(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
2014 年 3 月 13 日(13.03.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/038656 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 71/02 (2006.01) *C09K 3/10* (2006.01)
C09J 171/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074034

(22) 国際出願日: 2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)

(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 2012-198350 2012 年 9 月 10 日(10.09.2012) 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: 宮藤　聖 (MIYAFUJI, Kiyoshi); 〒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, SA, 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 2014/038656 A1

(54) **Title**: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 硬化性組成物

(57) **Abstract**: Provided is a curable composition which is usable as a rapid -curable adhesive or the like and which exhibits excellent curability and excellent initial adhesiveness. The curable composition comprises a polyoxyalkylene-based polymer (a1) which has reactive silicon groups (such as trimethoxysilyl) in an equivalent amount of 0.15 to 1.5mmol/g and a polyoxyalkylene -based polymer (a2) which has reactive silicon groups in an equivalent amount of 0.010to 0.14mmol/g. It is preferable that the backbone chain of each of the polymers (a1, a2) has at least one branched chain.

(57) 要約:　速硬化型接着剤などに使用可能で、優れた硬化性と初期接着性を有する硬化性組成物を提供する。反応性ケイ素基（例えば、トリメトキシシリル基など）当量が０．１５ｍｍｏｌ／ｇ～１．５ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ１）、及び、反応性ケイ素基当量が０．０１０～０．１４ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ２）を含有する硬化性組成物を用いることにより上記課題を解決できる。重合体（ａ１）、重合体（ａ２）共に主鎖構造は少なくとも１つ以上の分岐鎖を有していることが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ： 硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋を形成し得るケイ素基（以下、「反応性ケイ素基」ともいう。）を有する有機重合体、およびその有機重合体を含む硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 反応性ケイ素を有する有機重合体は、室温においても湿分等によるシリル基の加水分解反応等を伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状硬化物が得られるという性質を有することが知られている。

[0003] これらの中でも、反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン重合体は、比較的に低粘度で、配合組成物を作成したり、使用する際の作業性に優れ、また、それを含む硬化性組成物得られる硬化物の機械物性、耐候性、動的耐久性などの性能バランスがよいことから、シーリング材、接着剤、塗料などの用途に広く使用されている（特許文献１）。反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレンを含有する硬化性組成物においては、用途に応じた硬化性、硬化物の機械物性、耐候性や接着性など種々の物性が要求される。反応性ケイ素基を有する有機重合体は、反応性ケイ素基の種類や量によって硬化物の物性を調整することが可能である。例えば、ジメトキシメチルシリル基を有する有機重合体は、穏やかな硬化性を示し、優れた伸び物性を示すことから様々な用途において使用されている。トリメトキシシリル基を有する有機重合体は、優れた硬化性を示し、高硬度の硬化物を得やすいということが知られている（特許文献２）。このように反応性ケイ素基の種類を変えることで、用途に応じた性能を発現させることが可能である。

中でも速硬化型接着剤には、速硬化性が要求されるが、表面硬化性だけでなく、接着強度が早期に得られることが重要である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開昭５２－７３９９８号公報

特許文献2：特開２００３－１４７１９２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 速硬化型接着剤の基材ポリマーとして、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレンを使用する際に、反応性の高いトリメトキシシリル基含有ポリオキシアルキレンを利用できるが、十分な硬化性と初期接着強度を得るためには、有機錫触媒などの硬化触媒を十分な量使用する必要があった。

[0006] 本発明は、特に速硬化型接着剤用途に有用で、表面硬化速度、初期接着強度に優れる硬化性組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 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、反応性ケイ素基（例えば、トリメトキシシリル基など）当量が０．１５ｍｍｏｌ／ｇ～１．５ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ１）、及び、反応性ケイ素基当量が０．０１０～０．１４ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ２）を含有する硬化性組成物を用いることにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、

（１）．下記一般式（１）：

$-SiR^1_aX_{3-a}$ （１）

（式中、R^1は、置換あるいは非置換の炭素数１～２０の炭化水素基である。Ｘは水酸基または加水分解性基を示す。ａは０または１を示す。R^1、Ｘは同じでもよく、異なっていてもよい。）

で表される反応性ケイ素基を含有するポリオキシアルキレン系重合体（Ａ）を含有する硬化性組成物であって、反応性ケイ素基当量が０．１５ｍｍｏｌ

／ｇ～１．５ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ１）、及び、反応性ケイ素基当量が０．０１０～０．１４ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ２）を含有することを特徴とする硬化性組成物、

（２）．一般式（１）がトリメトキシシリル基である（１）に記載の硬化性組成物、

（３）．重合体（ａ１）と重合体（ａ２）の反応性ケイ素基が同じであることを特徴とする（１）または（２）に記載の硬化性組成物、

（４）．重合体（ａ１）の反応性ケイ素基当量が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ～１．０ｍｍｏｌ／ｇであることを特徴とする（１）～（３）のいずれか１項に記載の硬化性組成物、

（５）．重合体（ａ２）の反応性ケイ素基当量が０．０５０ｍｍｏｌ／ｇ～０．１４ｍｍｏｌ／ｇであることを特徴とする（１）～（４）のいずれか１項に記載の硬化性組成物、

（６）．重合体（ａ１）の主鎖構造が、少なくとも１つ以上の分岐鎖を有していることを特徴とする（１）～（５）のいずれか１項に記載の硬化性組成物、

（７）．重合体（ａ２）の主鎖構造が、少なくとも１つ以上の分岐鎖を有していることを特徴とする（１）～（６）のいずれか１項に記載の硬化性組成物、

（８）．重合体（ａ１）が、一般式（１）で表される反応性ケイ素基を平均して１．６個以上有することを特徴とする（１）～（７）のいずれか１項に記載の硬化性組成物、

（９）．重合体（ａ１）と重合体（ａ２）との配合割合が、（ａ１）：（ａ２）＝９５：５～５０：５０（重量部）であることを特徴とする（１）～（８）のいずれか１項に記載の硬化性組成物、

