

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7404105号
(P7404105)

(45)発行日 令和5年12月25日(2023.12.25)

(24)登録日 令和5年12月15日(2023.12.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 L 71/02 (2006.01)

C 0 8 L 71/02

C 0 8 G 65/336 (2006.01)

C 0 8 G 65/336

C 0 8 G 59/68 (2006.01)

C 0 8 G 59/68

C 0 8 L 63/00 (2006.01)

C 0 8 L 63/00 A

C 0 8 L 33/04 (2006.01)

C 0 8 L 33/04

請求項の数 11 (全31頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-31249(P2020-31249)
(22)出願日 令和2年2月27日(2020.2.27)
(65)公開番号 特開2021-134276(P2021-134276
A)
(43)公開日 令和3年9月13日(2021.9.13)
審査請求日 令和4年12月16日(2022.12.16)

(73)特許権者 000000941
株式会社カネカ
大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(74)代理人 110000556
弁理士法人有古特許事務所
(72)発明者 宮藤 聖
兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式
会社カネカ内
審査官 小森 勇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】

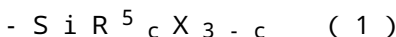
【請求項1】

一般式(1)に示す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(A)、一般式(1)に示す反応性ケイ素基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)、及び、三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤(D)、を含むA剤と、

エポキシ樹脂(C)を含むB剤、
を含む多液型の硬化性組成物であって、

エポキシ樹脂(C)が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C1)、並びに、アミノフェノール型エポキシ樹脂および/またはナフタレン型エポキシ樹脂(C2)を含み、

A剤とB剤のいずれか又は双方が、ヒュームドシリカ(E)を含有し、
ヒュームドシリカ(E)として、疎水性のヒュームドシリカと親水性のヒュームドシリカを20:80~80:20の重量比で併用する、多液型の硬化性組成物。



(式中、R⁵は、置換又は非置換の炭素数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。cは0または1を示す。)

【請求項2】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)の反応性ケイ素基がトリメトキシシリル基である、請求項1に記載の多液型の硬化性組成物。

【請求項3】

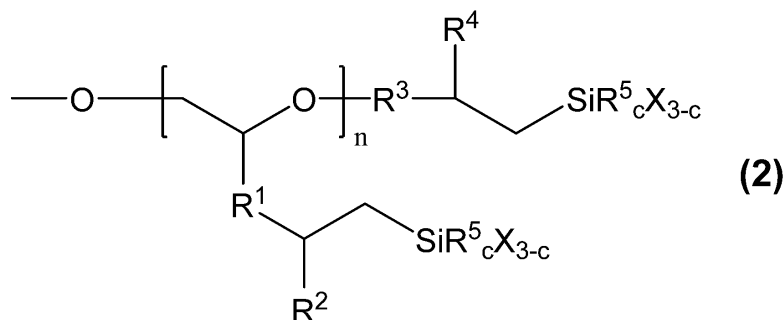
(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の反応性ケイ素基がトリメトキシシリル基

である、請求項 1 又は 2 に記載の多液型の硬化性組成物。

【請求項 4】

ポリオキシアルキレン系重合体 (A) の末端部位が、一般式 (2) :

【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ独立に 2 価の炭素数 1 ~ 6 の結合基であり、 R^1 、 R^3 に隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 R^2 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、または炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基である。 n は 1 ~ 10 の整数である。 R^5 は、置換又は非置換の炭素数 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である。 c は 0 または 1 を示す。) で表される、請求項 1 ~ 3 のい

20

ずれか 1 項に記載の多液型の硬化性組成物。

【請求項 5】

R^1 が CH_2OCH_2 であり、 R^3 が CH_2 である、請求項 4 に記載の多液型の硬化性組成物。

【請求項 6】

R^2 及び R^4 がそれぞれ水素原子である、請求項 4 または 5 に記載の多液型の硬化性組成物。

【請求項 7】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体 (B) が、反応性ケイ素基と重合性不飽和基を有する単量体 (b1)、及び重合性不飽和基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体であるマクロモノマー (b2) を構成単量体とする重合体である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の多液型の硬化性組成物。

30

【請求項 8】

前記アミノフェノール型エポキシ樹脂が、トリグリシジル p - アミノフェノールである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の多液型の硬化性組成物。

【請求項 9】

前記ナフタレン型エポキシ樹脂が、1,6 - ビス(グリシジルオキシ)ナフタレンである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の多液型の硬化性組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の多液型の硬化性組成物からなる構造用接着剤。

40

【請求項 11】

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

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多液型の硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

車輛、航空機、鉄道では軽量化のため構造部材として鉄鋼以外のアルミ、マグネシウム

50

、炭素繊維複合材料などの軽量材への置換が進んでおり、1つの車体に複数の材料が使われるマルチマテリアル化が増えてきている。異種材接合にはスポット溶接やレーザー溶接では困難なこともあることから、接着剤を用いる接着接合が注目されている。鋼板、アルミ合金、繊維強化複合材はそれぞれ線膨張係数が異なるため、当該接着剤には熱歪みに追従できる柔軟性が求められる。このため高剛性であるエポキシ樹脂は不利なことがあるため、新たな構造用接着剤として弾性率が高くかつ柔軟である材料が必要とされている。

【0003】

接着剤として、高い破断時強度と柔軟性を兼ね備えた反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体とエポキシ樹脂からなる組成物が知られている（例えば特許文献1を参照）が、構造部材の接着剤としては、強度が十分ではない場合があった。

10

【0004】

これに対し、特許文献2では、1つの末端に1つより多い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、反応性ケイ素基含有（メタ）アクリル酸エステル系重合体を含むA剤と、エポキシ樹脂を含むB剤を含む多液型の硬化性組成物が、高強度、高剛性かつ柔軟性を示す硬化物を形成し、構造用接着剤として使用できることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開平02-214759号公報

【文献】国際公開第2019/069866号

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

硬化性組成物は、施工時の作業性の観点からチキソ性が高いことが望ましい。更に、該硬化性組成物を硬化させた硬化物が示す弾性率は環境温度に依存し、従来組成では環境温度が高温になると弾性率が大きく低下する傾向があった。実使用の温度域は広範囲に渡るため、高温下における弾性率の低下は少ないことが望ましい。

【0007】

本発明は、上記現状に鑑み、高いチキソ性を示し、かつ、高温下での弾性率の低下が抑制された硬化物を与え得る硬化性組成物、および、該組成物を硬化させた硬化物を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

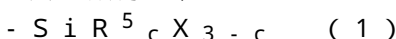
【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、反応性ケイ素基含有ポリオキシアルキレン系重合体、反応性ケイ素基含有（メタ）アクリル酸エステル系重合体、及び、エポキシ樹脂を含有する多液型の硬化性組成物において、特定の複数のエポキシ樹脂と、特定のフィラーを併用することで、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

すなわち本発明は、一般式(1)に示す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(A)、一般式(1)に示す反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体(B)、及び、三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤(D)、を含むA剤と、エポキシ樹脂(C)を含むB剤、を含む多液型の硬化性組成物であって、エポキシ樹脂(C)が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C1)、並びに、アミノフェノール型エポキシ樹脂および/またはナフタレン型エポキシ樹脂(C2)を含み、A剤とB剤のいずれか又は双方が、ヒュームドシリカ(E)を含有する、多液型の硬化性組成物に関する。

40



(式中、 R^5 は、置換又は非置換の炭素数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。cは0または1を示す。)

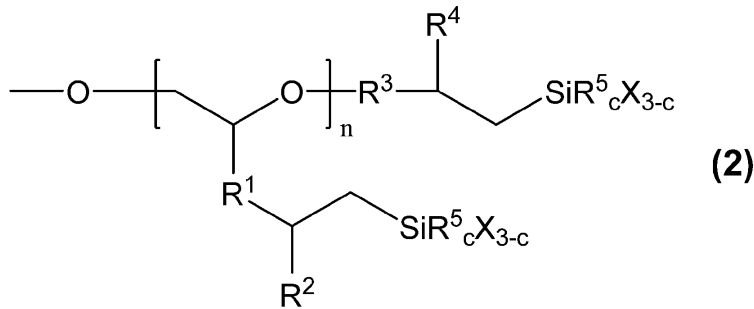
好ましくは、ポリオキシアルキレン系重合体(A)の反応性ケイ素基がトリメトキシシ

50

リル基である。

好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の反応性ケイ素基がトリメトキシシリル基である。

好ましくは、ポリオキシアルキレン系重合体(A)の末端部位が、一般式(2)：
【化1】



10

(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ独立に2価の炭素数1~6の結合基であり、 R^1 、 R^3 に隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 R^2 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、または炭素数1~10の炭化水素基である。 n は1~10の整数である。 R^5 は、置換又は非置換の炭素数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である。 c は0または1を示す。)で表される。

20

好ましくは、 R^1 が CH_2OCH_2 であり、 R^3 が CH_2 である。

好ましくは、 R^2 及び R^4 がそれぞれ水素原子である。

好ましくは、(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)が、反応性ケイ素基と重合性不飽和基を有する単量体(b1)、及び重合性不飽和基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体であるマクロモノマー(b2)を構成単量体とする重合体である。

好ましくは、前記アミノフェノール型エポキシ樹脂が、トリグリシジルp-アミノフェノールである。

好ましくは、前記ナフタレン型エポキシ樹脂が、1,6-ビス(グリシジルオキシ)ナフタレンである。

また本発明は、前記多液型の硬化性組成物からなる構造用接着剤にも関する。

30

さらに本発明は、前記多液型の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物にも関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、高いチキソ性を示し、かつ、高温下での弾性率の低下が抑制された硬化物を与え得る硬化性組成物、および、該組成物を硬化させた硬化物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれら実施形態に限定されるものではない。

