

(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2015-183185

(P2015-183185A)

(43) 公開日 平成27年10月22日(2015.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 71/02 (2006.01)	CO8L 71/02	4J002
CO8L 91/00 (2006.01)	CO8L 91/00	4J005
CO8G 65/336 (2006.01)	CO8G 65/336	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-64185 (P2014-64185)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(22) 出願日	平成26年3月26日 (2014.3.26)	(74) 代理人	100106909 弁理士 棚井 澄雄
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100106057 弁理士 柳井 則子
		(72) 発明者	神保 裕介 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】反応性ケイ素基を有する重合体と、乾性油またはその誘導体とを含み、貯蔵安定性が良好な硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 反応性ケイ素基を導入可能な官能基を有する前駆重合体(A')に反応性ケイ素基を導入してなる重合体(A)と、乾性油およびその誘導体からなる群から選ばれる1種以上である化合物(B)を含有し、前駆重合体(A')の平均官能基数が2.0~3.0、官能基1個当たりの分子量が5,000~20,000、かつ分子量分布が1.01~1.50であり、前記官能基の少なくとも一部が水酸基であり、化合物(B)の含有量が重合体(A)の100質量部に対して0.1~8.0質量部であり、ナトリウム含有量が、重合体(A)に対して0超、5.0ppm以下であることを特徴とする硬化性組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

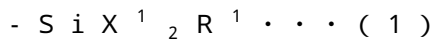
【請求項 1】

反応性ケイ素基を導入可能な官能基を有する前駆重合体 (A') に、下式 (1) で表される反応性ケイ素基を導入してなる重合体 (A) と、乾性油およびその誘導体からなる群から選ばれる 1 種以上である化合物 (B) を含有し、

前記前駆重合体 (A') の平均官能基数が 2.0 ~ 3.0、官能基 1 個当たりの分子量が 5,000 ~ 20,000、かつ分子量分布が 1.01 ~ 1.50 であり、前記官能基の少なくとも一部が水酸基であり、

前記化合物 (B) の含有量が前記重合体 (A) の 100 質量部に対して 0.1 ~ 8.0 質量部であり、

ナトリウム含有量が、前記重合体 (A) に対して 0 超、5.0 ppm 以下であることを特徴とする硬化性組成物。



[式中、R¹ は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基 (加水分解性基を除く。) を示し、X¹ は水酸基又は加水分解性基を示す。2 個の X¹ は互いに同一でも異なってもよい。]

【請求項 2】

前記前駆重合体 (A') が、アルキレンオキシド開環重合触媒の存在下で、水酸基を 2 個有する開始剤および水酸基を 3 個有する開始剤の一方または両方に、アルキレンオキシドを開環付加させて得られる、水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体である、請求項 1 記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記アルキレンオキシド開環重合触媒が、有機配位子として t-ブチルアルコールが配位した複合金属シアン化物錯体触媒である、請求項 2 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記重合体 (A) が、前記前駆重合体 (A') の水酸基に、ナトリウムまたはナトリウム含有化合物を反応させた後、不飽和基を有するハロゲン化合物を反応させて不飽和基を導入し、該不飽和基に前記反応性ケイ素基を有するハイドロシラン化合物を反応させて得られる重合体である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応性ケイ素基を有する重合体を含む硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

反応性ケイ素基を有する重合体 (以下、変成シリコンポリマーとも記す。) は室温で液状であり、加水分解反応により硬化して、柔軟性を有するゴム状硬化物を形成する。かかる変成シリコンポリマーを含む硬化性組成物は、シーリング材、接着剤、コーティング剤等として広く使用されている。

【0003】

一般にシーリング材、接着剤等に用いられる硬化性組成物にあっては、硬化後に埃などの汚れが付着して外観が損なわれるのを防止するために、硬化直後の表面にべたつき (タック) が残らないことが要求される。また、硬化物表面に塗装した塗料の乾燥性が良好であること、表面にクラックや白化を生じないことが好ましい。これらの対策として、組成物中に、乾性油およびその誘導体から選ばれる少なくとも 1 種の化合物を配合する方法が知られている。

例えば特許文献 1 には、変成シリコンポリマーを含む硬化性組成物に、桐油またはアマニ油等の乾性油を含有させることにより、硬化物の表面にアルキッド系塗料を塗装したときの乾燥性が改善できることが記載されている。

特許文献 2 には、乾性油の添加が硬化物におけるクラックや白化の抑制に寄与すること

10

20

30

40

50

が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平1-198661号公報

【特許文献2】特開2013-6887号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

また変成シリコンポリマーを含む硬化性組成物は、作業性の点から、保存安定性が高く、保管状態での粘度増加が生じにくいことが求められる。

しかしながら、本発明者等の知見によれば、反応性ケイ素基を有する重合体を含む硬化性組成物に乾性油を含有させると、貯蔵中に粘度が上昇してしまう場合がある。

【0006】

本発明は、反応性ケイ素基を有する重合体と、乾性油またはその誘導体とを含み、貯蔵安定性が良好な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】

本発明者らはかかる貯蔵時の粘度増加の原因について鋭意検討を重ねた結果、反応性ケイ素基を有する重合体中に残存するナトリウムと乾性油が、特定の量を超えて共存する時に、貯蔵中の増粘が生じることを知見した。そして、ナトリウムの残存量および乾性油の添加量を所定の量以下に制御することにより、貯蔵時の安定性を向上させ、粘度上昇を抑えることができることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0008】

本発明は下記[1]～[4]である。

[1] 反応性ケイ素基を導入可能な官能基を有する前駆重合体(A')に、下式(1)で表される反応性ケイ素基を導入してなる重合体(A)と、乾性油およびその誘導体からなる群から選ばれる1種以上である化合物(B)を含有し、前記前駆重合体(A')の平均官能基数が2.0～3.0、官能基1個当たりの分子量が5,000～20,000、かつ分子量分布が1.01～1.50であり、前記官能基の少なくとも一部が水酸基であり、前記化合物(B)が乾性油およびその誘導体からなる群から選ばれる1種以上であり、前記化合物(B)の含有量が前記重合体(A)の100質量部に対して0.1～8.0質量部であり、ナトリウム含有量が、前記重合体(A)に対して0超、5.0ppm以下であることを特徴とする硬化性組成物。

- SiX¹₂R¹・・・(1)

[式中、R¹は置換基を有していてもよい炭素数1～20の1価の有機基(加水分解性基を除く。)を示し、X¹は水酸基又は加水分解性基を示す。2個のX¹は互いに同一でも異なってもよい。]

【0009】

[2] 前記前駆重合体(A')が、アルキレンオキシド開環重合触媒の存在下で、水酸基を2個有する開始剤および水酸基を3個有する開始剤の一方または両方に、アルキレンオキシドを開環付加させて得られる、水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体である、[1]の硬化性組成物。

[3] 前記アルキレンオキシド開環重合触媒が、有機配位子としてt-ブチルアルコールが配位した複合金属シアン化物錯体触媒である、[2]の硬化性組成物。

[4] 前記重合体(A)が、前記前駆重合体(A')の水酸基に、ナトリウムまたはナトリウム含有化合物を反応させた後、不飽和基を有するハロゲン化合物を反応させて不飽和基を導入し、該不飽和基に前記反応性ケイ素基を有するハイドロシラン化合物を反応させて得られる重合体である、[1]～[3]のいずれかの硬化性組成物。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、反応性ケイ素基を有する重合体および乾性油を含み、硬化物の表面のべたつきが抑えられるとともに、貯蔵安定性に優れた硬化性組成物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本明細書において、質量平均分子量（ M_w 、以下「 M_w 」とも記す。）および数平均分子量（ M_n 、以下「 M_n 」とも記す。）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定したポリスチレン換算分子量である。分子量分布（以下、「 M_w/M_n 」とも記す。）は、前記方法で測定した M_w 、 M_n より算出した値であり、数平均分子量（ M_n ）に対する質量平均分子量（ M_w ）の比率（ M_w/M_n ）である。