（１０）．（１）～（９）のいずれか１項に記載の硬化性組成物を用いた接着剤、

（１１）．（１）～（９）のいずれか１項に記載の硬化性組成物を用いたシーリング材、

（１２）．（１）～（９）のいずれか１項に記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物、

に関する。

発明の効果

[0009] 本発明の特定量の反応性ケイ素基を有する重合体（ａ１）と重合体（ａ２）を含有する硬化性組成物は、硬化触媒が少量であるのにも関わらず、表面硬化性が速く、かつ、初期接着性に優れる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0011] 本発明の反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体（Ａ）は、以下の一般式（１）で表される反応性ケイ素基を有する。

－ＳｉＲ$^{1}_{a}$Ｘ$_{3-a}$　　（１）

（式中、Ｒ^{1}は、置換あるいは非置換の炭素数１～２０の炭化水素基であって、１位から３位の炭素原子上の水素原子が、ヘテロ原子で置換されていてもよい。Ｘは水酸基または加水分解性基を示す。ａは０または１を示す。Ｒ^{1}、Ｘは同じでもよく、異なっていてもよい。）。

[0012] 一般式（１）中のＲ^{1}としては、具体的には、例えば、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基や、Ｒ’がメチル基、フェニル基等である－ＯＳｉ（Ｒ’）$_{3}$で示されるトリオルガノシロキシ基；フルオロメチル基、ジフルオロメチル基などのフルオロアルキル基；クロロメチル基、１－クロロエチル基などのクロロアルキル基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、フェノキシメチル基、１－メトキシエチル基などのアルコキシアルキル基；アミノメチル基、Ｎ－メチルアミノメチル基、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノメチル基などのアミノアルキル基；アセトキシメチル基、メチルカルバメート基、２－シアノエチル基などがあげられる。これらの中では

、原料の入手性からメチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基がより好ましい。

[0013] 一般式（１）中のＸで表される加水分解性基としては、公知の加水分解性基があげられ、具体的には、例えば、水素、ハロゲン、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基などがあげられる。これらの中では、ハロゲン、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基が活性が高いため好ましく、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。

[0014] 一般式（１）で表わされる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、ジイソプロポキシメチルシリル基、（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、（エトキシメチル）ジメトキシシリル基が好ましい。これらの中では、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、（メトキシメチル）ジメトキシシリル基がより好ましく、トリメトキシシリル基が最も好ましい。硬化性が穏やかで取り扱いやすいことからジメトキシメチルシリル基、トリエトキシシリル基が好ましい。重合体（ａ１）と重合体（ａ２）の反応性ケイ素基はで同じでもよく、異なっていてもよい。速硬化性が得られることから、同じであることが好ましい。

ポリオキシアルキレン系重合体（Ａ）は、比較的ガラス転移温度が低く、得

られる硬化物が耐寒性に優れる。また、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といった特徴を有する。

[0015] 具体的には、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ーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体などがあげられる。

[0016] 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、接着剤など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。

[0017] 重合体（Ａ）の主鎖構造は、発明の効果を損なわない範囲で、オキシアルキレン構造以外の重合体構造を有していてもよい。

[0018] 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。速硬化性が得やすく、硬度の高い硬化物が得られることから、分子鎖末端には反応性ケイ素基を有していることが反応性ケイ素基量を高められるため好ましく、分岐鎖を有することが好ましい。重合体（Ａ）が分岐鎖を有する場合には、分岐鎖数が１～４個が好ましく、分岐鎖数が１個が最も好ましい。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、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号等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号に例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１１－０６０７２２号に例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等、があげられ、特に限定されるものではないが、製造コストや、分子量分布の狭い重合体が得られることなどの理由から、複合金属シアン化物錯体触媒による重合法がより好ましい。

[0023] 重合体（Ａ）の分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）は特に限定されないが、狭いことが好ましく、２．０未満が好ましく、１．６以下がより好ましく、１．５以下がさらに好ましく、１．４以下が特に好ましい。

[0024] 本発明では、反応性ケイ素基当量が０．１５ｍｍｏｌ／ｇ～１．５ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ１）、及び、反応性ケイ素基当量が０．０１０～０．１４ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ２）を併用して用いることで優れた硬化性を示す硬化性組成物を

得ることができることを見出した。重合体（ａ１）のみからなる硬化性組成物は、硬化触媒を一定量以上用いると良好な硬化性を示すが、反応性ケイ素基量が高いために得られる硬化物が脆くなる傾向がある。重合体（ａ２）のみからなる硬化性組成物は、優れた伸び物性を発現する硬化物が得られるものの、硬化性に劣る場合があった。これら課題に対して、重合体（ａ１）と重合体（ａ２）を組合わせて用いることで、それぞれ単独で用いる場合よりも優れた硬化性を有し、重合体（ａ１）単独で用いる場合よりも伸び物性を損なうことがないことからも好ましい。これは従来知見から予想できる効果ではなく、明らかに大きい効果である。

[0025] 重合体（ａ１）と重合体（ａ２）の反応性ケイ素基は、速硬化性を得やすいことから同じであることが好ましい。特にトリメトキシシリル基を有する重合体（ａ１）および重合体（ａ２）を用いることが好ましい。

[0026] 重合体（ａ１）の数平均分子量は、１，３００～２７，０００が好ましく、１，５００～２３，０００がより好ましく、２，０００～２０，０００が特に好ましい。重合体（ａ１）の数平均分子量が小さいと粘度が低いため硬化性組成物を使用する際の作業性がよくなる。一方で、得られる硬化物が硬くなり、伸び特性が低下する傾向がある。分子量が大きすぎると、反応性ケイ素基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が遅くなる可能性がある。また、粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となる傾向がある。

