

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168896

(P2004-168896A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08L 27/12</b>	C08L 27/12	4J002
<b>C08F 8/00</b>	C08F 8/00	4J100
<b>C08K 5/32</b>	C08K 5/32	
<b>C08L 101/10</b>	C08L 101/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-336766 (P2002-336766)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成14年11月20日 (2002.11.20)	(72) 発明者	二見 龍寛 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田25番地 旭硝子ウレタン株式会社内
		(72) 発明者	柏女 照浄 茨城県鹿島郡神栖町大字東和田25番地 旭硝子ウレタン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組成物およびその利用

## (57) 【要約】

【課題】加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)を含有する硬化性組成物に配合することにより硬化体の表面耐汚染性を向上させるための添加剤の提供。

【解決手段】光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体(B)、および、ニトロソ基またはヒドロキシアミノ基もしくはその塩を有する化合物(C)を含有する組成物。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体 (B)、および、ニトロソ基またはヒドロキシアミノ基もしくはその塩を有する化合物 (C) を含有する組成物。

## 【請求項 2】

含フッ素重合体 (B) における光硬化性官能基が、アクリロイル基、メタクリロイル基、シンナモイル基およびアジド基から選ばれる基である、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

含フッ素重合体 (B) が、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位 (p) を全重合単位に対して 20 ~ 95 モル%、光硬化性官能基を有する重合単位 (q) を全重合単位に対して 5 ~ 80 モル%、および、任意にその他の重合単位 (r) を全重合単位に対して 0 ~ 75 モル% 含有する重合体である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

10

## 【請求項 4】

含フッ素重合体 (B) が、フルオロオレフィンに基づく重合単位 (s) を全重合単位に対して 20 ~ 70 モル%、光硬化性官能基を有する重合単位 (t) を全重合単位に対して 1 ~ 80 モル%、および、任意にその他の重合単位 (u) を全重合単位に対して 0 ~ 70 モル% 含有する重合体である、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

## 【請求項 5】

化合物 (C) の含有量が、光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体 (B) 100 質量部に対して 0.001 質量部 ~ 10 質量部である、請求項 1 ~ 4 に記載の組成物。

20

## 【請求項 6】

加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に 1 つ以上有する有機重合体 (A)、光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体 (B)、および、ニトロソ基またはヒドロキシアミノ基もしくはその塩を有する化合物 (C) を含有する硬化性組成物。

## 【請求項 7】

有機重合体 (A) の加水分解性ケイ素基が式 1 で表される基である、請求項 6 に記載の硬化性組成物。

## 【化 1】



30

式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 20 の置換または非置換の 1 価の炭化水素基、 $X$  は水酸基または 1 価の加水分解性基、 $a$  は 1 ~ 3 の整数である。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は加水分解性ケイ素基を分子内に 1 つ以上有する有機重合体を硬化成分とする硬化性組成物に添加することにより、硬化性組成物の硬化体の耐候性と表面耐汚染性を改善でき、かつそれ自体が熱安定性を有する組成物、ならびに、その利用に関する。

40

## 【0002】

## 【従来の技術】

分子内に 1 個以上の加水分解性ケイ素基を有する重合体に各種配合剤を配合した硬化性組成物は、シーリング材、防水材、コーティング材、接着剤等に広く使用されている。

## 【0003】

しかし、たとえば建築用シーリング材にこの硬化性組成物を用いた場合、組成や施工条件によっては、硬化体の長期耐候性に問題があり、長期の屋外暴露後に、表面にべとつきやクラックが発生したり埃などの汚れが付着し、外観を損なう原因となっていた。

## 【0004】

50

この問題を解決する目的で、加水分解性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物に、光エネルギーにより硬化しうる光硬化性物質を含有させることにより、硬化体の耐候性や表面耐汚染性を改良する提案がなされている。この提案は、硬化性組成物施工後に硬化体表面に、光硬化性物質の硬化被膜を形成させることにより、硬化体の耐候性や表面耐汚染性を改良する考え方に基づいている（たとえば、特許文献1～3）。

【0005】

また、加水分解性ケイ素基を有する有機重合体に光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体を配合することにより、より優れた耐候性および表面耐汚染性を示すことも提案されている（特許文献4～5）。

【0006】

【特許文献1】

特公昭62-26349号公報

【特許文献2】

特開昭57-190044号公報

【特許文献3】

特開平3-294361号公報

【特許文献4】

特開平9-291184号公報

【特許文献5】

特開平9-208782号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし光エネルギーにより硬化しうる光硬化性物質は、徐々にではあるが光以外のエネルギーによっても硬化するので、長期の貯蔵中にまたはシーリング材等の製造時に、加温等によって光硬化性物質が増粘やゲル化、固化を引き起こし本来の性能を失う問題があった。

