 & EP 1652884 A1 & WO 2000/020498 A1 & DE 69931076 D & DE 69931076 T & DE 69941101 D & CA 2346357 A & CN 1329640 A	1-4



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

06 January, 2010 (06.01.10)

Date of mailing of the international search report

19 January, 2010 (19.01.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/067548

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/069923 A1 (Kaneka Corp.), 19 August 2004 (19.08.2004), claims 32, 35, 42 to 43; page 12, lines 19 to 20; page 19, lines 12 to 15 & JP 2006-131651 A & JP 2006-131650 A & US 2006/0205887 A1 & EP 1586605 A1 & CA 2513410 A & CN 1738862 A	1-4
Y	JP 2002-129097 A (Kaneka Corp.), 09 May 2002 (09.05.2002), claims 1 to 2, 4; paragraphs [0008] to [0010] (Family: none)	1-4
A	JP 2008-239859 A (Toagosei Co., Ltd.), 09 October 2008 (09.10.2008), entire text (Family: none)	1-4
E,X	WO 2009/145245 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 03 December 2009 (03.12.2009), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L43/04(2006.01)i, C08F230/08(2006.01)i, C08L33/06(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（I P C））

Int.Cl. C08L43/04, C08F230/08, C08L33/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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）

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
Y	JP 2000-178456 A（鐘淵化学工業株式会社）2000.06.27, 請求項 1, 4, 10, 17, 19, 20, 23, 段落 0017, 0031 & JP 2000-191912 A & JP 2007-182590 A & JP 2008-111136 A & US 2004/0029990 A1 & US 2006/0160918 A1 & US 2008/0177001 A1 & EP 1179567 A1 & EP 1652884 A1 & WO 2000/020498 A1 & DE 69931076 D & DE 69931076 T & DE 69941101 D & CA 2346357 A & CN 1329640 A	1 - 4

☒ 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

0 6 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

村上 騎見高

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

8 8 2 7

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
Y	WO 2004/069923 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2004.08.19, 請求項 32, 35, 42-43, 第 12 頁第 19-20 行, 第 19 頁 12-15 行 & JP 2006-131651 A & JP 2006-131650 A & US 2006/0205887 A1 & EP 1586605 A1 & CA 2513410 A & CN 1738862 A	1 - 4
Y	JP 2002-129097 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.05.09, 請求項 1-2, 4, 段落 0008-0010 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2008-239859 A (東亜合成株式会社) 2008.10.09, 全文 (ファミ リーなし)	1 - 4
E, X	WO 2009/145245 A1 (東亜合成株式会社) 2009.12.03, 全文 (ファミ リーなし)	1 - 4