[0027] 重合体（ａ２）の数平均分子量は、７，０００～１００，０００が好ましく、７，０００～７０，０００がより好ましく、７，０００～４０，０００が特に好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体（ａ２）の数平均分子量が小さいと粘度が低いため硬化性組成物を使用する際の作業性がよくなる。一方で、得られる硬化物が硬くなり、伸び特性が低下する傾向がある。分子量が大きすぎると、反応性ケイ素基濃度が低くなりすぎ、硬化速度が遅くなる可能性がある。また、粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となる傾向がある。

[0028] 重合体（Ａ）の数平均分子量は、ＪＩＳ　Ｋ　１５５７の水酸基価の測定

方法と、ＪＩＳ　Ｋ　００７０に規定されたヨウ素価の測定方法の原理に基づいた滴定分析により、直接的に末端基濃度を測定し、有機重合体の構造（使用した重合開始剤によって定まる分岐度）を考慮して求めた数平均分子量に相当する分子量（末端分子量）と定義している。

[0029] 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。

[0030] （ｉ）ヒドロシリル化：先ず、原料となる重合体（前駆重合体と記すこともある）に不飽和結合を導入し、この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。不飽和結合の導入方法は任意の方法を利用できるが、例えば、水酸基などの官能基を有する前駆重合体に、この官能基に対して反応性を示す基および不飽和基を有する化合物を反応させ、不飽和基含有重合体を得る方法や、不飽和結合を有する重合性モノマーを共重合させる方法がある。

[0031] （ｉｉ）反応性基含有重合体（前駆重合体）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、不飽和結合とメルカプト基などが挙げられるがこれに限らない。

[0032] （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。

[0033] （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、ジクロロフェニルシラン、（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；ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、（クロロメチル）ジメトキシシラン、（メトキシメチル）ジメトキシシランなどのアルコキシシラン類；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。

[0034] （ｉｉ）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。不飽和結合と反応する、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；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、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、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－（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；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。

[0035] 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。

[0036] 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ポリオキシアルキレン系重合体（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ポリオキシアルキレン系重合体は、硬化性が向上する場合もある。

[0037] 前記アミドセグメントは一般式（２）：

－ＮＲ^{2}－Ｃ（＝Ｏ）－　　（２）

（Ｒ^{2}は有機基または水素原子を表す）で表される基である。

[0038] 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、一般式（２）の基に含まれる。

[0039] アミドセグメントと反応性ケイ素基を有するポリオキシアルキレン系重合体の工業的に容易な製造方法を例示すると、末端に活性水素含有基を有するポリオキシアルキレン系重合体に、過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、ポリウレタン系主鎖の末端にイソシアネート基を有する重合体とした後、あるいは同時に、該イソシアネート基の全部または一部に一般式（３）：

$Z-R^3-SiR^1_aX_{3-a}$ （３）

（R^1、Ｘ、ａは前記と同じ。R^3は２価の有機基であり、より好ましくは炭素原子数１から２０の炭化水素基である。Ｚは、ヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基（１級または２級）から選ばれた活性水素含有基である）で表されるケイ素化合物のＺ基を反応させる方法により製造されるものを挙げることができる。

[0040] また、末端に活性水素含有基を有するポリオキシアルキレン系重合体に一般式（４）：

$O=C=N-R^3-SiR^1_aX_{3-a}$ （４）

（R^3、R^1、Ｘ、ａは前記と同じ。）で示される反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物とを反応させることにより製造されるものを挙げることができる。

[0041] 一般式（３）のケイ素化合物としては特に限定はないが、具体的に例示すると、γ－アミノプロピルジメトキシメチルシラン、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－アミノプロピルジメトキシメチルシラン、（Ｎ－フェニル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン

、Ｎ－エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン類；γ－ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン等のヒドロキシ基含有シラン類；γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；等が挙げられる。また、特開平６－２１１８７９号（米国特許５３６４９５５号）、特開平１０－５３６３７号（米国特許５７５６７５１号）、特開平１０－２０４１４４号（ＥＰ０８３１１０８）、特開２０００－１６９５４４号、特開２０００－１６９５４５号に記載されている様に、各種のα，β－不飽和カルボニル化合物と一級アミノ基含有シランとのＭｉｃｈａｅｌ付加反応物、または、各種の（メタ）アクリロイル基含有シランと一級アミノ基含有化合物とのＭｉｃｈａｅｌ付加反応物もまた、一般式（３）のケイ素化合物として用いることができる。

[0042] 一般式（４）の反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物としては特に限定はないが、具体的に例示すると、γ－トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、γ－トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、γ－メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、γ－メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート、γ－（メトキシメチル）ジメトキシシリルプロピルイソシアネート、トリメトキシシリルメチルイソシアネート、トリエトキシメチルシリルメチルイソシアネート、ジメトキシメチルシリルメチルイソシアネート、ジエトキシメチルシリルメチルイソシアネート、（メトキシメチル）ジメトキシシリルメチルイソシアネート等が挙げられる。

[0043] 重合体（ａ１）と重合体（ａ２）を混合する方法としては、重合体（ａ１）及び重合体（ａ２）に対してそれぞれ別々に反応性ケイ素を導入した後、両者を混合してもよいし、重合体（ａ１）及び重合体（ａ２）の前駆重合体をあらかじめ混合しておき、上記した方法で反応性ケイ素基を導入してもよい。

[0044] 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。

[0045] 硬化性組成物の粘度を低くしたり、作業性を改善することなどを目的とする場合、重合体（Ａ）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。