【0008】

また、硬化性組成物施工後における、自然光による硬化体表面での光硬化性物質の硬化による硬化皮膜の形成に至る前に、自然光の熱等により硬化体内部においても硬化し、表面耐汚染性効果が十分に発揮されない問題があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体を含有する組成物であって、特定の化合物を含有する組成物は、それ自体の貯蔵安定性が良好であり、加水分解性ケイ素基を有する有機重合体を含有する硬化性組成物に配合する過程でも、ゲル化や増粘を起こさず、また、硬化性組成物に配合した状態でもその硬化性組成物の貯蔵安定性および物性を損なうことなく、さらに硬化性組成物の施工後にその表面で十分に光硬化し、硬化性組成物の表面耐汚染性を向上できることを見出し、本発明に至った。本発明は下記の発明である。

【0010】

光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体（B）、および、ニトロソ基またはヒドロキシアミノ基もしくはその塩を有する化合物（C）を含有する組成物。加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に1つ以上有する有機重合体（A）光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体（B）、および、ニトロソ基またはヒドロキシアミノ基もしくはその塩を有する化合物（C）を含有する硬化性組成物。

【0011】

【発明の実施の形態】

[光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体（B）]

本発明における光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体（B）は、アクリロイル基、メタクリロイル基、シンナモイル基およびアジド基から選ばれる光硬化性官

10

20

30

40

50

能基を有する重合単位を有する。

【0012】

光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体(B)は、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)を全重合単位に対して20~95モル%、光硬化性官能基を有する重合単位(q)を全重合単位に対して5~80モル%および任意にその他の重合単位(r)を全重合単位に対して0~75モル%含有する重合体(B1)であるか、または、フルオロオレフィンに基づく重合単位(s)を全重合単位に対して20~70モル%、光硬化性官能基を有する重合単位(t)を全重合単位に対して1~80モル%および任意にその他の重合単位(u)を全重合単位に対して0~70モル%有する重合体(B2)であることが好ましい。

10

【0013】

[含フッ素重合体(B1)]

[重合性モノマー(a)]

本発明における含フッ素重合体(B1)は、ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)を有する。ポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)とはポリフルオロ炭化水素基を有する重合性モノマー(a)を重合することにより生成する重合単位であることが好ましい。重合性モノマー(a)における重合性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイル基、イソプロペニル基などが挙げられる。

【0014】

ポリフルオロ炭化水素基は、炭化水素基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基を意味し、実質的に水素原子の全てがフッ素原子に置換された基が好ましい。ポリフルオロ炭化水素基の炭素数は2~40、特に2~22、さらには4~18が好ましい。最も好ましくは6~14である。

20

【0015】

本発明におけるポリフルオロ炭化水素基は連結基を含んでいてもよい。ポリフルオロ炭化水素基が他の基と結合する連結部分であってフッ素原子を含まない有機基である部分は連結基という。連結基を除く、ポリフルオロ炭化水素基中のフッ素原子の数は、未置換炭化水素基の水素原子数に対する置換フッ素原子の数の割合が50%以上、特に80%以上が好ましく、実質的に100%である場合がもっとも好ましい。さらに、置換されていない水素原子の一部または全部が、塩素原子で置換されていてもよい。ポリフルオロ炭化水素基の先端部分はパーフルオロ炭化水素基部分であることが好ましい。

30

【0016】

ポリフルオロ炭化水素基の構造は、直鎖状でも分岐状でもよく、好ましくは直鎖状である。ポリフルオロ炭化水素基は1価~3価であることが好ましく、特に1価または2価であることが好ましい。

【0017】

ポリフルオロ炭化水素基は炭素-炭素結合の間にエーテル性の酸素原子またはチオエーテル性の硫黄原子が挿入されていてもよい。また、炭素-炭素不飽和二重結合などの不飽和基を有していてもよい。

【0018】

重合性モノマー(a)の例としては、次のものが例示される。

$C_8F_{17}CH=CH_2$  などのポリフルオロオレフィン化合物。

式2で表されるアクリル酸ポリフルオロアルキルエステル。

式3で表されるメタクリル酸ポリフルオロアルキルエステル。

式4で表されるビニル(ポリフルオロアルキル)エーテル。

式5で表されるアリル(ポリフルオロアルキル)エーテル。

式6で表されるポリフルオロアルキルカルボン酸ビニルエステル。

$F(CF_2)_mCH_2NHCOCH=CH_2$  などのアクリル酸アミド。

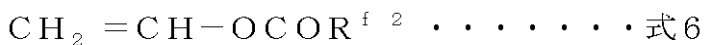
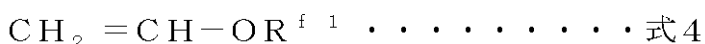
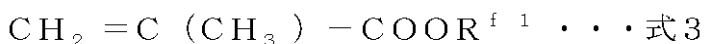
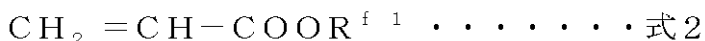
$F(CF_2)_mCH_2NHCO(CCH_3)=CH_2$  などのメタクリル酸アミド。