10

本明細書において、官能基が水酸基である場合、官能基1個当たりの分子量は、56,100を水酸基価で除して得られる値である。

本明細書における水酸基価は、JIS K 1557-1に準拠した方法で測定した値である。

本明細書において、官能基が水酸基以外の基である場合、官能基1個当たりの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で求められる値である。具体的には、官能基1個当たりの分子量が判明している重合体で検量線を引き、測定対象物を測定することで官能基1個当たりの分子量を算出する。

【 0 0 1 2 】

本発明の硬化性組成物中のナトリウムとは、下記の測定方法で検出されるナトリウムを意味する。

20

硬化性組成物30gを白金皿に秤量し、ガスバーナーを用いて燃焼、灰化した後、さらに600の電気炉にて完全に灰化させる。得られた灰化残渣を6N塩酸2mlに溶解し、蒸留水を加えて100mlとする。灰化残渣のナトリウム含有量を、原子吸光光度計（島津製作所社製、製品名：AA-6200）を用いて測定する。ナトリウム含有量の定量は、金属標準液で作成した検量線から求める。

【 0 0 1 3 】

< 重合体 (A) >

重合体(A)は、反応性ケイ素基を導入可能な官能基を有する前駆重合体(A')に、反応性ケイ素基を導入してなる重合体である。

30

前駆重合体(A')において反応性ケイ素基を導入可能な官能基は全主鎖末端に存在する。重合体(A)において反応性ケイ素基は主鎖末端に存在する。重合体(A)の反応性ケイ素基が主鎖末端にあると、硬化物の伸び物性、内部硬化性、表面硬化性が良好となりやすい。

重合体(A)において、前駆重合体(A')の反応性ケイ素基を導入可能な官能基のうち、反応性ケイ素基を含む基に置換された官能基の割合をシリル化率という。

本明細書における、重合体の「主鎖」とは、2以上の単量体の連結により形成された重合鎖をいう。主鎖末端とは、各主鎖の末端であり、主鎖が直鎖状の重合体における主鎖末端は2つである。重合体の「全主鎖末端」とは、重合体の主鎖末端の全てをいう。

本明細書において、前駆重合体(A')の平均官能基数は、1分子当たりの「反応性ケイ素基を導入可能な官能基」の平均値である。前駆重合体(A')の平均官能基数は、1分子当たりの主鎖末端の数の平均と等しい。

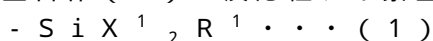
40

本明細書において、重合体(A)の平均官能基数は1分子当たりの主鎖末端の平均を意味し、前駆重合体(A')の平均官能基数と等しい。

前駆重合体(A')または重合体(A)が混合物である場合は、混合後における平均値を、前駆重合体(A')または重合体(A)の平均官能基数とする。

【 0 0 1 4 】

重合体(A)の反応性ケイ素基は下式(1)で表される。



式(1)において、 R^1 は置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の有機基(

50

加水分解性基を除く。)を示す。R¹は、炭素数8以下の炭化水素基が好ましい。具体例としてはメチル基、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、フェニル基等が挙げられる。メチル基、フェニル基がより好ましく、特にメチル基が好ましい。

【0015】

式(1)において、X¹は水酸基又は加水分解性基を示す。1分子中に存在する2個のX¹は互いに同一でも異なってもよい。

加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び/又は縮合反応によってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。該加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基が挙げられる。加水分解性基が炭素原子を有する場合、その炭素数は6以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましい。X¹としては、特に、炭素数4以下のアルコキシ基又は炭素数4以下のアルケニルオキシ基が好ましい。より具体的には、X¹はメトキシ基又はエトキシ基であることが特に好ましい。

10

【0016】

<前駆重合体(A')>

前駆重合体(A')の平均官能基数は2.0~3.0である。すなわち重合体(A)の平均官能基数は2.0~3.0である。重合体(A)の平均官能基数が2.0である場合は、重合体(A)の主鎖が直鎖状である。重合体(A)の平均官能基数が2.0以上であると、硬化物における良好な強度が得られやすい。

20

一方、重合体(A)の平均官能基数が3.0以下であると、硬化物における良好な柔軟性が得られやすい。

【0017】

前駆重合体(A')の官能基1個当たりの分子量が5,000~20,000であり、分子量分布が1.01~1.50である。

前駆重合体(A')の分子量の上記の範囲の下限値以上であると、硬化物の伸び物性や柔軟性が良好となりやすい。上記範囲の上限以下であると、硬化性組成物が低粘度となりやすく、良好な作業性を得るうえで好ましい。前駆重合体(A')の官能基1個当たりの分子量は7,000~18,500が好ましく、7,500~17,000がより好ましい。

30

前駆重合体(A')の分子量分布が上記の範囲内であると、硬化物の柔軟性が良好となりやすく、硬化性組成物が低粘度となりやすい。数平均分子量が同じである場合、分子量分布が狭い方が、低粘度となる。その理由は分子量分布が広い場合には高分子量体が多く存在するため、高粘度の要因となるためである。または、柔軟性が同等である場合には、分子量分布が狭い方が伸び物性が良好となる。その理由は、分子量分布が1.50を超えると、低分子量の重合体成分が多くなるため、架橋点間距離が短くなり、伸びにくくなるためと考えられる。よって、分子量分布は狭い方が好ましく、1.01~1.40がより好ましく、1.01~1.30がさらに好ましい。前駆重合体(A')の分子量分布(M_w/M_n)は触媒種類や重合条件(温度、攪拌条件、圧力等)により制御できる。

【0018】

前駆重合体(A')の反応性ケイ素基を導入可能な官能基は、活性水素を有する基または不飽和基から選択される1種以上である。活性水素を有する基は、好ましくは水酸基である。

40

不飽和基とは、不飽和性の二重結合を含む1価基である。不飽和基の具体例としては、アリル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、メタリル基などの炭素数6以下のアルケニル基が好ましく、アリル基(-CH₂-CH=CH₂)、メタリル基がより好ましい。

前駆重合体(A')の官能基の少なくとも一部は水酸基であり、全部が水酸基であることが好ましい。

【0019】

重合体(A)は、前駆重合体(A')の水酸基に、ナトリウムまたはナトリウム含有化

50

合物を反応させた後、不飽和基を有するハロゲン化合物を反応させて不飽和基を導入し、該不飽和基にシリル化剤を反応させて得られる重合体が好ましい。該シリル化剤は、不飽和基と反応する基および反応性ケイ素基の両方を有する化合物である。

【0020】

前駆重合体(A')の水酸基に、ナトリウムまたはナトリウム含有化合物を用いて不飽和基を導入する方法は、例えば以下の方法(I)、(II)が挙げられる。これらは公知の手法を用いて行うことができる。

(I)前駆重合体(A')と、ナトリウムまたはナトリウム含有化合物とを反応させて、末端の水酸基を-O Naに変換し、これと不飽和基を有するハロゲン化合物とを反応させて末端に不飽和基を導入する方法。この方法ではハロゲン化ナトリウムが副生する。

(II)前駆重合体(A')が、末端官能基として不飽和基1つと水酸基1つを有する場合には、前駆重合体(A')と、ナトリウムまたはナトリウム含有化合物とを反応させて、末端の水酸基を-O Naに変換した後、多価ハロゲン化合物を用いて2量化もしくは多量化することによって、全末端が不飽和基である重合体を得る方法。この方法でもハロゲン化ナトリウムが副生する。

【0021】

上記の方法(I)または(II)において、ナトリウム含有化合物としては、NaH、NaOR(Rはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、またはブチル等のアルキル基を示す。)、または水酸化ナトリウムが好ましい。