[0046] 速硬化性を有する組成物を得るためには、重合体（ａ１）の反応性ケイ素基当量は、０．１５～１．５ｍｍｏｌ／ｇが好ましく、０．１７～１．３ｍｍｏｌ／ｇがより好ましく、０．２０～１．０ｍｍｏｌ／ｇが特に好ましい。

[0047] また、重合体（ａ１）の反応性ケイ素基数は、１分子当たり平均して１．６～４．２個が好ましく、１．９～３．９個がより好ましく、２．０～３．４個が特に好ましい。

[0048] 重合体（ａ２）の反応性ケイ素基当量は、０．０１０～０．１４ｍｍｏｌ／ｇが好ましく、０．０３０～０．１４ｍｍｏｌ／ｇがより好ましく、０．０５０～０．１４ｍｍｏｌ／ｇが特に好ましい。

[0049] また、重合体（ａ２）の反応性ケイ素基数は、１分子当たり平均して１．０～３．５個が好ましく、１．１～３．０個がより好ましく、１．２～２．８個が特に好ましい。

[0050] 反応性ケイ素基は、重合体の分子鎖末端、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好ましい。

[0051] 重合体（ａ１）と重合体（ａ２）の配合割合は、（ａ１）：（ａ２）＝９５：５～５０：５０（重量部）が好ましく、（ａ１）：（ａ２）＝９０：１０～６０：４０（重量部）がより好ましく、（ａ１）：（ａ２）＝８５：１５～７０：３０（重量部）が特に好ましい。

[0052] 本発明では、重合体（Ａ）成分を硬化させる目的で硬化触媒を使用する。

硬化触媒の具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラキス（アセチルアセトナート）、ビス（アセチルアセトナート）ジイソプロポキシチタン、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトセテート）などのチタン化合物；ジメチル錫ジアセテート、ジメチル錫ビス（アセチルアセトナート）、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（トリエトキシシリケート）、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）、ジブテニル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジブチル錫ビス（エチルアセトアセトナート）、ジブチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ビス（アセチルアセトナート）等の４価の有機錫化合物；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有機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が挙げられる。また、カルボン酸および／またはカルボン酸金属塩を硬化触媒として使用することもできる。また、ＷＯ２００８／０７８６５４号公報に記載されているようなアミジン化合物も使用できる。アミジン化合物の例として、１－（ｏ－トリル）ビグアニド、１－フェニルグアニジン、１，２－ジメチル－１，４，５，６－テトラヒドロピリミジン、１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０］デカ－５－エン、７－メチル－１，５，７－トリアザビシクロ［４．４．０

］デカ－５－エン等を挙げることができるが、これらに限られるものではない。

[0053] これらの中では、速硬化性を得やすいことから、ジブチル錫系化合物、ジオクチル錫系化合物が好ましい。毒性が低いことからジオクチル錫系化合物がより好ましい。中でも活性が高いことからジオクチル錫ビス（トリエトキシシリケート）が特に好ましい。

[0054] 縮合触媒の使用量は重合体（Ａ）１００重量部に対して０．０１～１０重量部程度が好ましく、０．１～５重量部がより好ましい。錫系化合物は、近年環境問題の高まりから使用量を制限する動きが出てきている。よって、錫系化合物を使用する際には１重量部未満であることが好ましい。

[0055] 本発明の硬化性組成物には、可塑剤を添加することができる。可塑剤の添加により、硬化性組成物の粘度やスランプ性および硬化性組成物を硬化して得られる硬化物の硬度、引張り強度、伸びなどの機械特性が調整できる。可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート（ＤＩＮＰ）、ジヘプチルフタレート、ジ（２－エチルヘキシル）フタレート、ジイソデシルフタレート（ＤＩＤＰ）、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル化合物；ビス（２－エチルヘキシル）－１，４－ベンゼンジカルボキシレートなどのテレフタル酸エステル化合物（具体的には、商品名：ＥＡＳＴＭＡＮ１６８（ＥＡＳＴＭＡＮ　ＣＨＥＭＩＣＡＬ製））；１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジイソノニルエステルなどの非フタル酸エステル化合物（具体的には、商品名：Ｈｅｘａｍｏｌｌ　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：Ｍｅｓａｍｏｌｌ（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。

[0056] 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ーαー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、ブタジエンーアクリロニトリル、ポリクロロプレン等があげられるが、これらに限定されるものではない。

[0057] これらの高分子可塑剤の中では、重合体（Ａ）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やビニ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、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酸エステ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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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（Ｍｗ／Ｍｎ）はＧＰＣ法（ポリスチレン換算）で測定される。

[0061] また、高分子可塑剤は、反応性ケイ素基を有していてもよい。反応性ケイ素基を有する場合、反応性可塑剤として作用し、硬化物からの可塑剤の移行を防止できる。反応性ケイ素基を有する場合、１分子に対し平均して１個以下、更には０．８個以下が好ましい。反応性ケイ素基有する可塑剤、特に反応性ケイ素基を有するポリエーテル系重合体を使用する場合、その数平均分子量は、ポリオキシアルキレン系重合体（ａ２）より低いことが必要である。

[0062] 可塑剤の使用量は、重合体（Ａ）１００重量部に対して、５～１５０重量部が好ましく、１０～１２０重量部がより好ましく、特に２０～１００重量部が好ましい。５重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなり、１５０重量部を超えると硬化物の機械強度が不足する。可塑剤は、単独で使用

してもよく、２種以上を併用してもよい。また低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用してもよい。なお、これら可塑剤は重合体製造時に配合することも可能である。

[0063] 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。

[0064] 本発明の硬化性組成物は、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。

[0065] シランカップリング剤の具体例としては、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－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－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、Ｎ－β－アミノエチル－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－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、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、（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）アミン等のアミノ基含有シラン類；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。これら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。シランカップリング剤の反応物としては、イソシアネートシランと水酸基含有化合物、アミノ基含有化合物との反応物；アミノシランの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も挙げられる。