【0019】

40

50

## 【化2】



10

## 【0020】

$\text{R}^{\text{f}1}$ 、 $\text{R}^{\text{f}2}$  はポリフルオロ炭化水素基。

なお、 $\text{R}^{\text{f}1}$  は、連結基を含むポリフルオロ炭化水素基であることが好ましく、 $\text{R}^{\text{f}2}$  は、連結基を含まないポリフルオロ炭化水素基であることが好ましい。

## 【0021】

含フッ素重合体(B1)はポリフルオロ炭化水素基を有する重合単位(p)を全重合単位に対して20~95モル%、特に30~90モル%含有する重合体であることが好ましい。20モル%よりも少ないと、十分な表面耐汚染性が発揮されず、長期使用において汚れなどが著しくなることがある。

## 【0022】

[重合性モノマー(b)/(c)]

光硬化性官能基を有する重合単位(q)は、光硬化性官能基を有する重合性モノマー(b)に基づく重合単位であるか、または、光硬化性官能基を導入しうる官能基を有する重合性モノマー(c)を重合性モノマー(a)などと共重合して共重合体を製造した後に、光硬化性官能基を導入することにより生成される、重合性モノマー(c)に基づく重合単位であって、かつ光硬化性官能基が導入された重合単位であることが好ましい。

20

## 【0023】

前者の場合、光硬化性官能基としては、上記例示した基のうち熱重合性を有しない官能基に制限される。具体的にはシンナモイル基が好ましい。重合性モノマー(b)としては具体的にはたとえばアリルシンナメート、アリルアルコール-アルキレンオキシド付加物のケイ皮酸エステル、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)エステルのケイ皮酸エステルなどがある。

30

## 【0024】

また、後者の重合性モノマー(c)は、重合性部位を有しかつ官能基を有する重合性モノマーであり、重合後、該官能基と反応性を有する基と光硬化性官能基とを併有する化合物、を反応させて光硬化性官能基を導入できる。該官能基としては水酸基が好ましい。

## 【0025】

水酸基含有重合性モノマーとしては、アリルアルコール、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、(メタ)アクリル酸(ヒドロキシアルキル)エステルや、これらのアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。また、アクリル酸、メタクリル酸、アリルグリシジルエーテル等、の水酸基と反応しうる官能基を有する重合性モノマーとジオールを反応させて得られるモノマーも使用しうる。なお、本発明においてたとえばアクリル酸とメタクリル酸を便宜上(メタ)アクリル酸と記載することもある。

40

## 【0026】

また、水酸基と反応性を有する基と光硬化性官能基とを併有する化合物としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸クロリド、(メタ)アクリル酸(2-イソシアネートエチル)エステル、(メタ)アクリル酸とイソシアネートホロンジイソシアネートなどジイソシアネートとの反応物等の(メタ)アクリル酸誘導体、およびシンナモイルクロリド等が挙げられる。

## 【0027】

50

水酸基含有重合性モノマーなどの重合性モノマー(c)と重合性モノマー(a)などとを共重合して共重合体(D)を得た後、(D)における水酸基などの官能基に、直接、水酸基などの官能基と反応性を有する基と光硬化性官能基とを併有する化合物を反応させてもよく、また、共重合体における水酸基などの官能基に、直結してポリエーテル鎖、ポリウレタン鎖、ポリアミド鎖およびポリエステル鎖から選ばれるスペーサを生成させ、ついで光硬化性官能基を導入してもよい。特に炭素数2~10程度、特に炭素数2~6のアルキレンオキシドを開環重合して得られるポリエーテル鎖やカプロラクトン等の環状エステルを開環重合して得られるポリエステル鎖が好ましい。なお、共重合体(D)に該光硬化性官能基を導入する際、光硬化性官能基を導入しうる基が残っていてもよい。

## 【0028】

含フッ素重合体(B1)は光硬化性官能基を有する重合単位(q)を全重合単位に対して5~80モル%含有することが好ましい。光硬化性官能基を有する重合単位(q)が5モル%よりも少ないと、十分な光硬化皮膜が形成されず、長期使用において汚れなどが著しくなることがある。全重合単位に対して10~70モル%、特に10~50モル%含有することが好ましい。

## 【0029】

[重合性モノマー(d)]

含フッ素重合体(B1)は重合単位(p)、重合単位(q)以外の重合単位(r)を有していてもよい。重合単位(r)は(a)、(b)以外の重合性モノマー(d)が重合することにより生成する重合単位であることが好ましい。また、重合性モノマー(c)が重合することにより生成する重合単位であって、光硬化性官能基が導入されなかった重合単位であってもよい。

## 【0030】

重合単位(r)は全重合単位に対して0~75モル%の割合であることが好ましい。すなわち、重合単位(p)と重合単位(q)の合計が、全重合単位に対して25モル%以上の割合で含まれることが好ましい。