40

【0012】

<<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(A)>>

<反応性ケイ素基>

ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する。

$-\text{SiR}^5_c\text{X}_{3-c}$ (1)

(式中、 R^5 は、置換又は非置換の炭素数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。 c は0または1を示す。)

【0013】

R^5 の炭化水素基の炭素数は1~10が好ましく、1~5がより好ましく、1~3がさ

50

【 0 0 1 8 】

(式中、 R^1 、 R^3 はそれぞれ独立に2価の炭素数1~6の結合基であり、 R^1 、 R^3 に隣接するそれぞれの炭素原子と結合する原子は、炭素、酸素、窒素のいずれかである。 R^2 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、または炭素数1~10の炭化水素基である。 n は1~10の整数である。 R^5 、 X 、 c は式(1)について上述のとおりである。)

【 0 0 1 9 】

R^1 、 R^3 としては、2価の炭素数1~6の有機基であってよく、酸素原子を含んでもよい炭化水素基であってよい。該炭化水素基の炭素数は1~4が好ましく、1~3がより好ましく、1~2がさらに好ましい。 R^1 の具体例としては、例えば、 CH_2OCH_2 、 CH_2O 、 CH_2 を挙げることができるが、好ましくは、 CH_2OCH_2 である。 R^3 の具体例としては、例えば、 CH_2 、 CH_2CH_2 を挙げることができるが、好ましくは、 CH_2 である。

10

【 0 0 2 0 】

R^2 、 R^4 の炭化水素基の炭素数としては1~5が好ましく、1~3がより好ましく、1~2がさらに好ましい。 R^2 、 R^4 の具体例としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基を挙げることができるが、好ましくは、水素原子、メチル基であり、より好ましくは水素原子である。

【 0 0 2 1 】

一般式(2)で表される末端部位は、特に好ましい態様によると、 R^1 が CH_2OCH_2 であり、 R^3 が CH_2 であり、 R^2 及び R^4 がそれぞれ水素原子である。 n は1~5の整数が好ましく、1~3の整数がより好ましく、1又は2がさらに好ましい。ただし、 n は、1つの値に限定されるものではなく、複数の値が混在していてもよい。

20

【 0 0 2 2 】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)が有する反応性ケイ素基は、1つの末端部位に平均して1.0個より多く有していることが好ましく、1.1個以上であることがより好ましく、1.5個以上であることが更に好ましく、2.0個以上であることがより更に好ましい。また、5個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 3 】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)1分子中に含まれる、1個より多くの反応性ケイ素基を有する末端部位の数は、平均して0.5個以上であることが好ましく、1.0個以上であることがより好ましく、1.1個以上であることがさらに好ましく、1.5個以上であることがより更に好ましい。また、4個以下であることが好ましく、3個以下であることがより好ましい。

30

【 0 0 2 4 】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、末端部位以外に反応性ケイ素基を有しても良いが、末端部位にのみ有することが、高伸びで、低弾性率を示すゴム状硬化物が得られやすくなるため好ましい。

【 0 0 2 5 】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)が有する反応性ケイ素基の1分子当たりの平均個数は、1.0個より多いことが好ましく、1.2個以上がより好ましく、1.3個以上がさらに好ましく、1.5個以上がより更に好ましく、1.7個以上が特に好ましい。また、6.0個以下が好ましく、5.5個以下がより好ましく、5.0個以下が最も好ましい。1分子当たりの反応性ケイ素基の平均個数が1.0個以下では、高強度の硬化物が得られなくなる可能性がある。1分子当たりの反応性ケイ素基の平均個数が6.0個を超えると、高伸びの硬化物が得られなくなる可能性がある。

40

【 0 0 2 6 】

< 主鎖構造 >

ポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖骨格には特に制限はなく、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレン-ポリオ

50

キシブチレン共重合体などが挙げられる。その中でも、ポリオキシプロピレンが好ましい。

【0027】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)の数平均分子量はGPCにおけるポリスチレン換算分子量において3,000~100,000、より好ましくは3,000~50,000であり、特に好ましくは3,000~30,000である。数平均分子量が3,000未満では、反応性ケイ素基の導入量が多くなり、製造コストの点で不都合になる場合があり、100,000を越えると、高粘度となる為に作業性の点で不都合な傾向がある。

【0028】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)の分子量としては、反応性ケイ素基導入前の有機重合体前駆体を、JIS K 1557の水酸基価の測定方法と、JIS K 0070に規定されたよう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)を考慮して求めた末端基換算分子量で示すことも出来る。ポリオキシアルキレン系重合体(A)の末端基換算分子量は、有機重合体前駆体の一般的なGPC測定により求めた数平均分子量と上記末端基換算分子量の検量線を作成し、ポリオキシアルキレン系重合体(A)のGPCにより求めた数平均分子量を末端基換算分子量に換算して求めることも可能である。

10

【0029】

ポリオキシアルキレン系重合体(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。ポリオキシアルキレン系重合体(A)の分子量分布は、GPC測定により得られる数平均分子量と重量平均分子量から求めることが出来る。

20

【0030】

また、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖構造は直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0031】

<ポリオキシアルキレン系重合体(A)の合成方法>

次に、ポリオキシアルキレン系重合体(A)の合成方法について説明する。

1つの末端部位に平均して1.0個より多い反応性ケイ素基を有しているポリオキシアルキレン系重合体(A)は、重合によって得られた水酸基末端重合体の1つの末端に2個以上の炭素-炭素不飽和結合を導入した後、炭素-炭素不飽和結合と反応する反応性ケイ素基含有化合物を反応させて得ることが好ましい。以下に上記好ましい合成方法について説明する。

30

【0032】

(重合)

ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体等の複合金属シアン化物錯体触媒を用いた、水酸基を有する開始剤にエポキシ化合物を重合させる方法が好ましい。

【0033】

水酸基を有する開始剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、低分子量のポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、アリルアルコール、ポリプロピレンモノアリルエーテル、ポリプロピレンモノアルキルエーテル等の水酸基を1個以上有するものが挙げられる。

40

【0034】

エポキシ化合物としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、等のアルキレンオキサイド類、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、等のグリシジルエーテル類、等が挙げられる。このなかでもプロピレンオキサイドが好ましい。

【0035】

(炭素-炭素不飽和結合の導入)

1つの末端に2個以上の炭素-炭素不飽和結合を導入する方法としては、水酸基末端重

50

合体に、アルカリ金属塩を作用させた後、先ず炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物を反応させ、次いで炭素 - 炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させる方法を用いるのが好ましい。この方法を用いることで、重合体主鎖の分子量や分子量分布を重合条件によって制御しつつ、さらに反応性基の導入を効率的かつ安定的に行うことが可能となる。

【 0 0 3 6 】

本発明で用いるアルカリ金属塩としては、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、水酸化カリウム、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドが好ましく、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシドがより好ましい。入手性の点でナトリウムメトキシドが特に好ましい。

10

【 0 0 3 7 】

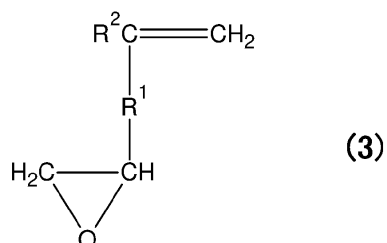
アルカリ金属塩を作用させる際の温度としては、50 以上 150 以下が好ましく、110 以上 140 以下がより好ましい。アルカリ金属塩を作用させる際の時間としては、10分以上5時間以下が好ましく、30分以上3時間以下がより好ましい。

【 0 0 3 8 】

本発明で用いる炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物として、特に一般式 (3) :

【 0 0 3 9 】

【化 2】



20

【 0 0 4 0 】

(式中の R¹、R² は上記と同じである。) で表される化合物が好適に使用できる。具体的には、アリルグリシジルエーテル、メタリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、ブタジエンモノオキシド、1,4 - シクロペンタジエンモノエポキシドが反応活性の点から好ましく、アリルグリシジルエーテルが特に好ましい。

30

【 0 0 4 1 】

本発明で用いる炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物の添加量は、重合体に対する炭素 - 炭素不飽和結合の導入量や反応性を考慮して任意の量を使用できる。特に、水酸基末端重合体が有する水酸基に対するモル比は、0.2 以上であることが好ましく、0.5 以上がより好ましい。また、5.0 以下であることが好ましく、2.0 以下であることがより好ましい。

40

【 0 0 4 2 】

本発明において、水酸基を含有する重合体に対し炭素 - 炭素不飽和結合を有するエポキシ化合物を開環付加反応させる際の反応温度は、反応温度は60 以上、150 以下であることが好ましく、110 以上、140 以下であることがより好ましい。

【 0 0 4 3 】

本発明で用いる炭素 - 炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、塩化ビニル、塩化アリル、塩化メタリル、臭化ビニル、臭化アリル、臭化メタリル、ヨウ化ビニル、ヨウ化アリル、ヨウ化メタリルなどが挙げられ、取り扱いの容易さから塩化アリル、塩化メタリルを用いることがより好ましい。

【 0 0 4 4 】

50

上記の炭素 - 炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物の添加量は、特に制限はないが、水酸基末端重合体が有する水酸基に対するモル比は、0.7以上が好ましく、1.0以上がより好ましい。また、5.0以下が好ましく、2.0以下がより好ましい。

【0045】

炭素 - 炭素不飽和結合を有するハロゲン化炭化水素化合物を反応させる際の温度としては、50 以上150 以下が好ましく、110 以上140 以下がより好ましい。反応時間としては、10分以上5時間以下が好ましく、30分以上3時間以下がより好ましい。