ハロゲンとしては塩素または臭素が好ましい。不飽和基を有するハロゲン化合物としては、アルケニルハライドが好ましく、アリルクロライド、メタリルクロライド等のアルケニルクロライドがより好ましい。多価ハロゲン化合物としては、炭素数1~2のジクロロ炭化水素、炭素数1~2のトリクロロ炭化水素等が挙げられる。

例えば、方法(I)において、ナトリウムアルコキシドおよびアリルクロライドを用いた場合には塩化ナトリウム(NaCl)が副生する。

【0022】

副生したハロゲン化ナトリウムは公知の精製方法で除去することができる。

例えば、副生したハロゲン化ナトリウムを含む反応生成物に、水および界面活性剤を添加した後に脱水して、ハロゲン化ナトリウムの結晶を含む粗液を得(晶析工程)、該粗液を固液分離することによりハロゲン化ナトリウムの結晶を除去することができる。

界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤として一般に知られているものを用いることができる。特に分子中にオキシエチレン基(-O-C₂H₄-)を5質量%以上有する化合物が好ましい。

ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン脂肪族アルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン脂肪族アルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノ脂肪族カルボン酸エステル、ソルビタンモノまたはポリ脂肪族エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、オキシエチレンまたはポリオキシエチレン脂肪族アミン、脂肪酸ジアルカノールアミド、グリセロールモノ脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等が挙げられる。

界面活性剤の分子量は1,000~10,000が好ましく、4,000~6,000がより好ましい。界面活性剤中のオキシエチレン基の含有量は5~50質量%が好ましく、10~30質量%がより好ましい。

界面活性剤の使用量は、不飽和基が導入された重合体100質量部に対して0.01~5質量部の割合が好ましく、0.1~1質量部がより好ましい。

【0023】

不飽和基が導入された重合体の不飽和基にシリル化剤を反応させて重合体(A)を得る方法としては、下記[1]または[2]の方法を用いることができる。重合体(A)の臭気の問題が無い点で[1]の方法が好ましい。

10

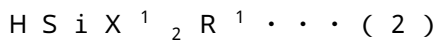
20

30

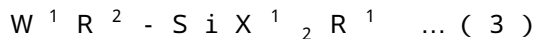
40

50

[1] 不飽和基に、下式 (2) で表されるハイドロシラン化合物を触媒の存在下で反応させる方法。ただし、式 (2) 中の X^1 、 R^1 は上式 (1) と同じである。



[2] 不飽和基と下式 (3) で表されるケイ素化合物のメルカプト基とを反応させる方法。



式 (3) 中の X^1 、 R^1 は上式 (1) と同じである。 R^2 は 2 価の有機基であり、 W^1 はメルカプト基である。

【 0 0 2 4 】

重合体 (A) におけるシリル化率は 4 5 ~ 1 0 0 モル % が好ましく、 5 0 ~ 8 4 モル % がより好ましく、 6 3 ~ 8 4 モル % がさらに好ましい。

重合体 (A) に該当する重合体を 2 種以上混合して用いる場合、混合した後の混合物におけるシリル化率が上記の範囲内であればよく、混合する前の重合体 (A) の一部としてシリル化率が 7 0 % 未満のものを用いてもよい。

【 0 0 2 5 】

本明細書におけるシリル化率の値は、NMR 分析によって測定できる。または、通常、塩化アリルを用いて製造した前駆重合体 (A ') とシリル化剤の反応においては、副反応が起こる。塩化アリルを用いて製造した前駆重合体 (A ') のおよそ 1 0 モル % のアリル基は、異性化し、シリル化されないため、1 0 0 % のシリル化は困難である。しかしながら、およそシリル化率が 9 0 % までのシリル化においては、その反応率もほぼ 1 0 0 % とみなすことができる。よって、塩化アリルを用いて製造した前駆重合体 (A ') とシリル化剤との反応により得ようとする重合体 (A) のシリル化率が 9 0 % 未満である場合には、重合体 (A) におけるシリル化率の値として、前駆重合体 (A ') の仕込量に対するシリル化剤の仕込量から計算される値を用いてもよい。

【 0 0 2 6 】

前駆重合体 (A ') および重合体 (A) の主鎖は特に限定されず、反応性ケイ素基を有する重合体において公知の主鎖を用いることができる。例えば、ポリオキシアルキレン単位の 1 種以上、ポリエステル単位の 1 種以上、ポリカーボネート単位の 1 種以上、またはこれらの組合せからなる主鎖が好ましい。

前駆重合体 (A ') および重合体 (A) の主鎖が、少なくともアルキレンオキシド単量体単位の連鎖、すなわちポリオキシアルキレン鎖を有することが好ましい。

重合体 (A) がポリオキシアルキレン鎖を有すると温度依存性が小さい、硬化物の柔軟性が良好となりやすい、価格面で優れる等の利点がある。

開始剤における、反応性を有する官能基とは、活性水素を有する基であり、好ましくは水酸基である。開始剤の平均官能基数と、前駆重合体 (A ') の平均官能基数と、重合体 (A) の平均官能基数とは同じである。

【 0 0 2 7 】

[水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体]

前駆重合体 (A ') としては、ポリオキシアルキレン鎖を有し、全主鎖末端が水酸基である、直鎖状または分岐状の水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体が好ましい。

具体的には、アルキレンオキシド開環重合触媒の存在下で、水酸基を 2 個有する開始剤および水酸基を 3 個有する開始剤の一方または両方に、アルキレンオキシドを開環付加させて得られる、水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体が好ましい。

[開始剤]

水酸基を 2 個有する化合物の具体例としては、エチレングリコール、ジ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、ネオペンチルグリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールが挙げられる。これらのうちでプロピレングリコール、ジプロピレングリコールがより好ましい。

水酸基を 3 個有する開始剤の具体例としてはグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等が挙げられる。これらのうちで特にグリセリンが好ましい。

また、これらの、水酸基を2個または3個有する化合物にアルキレンオキシドを開環付加重合させて得られる、水酸基1個当たりの分子量が80～10,000の、ポリオキシアルキレンジオールまたはポリオキシアルキレントリオールを開始剤として用いるのも好ましい。開始剤は1種単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

[アルキレンオキシド]

前駆重合体(A')または開始剤の合成に用いられるアルキレンオキシドは、炭素数が2～20であることが好ましく、具体的にはプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エチレンオキシド等が挙げられる。プロピレンオキシドが特に好ましい。アルキレンオキシドは1種単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。ポリオキシアルキレン鎖が2種以上のオキシアルキレン単量体単位からなる場合、該単量体単位の並び方は、ブロック状でもよくランダム状でもよい。

10

[アルキレンオキシド開環重合触媒]

アルキレンオキシド開環重合触媒としては、アルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯体触媒、金属ポルフィリン等が挙げられる。特に前駆重合体(A')および重合体(A)の分子量分布が小さくなりやすい点で複合金属シアン化物錯体触媒が好ましい。

複合金属シアン化物錯体は、有機配位子を有する複合金属シアン化物錯体が好ましい。

有機配位子は、エーテル系配位子またはアルコール系配位子が好ましい。エーテル系配位子の具体例としては、エチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)、トリエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。アルコール系配位子の具体例としては、tert-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、iso-ブチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、iso-ペンチルアルコール、エチレングリコールモノ-tert-ブチルエーテルが挙げられる。

20

特に有機配位子としてt-ブチルアルコールが配位した複合金属シアン化物錯体触媒が好ましい。

複合金属シアン化物錯体としては、亜鉛ヘキサシアノコバルテートが特に好ましい。

【0028】

<化合物(B)>

本発明の硬化性組成物は、乾性油およびその誘導体からなる群から選ばれる1種以上である化合物(B)を含有する。化合物(B)は空気中の酸素により重合を起こす不飽和基(酸化硬化型不飽和基)を有する化合物である。硬化性組成物に化合物(B)を含有させると、硬化物表面のべたつき(タック)が抑制される。