## 【0031】

重合性モノマー(d)としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソプロペニル基などの重合性部位を有する重合性モノマーが挙げられる。

## 【0032】

具体的にはビニルエーテル類、オレフィン類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、イソプロペニルエーテル類、イソプロペニルエステル類、クロトン酸エステル類およびその他の重合性モノマー、が例示できる。なかでも炭素数1~15程度の直鎖状、分岐状または脂環状のアルキル基を有する化合物が好ましい。より具体的な化合物としては、下記のもの挙げられる。

## 【0033】

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、シクロヘキシルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、などのビニルエーテル類；エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン、シクロヘキセン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのオレフィン類；メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテル、などのアリルエーテル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ベオバ9およびベオバ10(シェル化学社製、炭素数9または炭素数10の分岐脂肪酸のビニルエステルの商品名)、パーサティック酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル類；酢酸アリルなどのアリルエステル類；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルなどの(メタ)アクリル酸エステル類；クロトン酸エチル、クロトン酸ブチル、クロトン酸シクロヘキシルなどのクロトン酸エステル類；(メタ)アクリル酸アミドなどの(メタ)アクリル系アミド類；アクリロニトリル、2,4-ジシアノブテン

10

20

30

40

50

- 1 などのシアノ基含有モノマー類；イソプレン、ブタジエンなどのジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、などのハロゲン化オレフィン類などがある。

【0034】

分子量100～3000程度のポリオキシアルキレン鎖を有する重合性モノマー、たとえば分子量100～3000のポリオキシプロピレングリコールモノアルキルエーテルモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。また式1で表される加水分解性ケイ素基を有する重合性モノマーや後述のフルオロオレフィン（e）も使用できる。

【0035】

重合方法は溶液重合、乳化重合、懸濁重合、バルク重合のいずれの方法によってもよく、所定量の重合性モノマーに重合開始剤、電離性放射線などの重合開始源を作用させることにより重合が行われる。また適当な連鎖移動剤を存在させて、分子量を調節してもよい。さらに、後述する加水分解性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で重合を行ってもよい。

10

【0036】

含フッ素重合体（B1）の数平均分子量は1000～500000であることが好ましい。数平均分子量が500000超では硬化体の表面に移行しにくく不都合である。数平均分子量が1000未満では耐候性などの物性が劣る。好ましくは、3000～50000、特に3000～15000である。

【0037】

[含フッ素重合体（B2）]

20

[重合性モノマー（e）]

本発明における含フッ素重合体（B2）は、フルオロオレフィン（e）に基づく重合単位（s）を全重合単位に対して20～70モル%、特に30～60モル%含有することが好ましい。フルオロオレフィンに基づく重合単位（s）とはフルオロオレフィン（e）を重合することにより得られる重合単位である。

【0038】

フルオロオレフィン（e）とはエチレン性不飽和基を有する化合物であって、該エチレン性不飽和基を形成する炭素原子に直結する水素原子の1個以上がフッ素原子に置換されている化合物をいう。炭素数2～6の化合物が好ましく、炭素数2～4の化合物が特に好ましい。フルオロオレフィン（e）としてはフッ素原子以外のハロゲン原子を含む化合物であってよい。エチレン性不飽和基を形成する炭素原子に直結する水素原子が完全にハロゲン原子に置換されているパーハロオレフィンが特に好ましい。

30

【0039】

フルオロオレフィン（e）の具体例としては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレンなどが挙げられる。

【0040】

光硬化性官能基を有する重合単位（t）は、重合体（B1）で説明した重合単位（q）と同様の重合単位であり、上記の重合性モノマー（b）を重合して得られる重合単位または重合性モノマー（c）を重合した後光硬化性官能基を導入して得られる重合単位が好ましい。

40

【0041】

また、この光硬化性官能基を有する重合単位（t）は、全重合単位に対して5～80モル%の割合で含まれ、全重合単位に対して5～40モル%の割合で含まれることが特に好ましい。

【0042】

本発明の含フッ素重合体は、重合単位（s）と重合単位（t）とのみからなってもよく、（s）、（t）以外の重合単位（u）、すなわち（e）、（g）以外のモノマー（j）に基づく重合単位（u）を有していてもよい。この場合、重合単位（u）は全重合単位に対して0～70モル%の割合が好ましい。すなわち、重合単位（s）と重合単位（t）

50

の合計が、全重合単位に対して30モル%以上が好ましい。

【0043】

重合性モノマー(j)は、エチレン性不飽和基を形成する炭素原子に直結する水素原子がフッ素原子に置換されてなく、また、光硬化性官能基を有しない。上記した重合性モノマー(d)で例示したものが使用できる。また、重合性モノマー(a)も使用できる。