【0046】

(反応性ケイ素基の導入)

反応性ケイ素基の導入方法は特に限定されず、公知の方法を利用することができる。以下に導入方法を例示する。

(i) 炭素 - 炭素不飽和結合を有する重合体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。

(ii) 炭素 - 炭素不飽和結合を有する重合体と、炭素 - 炭素不飽和結合と反応して結合を形成し得る基および反応性ケイ素基の両方を有する化合物(シランカップリング剤とも呼ばれる)とを反応させる方法。炭素 - 炭素不飽和結合と反応して結合を形成し得る基としてはメルカプト基などが挙げられるがこれに限らない。

(iii) 反応性基含有重合体とシランカップリング剤とを反応させる方法。反応性基含有重合体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、 - 不飽和カルボニル基(マイケル付加による反応)、カルボキシ基とエポキシ基、不飽和結合とメルカプト基等が挙げられるがこれに限らない。

【0047】

(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ポリオキシアルキレン系重合体(A)の物性が安定であるため好ましい。(ii)及び(iii)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。

【0048】

(i)の方法で使用可能なヒドロシラン化合物としては特に限定されないが、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリス(2-プロペニルオキシ)シラン、トリアセトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシエチルシラン、(クロロメチル)ジメトキシシラン、(クロロメチル)ジエトキシシラン、(メトキシメチル)ジメトキシシラン、(メトキシメチル)ジエトキシシラン、(N,N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシラン、(N,N-ジエチルアミノメチル)ジエトキシシランなどが挙げられる。

【0049】

ヒドロシラン化合物の使用量としては、前駆体である重合体中の炭素 - 炭素不飽和結合に対するモル比(ヒドロシランのモル数/炭素 - 炭素不飽和結合のモル数)が、0.05から10が反応性の点から好ましく、0.3から2が経済性の点からより好ましい。

【0050】

ヒドロシリル化反応は、各種触媒によって加速される。ヒドロシリル化触媒としては、コバルト、ニッケル、イリジウム、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウムなどの各種錯体といった公知の触媒を用いればよい。例えば、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に白金を担持させたもの、塩化白金酸；塩化白金酸とアルコールやアルデヒドやケトンなどからなる塩化白金酸錯体；白金 - オレフィン錯体[例えばPt(CH₂=CH₂)₂(PPh₃)、Pt(CH₂=CH₂)₂Cl₂]；白金 - ビニルシロキサン錯体[Pt{(vinyl)Me₂SiOSiMe₂(vinyl)}、Pt{Me(vinyl)SiO}₄]；白金 - ホスフィン錯体[Ph(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄

10

20

30

40

50

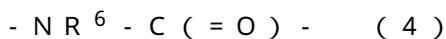
];白金-ホスファイト錯体 $[Pt\{P(OPh)_3\}_4]$ などを用いることができる。反応効率の点から、塩化白金酸、白金ビニルシロキサン錯体などの白金触媒を使用することが好ましい。

【0051】

上記(ii)又は(iii)の方法で使用できるシランカップリング剤としては、例えば、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等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等のイソシアネートシラン類；水酸基、アミノ基またはカルボキシ基と反応する、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等のエポキシシラン類；イソシアネート基または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)アミン等のアミノシラン類；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等のヒドロキシアシルシラン類等が挙げられる。

【0052】

重合体(A)の主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、エステル結合、または、一般式(4)：



(式中、 R^6 は炭素数1~10の有機基または水素原子を表す)で表されるアミドセグメントを含んでいてもよい。

【0053】

エステル結合またはアミドセグメントを含有する重合体(A)を含む硬化性組成物から得られる硬化物は、水素結合の作用等により、高い硬度および強度を有する場合がある。しかし、アミドセグメント等を含有する重合体(A)は、熱等により開裂する可能性がある。また、アミドセグメント等を含有する重合体(A)を含む硬化性組成物は、粘度が高くなる傾向がある。以上のようなメリットおよびデメリットを考慮して、重合体(A)として、アミドセグメント等を含有するポリオキシアルキレンを使用してもよく、アミドセグメント等を含有しないポリオキシアルキレンを使用してもよい。

【0054】

前記一般式(4)で表されるアミドセグメントとしては、例えば、イソシアネート基と水酸基との反応、アミノ基とカーボネートとの反応、イソシアネート基とアミノ基との反応、イソシアネート基とメルカプト基との反応等により形成されるものを挙げるができる。また、活性水素原子を含む前記アミドセグメントとイソシアネート基との反応により形成されるものも、一般式(4)で表されるアミドセグメントに含まれる。

【0055】

10

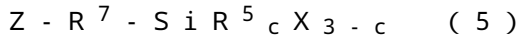
20

30

40

50

アミドセグメントを含有する重合体(A)の製造方法としては、例えば、末端に活性水素含有基を有するポリオキシアルキレンに、過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、末端にイソシアネート基を有する重合体を合成した後、またはその合成と同時に、一般式(5)：



(式中、 R^5 、 X および c は、前記と同じである。 R^7 は、2価の有機基、好ましくは炭素数1~20の2価の炭化水素基である。 Z は、水酸基、カルボキシ基、メルカプト基、1級アミノ基または2級アミノ基である。)

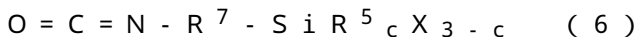
で表されるケイ素化合物の Z 基を、合成した重合体のイソシアネート基の全部または一部に反応させる方法を挙げることができる。

【0056】

前記一般式(5)で表されるケイ素化合物に特に限定はないが、例えば、 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水酸基含有シラン類； 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、前記一般式(5)で表されるケイ素化合物として用いることができる。

【0057】

また、アミドセグメントを含有する重合体(A)の製造方法としては、例えば、末端に活性水素含有基を有するポリオキシアルキレンに、一般式(6)：



(式中、 R^7 、 R^5 、 X および c は、前記と同じである。)

で示される反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物を反応させる方法を挙げることができる。

【0058】

前記一般式(6)で表される反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物に特に限定はないが、例えば、 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。

【0059】

重合体(A)がアミドセグメントを含む場合、重合体(A)1分子あたりのアミドセグメントの数(平均値)は、1~10が好ましく、1.5~5がより好ましく、2~3が特に好ましい。この数が1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、逆に10よりも大きい場合には、重合体(A)が高粘度となり、取り扱い難くなる可能性がある。硬化性組成物の粘度を低くし、作業性を改善するためには、重合体(A)は、アミドセグメントを含まないことが好ましい。

【0060】

<<反応性ケイ素基含有(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)>>

10

20

30

40

50

反応性ケイ素基含有(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)(「(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)」ともいう)の主鎖を構成する(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ペンチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸(3-トリメトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸(3-ジメトキシメチルシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸(2-トリメトキシシリル)エチル、(メタ)アクリル酸(2-ジメトキシメチルシリル)エチル、(メタ)アクリル酸トリメトキシシリルメチル、(メタ)アクリル酸(ジメトキシメチルシリル)メチル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ビス(トリフルオロメチル)メチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチル-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマーが挙げられる。

【0061】

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

【0062】

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

【 0 0 6 3 】

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

【 0 0 6 4 】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)は、上記で示した一般式(1)で表される反応性ケイ素基を有する。(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)が有する反応性ケイ素基は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)が有する反応性ケイ素基と同一であってよいし、異なっていてよい。

R⁵の具体例としては、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基、N,N-ジエチルアミノメチル基、を挙げることができるが、好ましくは、メチル基、エチル基、である。

【 0 0 6 5 】

Xとしては、例えば、水酸基、水素、ハロゲン、アルコキシ基、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、アルケニルオキシ基などが挙げられる。これらの中では、加水分解性が穏やかで取扱いやすいことからメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

【 0 0 6 6 】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)が有す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、ジメトキシエチルシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(クロロメチル)ジエトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N,N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基、(N,N-ジエチルアミノメチル)ジエトキシシリル基などが挙げられるが、これらに限定されない。これらの中では、メチルジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジエトキシシリル基、(N,N-ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリル基が高い活性を示し、良好な機械物性を有する硬化物が得られるため好ましく、ヤング率の高い硬化物が得られることから、トリメトキシシリル基、トリエ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さらに好ましい。

【 0 0 6 7 】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の反応性ケイ素基当量は特に限定はないが、0.1 mmol/g以上が好ましく、0.5 mmol/g以上がより好ましく、0.6 mmol/g以上がさらに好ましい。前記反応性ケイ素基当量は2.0 mmol/g以下が好ましく、硬化物の伸びの低下を抑える点から、1.0 mmol/g以下がより好ましい。また、ヤング率の高い高剛性の硬化物を得るためには、前記反応性ケイ素基当量は0.6 mmol/g以上、1.0 mmol/g以下である事が特に好ましい。

【 0 0 6 8 】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体に反応性ケイ素基を導入する方法は特に限定されず、たとえば、以下の方法を用いることができる。

(iv) 重合性不飽和基と反応性ケイ素含有基を有する化合物を、上述のモノマーとともに共重合する方法。この方法を用いると反応性ケイ素基は重合体の主鎖中にランダムに導入される傾向がある。

(v) 連鎖移動剤として、反応性ケイ素含有基を有するメルカプトシラン化合物を使用して(メタ)アクリル酸エステル系重合体を重合する方法。この方法を用いると、反応性ケイ素基を重合体末端に導入することができる。

(v i) 重合性不飽和基と反応性官能基(V基)を有する化合物を、共重合した後、反応性ケイ素基とV基に反応する官能基とを有する化合物を反応させる方法。具体的には、アクリル酸2-ヒドロキシエチルを共重合した後、反応性ケイ素含有基を有するイソシアネートシランを反応させる方法や、アクリル酸グリシジルを共重合した後、反応性ケイ素含有基を有するアミノシラン化合物を反応させる方法などが例示できる。