[0066] シランカップリング剤の使用量は、重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１～２０重量部が好ましく、特に０．５～１０重量部が好ましい。

[0067] 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。

[0068] 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復元性、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。

[0069] 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、テトラーｎープロポキシシラン、テトラーｉープロポキシシラン、テトラーｎーブトキシシラン、テトラーｉーブトキシシラン、テトラーｔー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。

[0070] テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、本発明の復元性、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。

[0071] 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。

[0072] シリケートを使用する場合、その使用量は重合体（Ａ）１００重量部に対して０．１～２０重量部、好ましくは０．５～１０重量部である。

[0073] 本発明の硬化性組成物には、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。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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く、その使用量は重合体（Ａ）１００重量部に対して、１～２００重量部が好ましい。

[0077] 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）１００重量部に対して５～２００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０．５μｍ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１μｍ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１μｍ以上の炭酸カルシウムを併用して用いることもできる。

[0078] 充填剤の使用量は、重合体（Ａ）１００重量部に対して、１～３００重量部が好ましく、特に１０～２００重量部が好ましい。

[0079] 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、５～３００μｍが好ましい。

[0080] 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０．１ｍｍ以上、好ましくは０．１～５．０ｍｍ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。

[0081] 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。

[0082] 直径は０．１ｍｍ以上、好ましくは０．１～５．０ｍｍ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。０．２ｍｍ～５．０ｍｍ程度や０．５ｍｍ～５．０ｍｍ程度のものも使用可能である。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（０．０１～１．００ｍｍ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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] 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。

[0086] また、同様の目的でバルーン（好ましくは平均粒径が０．１ｍｍ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。

[0087] 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。このバルーンの材料としては、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がない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものを使用することもできる。たとえば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンをシランカップリング剤で表面処理することなどがあげられる。

[0088] 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。

[0089] 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ジン化合物、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。

[0090] バルーンの具体例は特開平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。

[0091] 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ー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。

[0092] 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。配合量は硬化性組成物中に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。

[0093] 球状中空体の使用量は、重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．０１～３０重量部が好ましく、特に０．１～２０重量部が好ましい。０．０１重量部未満では作業性の改善効果がなく、３０重量部を超えると硬化物の伸びと破断強度が低くなる傾向がある。

[0094] 本発明の硬化性組成物には、必要に応じてタレを防止し、作業性を良くするためにタレ防止剤を添加しても良い。また、タレ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。また、特開平１１－３４９９１６号公報に記載されているような粒子径１０～５００μｍのゴム粉末や、特開２００３－１５５３８９号公報に記載されているような有機質繊維を用いると、チクソ性が高く作業性の良好な組成物が得られる。これらタレ防止剤は単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。

[0095] タレ防止剤の使用量は、重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１～２０重量部が好ましい。

[0096] 本発明の硬化性組成物には、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－２６

２６，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。

[0097] 酸化防止剤の使用量は、重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１～１０重量部が好ましく、特に０．２～５重量部が好ましい。

[0098] 本発明の硬化性組成物には、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。

[0099] 光安定剤の使用量は、重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１～１０重量部が好ましく、特に０．２～５重量部が好ましい。

[0100] 本発明の硬化性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。

[0101] 本発明の硬化性組成物には、紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましく、市販名チヌビンＰ、チヌビン２１３、チヌビン２３４、チヌビン３２６、チヌビン３２７、チヌビン３２８、チヌビン３２９、

チヌビン５７１（以上、ＢＡＳＦ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。

[0102] 紫外線吸収剤の使用量は、重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１～１０重量部が好ましく、特に０．２～５重量部が好ましい。

[0103] 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、難燃剤、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、発泡剤、溶剤、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剤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。

[0104] 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、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。

[0105] 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重合体を含有する主剤に硬化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。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。

[0106] 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、重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１～２０重量部が好ましく、特に０．５～１０重量部が好ましい。

[0107] 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。

[0108] 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R_3SiOH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トリメチルシラノールなどのR_3SiOH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。

[0109] 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トリメチルシラノールなどのR_3SiOH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ポリオキシアルキレン系重合体を使用することもできる。

[0110] 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出来る。

[0111] 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ーフェノール樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、キシレンーフェノール樹脂、シクロペンタジエンーフェノール樹脂、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。

[0112] 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、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体（ＳＢＳ）、スチレンーイソプレンー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スチレンブロック共重合体（ＳＥＢＳ）、スチレンーエチレンプロピレンースチレンブロック共重合体（ＳＥＰＳ）、スチレンーイソブチレンースチレンブロック共重合体（ＳＩＢＳ）などが挙げられる。

[0113] 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。

[0114] 粘着付与樹脂の使用量は重合体（Ａ）１００重量部に対して２～１００重量部が好ましく、５～５０重量部であることがより好ましく、５～３０部であることがさらに好ましい。２重量部より少ないと基材への接着、密着効果が得られにくく、また１００重量部を超えると硬化性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。

[0115] 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復元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロルヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。 具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ビス（２－エチルヘキシル）－４，５－エポキシシクロヘキサン－１，２－ジカーボキシレート（Ｅ－ＰＳ）、エポキシオクチルステアレート、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）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。

[0116] 本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物資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。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。）。

[0117] 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。光硬化性物質は

重合体（Ａ）１００重量部に対して０．１～２０重量部、好ましくは０．５～１０重量部の範囲で使用するのがよく、０．１重量部以下では耐候性を高める効果はなく、２０重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じる傾向がある。

[0118] 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ー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ーポリブタジエン、１，４ーポリブタジエン、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、アミジン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、重合体（Ａ）１００重量部に対して０．１～２０重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは０．５～１０重量部である。前記使用量が０．１重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、２０重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。特開平３－１６００５３号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と