重合方法は重合体(B1)で例示した方法と同様の方法が採用できる。

含フッ素重合体(B2)の数平均分子量は1000~500000であることが好ましい。数平均分子量が500000超では硬化体の表面に移行しにくく不都合である。数平均分子量が1000未満では耐候性などの物性が劣る。好ましくは、3000~50000、特に3000~15000である。

10

【0044】

[化合物(C)]

本発明において、ニトロソ基またはヒドロキシアミノ基もしくはその塩を有する化合物(C)を使用する。化合物(C)は、重合禁止剤または重合抑制剤として機能すると考えられる。具体的には、N-メチル-N-ニトロソアニリン、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンまたはその塩類等が挙げられ、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン塩類が好ましい。

【0045】

N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン塩類としては、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩やN-ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩が好ましい。

20

【0046】

これらは、単独または混合し使用することができる。また、他の重合禁止剤もしくは重合抑制剤と併用してもよい。また、他の重合禁止剤もしくは重合抑制剤を併用してもよい。具体的には、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、4-t-ブチルカテコール、2-t-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノールなどのフェノール系の化合物、フェノチアジン等が挙げられる。

【0047】

化合物(C)の使用量は、光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体(B)100質量部に対して、0.001質量部~10質量部の範囲が好ましい。

30

【0048】

0.001質量部未満では貯蔵安定性効果や硬化性組成物施工後における表面移行前の内部での硬化の防止効果が十分に発揮されない。また、10質量部を超えると硬化性組成物施工後における表面移行後の光硬化性をも阻害し、硬化性組成物の耐表面汚染効果が十分に発揮されない。より好ましい割合は、0.001質量部~10質量部の範囲であり、特に好ましくは、0.01質量部~5質量部の範囲である。

【0049】

化合物(C)は、含フッ素重合体(B)の製造直後または製造の途中で含フッ素重合体(B)に添加することが好ましい。有機溶媒中で含フッ素重合体(B)を製造する場合には、溶媒を留去する前にまたは溶媒を留去した直後に添加できる。また、あらかじめ光硬化性官能基を導入しうる官能基を有する含フッ素重合体を製造した後光硬化性官能基を導入する場合、反応を阻害しない限り光硬化性官能基を導入する前に化合物(C)を添加できる。

40

【0050】

[有機重合体(A)]

本発明における加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基(以下単に加水分解性ケイ素基ともいう)を分子内に1つ以上有する有機重合体(A)としては、ポリエーテル、ポリエステルおよびポリカーボネートから選ばれる有機重合体から誘導される有機重合体が挙げられる。またエチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン類、(メタ)アクリル酸エステル類、ビニルアルキルエーテル類、ブタジエンやクロロブレンなどのジエ

50

ン類、クロロトリフルオロエチレンやテトラフルオロエチレンなどのハロゲン化オレフィン類、などの重合性モノマーと加水分解性ケイ素基含有重合性モノマーを共重合して得られる加水分解性ケイ素基含有ビニル系重合体などが挙げられる。

【0051】

特にポリエーテル、ポリエステルおよびポリカーボネートから選ばれる有機重合体から誘導される有機重合体であることが好ましい。なかでもポリエーテルから誘導される加水分解性ケイ素基含有ポリエーテルが特に好ましい。

【0052】

加水分解性ケイ素基含有ポリエーテルは、触媒の存在下、活性水素を含有する開始剤にプロピレンオキシドなどの環状エーテルを開環重合反応させて得られる水酸基含有ポリエーテルから誘導されることが特に好ましい。

10

【0053】

開始剤としては、多価アルコール、多価カルボン酸、多価アミンなどの多価活性水素化合物、末端不飽和基含有モノオールが、触媒としてはナトリウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属やそれらアルカリ金属の水酸化物などのアルカリ金属化合物、複合金属シアン化物錯体、金属ポルフィリン錯体などが、挙げられる。

【0054】

本発明において加水分解性ケイ素基とは、シラノール基やアルコキシシリル基のように、湿分や硬化触媒などにより縮合反応を起こし有機重合体の架橋によって高分子量化を促進しうるものであり、好ましくは式1で表される基である。

20

【0055】

【化3】



【0056】

式中、 $R^1$  は炭素数1～20の置換または非置換の1価の炭化水素基、 $X$  は水酸基または1価の加水分解性基、 $a$  は1～3の整数である。

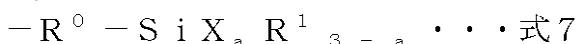
【0057】

加水分解性ケイ素基含有ポリエーテルは、水酸基含有ポリエーテルから誘導される場合、通常、有機基を介して式1で表される加水分解性ケイ素基が導入される。よって、本発明における有機重合体(A)は式7で表される基を有することが好ましい。

30

【0058】

【化4】



【0059】

式中、 $R^0$  は炭素数1～10の置換または非置換の2価の炭化水素基、 $R^1$ 、 $X$ 、 $a$  は上記に同じ。

40

【0060】

ここで、式7中の $R^0$ としては、炭素数8以下の2価の炭化水素基が好ましい。式1、式7中の $R^1$ としては、炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基またはフェニル基が特に好ましい。