(v i i) リビングラジカル重合法によって合成した(メタ)アクリル酸エステル系重合体の末端官能基を変性して、反応性ケイ素基を導入する方法。リビングラジカル重合法によって得られる(メタ)アクリル酸エステル系重合体は重合体末端に官能基を導入しやすく、これを変性することで重合体末端に反応性ケイ素基を導入することができる。

【0069】

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

【0070】

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

【0071】

方法(v i)で使用する反応性ケイ素基とV基に反応する官能基とを有する化合物としては、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メトキシシラン、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ジメトキシメチルシラン、イソシアネートメチルトリメトキシシラン、イソシアネートメチルトリエトキシシランなどのイソシアネートシラン化合物；3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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ジメトキシメチルシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシランなどのエポキシシラン化合物；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メトキシシラン、3-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、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メトキシメチルシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシルアミノメチルトリエトキシシラン、などのアミノシラン化合物などが挙げられる。

【0072】

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

【0073】

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

【0074】

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)は、アルキルの炭素数が1~3である(メタ)アクリル酸アルキルを全単量体中40重量%以上含有する重合体を含有することが高剛性となるため好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)は、前記アルキルの炭素数が1~3である(メタ)アクリル酸アルキルを全単量体中40重量%以上含有する重合体のみからなるものであってもよいが、該重合体と共に、アルキルの炭素数が4~30である(メタ)アクリル酸アルキルを全単量体中40重量%以上含有する重合体も含有し、両者を配合してなるものであることが剛性、伸び、強度が向上するため好ましい。

【0075】

また、(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)は、アルキルの炭素数が1~3である(メタ)アクリル酸アルキルを全単量体中40重量%以上およびアルキルの炭素数が4~30である(メタ)アクリル酸アルキルを全単量体中40重量%以上含有する単量体混合物を共重合した重合体を含有する事でも剛性、伸び、強度が向上するため好ましい。

10

【0076】

次に、本発明で用いる(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の好適な態様の1つである、マクロモノマーを用いて重合した(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)について説明する。

【0077】

マクロモノマーを用いて重合した(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)は、上述した一般式(1)で表される反応性ケイ素基と重合性不飽和基を有する単量体(b1)、及び重合性不飽和基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体であるマクロモノマー(b2)を構成単量体とする重合体である。該重合体は、更に、アルキルの炭素数が1~3である(メタ)アクリル酸アルキルエステル(b3)を構成単量体としてもよい。なお、本願において「(メタ)アクリル」とは「アクリルおよび/またはメタクリル」を表す。

20

【0078】

(反応性ケイ素基と重合性不飽和基を有する単量体(b1))

反応性ケイ素基と重合性不飽和基を有する単量体(b1)としては、例えば、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン、(メタ)アクリロキシメチルトリメトキシシラン、(メタ)アクリロキシメチルジメトキシメチルシランなどの(メタ)アクリロキシ基と反応性ケイ素基を有する化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニル基と反応性ケイ素基を有する化合物等が挙げられる。これら化合物は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0079】

反応性ケイ素基と重合性不飽和基を有する単量体(b1)の総含有量は、マクロモノマーを用いて重合した(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)を構成する全単量体に対し0.1~50重量%が好ましく、0.5~30重量%がより好ましく、1~20重量%がさらにより好ましい。

【0080】

(マクロモノマー(b2))

マクロモノマー(b2)は、重合性不飽和基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体である。マクロモノマー(b2)は、これ自体が重合体であるが、前記重合性不飽和基によって、反応性ケイ素基と重合性不飽和基を有する単量体(b1)と共重合することができ、(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)を構成する単量体である。

40

【0081】

マクロモノマー(b2)の主鎖骨格は(メタ)アクリル酸エステル系重合体である。マクロモノマー(b2)の主鎖骨格を構成する単量体としては、特に限定されず、各種のものを用いることができる。(メタ)アクリル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸tert-ブチル、(メタ)アクリル酸n-

50

ペンチル、(メタ)アクリル酸 n - ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸 n - ヘプチル、(メタ)アクリル酸 n - オクチル、(メタ)アクリル酸 2 - エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸 2 - メトキシエチル、(メタ)アクリル酸 3 - メトキシブチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸 2 - ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸のエチレンオキシド付加物、(メタ)アクリル酸 2, 2, 2 - トリフルオロエチル、(メタ)アクリル酸 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、(メタ)アクリル酸 3, 3, 4, 4, 4 - ペンタフルオロブチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロエチル - 2 - パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸ビス(トリフルオロメチル)メチル、(メタ)アクリル酸 2 - トリフルオロメチル - 2 - パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸 2 - パーフルオロヘキサデシルエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸クロロエチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸 2 - アミノエチル等が挙げられる。

10

【0082】

更に、上記(メタ)アクリル系単量体と共重合性を示す他の単量体を用いてもよい。他の単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸等のスチレン系単量体；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニル単量体；マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル等のマレイン酸およびその誘導体；フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステル等のフマル酸およびその誘導体；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル系単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン系単量体；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン系単量体；(メタ)アクリルアミド；(メタ)アクリロニトリル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニル系単量体が挙げられる。他の単量体は1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

20

30

【0083】

マクロモノマー(b2)は、重合性不飽和基を有しており、これによって重合性を示すものである。マクロモノマー(b2)において、重合性不飽和基は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体の分子鎖末端および側鎖のいずれに導入されていてもよいが、接着性の点から、分子鎖末端に導入されていることが好ましい。

【0084】

マクロモノマー(b2)が有する重合性不飽和基としては、一般的なラジカル重合法において重合性を示す不飽和基であれば特に限定されず、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、メタリル基などが挙げられる。良好な重合性を示すことからアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

40

【0085】

マクロモノマー(b2)に重合性不飽和基を導入する方法は特に限定されず、例えば以下の(viii)~(x)に示されるような方法を用いることができる。

(viii) 反応性の異なる2種の重合性不飽和基を有する単量体(例えばアクリル酸アリルなど)を(メタ)アクリル構造を有するモノマーとともに共重合する方法。

(ix) 重合性不飽和基と反応性官能基(Z基)を有する化合物(たとえば、アクリル酸、アクリル酸 2 - ヒドロキシエチル)を、(メタ)アクリル構造を有するモノマーとともに

50

に共重合した後、重合性不飽和基とZ基に反応する官能基とを有する化合物（たとえば、（メタ）アクリル酸ジエチルイソシアネートなど）を反応させる方法。

（x）リビングラジカル重合法によって（メタ）アクリル構造を有するモノマーを重合した後、分子鎖末端に重合性不飽和基を導入する方法。

【0086】

なお、これらの方法は任意に組合せて用いてもよい。

これらの方法のうち、分子鎖末端に重合性不飽和基を導入することができるので（x）の方法を用いることが好ましい。「リビングラジカル重合法」は、例えば、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティー（J. Am. Chem. Soc.）、1994年、116巻、7943頁に示されているようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、特表2003-500378号公報に示されているようなニトロオキサイドラジカルを用いるもの、特開平11-130931号公報に示されているような有機ハロゲン化物やハロゲン化スルホニル化合物などを開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合（Atom Transfer Radical Polymerization：ATRP法）などが挙げられる。末端に重合性不飽和基を導入しやすいことから原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。

10

【0087】

また、特開2001-040037号公報に示されているようなメタロセン触媒と分子中に反応性ケイ素基を少なくとも1つ以上有するチオール化合物とを用いて（メタ）アクリル系重合体を得る方法を用いることも可能である。

20

【0088】

マクロモノマー（b2）が有する重合性不飽和基は、以下の一般式（7）で表される構造を有することが好ましい。



（式中、 R^6 は、水素またはメチル基を表す。Zはマクロモノマー（b2）の主鎖骨格を表す。）

【0089】

マクロモノマー（b2）の数平均分子量は1,000以上が好ましく、より好ましくは3,000以上、さらに好ましくは5,000以上であり、また、50,000以下が好ましく、より好ましくは30,000以下である。マクロモノマー（b2）の数平均分子量が小さいと、（メタ）アクリル酸エステル系重合体（B）の粘度が低くなるが、良好な接着性が得られなくなる傾向がある。一方、マクロモノマー（b2）の数平均分子量が大きすぎると、粘度が高くなりすぎ、取扱いが困難となる傾向がある。

30

【0090】

マクロモノマー（b2）の分子量分布（重量平均分子量（Mw）/数平均分子量（Mn））は特に限定されないが、狭いことが好ましく、2.0未満がより好ましく、1.6以下がさらに好ましく、1.5以下が特に好ましく、1.4以下がより特に好ましく、1.3以下がさらに特に好ましく、1.2以下が最も好ましい。

【0091】

マクロモノマー（b2）の数平均分子量（Mn）および重量平均分子量（Mw）は、GPC（ポリスチレン換算）により測定される値であり、その詳しい測定法は実施例に記載する。

40

【0092】

（メタ）アクリル酸エステル系重合体（B）はマクロモノマー（b2）とそれ以外の単量体により構成されるが、（メタ）アクリル酸エステル系重合体（B）の主鎖を幹鎖と呼び、マクロモノマー（b2）に由来する、前記幹鎖より分岐した高分子鎖を枝鎖と呼ぶ。幹鎖と枝鎖を構成する単量体は上述した単量体から構成され、特に限定されない。良好な接着性が得られることから、枝鎖のTgは幹鎖のTgよりも低いことが好ましい。