30

乾性油の例としては、亜麻仁油、桐油、大豆油、アサ実油、イサノ油、ウルシ核油、エゴマ油、オイシカ油、カヤ油、クルミ油、ケシ油、サクランボ種子油、ザクロ種子油、サフラワー油、タバコ種子油、トウハゼ核油、ゴム種子油、ヒマワリ種子油、ブドウ核油、ホウセンカ種子油、ミツバ種子油等が挙げられる。

乾性油の誘導体の例としては、乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油と官能性ポリオキシアルキレンとの反応生成物；乾性油とイソシアネート化合物との反応生成物(ウレタン化油)；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂；等が挙げられる。

40

乾性油として、良好な乾燥性(硬化性)が得られやすい点で、亜麻仁油、桐油、またはケシ油が好ましい。特に桐油は、ケシ油に比べて乾燥性(硬化性)が速いため、表面のタック低減効果に優れ、汚染防止効果が高く、亜麻仁油に比べて黄変しにくいために好ましい。また桐油は、比較的低価格で入手しやすい点でも好ましい。

【0029】

本発明の硬化性組成物において、化合物(B)の含有量は、重合体(A)の100質量部に対して8.0質量部以下であり、7.0質量部以下が好ましく、5.0質量部以下がより好ましい。8.0質量部以下であると硬化性組成物の良好な貯蔵安定性が得られやすい。

化合物(B)の含有量の下限值は0.1質量部以上であり、0.2質量部以上が好まし

50

く、0.4質量部以上がより好ましい。0.1質量部以上であると硬化物表面のべたつき（タック）抑制効果が良好に得られやすい。

【0030】

<他の重合体>

本発明の硬化性組成物は、重合体（A）の他に、公知の反応性ケイ素基を有する他の重合体を含んでもよい。他の重合体はナトリウムを含有してもよいが、含有しないことが好ましい。

硬化性組成物に含まれる反応性ケイ素基を有する重合体の合計のうち、重合体（A）が占める割合は、本発明による効果が大きい点で50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。

【0031】

<その他の成分>

本発明の硬化性組成物は、上記の重合体（A）、化合物（B）、他の重合体の他に、硬化性組成物において公知の成分を含むことができる。具体的には硬化触媒、助触媒、充填材、可塑剤、チキソ性付与剤、安定剤、接着性付与剤、モジュラス調整剤等の添加剤が挙げられる。これらの添加剤成分はナトリウムを含有してもよいが、含有しないことが好ましい。

このような添加剤成分を含む硬化性組成物を調製する方法は特に制限されず、硬化性組成物の製造途中または製造後の適当な時期に、添加剤成分を一度に、または何回かに分けて添加すればよい。

【0032】

[硬化触媒]

硬化触媒は、反応性ケイ素基の加水分解反応を触媒する化合物であれば特に限定されず、金属（錫、ビスマス等）と有機酸との塩（オクチル酸、オクテン酸、ナフテン酸等）；有機金属錯体等が好ましい。有機酸塩は、オクチル酸第一錫、トリス（2-エチルヘキサン酸）ビスマス等が好ましい。

硬化触媒の使用量は、反応性ケイ素基を有する重合体の合計100質量部に対して、0.01~15.0質量部が好ましく、0.1~10質量部がより好ましい。1種を単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0033】

[助触媒]

硬化触媒と助触媒を併用してもよい。助触媒は、アミン、カルボン酸、またはリン酸が好ましく、硬化性組成物の速硬化性と硬化物の機械物性との観点から、アミンが特に好ましい。

アミンは、特に限定されず、第1級アミンが好ましい。アミンの具体例としては、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N、N-ジメチルオクチルアミン等の脂肪族モノアミン；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の脂肪族ポリアミン；芳香族アミン；アルカノールアミン；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、3-アミノプロピルトリメトキシシラン等の加水分解性シリル基を有するアミンが挙げられる。助触媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。なかでも、2価スズ化合物と第1級アミン化合物の併用が好ましく、オクチル酸第一錫とラウリルアミンの併用がより好ましい。

助触媒は、反応性ケイ素基を有する重合体の合計100質量部に対して、0.01~15質量部を用いるのが好ましく、0.1~5質量部を用いるのが特に好ましい。

【0034】

[充填材]

充填剤としては、平均粒径1~20 μm の重質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3 μm の軽質炭酸カルシウム、表面を脂肪酸や樹脂酸系有機物で表面処理した膠質炭酸カルシウム、軽微性炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム；フュームドシリカ；

10

20

30

40

50

沈降性シリカ；表面シリコーン処理シリカ微粉体；無水ケイ酸；含水ケイ酸；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－；クレ－；タルク；酸化チタン；ペントナイト；酸化第二鉄；酸化亜鉛；活性亜鉛華；シラスバルーン、パーライト、ガラスバルーン、シリカバルーン、フライアッシュバルーン、アルミナバルーン、ジルコニアバルーン、カーボンバルーン等の無機質の中空体；フェノール樹脂バルーン、エポキシ樹脂バルーン、尿素樹脂バルーン、サランバルーン、ポリスチレンバルーン、ポリメタクリレートバルーン、ポリビニルアルコールバルーン、スチレン-アクリル系樹脂バルーン、ポリアクリロニトリルバルーン等の有機樹脂中空体；樹脂ビーズ、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、フリント粉末等の粉体状充填剤；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等の繊維状充填剤が挙げられる。

10

これらの充填剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。充填剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する重合体の合計100質量部に対して1～1000質量部が好ましく、50～250質量部がより好ましい。

【0035】

[可塑剤]

可塑剤としては、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ビス(2-メチルノニル)、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステル等のアルコールエステル；リン酸トリ

20

オクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油、4,5-エポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸-ジ-2-エチルヘキシル、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン；イソパラフィン；2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル等のポリエステル系可塑剤；ポリオキシアルキレンポリオール等のポリエーテル；ポリオキシプロピレングリコールの水酸基をアルキルエーテルで封止したようなポリエーテル誘導体；ポリ-メチルスチレン、ポリスチレン等のポリスチレンのオリゴマー；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エポキシ化ポリブタジエン等のオリゴマーが挙げられる。

30

また、パラフィン系炭化水素も可塑剤として用いることができ、硬化物の表面ベタツキ(タック)の改善に有効である。好ましくは炭素数6以上、より好ましくは炭素数8～18のパラフィン系炭化水素が顕著な効果が得られやすい点で好ましい。

可塑剤は1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。可塑剤の使用量は、反応性ケイ素基を有する重合体の合計100質量部に対して0.1～150質量部が好ましく、10～120質量部がより好ましい。

30

【0036】

[チキソ性付与剤]

チキソ性付与剤の添加により硬化性組成物の垂れ性が改善される。チキソ性付与剤としては、水添ひまし油、脂肪酸アミド、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ、有機酸処理炭酸カルシウム等が挙げられる。

40

チキソ性付与剤は、反応性ケイ素基を有する重合体の合計100質量部に対して0.5～10質量部添加することが好ましい。

【0037】

[安定剤]

安定剤(老化防止剤)としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられ、ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の化合物が使用可能である。特に、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤のうち2以上を組み合わせ使用することが好ましい。このような使用方法により、それぞれの特徴を生かして全体として老化防止効果を向上させることができる。

50

具体的には、3級および2級のヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系、ならびにホスファイト系酸化防止剤から選ばれる2種以上を組み合わせることが特に効果的である。