併用して使用するのがよい。

[0119] 本発明の組成物にはエポキシ樹脂を添加することができる。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ービスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エピクロルヒドリンービスフェノールＦ型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールＡのグリシジルエーテルなどの難燃型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ｐー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ー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ージグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎージグリシジルーｏートルイジン、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次元的網目をつくりやすいなどの点から好ましい。さらに好ましいものとしてはビスフェノールＡ型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などがあげられる。これらのエポキシ樹脂の使用割合は、重量比で重合体（Ａ）／エポキシ樹脂＝１００／１～１／１００の範囲である。重合体（Ａ）／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えられがたくなり、重合体（Ａ）／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、重合体（Ａ）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、重合体（Ａ）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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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、アミジ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。

[0123] ケチミンの合成には公知のアミジン化合物、カルボニル化合物を用いれば

よいが、たとえばアミジ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。

[0124] 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。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。

[0125] 本発明の硬化性組成物には、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。

[0126] 難燃剤は重合体（Ａ）１００重量部に対して、５～２００質量部、好ましくは１０～１００質量部の範囲で使用される。

[0127] 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、発泡剤、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。

[0128] 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、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、該配合材とポリオキシアルキレン系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。

[0129] 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ポリオキシアルキレン系重合体を含有する主剤に硬化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ゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状物の場合は加熱乾燥法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト

、活性アルミナ、シリカゲル、生石灰、酸化マグネシウムなどを使用した脱水法が好適である。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。また、３－エチル－２－メチル－２－（３－メチルブチル）－１，３－オキサゾリジンなどのオキサゾリジン化合物を配合して水と反応させて脱水してもよい。かかる脱水乾燥法に加えてメタノール、エタノールなどの低級アルコール；ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、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。

[0130] 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重合体（Ａ）１００重量部に対して、０．１～２０重量部、好ましくは０．５～１０重量部の範囲が好ましい。

[0131] 本発明の硬化性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。

[0132] 本発明の硬化性組成物は、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、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。特に速硬化性が要求される接着剤に使用されることが好ましい。

[0133] 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絶縁材料、弾性接着剤、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、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材、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、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、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、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。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、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、としても使用可能である。

実施例

[0134] 以下に、具体的な実施例をあげて本発明をより詳細に説明するが、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

[0135] （合成例１）

数平均分子量が約２，９００（上記で定義した末端分子量）のポリオキシプロピレントリオールに対して１．２倍当量のＮａＯＭｅのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに１．５倍当量の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。次に得られたアリル基末端ポリオキシプロピレン１００重量部に対して白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で３重量％のイソプロパノール溶液）３６ｐｐｍを加え撹拌しながら、トリエトキシシラン１２．５９重量部をゆっくりと滴下し、その混合溶液を９０℃で２時間反応させた。さらにメタノール１１０重量部、ＨＣｌ３６ｐｐｍを添加して末端のエトキシ基をメトキシ基に変換した後、過剰のメタノールを除去することにより、反応性ケイ素基当量が０．８０ｍ

ｍｏｌ／ｇ、数平均分子量２，９００である、末端にトリメトキシシリル基を有する分岐状の反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体（ａ１－１）を得た。

[0136] （合成例２）

数平均分子量が約２，９００（合成例１と同様にして算出した）のポリプロピレングリコールの水酸基に対して１．２倍当量のＮａＯＭｅのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに１．５倍当量の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。次に得られたアリル基末端ポリオキシプロピレン１００重量部に対して白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で３重量％のイソプロパノール溶液）３６ｐｐｍを加え撹拌しながら、トリエトキシシラン１０．１７重量部をゆっくりと滴下し、その混合溶液を９０℃で２時間反応させた。さらにメタノール９０重量部、ＨＣｌ３６ｐｐｍを添加して末端のエトキシ基をメトキシ基に変換した後、過剰のメタノールを除去することにより、反応性ケイ素基当量が０．６２ｍｍｏｌ／ｇ、数平均分子量が２，９００である、末端にトリメトキシシリル基を有する直鎖状の反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体（ａ１－２）を得た。

[0137] （合成例３）

分子量約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シドの重合を行い、数平均分子量が１２，０００（合成例１と同様に算出した）の水酸基末端ポリオキシプロピレンを得た。続いてこの水酸基末端ポリオキシプロピレンの水酸基に対して１．２倍当量のＮａＯＭｅのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに１．５倍当量の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。次に得られたアリル基末端ポリオキシプロピレン重合体１００重量部に対して白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で３重量％のイソプロピルアルコール溶液）３６ｐｐｍを加え撹拌しながら、トリエトキシシラン３．３１重量部をゆっくりと滴下

し、９０℃で２時間反応させた。さらにメタノール３０重量部、ＨＣｌ１２ｐｐｍを添加して末端のエトキシ基をメトキシ基に変換した後、過剰のメタノールを除去することにより、反応性ケイ素基当量が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ、数平均分子量が１２，０００である、末端にトリメトキシシリル基を有する分岐状の反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体（ａ１－３）を得た。

[0138] （合成例４）

分子量約２，０００のポリオキシプロピレンジ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シドの重合を行い、数平均分子量が１０，０００（合成例１と同様に算出した）の水酸基末端ポリオキシプロピレンを得た。続いてこの水酸基末端ポリオキシプロピレンの水酸基に対して１．２倍当量のＮａＯＭｅのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに１．５倍当量の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。次に得られたアリル基末端ポリオキシプロピレン重合体１００重量部に対して白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で３重量％のイソプロピルアルコール溶液）３６ｐｐｍを加え撹拌しながら、トリエトキシシラン２．８０重量部をゆっくりと滴下し、９０℃で２時間反応させた。さらにメタノール２０重量部、ＨＣｌ１２ｐｐｍを添加して末端のエトキシ基をメトキシ基に変換した後、過剰のメタノールを除去することにより、反応性ケイ素基当量が０．１７ｍｍｏｌ／ｇ、数平均分子量が１０，０００である、末端にトリメトキシシリル基を有する直鎖状の反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体（ａ１－４）を得た。