【0093】

幹鎖のTgは、好ましくは-60 ~ 150、より好ましくは0 ~ 130、さら

50

に好ましくは 30 ~ 100 である。

【0094】

枝鎖の Tg は、好ましくは -100 ~ 150、より好ましくは -90 ~ 100、さらに好ましくは -80 ~ 50 である。Tg は下記 Fox の式より求められる。

Fox の式：

$$1 / (Tg(K)) = (Mi / Tgi)$$

(式中、Mi は重合体を構成する単量体 i 成分の重量分率、Tgi は単量体 i のホモポリマーのガラス転移温度 (K) を表す。)

【0095】

ホモポリマーのガラス転移温度は、POLYMER HANDBOOK - FOURTH EDITION - (J. Brandrup ら) に記載のガラス転移温度 (Tg) を参考とする。Tg を Fox の式より計算する場合には、反応性ケイ素基を有する単量体は含めずに計算する。

10

【0096】

マクロモノマー (b2) の総含有量は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体 (B) を構成する全単量体に対し 1 ~ 50 重量% が好ましく、5 ~ 40 重量% がより好ましく、10 ~ 30 重量% がさらにより好ましい。

【0097】

マクロモノマー (b2) は、(メタ)アクリル酸エステル系重合体 (B) の分子鎖末端および側鎖のいずれに導入されていてもよいが、接着性の点から側鎖に導入されていることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系重合体 (B) 1 分子に含まれるマクロモノマー数は、平均して、好ましくは 0.01 以上、より好ましくは 0.03 以上、さらに好ましくは 0.05 以上であり、また、好ましくは 2.0 以下、より好ましくは 1.5 以下、さらに好ましくは 1.3 以下である。

20

【0098】

((メタ)アクリル酸アルキルエステル (b3))

(メタ)アクリル酸アルキルエステル (b3) を構成するアルキル基は、炭素数が 1 ~ 3 のものである。該 (b3) の具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸 n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピルが挙げられる。これらは 1 種類のみを使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

30

【0099】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル (b3) の総含有量は、柔軟性と高剛性を両立できる観点から、マクロモノマーを用いて重合した (メタ)アクリル酸エステル系重合体 (B) を構成する全単量体に対し 40 重量% 以上であることが好ましく、45 重量% 以上であることがより好ましく、50 重量% 以上であることが更に好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体 (A) との相溶性を確保するためには、70 重量% 以下であることが好ましく、65 重量% 以下であることがより好ましい。

【0100】

マクロモノマーを用いて重合した (メタ)アクリル酸エステル系重合体 (B) は、少なくとも、反応性ケイ素基と重合性不飽和基を有する単量体 (b1)、及びマクロモノマー (b2) を構成単量体とする重合体であるが、アルキルの炭素数が 1 ~ 3 である (メタ)アクリル酸アルキルエステル (b3) や、これら以外の単量体を構成単量体として含有してもよい。そのような単量体としては、(b1) ~ (b3) に該当しない (メタ)アクリル系単量体や、(メタ)アクリル系単量体以外の他の単量体が挙げられ、具体的には、上記マクロモノマー (b2) について例示した各種単量体を使用することが可能である。

40

【0101】

マクロモノマーを用いて重合した (メタ)アクリル酸エステル系重合体 (B) は、反応性ケイ素基と重合性不飽和基を有する単量体 (b1) を、他の単量体と共重合することで合成される。これにより、該重合体の主鎖中にランダムに反応性ケイ素基が導入され得る。しかし、(メタ)アクリル酸エステル系重合体 (B) に反応性ケイ素基をさらに導入す

50

るため、上述したような方法を併用することもできる。

【0102】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の単量体組成は、用途、目的により選択することができ、強度を必要とする用途では、ガラス転移温度(Tg)が比較的高いものが好ましく、0以上200以下が好ましく、20以上100以下のTgを有するものがより好ましい。なおTgは、上述したFoxの式より求められる。

【0103】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の数平均分子量は特に限定されないが、GPC測定によるポリスチレン換算分子量で、500~50,000が好ましく、500~30,000がより好ましく、1,000~10,000が特に好ましい。なかでも、耐湿熱試験後においても良好な接着性を発揮することから、(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の数平均分子量は3000以下であることが好ましい。

10

【0104】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)とポリオキシアルキレン系重合体(A)をブレンドする方法は、特開昭59-122541号公報、特開昭63-112642号公報、特開平6-172631号公報、特開平11-116763号公報等に提案されている。他にも、反応性ケイ素基を有するポリオキシプロピレン系重合体の存在下で(メタ)アクリル酸エステル系単量体の重合を行う方法が利用できる。

【0105】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の重量比(A):(B)は95:5~50:50であることが好ましい。この範囲であると、柔軟性と高いせん断接着強度を示す硬化物を得ることができる。さらに、高剛性と柔軟性を両立する点で、(A):(B)は80:20~50:50であることが好ましく、70:30~50:50であることがより好ましい。

20

【0106】

<<エポキシ樹脂(C)>>

エポキシ樹脂(C)としては、少なくとも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C1)と、(C2)成分であるアミノフェノール型エポキシ樹脂および/またはナフタレン型エポキシ樹脂とを併用する。本発明においては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C1)と、(C2)成分とを併用することによって、硬化前のB剤は高いチキソ性を示すと共に、硬化後には、高温下での弾性率の低下が抑制された硬化物を形成することができる。

30

【0107】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C1)は、ビスフェノールAに由来する構造とエポキシ基を有する化合物である。具体的には、エピクロルヒドリンとビスフェノールAの縮合反応により製造されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブROMビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、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等が挙げられる。

【0108】

(C2)成分は、アミノフェノール型エポキシ樹脂と、ナフタレン型エポキシ樹脂のいずれか一方であるか、又は両樹脂を併用してもよい。

40

アミノフェノール型エポキシ樹脂(C2)は、アミノフェノールに由来する構造とエポキシ基を有する化合物である。具体的には、トリグリシジルp-アミノフェノール、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂等が挙げられる。

ナフタレン型エポキシ樹脂(C2)は、ナフタレン骨格とエポキシ基を有する化合物である。具体的には、1,6-ビス(グリシジルオキシ)ナフタレン等が挙げられる。

【0109】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C1)と(C2)成分の使用比率は特に限定されないが、チキソ性向上及び硬化物の弾性率の低下抑制の観点から、重量比で10:90~90:10が好ましく、20:80~80:20がより好ましく、30:70~70:30がさらに好ましく、40:60~60:40が特に好ましい。

50

【0110】

エポキシ樹脂(C)は、(C1)と(C2)成分のみを含むものであってもよいし、これらに加えて、その他のエポキシ樹脂を含むものであってもよい。エポキシ樹脂(C)の総重量に対する(C1)と(C2)成分の合計重量の割合としては特に限定されないが、50~100重量%であることが好ましく、70~100重量%であることがより好ましく、90~100重量%であることがさらに好ましい。

【0111】

(C1)と(C2)成分以外のエポキシ樹脂としては特に限定されないが、例えば、エピクロロヒドリン-ビスフェノールF型エポキシ樹脂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、p-オキシ安息香酸グリシジルエーテルエステル型エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-o-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。

【0112】

エポキシ樹脂(C)としては、エポキシ基を1分子中に少なくとも2個有するエポキシ樹脂が、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。

【0113】

エポキシ樹脂(C)の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の合計と、エポキシ樹脂(C)の重量比[(A+B):(C)]が、90:10~50:50になるように用いることが好ましい。(A+B)の割合が90%より大きくなると強度が低下し、50%より小さくなると柔軟性が低下し、硬くなりすぎる。さらに、80:20~60:40が柔軟性と強度のバランスの点でより好ましい。

【0114】

ヤング率は剛性を示す指標であり、本発明の硬化性組成物を硬化してなる硬化物が示すヤング率のコントロールは、本発明で規定したポリオキシアルキレン系重合体(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)とエポキシ樹脂(C)の重量比により任意に調整することが可能である。例えば、23で測定するヤング率が100MPa未満の硬化物を調整するためには、(A):(B)が95:5~60:40とし、(A+B):(C)が90:10~60:40とすることが好ましい。

【0115】

また、23で測定するヤング率が100MPa以上の硬化物を調整するためには、(A):(B)が80:20~50:50とし、(A+B):(C)が70:30~50:50とすることが好ましい。

【0116】

<<三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤(D)>>

エポキシ樹脂(C)を硬化させるためのエポキシ樹脂硬化剤(D)としては、三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤を用いることが好ましい。三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤(D)を用いることによって、高剛性、高強度、高伸びの硬化物を得ることができる。

【0117】

三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤(D)としては、三級アミンを有する化合物であれば使用できる。具体的には、例えば、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ジアミノプロパン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ジアミノヘキサン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N-メチル-N-(ジメチルアミノプロピル)アミノエタノール、(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチ

10

20

30

40

50

ル)フェノール、トリプロピルアミン、DBU、DBN及び、これら三級アミン類の塩類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、2種以上併用してもよく、(D)成分以外の公知のエポキシ樹脂硬化剤をさらに添加しても良い。

【0118】

三級アミンを有するエポキシ樹脂硬化剤(D)は、芳香族アミンである事が好ましく、アミノ基を3つ以上有することがさらに好ましい。具体的には、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを例示する事が出来る。

【0119】

エポキシ樹脂硬化剤(D)の使用量は、エポキシ樹脂(C)100重量部に対し、0.1~60重量部であることが好ましく、0.1~45重量部であることがより好ましく、0.5~30重量部であることがさらに好ましい。