酸化防止剤、紫外線吸収剤、または光安定剤として市販されている製品を適宜用いることができる。

酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤の使用量は、それぞれ、反応性ケイ素基を有する重合体の合計100質量部に対してそれぞれ0.1~10質量部であることが好ましい。0.1質量部未満では老化防止効果が十分に発現せず、10質量部を越える場合は経済的に不利である。

【0038】

[接着性付与剤]

接着性の改善のため接着性付与剤を使用してもよい。接着性付与剤の具体例としては、(メタ)アクリロイルオキシ基を有するシラン、アミノ基を有するシラン、エポキシ基を有するシラン、カルボキシ基を有するシラン等の有機シランカップリング剤；イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)プロピルトリメトキシチタネート、3-メルカプトプロピルトリメトキシチタネート等の有機金属カップリング剤；エポキシ樹脂が挙げられる。

硬化性組成物に前記有機シランカップリング剤を添加する場合、その添加量は反応性ケイ素基を有する重合体の合計100質量部に対して0.1~30質量部であることが好ましい。

硬化性組成物に前記エポキシ樹脂を添加する場合、その添加量は反応性ケイ素基を有する重合体の合計100質量部に対して100質量部以下が好ましく、10~80質量部がより好ましい。

【0039】

<硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、少なくとも重合体(A)および化合物(B)を含む。

重合体(A)および化合物(B)を含む主剤と、硬化触媒、充填材、水等の成分を含む硬化剤組成物を別々に調製しておき、使用時にこれらを混合する2成分型の硬化性組成物としてもよい。2成分型の場合、主剤と硬化剤を混合する際に、トナー等の着色剤を添加して混合してもよい。

または重合体(A)、化合物(B)、および必要に応じた配合成分の全部を予め配合して密封保存し、使用時には空気中の湿気により硬化させる1成分型の硬化性組成物としてもよい。

【0040】

<硬化性組成物中のナトリウム含有量>

硬化性組成物には不純物としてナトリウムが含まれており、その含有量は重合体(A)に対して0超、5.0ppm以下である。

ナトリウムは重合体(A)に由来するものでもよく、重合体(A)または化合物(B)以外の成分に由来するものでもよい。

【0041】

前駆重合体(A')の水酸基に、ナトリウムまたはナトリウム含有化合物を用いて不飽和基を導入する工程を経て製造された重合体(A)には副生したハロゲン化ナトリウムが含まれている。副生塩であるハロゲン化ナトリウムは、水で抽出して晶析させる精製方法で除去することができるが、後述の実施例に示されるように、かかる精製を行った後の重合体(A)にもナトリウムが含まれており、これに乾性油を添加して硬化性組成物とすると、得られた硬化性組成物は貯蔵中に増粘しやすい。

その理由は以下のように考えられる。ナトリウムまたはナトリウム含有化合物を用いて不飽和基を導入する工程が終了した時点で、ナトリウムまたはナトリウム含有化合物の未反応物が残存していると、この後の精製工程で添加される水と該未反応物とが反応し、水酸化ナトリウムが生成する。すなわち精製後の重合体(A)には水酸化ナトリウムが含ま

10

20

30

40

50

れると考えられる。

一方、化合物(B)である乾性油はエステル化合物であるため、その一部が加水分解されて生成した酸を含んでいる。このため重合体(A)に乾性油が添加されると、乾性油中の酸と、重合体(A)中の水酸化ナトリウムとが反応し、これらの反応生成物が触媒として作用するため重合体(A)の加水分解反応が進みやすくなり、その結果、貯蔵中の増粘が生じると考えられる。

【0042】

本発明によれば、後述の実施例に示されるように、硬化性組成物中のナトリウム含有量を、重合体(A)に対して5.0ppm以下とすることによって、貯蔵中の増粘を低く抑えることができる。また乾性油またはその誘導体を添加したことによる、硬化物の表面べたつき抑制効果も得られる。

重合体(A)に対するナトリウム含有量は4.0ppm以下が好ましく、2.5ppm以下がより好ましい。硬化性組成物中のナトリウム含有量の下限値は0超である。

特に、重合体(A)に対して、化合物(B)の含有量が5.0質量部以下であり、かつナトリウム含有量が4.0ppm以下であることが好ましく、化合物(B)の含有量が5.0質量部以下であり、かつナトリウム含有量が2.5ppm以下であることがより好ましい。

【0043】

不飽和基を導入する工程において、ナトリウムまたはナトリウム含有化合物は、通常、前駆重合体(A')の水酸基量に対して1.05モル当量以上用いられ、好ましくは1.05~1.10モル当量用いられる。

硬化性組成物(X)中のナトリウム含有量は、不飽和基を導入する工程で用いる、不飽和基を有するハロゲン化物の添加量によって制御することができる。

不飽和基を有するハロゲン化物の添加量が、例えば、前駆重合体(A')の水酸基から変換された-O₂Na基に対するモル比(モル当量)が、1.15モル当量以上であることが好ましく、1.25モル当量以上がより好ましい。

【0044】

本発明の硬化性組成物は、シーリング材(建築用弾性シーリング材シーラント、複層ガラス用シーリング材等。)、封止剤(ガラス端部の防錆・防水用封止剤、太陽電池裏面封止剤等。)、電気絶縁材料(電線・ケーブル用絶縁被覆剤。)等の分野に用いられる接着剤として有用である。

【実施例】

【0045】

以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下の参考製造例1~2において、塩化亜鉛水溶液としては塩化亜鉛10gを15mLの水に溶解したものを、ヘキサシアノコバルト酸カリウム水溶液としてはヘキサシアノコバルト酸カリウム4gを80mLの水に溶解したものを、使用した。

【0046】

(参考製造例1:配位子がt-ブチルアルコールである複合金属シアン化物錯体触媒の製造)

塩化亜鉛10gを15mLの水に溶解した塩化亜鉛水溶液に、カリウムヘキサシアノコバルテート水溶液を40で30分間かけて滴下した。滴下後、t-ブチルアルコール80mLおよび水80mLを添加し、60で1時間攪拌、熟成した。熟成後、錯体を濾別した。

得られた錯体にt-ブチルアルコールの40mLおよび水80mLを添加して30分攪拌、洗浄後濾別した。さらに、t-ブチルアルコール100mLを添加し30分攪拌後濾別した。50で質量が一定になるまで減圧乾燥した後、粉碎を行い、配位子がt-ブチルアルコールである複合金属シアン化物錯体触媒(亜鉛ヘキサシアノコバルテートのt-ブチルアルコール錯体触媒)を得た。

10

20

30

40

50

【0047】

(参考製造例2：配位子がグライムである複合金属シアン化物錯体触媒の製造)

参考製造例1と同じ塩化亜鉛水溶液中に、ヘキサシアノコバルト酸カリウム4gを80mLの水に溶解したヘキサシアノコバルト酸カリウム水溶液を40℃で30分間かけて滴下した。滴下終了後、グライム80mLおよび水80mLを添加し、60℃で1時間攪拌後、錯体を濾別した。

得られた錯体にグライム80mLおよび水80mLを添加して30分攪拌後濾別し、さらにグライム100mLおよび水10mLを添加して攪拌後濾別した。80℃で4時間乾燥後、粉碎して、配位子がグライムである複合金属シアン化物錯体触媒(亜鉛ヘキサシアノコバルテートのグライム錯体触媒)を得た。

【0048】

以下の製造例1～5において、前駆重合体(A')として、水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(A'1)～(A'5)を製造した。

(製造例1：水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(A'1)の製造)

3官能の開始剤として、グリセリンにプロピレンオキシドを開環付加重合させて得られたポリオキシプロピレントリオール(官能基1個当たりの分子量3,000。以下、開始剤Aという。)を用いた。

2官能の開始剤として、プロピレングリコールにプロピレンオキシドを開環付加重合させて得られたポリオキシプロピレンジオール(官能基1個当たりの分子量2,000。以下、開始剤Bという。)を用いた。