【0061】

式1、式7中の $X$ は水酸基または1価の加水分解性基であり、加水分解性基としてはたとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、またはケトキシメート基が好ましい。これらのうち炭素原子を有する加水分解性基の炭素数は6以下、特に4以下が好ましい。好ましい $X$ は炭素数4以下のアルコキシ基、

50

特にはメトキシ基、エトキシ基またはプロポキシ基である。式 1、式 7 中の a は 2 または 3 が好ましい。

【0062】

本発明における有機重合体 (A) は公知の方法で製造できる。

【0063】

有機重合体 (A) の分子量は 1000 ~ 50000 が好ましい。有機重合体 (A) として加水分解性ケイ素基含有ポリエーテルを使用する場合には、分子量が 8000 ~ 50000 のものを使用することが好ましい。分子量が 8000 未満のときは硬化体が硬くなり、かつ伸びが低くなるので好ましくない。分子量が 50000 を超えると硬化体の柔軟性および伸びは問題ないが、粘度が著しく大きくなり、実用性が低くなる。分子量は 10000 ~ 30000 が特に好ましい。

【0064】

[組成物および硬化性組成物]

本発明は、光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体 (B) と化合物 (C) とを含有する組成物である。光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体 (B) に対して、特定の化合物 (C) を、重合禁止剤または重合抑制剤として添加することにより、重合体 (B) の貯蔵安定性、熱安定性を向上できる。

【0065】

本発明は、また、加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に 1 つ以上有する有機重合体 (A)、光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体 (B) および化合物 (C) を含有する硬化性組成物、である。

【0066】

化合物 (C) を含まず、光硬化性官能基を有する重合単位を有する重合体 (B) および、加水分解により架橋可能な加水分解性ケイ素基を分子内に 1 つ以上有する有機重合体 (A) を含有する硬化性組成物は公知である。

【0067】

しかし、本発明のように、光硬化性官能基を有する含フッ素重合体 (B) とともに化合物 (C) を、加水分解性ケイ素基含有有機重合体 (A) を硬化成分とする硬化性組成物に配合した場合、重合体 (B) のみを配合した場合に見られた硬化性組成物の製造過程でのゲル化や増粘は起きにくいことがわかった。また重合体 (B) と化合物 (C) が配合された状態においても硬化性組成物の貯蔵安定性および物性が損なわれることもなく、かつ硬化性組成物が硬化して得られる硬化体の表面耐汚染性に優れることが見出された。

【0068】

表面耐汚染性に優れる理由は、明らかではないが次のように考えられる。本発明における含フッ素重合体 (B) は、有機重合体 (A) の硬化触媒として用いられる有機錫触媒などの作用によって、高分子量化しゲル化する性質がある。しかし化合物 (C) が存在することにより反応性が抑えられるので、含フッ素重合体 (B) が表面移行する前に、硬化性組成物内部で反応し硬化・ゲル化することを防止できると考えられる。

【0069】

含フッ素重合体 (B) は、有機重合体 (A) 100 質量部に対し、0.1 ~ 40 質量部、特に 0.5 ~ 20 質量部使用することが好ましい。

【0070】

[その他]

本発明の、有機重合体 (A)、光硬化性官能基を有する重合単位を有する含フッ素重合体 (B)、および、化合物 (C) を含有する硬化性組成物には、必要により、光重合開始剤、充填剤、可塑剤、硬化触媒、その他の添加剤などを配合してもよい。

【0071】

光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、2-クロロチオキサントン、ベンジル、2-エチルアントラキノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどを例示

できる。

【0072】

充填剤としては、炭酸カルシウム、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、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、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスパルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填剤、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどの繊維状充填剤が例示できる。

【0073】

可塑剤としては、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジルなどのフタル酸エステル類、脂肪族カルボン酸エステル、アルコールエステル類、リン酸エステル類、エポキシ可塑剤、ポリエステル系可塑剤、ポリエーテル類、各種オリゴマー類などの高分子可塑剤が例示される。

【0074】

硬化促進触媒としては、2-エチルヘキサン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレートおよびカルボン酸型有機錫化合物およびこれらのカルボン酸型有機錫化合物と上記のアミン類との混合物、アルキルチタン酸塩等の金属塩、リン酸等の酸性化合物、脂肪族ジアミン、脂肪族ポリアミン類、複素環式アミン類、芳香族アミン類、エタノールアミン類、トリエチルアミン、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられる各種変性アミンなどのアミン化合物。含硫黄型有機錫化合物、有機錫オキシド、および有機錫オキシドとフタル酸ジオクチルなどのエステル化合物との反応生成物、キレート錫化合物およびこれらの錫化合物とアルコキシシランとの反応生成物等の錫化合物が挙げられる。