10

【0120】

<<ヒュームドシリカ(E)>>

ヒュームドシリカ(E)は、A剤とB剤のいずれか又は双方に配合される。ヒュームドシリカ(E)を配合することによって、硬化前のA剤及び/又はB剤は粘度が上昇することに加えて、高いチキソ性を示し、硬化後には、高温下での弾性率の低下が抑制された硬化物を形成することができる。

【0121】

ヒュームドシリカ(E)としては特に限定されず、市販のものを使用することができる。高いチキソ性が得られることから、BET法による比表面積は $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましく、 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が更に好ましい。室温で取り扱い可能な硬化性組成物が得られることから、 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

20

【0122】

疎水性のヒュームドシリカと、親水性のヒュームドシリカいずれも使用することができる。ここで、疎水性のヒュームドシリカとは、ヒュームドシリカ表面の水酸基と有機化合物の反応を利用することで、有機ケイ素化合物、シリコンオイルなどの官能基を化学的に粒子表面に固定化し、粒子を疎水化したものを指す。表面処理剤としては、具体的には、ジメチルジクロロシラン、ポリジメチルシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリクロロシラン等が使用されるが、これらに限定されるものではない。親水性ヒュームドシリカは、上記表面処理がなされていないヒュームドシリカのことを指し、粒子は親水性を示す。

30

【0123】

疎水性のヒュームドシリカと親水性のヒュームドシリカはそれぞれ単独で使用してもよいが、チキソ性向上及び硬化物の弾性率の低下抑制の観点から、疎水性のヒュームドシリカと親水性のヒュームドシリカを併用することが好ましい。その場合、疎水性のヒュームドシリカと親水性のヒュームドシリカの使用比率は、重量比で10:90~90:10が好ましく、20:80~80:20がより好ましい。

【0124】

ヒュームドシリカ(E)の使用量は、ヒュームドシリカ(E)をA剤に配合する場合は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の合計100重量部に対し、1重量部以上であることが好ましく、3重量部以上であることがより好ましく、5重量部以上であることがさらに好ましく、また、40重量部以下であることが好ましく、30重量部以下であることがより好ましく、20重量部以下であることがさらに好ましい。ヒュームドシリカ(E)をB剤に配合する場合は、エポキシ樹脂(C)100重量部に対し、1重量部以上であることが好ましく、2重量部以上であることがより好ましく、3重量部以上であることがさらに好ましく、40重量部以下であることが好ましく、30重量部以下であることが好ましく、20重量部以下であることがさらに好ましい。

40

【0125】

50

<< シラノール縮合触媒 (F) >>

本発明では、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) および (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (B) の反応性ケイ素基を縮合させる反応を促進し、重合体を鎖延長または架橋させる目的で、シラノール縮合触媒 (F) を使用することが好ましい。

【0126】

シラノール縮合触媒 (F) としては、例えば有機錫化合物、カルボン酸金属塩、アミン化合物、カルボン酸、アルコキシ金属、などが挙げられる。

【0127】

有機錫化合物の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクタノエート、ジブチル錫ビス(ブチルマレエート)、ジブチル錫ジアセテート、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)、ジオクチル錫ビス(アセチルアセトナート)、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジステアレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、ジオク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などが挙げられる。

【0128】

カルボン酸金属塩の具体例としては、カルボン酸錫、カルボン酸ビスマス、カルボン酸チタン、カルボン酸ジルコニウム、カルボン酸鉄、などが挙げられる。カルボン酸金属塩としては下記のカルボン酸と各種金属を組み合わせることができる。

【0129】

アミン化合物の具体例としては、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン、などのアミン類；ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5(DBN)、などの含窒素複素環式化合物；グアニジン、フェニルグアニジン、ジフェニルグアニジンなどのグアニジン類；ブチルピグアニド、1-o-トリルピグアニドや1-フェニルピグアニドなどのピグアニド類；アミノ基含有シランカップリング剤；ケチミン化合物などが挙げられる。

【0130】

カルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ネオデカン酸、パーサチック酸などが挙げられる。

【0131】

アルコキシ金属の具体例としては、テトラブチルチタネートチタンテトラキス(アセチルアセトナート)、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトセテート)などのチタン化合物や、アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートなどのアルミニウム化合物類、ジルコニウムテトラキス(アセチルアセトナート)などのジルコニウム化合物類が挙げられる。

【0132】

シラノール縮合触媒 (F) を使用する場合、その使用量としては、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) と (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (B) の合計 100 重量部に対して、0.001 ~ 20 重量部が好ましく、更には 0.01 ~ 15 重量部がより好ましく、0.01 ~ 10 重量部が特に好ましい。

【0133】

<< 水 (G) >>

本発明の組成物の B 剤に、水 (G) を添加しても良い。水を添加することにより、A 剤と B 剤を混合したときにポリオキシアルキレン系重合体 (A)、(メタ) アクリル酸エステル系重合体 (B) の硬化が促進される。

【0134】

水 (G) の添加量は、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) と (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (B) の合計 100 重量部に対して、0.1 ~ 10 重量部が好ましく、0.

10

20

30

40

50

1 ~ 5 重量部がより好ましく、0.1 ~ 2 重量部がさらに好ましい。また、本発明の組成物は、A 剤及び B 剤に加えて、水 (G) を含む C 剤を含むものであってもよい。この場合、本発明の組成物は 3 液型のものとなる。

【 0 1 3 5 】

<< その他の添加剤 >>

本発明の組成物には、ポリオキシアルキレン系重合体 (A)、(メタ) アクリル酸エステル系重合体 (B)、エポキシ樹脂 (C)、エポキシ樹脂硬化剤 (D)、ヒュームドシリカ (E)、シラノール縮合触媒 (F)、水 (G) の他に、添加剤として、ヒュームドシリカ以外の充填剤、接着性付与剤、タレ防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、粘着付与樹脂、その他の樹脂、を添加しても良い。また、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、可塑剤、溶剤、希釈剤、光硬化性物質、酸素硬化性物質、表面性改良剤、シリケート、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、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、防かび剤、難燃剤、発泡剤などが挙げられる。

10

【 0 1 3 6 】

< 充填剤 >

本発明の組成物には、ヒュームドシリカ以外の充填剤を配合することができる。そのような充填剤としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、クレー、タルク、酸化チタン、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、湿式シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、アルミナ、カーボンブラック、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、PVC 粉末、PMMA 粉末、ガラス繊維およびフィラメント等が挙げられる。

20

【 0 1 3 7 】

ヒュームドシリカ以外の充填剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) と (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (B) の合計 100 重量部に対して、1 ~ 300 重量部が好ましく、特に 10 ~ 250 重量部が好ましい。

【 0 1 3 8 】

組成物の軽量化 (低比重化) の目的で、有機バルーン、無機バルーンを添加してもよい。

【 0 1 3 9 】

< 接着性付与剤 >

本発明の組成物には、接着性付与剤を添加することができる。

接着性付与剤としては、シランカップリング剤、シランカップリング剤の反応物を添加することができる。

30

【 0 1 4 0 】

シランカップリング剤の具体例としては、
 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - - アミノエチル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - - アミノエチル - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン、(2 - アミノエチル) アミノメチルトリメトキシシランなどのアミノ基含有シラン類；
 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、
 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、
 - イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、
 - 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；
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト基含有シラン類；
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - (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等のエポキシ基含有シラン類、
 が挙げられる。

40

【 0 1 4 1 】

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。また、各種シランカップリング剤の反応物も使用できる。

50

【0142】

シランカップリング剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の合計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。

【0143】

<タレ防止剤>

本発明の組成物には、必要に応じてタレを防止し、作業性を良くするためにタレ防止剤を添加しても良い。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。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。

10

【0144】

タレ防止剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の合計100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましい。

【0145】

<酸化防止剤>

本発明の組成物には、酸化防止剤(老化防止剤)を使用することができる。酸化防止剤を使用すると硬化物の耐候性を高めることができる。酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、ポリフェノール系が例示できる。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。

20

【0146】

酸化防止剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の合計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。

【0147】

<光安定剤>

本発明の組成物には、光安定剤を使用することができる。光安定剤を使用すると硬化物の光酸化劣化を防止できる。光安定剤としてベンゾトリアゾール系、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系化合物等が例示できるが、特にヒンダードアミン系が好ましい。

30

【0148】

光安定剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の合計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。

【0149】

<紫外線吸収剤>

本発明の組成物には、紫外線吸収剤を使用することができる。紫外線吸収剤を使用すると硬化物の表面耐候性を高めることができる。紫外線吸収剤としてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチレート系、置換トリル系及び金属キレート系化合物等が例示できるが、特にベンゾトリアゾール系が好ましく、市販名チヌビンP、チヌビン213、チヌビン234、チヌビン326、チヌビン327、チヌビン328、チヌビン329、チヌビン571(以上、BASF製)が挙げられる。

40

【0150】

紫外線吸収剤の使用量は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の合計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。

【0151】

<粘着付与樹脂>

本発明の組成物には、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

50

いるものを使うことが出来る。

【0152】

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、水素添加テルペン樹脂、テルペン-フェノール樹脂、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、キシレン-フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、キシレン樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、スチレン系ブロック共重合体及びその水素添加物、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。

10

【0153】

粘着付与樹脂の使用量はポリオキシアルキレン系重合体(A)と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B)の合計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重量部であることがさらに好ましい。

【0154】

<<硬化性組成物の調製>>

本発明の硬化性組成物は、A剤として、ポリオキシアルキレン系重合体(A)、アクリル酸エステル系重合体(B)、エポキシ樹脂硬化剤(D)、その他の添加剤を配合し、B剤として、エポキシ樹脂(C)、その他の添加剤を配合し、A剤と、B剤を使用前に混合する2成分型として調製することが好ましい。ヒュームドシリカ(E)は、A剤とB剤のいずれか又は双方に配合すればよい。また、ポリオキシアルキレン系重合体(A)とアクリル酸エステル系重合体(B)の硬化反応を促進させるため、B剤に、シラノール縮合触媒(F)、及び/又は、水(G)を添加しても良い。