[0139] （合成例５）

分子量約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シドの重合を行い、数平均分子量が１９，０００（合成例１と同様に算出した）の水酸基末端ポリオキシプロピレンを得た。続いてこの水酸基末端ポリオキシプ

ロピレンの水酸基に対して１．２倍当量のＮａＯＭｅのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに１．５倍当量の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。次に得られたアリル基末端ポリオキシプロピレン重合体１００重量部に対して白金ジビニルジシロキサン錯体（白金換算で３重量％のイソプロピルアルコール溶液）３６ｐｐｍを加え撹拌しながら、トリエトキシシラン１．６９重量部をゆっくりと滴下し、９０℃で２時間反応させた。さらにメタノール３０重量部、ＨＣｌ１２ｐｐｍを添加して末端のエトキシ基をメトキシ基に変換した後、過剰のメタノールを除去することにより、反応性ケイ素基当量が０．１０ｍｍｏｌ／ｇ、数平均分子量が１９，０００である、末端にトリメトキシシリル基を有する分岐状の反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体（ａ２－１）を得た。

[0140] （実施例１）

合成例１で得られた重合体（ａ１）と重合体（ａ２）の合計１００重量部に対して、重質炭酸カルシウム（白石カルシウム（株）製、商品名：ホワイトンＳＢ赤）１６０重量部、脂肪酸処理沈降炭酸カルシウム５０重量部（白石工業（株）製、商品名：白艶化ＣＣＲ）、可塑剤（ＢＡＳＦ製、商品名：Ｈｅｘａｍｏｌｌ　ＤＩＮＣＨ）３０重量部、タレ防止剤（楠本化成（株）製、商品名：ディスパロン＃６５００）３重量部、紫外線吸収剤（住友化学（株）製、商品名：スミソーブ４００）１重量部、光安定剤（三共ライフテック（株）製、商品名：サノールＬＳ７７０）１重量部を混合して充分混練りした後、３本ペイントロールに３回通して分散させた。この後、１２０℃で２時間減圧脱水を行い、５０℃以下に冷却後、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ（株）製、商品名：Ａ－１７１）４重量部を加えて混練し、配合物を防湿性のカートリッジ型容器に充填した。

２３℃、相対湿度５０％の雰囲気下にて、カートリッジから配合物を押出し、配合物中の重合体（ａ１）と重合体（ａ２）の合計１００重量部に対して、３－アミノプロピルトリメトキシシラン（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ（株）製、

商品名：Ａ－１１１０）３重量部、ジオクチル錫ビス（トリエトキシシリケート）（日東化成（株）製、商品名：ネオスタンＳ－１）０．３重量部を添加した後、十分混合し、硬化性組成物を得た。

[0141] （評価）

作製した配合物の皮張り時間と引張剪断強度を下記に示す方法にて測定した。

[0142] （皮張り時間）

上記硬化性組成物を厚さ約５ｍｍの型枠にスパチュラを用いて充填し、表面を平面状に整えた時間を硬化開始時間とした。表面をスパチュラで触り、スパチュラに組成物が付着しなくなるまでの時間を皮張り時間として硬化時間の測定を行った。その結果を表１に示した。

[0143] （引張剪断強度）

上記硬化性組成物の被着体としてアルミニウムを使用し（接着面積２５ｍｍ×２５ｍｍ）、接着強度の時間変化の測定を行った。被着体に硬化性組成物を塗布し、オープンタイムを２分取った後、被着体同士を張り合わせた。この張り合わせた時間を開始時間として、３０分後、１時間後、及び、２３℃、相対湿度５０％で３日、さらに５０℃で４日養生した後の引張剪断接着強度の測定（試験速度は５０ｍｍ／ｍｉｎ）と破壊状態を観察した。破壊状態は、凝集破壊（接着剤部分で破壊）をＣＦ、界面破壊（接着剤と被着体との界面で剥離）をＡＦとし、目視で確認した。その結果を表１に示した。

[0144] （実施例２～実施例４、比較例１～６）

表１に示す割合で重合体（ａ１）及び重合体（ａ２）を用いた以外は実施例１と同様にして評価を行った。

[0145]

[表1]

組成　（重量部）		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５	比較例６
重合体（ａ１）	（ａ１－１）	70	50			100					70
	（ａ１－２）			70			100				
	（ａ１－３）				70			100			
	（ａ１－４）								100		30
重合体（ａ２）	（ａ２－１）	30	50	30	30					100	
炭酸カルシウム	ホワイトンＳＢ赤[1]	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
	白艶華ＣＣＲ[2]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
可塑剤	Ｈｅｘａｍｏｌｌ　ＤＩＮＣＨ[3]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
チクソ性付与剤	ディスパロン#６５００[4]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
紫外線吸収剤	スミソーブ４００[5]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
光安定剤	サノールＬＳ７７０[6]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
脱水剤	Ａ－１７１[7]	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
接着性付与剤	Ａ－１１１０[8]	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
触媒	ネオスタン　Ｓ－１[9]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
硬化性	皮張り時間	10分	10分	15分	5分	20分	25分	15分	15分	15分	15分
引張剪断強度[MPa] オプション：２分	３０分後	0.8 (CF)	0.5 (CF)	0.3 (AF)	1.5 (CF)	0.2 (AF)	0.02 (未硬化)	0.3 (AF)	0.2 (AF)	0.1 (AF)	0.2 (AF)
基材：アルミ缶	１時間後	1.0 (CF)	1.5 (CF)	1.0 (CF)	2.0 (CF)	0.7 (CF)	0.4 (AF)	0.9 (AF)	0.4 (AF)	0.5 (AF)	0.8 (CF)
	２３℃×３日＋５０℃×４日	3.0 (CF)	2.5 (CF)	2.5 (CF)	3.0 (CF)	3.0 (CF)	3.0 (CF)	3.0 (CF)	3.0 (CF)	2.3 (CF)	3.0 (CF)