まず、亜鉛ヘキサシアノコバルテートのt-ブチルアルコール錯体触媒(0.08g)の存在下、開始剤A(131g)、開始剤B(44g)の混合液に、プロピレンオキシド(1425g)を、120℃にて反応系の圧力が下がらなくなるまで反応させた。これにより、ポリオキシプロピレン鎖を有し、全主鎖末端に官能基(水酸基)を有し、1分子あたりの平均官能基数が2.75である水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(A'1)を得た。該(A'1)の、GPCで測定したMnは27,000、Mw/Mnは1.20であった。水酸基価から換算した官能基1個当たりの分子量は8,200であった。

【0049】

(製造例2：水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(A'2)の製造)

亜鉛ヘキサシアノコバルテートのグライム錯体触媒(0.32g)の存在下、開始剤A(182g)に、プロピレンオキシド(1418g)を、120℃にて反応系の圧力が下がらなくなるまで反応させた。これにより、ポリオキシプロピレン鎖を有し、全主鎖末端に官能基(水酸基)を有し、1分子あたりの平均官能基数が3.0である水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(A'2)を得た。該(A'2)の、GPCで測定したMnは26,000、Mw/Mnは1.41であった。水酸基価から換算した官能基1個当たりの分子量は7,300であった。

【0050】

(製造例3：水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(A'3)の製造)

製造例2において、開始剤A(235g)に、プロピレンオキシド(1365g)に変更したほかは製造例2と同様にして、ポリオキシプロピレン鎖を有し、全主鎖末端に官能基(水酸基)を有し、1分子あたりの平均官能基数が3.0個である水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(A'3)を得た。該(A'3)の、GPCで測定したMnは20,000、Mw/Mnは1.39であった。水酸基価から換算した官能基1個当たりの分子量は5,700であった。

【0051】

(製造例4：水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体(A'4)の製造)

亜鉛ヘキサシアノコバルテートのt-ブチルアルコール錯体触媒(0.08g)の存在下、開始剤A(156g)に、プロピレンオキシド(1444g)を、120℃にて反応系の圧力が下がらなくなるまで反応させた。これにより、ポリオキシプロピレン鎖を有し、全主鎖末端に水酸基を有し、1分子あたりの平均官能基数が3.0である水酸基含有ポ

10

20

30

40

50

リオキシアルキレン重合体 (A'4) を得た。該 (A'4) の、GPC で測定した Mn は 34,000、Mw/Mn は 1.15 であった。水酸基価から換算した官能基 1 個当たりの分子量は 9,300 であった。

【0052】

(製造例 5 : 水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体 (A'5) の製造)

製造例 4 において、開始剤 A (128 g) に、プロピレンオキシド (1472 g) に変更したほかは製造例 4 と同様にして、ポリオキシプロピレン鎖を有し、全主鎖末端に官能基 (水酸基) を有し、1 分子あたりの平均官能基数が 3.0 である水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体 (A'5) を得た。該 (A'5) の、GPC で測定した Mn は 41,000、Mw/Mn は 1.18 であった。水酸基価から換算した官能基 1 個当たりの分子量は 11,300 であった。

10

【0053】

(例 1 ~ 35)

上記で得られた水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体 (A'1) ~ (A'5) をそれぞれ用いて、反応性ケイ素基が導入された重合体 (A) を製造し、これに桐油を添加して硬化性組成物 (X) を製造した。主な製造条件および評価結果を表 1 ~ 3 に示す。

例 1 ~ 8、14 ~ 19、26 ~ 30 は実施例、例 9 ~ 13、20 ~ 25、31 ~ 35 は比較例である。

【0054】

[アリル基導入工程]

まず、水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体 (A'1) ~ (A'5) に、窒素雰囲気下でナトリウムメトキシドを含むメタノール溶液を添加し 130 で反応させた。ナトリウムメトキシドの添加量は、水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体 (A'1) ~ (A'5) の水酸基量に対するモル比で 1.05 (1.05 モル当量) とした。この反応により水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体の全主鎖末端の水酸基が -ONa 基に変換され、メタノールが副生する。

20

次いで、減圧下でメタノールを留去した後に、塩化アリルを添加し、110 で反応させた。塩化アリルの添加量は水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体 (A'1) ~ (A'5) の水酸基から変換された -ONa 基に対するモル比 (モル当量) が、表 1 ~ 3 に示す値となるように設定した。この反応により末端の -ONa 基が -O-CH₂CH=CH₂ 基に変換され、NaCl が副生する。

30

次に、減圧下で未反応の塩化アリルを除去して、全主鎖末端にアリル基を有するアリル基末端ポリオキシアルキレン重合体 (副生塩である NaCl 含む) を得た。

【0055】

[精製工程]

次に、反応器内のアリル基末端ポリオキシアルキレン重合体 (副生塩である NaCl 含む) 100 質量部に対して、界面活性剤としてポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー 1 質量部、および水 3 質量部を加え、窒素雰囲気下、液温 60 で攪拌混合することにより、重合体から副生塩を水で抽出した。

次いで、反応器内に窒素を流しながら、80 に加温して 5 時間保持することによって水分を蒸発させて NaCl の結晶を析出させた (晶析) 後、濾過し、得られた濾液を減圧脱気して、精製されたアリル基末端ポリオキシアルキレン重合体を得た。

40

【0056】

[反応性シリル基導入工程]

次に、精製されたアリル基末端ポリオキシアルキレン重合体に、塩化白金酸六水和物の存在下で、ジメトキシメチルシランを添加し、70 にて 5 時間反応させた。この後、減圧下で未反応のジメトキシメチルシランを除去して、主鎖末端にジメトキシメチルシリル基を有する重合体 (反応性ケイ素基を有する重合体 (A)) を得た。

ジメトキシメチルシランの添加量は、全主鎖末端のアリル基に対するモル% (シリル化率) が表 1 ~ 3 に示す値となるように設定した。

50

【 0 0 5 7 】

得られた重合体 (A) 1 0 0 質量部に対して、化合物 (B) として桐油 (酸価 3 . 2 7 m m o l / g) を表 1 ~ 3 に示す配合で混合して硬化性組成物 (X) を調製した。

【 0 0 5 8 】

[ナトリウム含有量の測定]

下記の方法で硬化性組成物 (X) 中のナトリウム含有量を測定した。ナトリウム含有量は、硬化性組成物 (X) 中の重合体 (A) に対する質量基準の濃度 (単位 : p p m) で表す。結果を表 1 ~ 3 に示す。

まず試料として硬化性組成物 (X) 3 0 g を白金皿に秤量し、ガスバーナーを用いて燃焼、灰化した後、さらに 6 0 0 の電気炉にて完全に灰化させた。得られた灰化残渣を 6 N 塩酸 2 m l に溶解し、蒸留水を加えて 1 0 0 m l とした。灰化残渣のナトリウム含有量は、原子吸光光度計 (島津製作所社製、製品名 : A A - 6 2 0 0) を用いて測定した。ナトリウム含有量の定量は、金属標準液で作成した検量線から求めた。

10

【 0 0 5 9 】

[硬化性組成物 (X) の貯蔵安定性試験]

重合体 (A) と化合物 (B) (桐油) を混合して硬化性組成物 (X) を調製した直後に、硬化性組成物 (X) の粘度を下記の粘度測定方法 (1) で測定し、貯蔵前粘度 (1) (単位 : P a · s) とした。

調製直後の硬化性組成物 (X) 2 5 m l をガラス管に入れ、ガラス管内を窒素置換した後、9 0 に温度保持しつつ7日間静置して貯蔵した。7日間の貯蔵後の粘度を下記の粘度測定方法 (1) で測定し、貯蔵後粘度 (1) (単位 : P a · s) とした。