20

【0155】

本発明の硬化性組成物は、室温で硬化させてもよいし、加熱硬化させてもよい。異種材料を接着剤により接合する場合において、特に加熱硬化させる場合には異種材料の線膨張係数の違いによる熱歪みが問題となる場合がある。通常、エポキシ系組成物や高剛性を有するウレタン系組成物などの反応硬化型接着剤は、加熱硬化すると、高い接着強度が得られると共に、柔軟性が大きく低下して、冷却する際に熱歪みが生じることがある。一方で、本発明の硬化性組成物は、高い接着強度が得られる程度に加熱硬化させてもヤング率は数MPa~数十MPaのゴム状であり、熱歪みの発生を抑制することができる。さらにその後の室温養生により高い剛性を発現できることから熱歪みの発生しない高剛性の接着剤を作製することが可能である。

30

【0156】

<<被着体の表面処理>>

本発明の硬化性組成物は、プラスチック、金属、複合材などの様々な被着体に対して良好な接着性を示すことが出来る。また、ポリプロピレンなどの非極性材料やポリフェニレンサルファイドなどの剛直な分子鎖を有するエンジニアリングプラスチックに対する接着剤として使用する場合には、これら被着体に対する接着性を高め、安定した接着強度を得るために、被着体を公知の方法で事前に表面処理することができる。例えば、サンディング処理、フレイム処理、コロナ放電、アーク放電、プラズマ処理などの表面処理技術を使うことができる。被着体へのダメージが少なく、安定した接着性が得られることから、プラズマ処理が好ましい。これらの表面処理は、成形時に使用され被着体表面に残存している離型剤を除去するためにも有効である。

40

【0157】

本発明の硬化性組成物は、被着体を接合した後、長時間の硬化(養生)工程を行うことで、目的の物性を発現するものであるが、被着体の接合後、硬化前の硬化性組成物を、比較的短時間の加熱工程に付すことによって半硬化物を得た後に、長時間の硬化(養生)工程を行うことが好ましい。この場合、本発明の構造用接着剤は、連続的に実施されるライン生産方式の中で被着体の接合を行うために好適に使用することができる。

50

【 0 1 5 8 】

上述した短時間の加熱工程における条件は特に限定されないが、例えば、温度として50～200、時間として1分～1時間などが挙げられる。

【 0 1 5 9 】

また、上記短時間の加熱工程の後に実施する、本発明の硬化性組成物が最終目的の物性を発現するための最終的な硬化（養生）工程の条件としても特に限定されないが、例えば、温度として5～50、時間として24時間～1週間などが挙げられる。

【 0 1 6 0 】

<<用途>>

本発明の組成物は接着剤組成物としての使用に適しており、建造物・船舶・自動車・道路などのシーリング材、接着剤、粘着剤、防水材、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、高剛性であるにもかかわらず柔軟性を兼ね備えており、前記用途のなかでも、接着剤、特に構造用接着剤として用いることがより好ましい。特に、アルミニウム-スチール、アルミニウム-複合材などの異種材料を接合する際には、両者の線膨張係数が異なることから、温度変化により熱歪みが発生する。そのような場合には熱変形に対応するために高い伸びを有する接着剤が好ましいため、本発明の硬化性組成物は前記異種材料の接合に好適に使用できる。異種材料の接合では腐食を防止するために接合部をシーラーで覆うことが好ましい。シーラーとしては、本願で示したような反応性ケイ素基を有する重合体を使用することが可能である。本発明の硬化性組成物が使用される用途としては、車両パネルなどの自動車部品、トラック、バスなど大型車両部品、列車車両用部品、航空機部品、船舶用部品、電機部品、各種機械部品などにおいて使用される接着剤として使用されることが好ましい。

【実施例】

【 0 1 6 1 】

以下に、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【 0 1 6 2 】

実施例中の数平均分子量は以下の条件で測定したGPC分子量である。

送液システム：東ソー製HLC-8120GPC

カラム：東ソー製TSK-GEL Hタイプ

溶媒：THF

分子量：ポリスチレン換算

測定温度：40

【 0 1 6 3 】

実施例中の末端基換算分子量は、水酸基価をJIS K 1557の測定方法により、ヨウ素価をJIS K 0070の測定方法により求め、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）を考慮して求めた分子量である。

【 0 1 6 4 】

実施例に示す重合体（Q）の末端1個あたりへの炭素-炭素不飽和結合の平均導入数は以下の計算式により算出した。

（平均導入数）=[ヨウ素価から求めた重合体（Q）の不飽和基濃度（mol/g）-ヨウ素価から求めた前駆重合体（P）の不飽和基濃度（mol/g）]/[水酸基価から求めた前駆重合体（P）の水酸基濃度（mol/g）]。

【 0 1 6 5 】

実施例に示す重合体（A）の末端1個あたりへのシリル基の平均導入数はNMR測定により算出した。

【 0 1 6 6 】

（合成例1）

数平均分子量が約2,000のポリオキシプロピレングリコールを開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にてプロピレンオキサイドの重合を行い、両末

10

20

30

40

50

端に水酸基を有する数平均分子量 28,500 (末端基換算分子量 17,700)、分子量分布 $M_w / M_n = 1.21$ のポリオキシプロピレン (P-1) を得た。得られた水酸基末端ポリオキシプロピレンの水酸基に対して 1.0 モル当量のナトリウムメトキシドを 28% メタノール溶液として添加した。真空脱揮によりメタノールを留去した後、水酸基末端ポリオキシプロピレンの水酸基に対して、1.0 モル当量のアリルグリシジルエーテルを添加して 130 で 2 時間反応を行った。その後、0.28 モル当量のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を添加してメタノールを除去し、さらに 1.79 モル当量の塩化アリルを添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。得られた未精製のアリル基末端ポリオキシプロピレン 100 重量部に対し、n-ヘキサン 300 重量部と、水 300 重量部を混合攪拌した後、遠心分離により水を除去した後、得られたヘキサン溶液に更に水 300 重量部を混合攪拌し、再度遠心分離により水を除去した後、ヘキサンを減圧脱揮により除去した。以上により、炭素-炭素不飽和結合を 2 個以上有する末端構造を有するポリオキシプロピレン (Q-1) を得た。重合体 (Q-1) は 1 つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合が平均 2.0 個導入されていることがわかった。

10

【0167】

得られた 1 つの末端部位に炭素-炭素不飽和結合を平均 2.0 個有するポリオキシプロピレン (Q-1) 100 重量部に対し白金ジビニルジシロキサン錯体 (白金換算で 3 重量% のイソプロパノール溶液) 36 ppm を加え、攪拌しながら、トリメトキシシラン 2.2 重量部をゆっくりと滴下した。その混合溶液を 90 で 2 時間反応させた後、未反応のトリメトキシシランを減圧下留去する事により、1 つの末端部位にトリメトキシシリル基を平均 1.6 個含み、1 分子当たりのケイ素基が平均 3.2 個、数平均分子量が 28,500 であ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 (A-1) を得た。

20

【0168】

(合成例 2)

脱酸素状態にした反応器に、臭化第一銅 0.42 重量部、ブチルアクリレート 20.0 重量部を添加し、加熱攪拌した。重合溶媒としてアセトニトリル 8.8 重量部、開始剤としてエチル 2-プロモアジペート 1.90 重量部を添加、混合し、混合液の温度を約 80 に調節した段階でペンタメチルジエチレントリアミン (以下、トリアミンと略す) を添加し、重合反応を開始した。次いで、ブチルアクリレート 80.0 重量部を逐次添加し、重合反応を進めた。重合途中、適宜トリアミンを追加し、重合速度を調整した。重合時に使用したトリアミンの総量は 0.15 重量部であった。モノマー転化率 (重合反応率) が約 95% 以上の時点で揮発分を減圧脱揮して除去し、重合体濃縮物を得た。

30

【0169】

上記濃縮物をトルエンで希釈し、ろ過助剤、吸着剤 (キョーワード 700 SEN: 協和化学製)、ハイドロタルサイト (キョーワード 500 SH: 協和化学製) を添加し、80 ~ 100 程度に加熱攪拌した後、固形成分を濾過除去した。ろ液を減圧濃縮し、重合体粗精製物を得た。

【0170】

重合体粗精製物、アクリル酸カリウム 1.98 重量部、4-ヒドロキシ-TEMPO 100 ppm、溶剤としてジメチルアセトアミド 100 重量部を添加し、70 で 3 時間反応させた後、溶媒を減圧留去し重合体濃縮物を得た。濃縮物をトルエンで希釈し、固形成分を濾過除去した。ろ液を減圧濃縮し、片末端にアクリロイル基を有する数平均分子量が 10,500 (GPC 分子量)、分子量分布 (M_w / M_n) が 1.18 であるマクロモノマー (b2-1) を得た。

40

【0171】

(合成例 3)

攪拌機を備えた四口フラスコにイソブタノール 48.0 重量部を入れ、窒素雰囲気下、105 まで昇温した。そこに、メチルメタクリレート 60.0 重量部、ステアリルメタクリレート 10.0 重量部、合成例 2 で作製したマクロモノマー (b2-1) 20 重量部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10.0 重量部、3-メルカプトプロ