（１）重質炭酸カルシウム　（白石カルシウム（株））
（２）脂肪酸処理沈降炭酸カルシウム　（白石工業(株)）
（３）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　（ＢＡＳＦ）
（４）脂肪酸アマイドワックス（楠本化成（株））
（５）２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート（住友化学（株））
（６）ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート（三共ライフテック（株））
（７）ビニルトリメトキシシラン　（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ(株)）
（８）３－アミノプロピルトリメトキシシラン　（Ｍｏｍｅｎｔｉｖｅ(株)）
（９）ジオクチル錫ビス（トリエトキシシリケート）　（日東化成（株））

[0146]　表１において、実施例と比較例との比較から、重合体（ａ１）及び重合体

（ａ２）を含む硬化性組成物は、硬化が速く、初期接着強度に優れていることが分かる。特に、分岐鎖構造を有する重合体（ａ１－１）、（ａ１－３）、（ａ２－１）を用いた際にその効果は顕著であることが分かる（実施例１～２、実施例４）。

産業上の利用可能性

[0147] 本発明の硬化性組成物は、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、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。特に速硬化性が要求される接着剤に使用されることが好ましい。

[0148] 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絶縁材料、弾性接着剤、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、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療機器シール材、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、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、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、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。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、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、としても使用可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）：

$-SiR^1_aX_{3-a}$ （１）

（式中、R^1は、置換あるいは非置換の炭素数１～２０の炭化水素基である。Ｘは水酸基または加水分解性基を示す。ａは０または１を示す。R^1、Ｘは同じでもよく、異なっていてもよい。）で表される反応性ケイ素基を含有するポリオキシアルキレン系重合体（Ａ）を含有する硬化性組成物であって、反応性ケイ素基当量が０．１５ｍｍｏｌ／ｇ～１．５ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ１）、及び、反応性ケイ素基当量が０．０１０～０．１４ｍｍｏｌ／ｇであるポリオキシアルキレン系重合体（ａ２）を含有することを特徴とする硬化性組成物。

[請求項2] 一般式（１）がトリメトキシシリル基である請求項１に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 重合体（ａ１）と重合体（ａ２）の反応性ケイ素基が同じであることを特徴とする請求項１または２に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 重合体（ａ１）の反応性ケイ素基当量が０．２０ｍｍｏｌ／ｇ～１．０ｍｍｏｌ／ｇであることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 重合体（ａ２）の反応性ケイ素基当量が０．０５０ｍｍｏｌ／ｇ～０．１４ｍｍｏｌ／ｇであることを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 重合体（ａ１）の主鎖構造が、少なくとも１つ以上の分岐鎖を有していることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 重合体（ａ２）の主鎖構造が、少なくとも１つ以上の分岐鎖を有していることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 重合体（ａ１）が、一般式（１）で表される反応性ケイ素基を平均して１．６個以上有することを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 重合体（ａ１）と重合体（ａ２）との配合割合が、（ａ１）：（ａ２）＝９５：５～５０：５０（重量部）であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に記載の硬化性組成物を用いた接着剤。

[請求項11] 請求項１～９のいずれか１項に記載の硬化性組成物を用いたシーリング材。

[請求項12] 請求項１～９のいずれか１項に記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/074034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L71/02(2006.01)i, *C09J171/02*(2006.01)i, *C09K3/10*(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)
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C09J171/02, C09K3/10

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/070476 A1 (Kaneka Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims; paragraphs [0014] to [0019], [0030] to [0035], [0083] to [0088], [0131] to [0133]; examples & JP 2012-126881 A	1-12
X	WO 2012/057092 A1 (Kaneka Corp.), 03 May 2012 (03.05.2012), claims; paragraphs [0014] to [0024], [0035] to [0039], [0150] to [0152]; examples & EP 2634222 A1	1-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
26 November, 2013 (26.11.13)	03 December, 2013 (03.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/074034

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-150380 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), claims; paragraphs [0011] to [0034], [0056]; examples (Family: none)	1-12
X	JP 2010-001492 A (Cemedine Co., Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; paragraphs [0022] to [0028], [0031] to [0041], [0059]; examples; paragraph [0139] (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７４０３４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L71/02(2006.01)i, C09J171/02(2006.01)i, C09K3/10(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.　C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, C09J171/02, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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）

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
X	WO 2012/070476 A1 (株式会社カネカ) 2012.05.31, 請求の範囲, ［００１４］－［００１９］, ［００３０］－［００３５］, ［００８３］－［００８８］, ［０１３１］－［０１３３］, 実施例 & JP 2012-126881 A	1-12
X	WO 2012/057092 A1 (株式会社カネカ) 2012.05.03, 請求の範囲, ［００１４］－［００２４］, ［００３５］－［００３９］, ［０１５０］－［０１５２］, 実施例 & EP 2634222 A1	1-12

☑　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	国際調査報告の発送日
２６．１１．２０１３	０３．１２．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４８７１
大木　みのり
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
X	JP 2010-150380 A（旭硝子株式会社）2010.07.08，特許請求の範囲，【００１１】－【００３４】，【００５６】，実施例（ファミリーなし）	1-12
X	JP 2010-001492 A（セメダイン株式会社）2010.01.07，特許請求の範囲，【００２２】－【００２８】，【００３１】－【００４１】，【００５９】，実施例，【０１３９】（ファミリーなし）	1-12