【0075】

その他添加剤としては、接着性を改良する目的で用いられる接着性付与剤等が挙げられる。これらの接着性付与剤としては(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エポキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類などがある。

【0076】

また2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエポキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エポキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類の反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物などが挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温~150の温度範囲で1~8時間攪拌することによって容易に得られる。

その他にも各種溶剤、脱水剤、チキソ性付与剤、老化防止剤などを配合することができる。

【0077】

上記の光重合開始剤、充填剤、可塑剤、硬化促進触媒、その他の添加剤等は単独で使用してもよく、2種類以上併用してもよい。

【0078】

[用途]

本発明の組成物は、建築用のまたはそれ以外の用途の、シーリング材、接着剤、コーティング材、防水剤などの用途に使用できる硬化性組成物の添加剤として使用できる。特に加水分解性ケイ素基を有する有機重合体を硬化成分とする硬化性組成物の添加剤として使用できる。

【0079】

また、本発明の硬化性組成物は、建築用のまたはそれ以外の用途の、シーリング材、接着剤、コーティング材、防水剤などの用途に使用できる。特に硬化体の表面耐汚染性が要求される用途に好適である。

10

20

30

40

50

【0080】

【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。なお、実施例で使用した化合物 X 1 ~ X 3 は下記の化合物である。

【0081】

X 1 : 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、  
 X 2 : ニトロソフェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、  
 X 3 : ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩。

【0082】

(例1) 「含フッ素重合体の合成」

$C_t F_{2t+1} CH_2 CH_2 OCOCH = CH_2$  (tの平均値9) 23.9 g、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)エステル5.4 g、メチルイソブチルケトン30.0 gおよびアゾイソブチロニトリル1.5 gを100 mLフラスコに投入し、窒素雰囲気下、70にて10時間加熱し重合させた。その後、化合物X 1の0.3 g、メタクリル酸(2-イソシアネートエチル)エステル3.1 g、触媒量の2-エチルヘキサン酸錫を入れ、50にて20時間加熱し反応させた。ついで、溶媒および未反応モノマーを留去し、アクリロイル基含量20モル%、重量平均分子量7000の含フッ素重合体組成物B 1 - 1を得た。なお、組成物B 1 - 1は、少量のX 1を含む。

10

【0083】

含フッ素重合体組成物B 1 - 1を70のオーブンに保管し、貯蔵安定性試験を行った。結果を表1に示す。貯蔵安定性試験の評価基準は次の判定基準による。なお、「ゲル化」とは、加水分解性ケイ素基含有有機重合体を含む硬化性組成物に配合できない状態に固化した状態をいう。

20

○ : 24時間以上ゲル化しない、

× : 24時間以内にゲル化する。

【0084】

(例2~例6)

例1において、溶媒と未反応モノマーを留去する前に、含フッ素重合体B 1 - 1の100 gに対して、表1に示した化合物(X 1 ~ X 3)を表1に示すg数、さらに添加したこと以外は、例1と同様に行い、含フッ素重合体組成物B 1 - 2 ~ B 1 - 6を得た。例1と同様に貯蔵安定性試験を行った。結果を表1に示す。

30

【0085】

(例7) 「含フッ素重合体の合成」

内容積550 mLのステンレス製攪拌機付耐圧反応器に、キシレン252 g、エタノール71 g、炭酸カリウム1.4 g、アゾイソブチロニトリル4.4 g、エチルビニルエーテル40.0 gおよびヒドロキシブチルビニルエーテル16.1 gを入れた後、液体窒素により溶残空気を除去し、次いでテトラフルオロエチレン69.5 gを導入し、65にて10時間加熱し重合させた後、反応溶液を濾過し、溶媒を留去した。1 Lフラスコに移しとり、アセトン100 g、トリエチルアミン16.4 gおよびヒドロキノンモノメチルエーテル15 mgを加え、窒素気流下40で10分間攪拌した。

40

【0086】

次いで、シンナモイルクロリド24.6 gを100 gのアセトンに溶かした溶液を30分にわたり滴下し、57で1時間30分反応させた。その後、アンモニウム塩を濾別し、濾液を再沈澱させ、シンナモイル基含有量10モル%、重量平均分子量7000の含フッ素重合体組成物B 2 - 1を得た。例1と同様に貯蔵安定性試験を行った。結果を表1に示す。

【0087】

(例8)

500 mLフラスコに、例7において得られた含フッ素重合体組成物B 2 - 1を100 g、メチルイソブチルケトンを100 g、化合物X 3を表1に示したg数加え、均一に分散

50

させた後、溶媒を留去し、含フッ素重合体組成物 B 2 - 2 を得た。例 1 と同様に貯蔵安定性試験を行った結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 8 】

【 表 1 】

	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8
組成物	B1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-5	B1-6	B2-1	B2-2
X 1		1.0						
X 2			0.1	1.0				
X 3					0.1	1.0		1.0
評価	×	×	○	○	○	○	×	○