20

下記式 (1 0) により増粘率 (1) (粘度増加率。単位 : %) を求めた。

式 (1 0) : 増粘率 (1) = (貯蔵後粘度 (1) - 貯蔵前粘度 (1)) / 貯蔵前粘度 (1) × 1 0 0

[粘度測定方法 (1)]

試料を 1 m l 採取し、E型粘度計 (東機産業社製、製品名 : R E 8 0 型) を用いて、測定温度 2 5 、ローター N o . 4 の条件で粘度を測定した。校正用標準液としては、J S 1 4 0 0 0 (製品名、日本グリース社製) を使用した。

【 0 0 6 0 】

【表 1】

		例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
反応性 ケイ素基を 有する 重合体(A)	A'1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	A'2														
	A'3														
	A'4														
	A'5														
硬化性 組成物 (X)	水酸基含有 ポリオキシ アルキレン重合体 (前駆重合体(A'))														
	塩化アリルの添加量 [-ONa基に対するモル比]	1.25	1.15	1.15	1.25	1.15	1.25	1.25	1.15	1.1	1.1	1.05	1.15	1.05	
	ジメトキシメチルシラン の添加量(シリル化率) [アリル基に対するモル%]	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	72.0	
	桐油の含有量[質量部] (重合体(A)100質量部に対して)	1.5	1.5	1.5	4.0	4.0	6.6	6.6	6.6	6.6	1.5	4.0	4.0	10.0	0.0
	ナトリウム含有量 [ppm] (重合体(A)に対して)	2.1	3.2	4.4	2.1	4.4	1.6	2.1	2.1	3.2	6.5	6.5	10.0	3.2	10.0
貯蔵前粘度(1) 25°C [Pa·s]	18.60	19.25	21.05	18.25	18.70	19.95	17.90	19.10	19.10	21.15	18.90	18.45	17.10	21.65	
貯蔵後粘度(1) 25°C [Pa·s]	19.10	22.80	34.20	19.55	31.80	21.15	20.00	32.10	32.10	50.95	57.20	82.60	39.85	22.30	
増粘率(1) [%]	3	18	63	7	70	6	18	68	141	203	348	133	3	3	

【表 2】

		例											
		14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
反応性 ケイ素基を 有する 重合体(A)	A'1												
	A'2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	A'3												
	A'4												
	A'5												
	塩化アリルの添加量 [-ONa基に対するモル比]	1.15	1.25	1.25	1.25	1.15	1.15	1.05	1.1	1.05	1.15	1.15	1.05
	ジメチルシラン の添加量(シリル化率) [アリル基に対するモル%]	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
硬化性 組成物 (X)	桐油の添加量[質量部] (重合体(A)100質量部に対して)	1.5	3.4	6.6	6.6	6.6	6.6	1.5	3.4	3.4	10.0	10.0	0.0
	ナトリウム含有量 [ppm] (重合体(A)に対して)	4.5	2.3	1.5	2.3	3.1	4.5	8.8	6.6	10.2	3.1	4.5	10.2
	貯蔵前粘度(1) 25°C [Pa·s]	20.25	19.10	17.95	18.10	18.05	17.65	20.85	17.95	18.55	16.55	16.25	21.70
	貯蔵後粘度(1) 25°C [Pa·s]	29.85	20.25	18.90	21.25	25.85	32.70	50.55	44.20	70.60	37.95	59.20	22.20
	増粘率(1) [%]	47	6	5	17	43	85	142	146	281	129	264	2

【表 3】

		例												
		26	27	28	29	30	31	32	33	34	35			
反応性 ケイ素基を 有する 重合体(A)	A'1													
	A'2													
	A'3	100	100				100	100						
	A'4			100	100				100	100				
	A'5					100								100
	塩化アリルの添加量 [-ONa基に対するモル比]	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	ジメトキシメチルシラン の添加量 (シリル化率) [アリル基に対するモル%]	75.0	75.0	75.0	75.0	74.5	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	75.0	74.5
	桐油の添加量[質量部] (重合体(A)100質量部に対して)	3.4	6.0	3.4	6.0	3.0	3.4	6.0	3.4	6.0	3.4	6.0	6.0	3.0
	ナトリウム含有量 [ppm] (重合体(A)に対して)	2.4	2.4	2.2	2.2	2.0	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.3	6.3	5.9
硬化性 組成物 (X)	貯蔵前粘度(1) 25°C [Pa·s]	16.45	14.90	26.70	23.45	49.80	17.10	15.20	27.05	24.00	50.50	50.50	50.50	50.50
	貯蔵後粘度(1) 25°C [Pa·s]	17.30	17.05	29.10	28.70	54.70	39.75	42.50	87.10	102.70	192.10	192.10	192.10	192.10
	増粘率(1) [%]	5	14	9	22	10	133	180	222	328	280	280	280	280

表 1 ~ 3 に示されるように、硬化性組成物 (X) 中のナトリウム含有量が、重合体 (A) に対して 5 . 0 p p m 以下であり、化合物 (B) (桐油) の添加量が重合体 (A) の 1 0 0 質量部に対して 8 質量部以下である例 1 ~ 8、1 4 ~ 1 9、2 6 ~ 3 0 は、硬化性組成物 (X) の増粘率が低く、貯蔵安定性に優れることが確認された。

一方、硬化性組成物 (X) 中のナトリウム含有量が 5 . 0 p p m を超える例 9 ~ 1 1、例 2 0 ~ 2 2、例 3 1 ~ 3 5 は、化合物 (B) (桐油) の添加量が 8 質量部以下であるにもかかわらず、硬化性組成物 (X) の増粘率が高く、貯蔵安定性が悪かった。

例 1 2、2 3、2 4 は、硬化性組成物 (X) 中のナトリウム含有量が 5 . 0 p p m 以下と少ないが、化合物 (B) (桐油) の添加量が 1 0 質量部と多いため、硬化性組成物 (X) の増粘率が十分に小さくならなかった。

例 1 3、2 5 は、硬化性組成物 (X) 中のナトリウム含有量が 1 0 p p m を超えて多いが、化合物 (B) (桐油) を含有しないため、硬化性組成物 (X) を貯蔵してもほとんど増粘しなかった。

【 0 0 6 4 】

また、水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体の末端の - O N a 基と塩化アリルとを反応させてアリル基を導入する工程の後に、副生塩 (塩化ナトリウム) を除去する精製工程を行ったが、塩化アリルの添加量によって、硬化性組成物 (X) 中のナトリウム含有量が変化することが認められた。

すなわち、表 1 ~ 3 に示されるように、塩化アリルの添加量が水酸基含有ポリオキシアルキレン重合体の水酸基から変換された - O N a 基に対し 1 . 0 5 モル当量と少ないと、硬化性組成物 (X) 中のナトリウム含有量は重合体 (A) に対して 1 0 p p m 以上となった。

該塩化アリルの添加量が 1 . 1 5 モル当量以上であると、該ナトリウム含有量が 5 . 0 p p m 以下、好ましくは 4 . 5 p p m 以下となり、塩化アリルの添加量が 1 . 2 5 モル当量以上であると、該ナトリウム含有量が 2 . 4 p p m 以下となった。

【 0 0 6 5 】

(例 3 6 ~ 3 9)

表 4 に示すように、例 1、6、1 1、1 3 の硬化性組成物 (X) に、さらに添加剤成分を加えて硬化性組成物 (Y) とした。例 3 6、3 7 は実施例であり、例 3 8、3 9 は比較例である。