50

ピルトリメトキシシラン 7.2 重量部、及び 2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) 2.5 重量部をイソブタノール 22.7 重量部に溶解した混合溶液を 5 時間かけて滴下した。さらに 105 °C で 2 時間重合を行い、数平均分子量が 2, 120 (GPC 分子量) である反応性ケイ素基含有(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B-1)のイソブタノール溶液(固形分 60%)を得た。当該溶液の固形分のマクロモノマー当量は 0.018 mmol/g、反応性ケイ素基当量は 0.72 mmol/g である。

【0172】

(実施例 1)

合成例 1 で得られた反応性ケイ素基含有ポリオキシプロピレン重合体(A-1) 4.2 重量部と、合成例 3 で得られた(メタ)アクリル酸エステル系重合体(B-1)を固形分が 2.8 重量部となるように混合した後、イソブタノールを加熱脱揮した。得られた混合物にエポキシ樹脂硬化剤(D)として Ancamine K54 (2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール エポニック製) 7 重量部、シランカップリング剤として KBM-603 (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 信越化学工業(株)製) 2 重量部、ヒュームドシリカ(E)として、TS720 (疎水性ヒュームドシリカ CABOT製) 4 重量部、及び、AEROSIL 200 (親水性ヒュームドシリカ 日本アエロジル(株)製) 2 重量部を混合したものを A 剤とした。

【0173】

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂(C1)として jER828 (ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 三菱化学(株)製) 1.8 重量部、アミノフェノール型エポキシ樹脂(C2)として jER630 (トリグリシジル p-アミノフェノール、三菱化学(株)製) 1.8 重量部、ヒュームドシリカ(E)として、TS720 (疎水性ヒュームドシリカ CABOT製) 1.5 重量部、湿式シリカとしてサイロホービック 200 (疎水性コロイダルシリカ 富士シリシア化学(株)) 4 重量部、シラノール縮合触媒(F)としてネオスタン U-810 (ジオクチル錫ジラウレート 日東化成(株)製) 0.3 重量部、水 0.5 重量部を混合したものを B 剤とした。

【0174】

(粘度)

A 剤、B 剤それぞれの粘度を、治具として直径 2.5 mm の平行円板プレートを用い、ギャップを 0.5 mm に設定し、回転速度を 0.2 sec⁻¹ 又は 10 sec⁻¹ に設定して測定した。装置は TA インストルメンツ製レオメーター (ARES-G2) を使用した。得られた結果を表 1 に示す。また、10 sec⁻¹ での粘度に対する 0.2 sec⁻¹ での粘度の比率を粘度比として表 1 に示す。

【0175】

(複素弾性率 G*)

A 剤と B 剤を混合して厚さ約 2 mm のシートを作製し、80 °C で 15 分間の加熱後、さらに 23 °C 50% RH 条件下で 7 日間の養生を行い、更に追加養生を 80 °C で 1 日間行った。得られたシートから 10 mm x 40 mm の試験片を打ち抜き、粘弾性試験を -80 ~ 100 °C の範囲において周波数 1 Hz で行い、複素弾性率 G* を測定した。装置は TA インストルメンツ製レオメーター (ARES-G2) を使用した。23 °C 又は 80 °C での複素弾性率の測定結果を表 1 に示す。また、23 °C での複素弾性率に対する 80 °C での複素弾性率 x 100 の数値を保持率 (%) として表 1 に示す。

【0176】

(実施例 2 及び比較例 1-3)

表 1 に示す配合に変更した以外は実施例 1 と同様に組成物を作製して、粘度、及び複素弾性率の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0177】

なお、表 1 では以下の化合物を使用した。

(1) : 2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(エポニック社)

(2) : 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(信越化学

10

20

30

40

50

工業（株））

- (3) : 疎水性ヒュームドシリカ (CABOT社)
 (4) : 親水性ヒュームドシリカ (エボニック社)
 (5) : ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (三菱化学(株))
 (6) : トリグリシジルp-アミノフェノール (三菱化学(株))
 (7) : 1,6-ビス(グリシジルオキシ)ナフタレン (DIC(株))
 (8) : 疎水性湿式シリカ (富士シリシア化学(株))
 (9) : ジオクチル錫ジラウレート (日東化成(株))

【0178】

【表1】

10

| 組成 (重量部) | | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | |
|--|----------------------------|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| A剤 | ポリオキシアルキレン系 重合体 (A) | A-1 | 42 | 42 | 42 | 42 | |
| | (メタ) アクリル酸エス テル系重合体 (B) | B-1 | 28 | 28 | 28 | 28 | |
| | エポキシ樹脂硬化剤 (D) | Ancamine K54 ⁽¹⁾ | 7 | 7 | 7 | 7 | |
| | シランカップリング剤 | KBM-603 ⁽²⁾ | 2 | 2 | 2 | 2 | |
| | ヒュームドシリカ (E) | TS720 ⁽³⁾ | 4 | 4 | 4 | | |
| | | AEROSIL 200 ⁽⁴⁾ | 2 | 2 | 2 | | |
| | (A) : (B) | | 60 : 40 | 60 : 40 | 60 : 40 | 60 : 40 | 60 : 40 |
| A剤の総重量部 | | 85 | 85 | 85 | 79 | 79 | |
| B剤 | ビスフェノールA型 エポキシ樹脂 (C1) | JER828 ⁽⁵⁾ | 18 | 18 | 36 | 36 | 18 |
| | アミノフェノール型 エポキシ樹脂 (C2) | JER630 ⁽⁶⁾ | 18 | | | | 18 |
| | ナフタレン型 エポキシ樹脂 (C2) | EPICLON | | 18 | | | |
| | | HP-4032D ⁽⁷⁾ | | | | | |
| | 湿式シリカ | サイロホービック200 ⁽⁸⁾ | 4 | 4 | 4 | | |
| | ヒュームドシリカ (E) | TS720 ⁽³⁾ | 1.5 | 1.5 | 1.5 | | |
| | シラノール縮合触媒 (F) | ネオスタンU-810 ⁽⁹⁾ | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | 水 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| B剤の総重量部 | | 41.8 | 41.8 | 41.8 | 36.3 | 36.3 | |
| (A)+(B) : (C) | | 70 : 36 | 70 : 36 | 70 : 36 | 70 : 36 | 70 : 36 | |
| A剤 | 粘度 | 0.2 sec ⁻¹ (Pa·s) | 2210 | | | 58 | |
| | | 10 sec ⁻¹ (Pa·s) | 230 | | | 58 | |
| | | 粘度比 | 9.6 | | | 1.0 | |
| B剤 | 粘度 | 0.2 sec ⁻¹ (Pa·s) | 1650 | 2430 | 2410 | 8 | 2 |
| | | 10 sec ⁻¹ (Pa·s) | 45 | 80 | 95 | 7 | 1 |
| | | 粘度比 | 36.7 | 30.4 | 25.4 | 1.2 | 1.1 |
| 粘弾性試験 (80°C*15min+23°C*7days +80°C*1day) | | G*(MPa) @23°C | 100 | 115 | 135 | 135 | 115 |
| | | G*(MPa) @80°C | 53 | 43 | 30 | 30 | 30 |
| | | 保持率 (%) | 53 | 37 | 22 | 22 | 26 |

20

30

40

【0179】

表1で示されるように、エポキシ樹脂(C)として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(C1)と共に、アミノフェノール型エポキシ樹脂またはナフタレン型エポキシ樹脂(C2)を配合し、かつヒュームドシリカ(E)を配合した実施例1及び2は、(C2)成分を配合していない比較例1、又は、ヒュームドシリカ(E)を配合していない比較例3と比較して、粘度比の数値が大きくチキソ性が高いこと、また、弾性率の保持率の数値が大きく常温から高温にかけて弾性率の低下が少ないことが分かる。

また、(C2)成分とヒュームドシリカ(E)をいずれも配合していない比較例2と、ヒュームドシリカ(E)は配合しているが(C2)成分を配合していない比較例1を対比すると、両比較例は弾性率の保持率の数値が同等であることから、(C2)成分を配合し

50

ていない系では、ヒュームドシリカ（E）を配合しても弾性率の保持率は改善しないことが分かる。

以上より、アミノフェノール型エポキシ樹脂またはナフタレン型エポキシ樹脂（C2）とヒュームドシリカ（E）を併用することによって特異的に、弾性率の低下を抑制できることが分かる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

| | | | |
|----------------|-------------------------|----------------|---------------|
| <i>C 0 8 K</i> | <i>3/36 (2006.01)</i> | <i>C 0 8 K</i> | <i>3/36</i> |
| <i>C 0 9 J</i> | <i>171/02 (2006.01)</i> | <i>C 0 9 J</i> | <i>171/02</i> |
| <i>C 0 9 J</i> | <i>133/04 (2006.01)</i> | <i>C 0 9 J</i> | <i>133/04</i> |
| <i>C 0 9 J</i> | <i>163/02 (2006.01)</i> | <i>C 0 9 J</i> | <i>163/02</i> |

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 9 / 1 6 3 8 0 4 (W O , A 1)

特開 2 0 1 8 - 1 6 5 3 5 9 (J P , A)

特開 2 0 0 7 - 1 9 1 6 3 3 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 1 6 9 8 5 (J P , A)

特表 2 0 1 1 - 5 2 6 9 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B名)

C 0 8 L 7 1 / 0 0 - 7 1 / 1 4

C 0 8 G 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 8

C 0 8 G 5 9 / 0 0 - 5 9 / 7 2

C 0 8 L 6 3 / 0 0 - 6 3 / 1 0

C 0 8 L 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 6

C 0 8 K 3 / 3 6

C 0 9 J 1 7 1 / 0 2

C 0 9 J 1 3 3 / 0 4

C 0 9 J 1 6 3 / 0 2