10

【 0 0 8 9 】

例 1 ~ 2 および例 7 ( 比較例 )、ならびに、例 3 ~ 6 および例 8 ( 実施例 ) を比較することにより、本発明における特定の重合禁止剤または重合抑制剤配合した含フッ素重合体組成物は、熱安定性に優れることが分かる。

【 0 0 9 0 】

20

( 例 9 ~ 1 1 ) 「硬化性組成物の製造例」

エチレングリコールを開始剤として、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体触媒を用いて製造した、数平均分子量 1 7 0 0 0 のポリオキシプロピレンポリオール末端水酸基をアリルオキシ基に変換後、さらにメチルジメトキシシリルプロピルオキシ基 ( 全末端の 7 5 % ) に変換してケイ素基含有重合体を得た。

【 0 0 9 1 】

該重合体 1 0 0 部に対し、上記含フッ素重合体組成物 B 1 - 1 ( 例 9 ) または B 1 - 6 ( 例 1 0 ) を 5 部、表面処理膠質炭酸カルシウム ( 白石工業社製、白艶化 C C R ) 1 2 0 部、重質炭酸カルシウム ( 白石工業社製ホワイトン S B ) 2 0 部、酸化チタン ( イシハラ産業社製 R 8 2 0 ) 1 0 部、フタル酸ジオクチル 3 0 部、チキソ性付与剤 ( 楠本化成社製ディスパロン 3 0 5 ) 3 部、エポキシ化可塑剤 ( 新日本理化社製サンソサイザー E P S ) 2 0 部、トリメチロールプロパントリスアクリレート ( 東亜合成社製アロニクス M 3 0 9 ) 3 部、紫外線吸収剤 ( チバ・ガイギー社製、チヌピン 3 2 7 ) 1 部、酸化防止剤 ( チバ・ガイギー社製、イルガノックス 1 0 1 0 ) 1 部、をプラスチック製容器内で混ぜ三本ロールにて混練し、これを主剤とした。

30

【 0 0 9 2 】

また、硬化剤として 2 - エチルヘキサン酸錫 3 部、ラウリルアミン 1 部、フタル酸ジオクチル 6 部、重質炭酸カルシウム ( 白石工業社製ホワイトン S B ) 1 5 部、カオリン ( E N G E L H A R D 社製カオリン A S P - 1 7 0 ) 5 0 部を混合したものをを用いた。上記主剤 1 0 0 部に対し硬化剤 3 部加え、十分に混練した。

40

【 0 0 9 3 】

この混練物を縦 1 0 0 m m、横 2 5 m m、厚さ 5 m m の型に入れ、シート状とし 2 0、6 5 % 湿度の恒温恒湿槽に 7 日間入れ、硬化体シートを得た。また、また、同様に、含フッ素重合体組成物を含まない硬化体シートを作成した ( 例 1 1 )。

【 0 0 9 4 】

この硬化体シートを茨城県鹿島郡にある旭硝子株式会社鹿島工場内に 4 5 度の角度に放置し、半年後の天曝耐汚染性を目視にて観察した。耐汚染性の状態は、例 1 0 が最も優美であり、次いで例 9 が優美であったが、これらに比べると例 1 1 は甚だ汚れがひどく付着していた。

【 0 0 9 5 】

50

【表 2】

例 9	含フッ素重合体組成物 B1-1 を含有する硬化性組成物の硬化体シート
例 10	含フッ素重合体組成物 B1-6 を含有する硬化性組成物の硬化体シート
例 11	含フッ素重合体組成物を含有しない硬化性組成物の硬化体シート

## 【0096】

## 【発明の効果】

本発明における特定の重合禁止剤または重合抑制剤を添加した含フッ素重合体組成物からなる組成物は熱安定性が良好で貯蔵安定性に優れる効果を有する。その結果、加水分解性ケイ素基含有有機重合体を含有する硬化性組成物に配合する過程でもゲル化や増粘を起こさず、硬化性組成物に配合された状態においても貯蔵安定性がよい。硬化性組成物の硬化体の基本物性に悪影響を与えることなく、硬化性組成物の硬化体の耐候性、表面耐汚染性を向上させることができる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AC02W AC02X AC09X BB02W BB04X BB11W BB11X BB16X BB17W BC04W  
BC09W BD03W BD10W BD12W BD12X BD15X BE00W BE04W BE04X BF00W  
BF01W BF02W BG02W BG02X BG07W BG08W BG09W BG10W BG13W BK00W  
CF27X CG02X CH05X CP12X GJ00 GL00  
4J100 AA02R AA03R AA04R AA06R AB02R AB03R AC43P AD07P AE02R AE03R  
AE04R AE09R AE13R AE18R AG02R AG04R AG05R AG08P AG15Q AL08P  
AL74Q AR05R BA08Q BA10Q BB01R BB11P BC04R BC43H BC43Q CA05  
CA31 DA01 HA62 HC05 HE14 JA67