すなわち、重合体 (A) に化合物 (B) (桐油) を添加すると同時に、表 4 に示す添加剤を添加し、これらを混合して硬化性組成物 (Y) を得た。

硬化性組成物 (Y) について下記の貯蔵安定性試験を行った。結果を表 4 に示す。

また硬化性組成物 (Y) を 2 成分型硬化性組成物の主剤組成物として用い、別途調製した硬化剤組成物と混合して硬化させ、硬化物の表面のべたつき (タック) を下記の方法で評価した。結果を表 4 に示す。

なお表 4 に示す添加剤ナトリウムは含まれていないため、重合体 (A) を基準とする、硬化性組成物 (Y) 中の桐油の含有量およびナトリウム含有量は、硬化性組成物 (X) 中における含有量とそれぞれ同じである。

【 0 0 6 6 】

表に示す添加剤成分は以下の通りである。

[充填剤]

白艶化 C C R (製品名) : 膠質炭酸カルシウム、白石工業社製。

ホワイトン S B (製品名) : 重質炭酸カルシウム、白石カルシウム工業社製、平均粒径 1 . 7 8 μ m。

酸化チタン R 8 2 0 (製品名) : 石原産業社製。

バルーン 8 0 G C A (製品名) : 有機バルーン、松本油脂社製。

[可塑剤]

P M L S 4 0 1 2 (製品名) : 高分子量ポリオール、旭硝子社製、水酸基 1 個当たりの分子量 5 , 0 0 0 (P M L S 4 0 1 2 は分子中に水酸基を 2 個有する)。

10

20

30

40

50

サンソサイザー E P S (製品名) : 新日本理化社製、4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボン酸 - ジ - 2 - エチルヘキシル。

[チキソ性付与剤]

ディスパロン # 3 0 5 (製品名) : 水添ひまし油系チキソ性付与剤、楠本化成社製。

[安定剤]

(酸化防止剤) I R G A N O X 1 1 3 5 (製品名) : ヒンダードフェノール系酸化防止剤、B A S F 社製。

(紫外線吸収剤) T I N U V I N 3 2 6 : (製品名) : ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、B A S F 社製。

[接着性付与剤]

K B M - 4 0 3 (製品名) : 3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学社製。

【0067】

[硬化剤組成物]

下記 (a) 硬化触媒・助触媒混合物の4質量部、(b) 可塑剤の6質量部、(c) 充填材の15質量部、および (d) 充填材の5質量部を混合して硬化剤組成物を調製した。

(a) 硬化触媒・助触媒混合物 : 硬化触媒としてのオクチル酸第一錫 (吉富製薬社製、商品名 : スタノクト) と、助触媒としてのラウリルアミン (n - ドデシルアミン、試薬) とを質量比 (硬化触媒 : 助触媒) 6 : 1 で混合した混合物。

(b) 可塑剤 : ジイソニルフタレート、新日本理化社製、製品名 : サンソサイザー D I N P。

(c) 充填材 : ホワイトン S B (製品名)、重質炭酸カルシウム、白石カルシウム工業社製、平均粒径 1 . 7 8 μ m。

(d) 充填材 : グロマックス L L (製品名) : 焼成カオリン、竹原化学工業社製。

【0068】

[硬化性組成物 (Y) の貯蔵安定性試験]

硬化性組成物 (Y) を調製した直後に、硬化性組成物 (Y) の粘度を下記の粘度測定方法 (2) で測定し、貯蔵前粘度 (2) (単位 : P a · s) とした。

調製直後の硬化性組成物 (Y) 1 0 0 m l をプラスチック容器に入れ、プラスチック容器内を窒素置換した後、7 0 に温度保持しつつ7日間静置して貯蔵した。7日間の貯蔵後の粘度を下記の粘度測定方法 (2) で測定し、貯蔵後粘度 (2) (単位 : P a · s) とした。

下記式 (20) により増粘率 (2) (粘度増加率。単位 : %) を求めた。

式 (20) : 増粘率 (2) = (貯蔵後粘度 (2) - 貯蔵前粘度 (2)) / 貯蔵前粘度 (2) × 1 0 0

[粘度測定方法 (2)]

試料を 2 0 m l 採取し、B型粘度計 (東機産業社製、製品名 : T V - 2 5 型) を用いて、測定温度 2 3 、ローター N o . 7、回転数 1 0 r p m の条件で粘度を測定した。

【0069】

[表面べたつき (タック) の評価方法]

硬化性組成物 (Y) (主剤組成物) 中の重合体 (A) 1 0 0 質量部に対して、硬化剤組成物 1 0 質量部を混合した直後に、ポリエチレンテレフタレート製フィルムの上に、およそ縦 1 5 0 m m、横 5 0 m m、厚さ 5 m m の形状に施工した。これを、2 3 、湿度 5 0 % で8時間養生して硬化させた。得られた硬化物のタック (表面のべたつき) の度合を指触で評価した。

指触し硬化物表面にべたつきを感じない場合をべたつきが「小さい」と評価し、べたつきを感じる場合をべたつきが「大きい」と評価した。

【0070】

10

20

30

40

【表 4】

			例			
			36	37	38	39
硬化性組成物 (Y)	硬化性組成物 (X)	例1	100			
		例6		100		
		例11			100	
		例13				100
	充填剤	白艶華CCR	45	45	45	45
		ホワイトンSB	165	165	165	165
		酸化チタン R820	10	10	10	10
		バルーン 80GCA	1.5	1.5	1.5	1.5
	可塑剤	PMLS4012	50	50	50	50
		サンサイザ-EPS	25	25	25	25
	チキソ性付与剤	ディスパロン#305	4	4	4	4
	安定剤 (酸化防止剤)	IRGANOX 1135	1	1	1	1
	安定剤 (紫外線吸収剤)	TINUVIN 326	1	1	1	1
	接着性付与剤	KBM-403	1	1	1	1
	桐油の含有量[質量部] (重合体(A)100質量部に対して)		1.5	6.6	4.0	0.0
ナトリウム含有量 [ppm] (重合体(A)に対して)		2.1	1.6	10.0	10.0	
評価	表面のべたつき(タック)		小	小	小	大
	貯蔵前粘度(2) 23°C 10rpm [Pa·s]		239	244	240	250
	貯蔵後粘度(2) 23°C 10rpm [Pa·s]		261	269	345	274
	増粘率(2) [%]		9.2	10.2	43.8	9.6

【0071】

表4の例36は、硬化性組成物(Y)中のナトリウム含有量が、重合体(A)に対して2.1ppmであり、化合物(B)(桐油)の添加量が重合体(A)の100質量部に対して1.5質量部の例である。硬化性組成物(X)にさらに添加剤を加えた硬化性組成物(Y)においても増粘率は低くて貯蔵安定性に優れており、硬化物表面のべたつきは良好に抑えられていた。

なお、

例37は、硬化性組成物(Y)中のナトリウム含有量が1.6ppmであり、化合物(B)(桐油)の添加量が6.6質量部の例である。硬化性組成物(X)にさらに添加剤を加えた硬化性組成物(Y)においても増粘率は低くて貯蔵安定性に優れており、硬化物表面のべたつきは良好に抑えられていた。

【0072】

例 38 は、硬化性組成物 (Y) 中のナトリウム含有量が 10 . 0 p p m であり、化合物 (B) (桐油) の添加量が 4 . 0 質量部の例である。硬化性組成物 (Y) において、硬化物表面のべたつきは良好に抑えられていたが、ナトリウム含有量が多いため増粘率が高く、貯蔵安定性は不十分であった。

例 39 は、硬化性組成物 (X) 中のナトリウム含有量が 10 . 0 p p m であるが、桐油が添加されていない例である。硬化性組成物 (Y) において、増粘率は低くて貯蔵安定性は良好であったが、桐油を含有しないため硬化物表面のべたつきが大きかった。

フロントページの続き

(72)発明者 砂山 佳孝

東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内

Fターム(参考) 4J002 AE05X CH02W GJ01 GJ02

4J005 AA03 BD08