

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7649777号
(P7649777)

(45)発行日 令和7年3月21日(2025.3.21)

(24)登録日 令和7年3月12日(2025.3.12)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 L 71/00 (2006.01) C 0 8 L 71/00 A
 C 0 8 G 65/336 (2006.01) C 0 8 G 65/336
 C 0 8 L 33/04 (2006.01) C 0 8 L 33/04

請求項の数 17 (全46頁)

(21)出願番号	特願2022-511959(P2022-511959)	(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
(86)(22)出願日	令和3年3月22日(2021.3.22)	(74)代理人	110000556 弁理士法人有古特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/011754	(72)発明者	佐藤 章徳 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内
(87)国際公開番号	WO2021/200342	審査官	藤井 明子
(87)国際公開日	令和3年10月7日(2021.10.7)		
審査請求日	令和6年1月18日(2024.1.18)		
(31)優先権主張番号	特願2020-61829(P2020-61829)		
(32)優先日	令和2年3月31日(2020.3.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

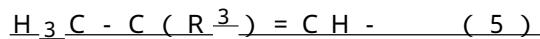
(54)【発明の名称】 ポリオキシアルキレン系重合体の混合物及び硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

いずれもポリオキシアルキレンの主鎖構造と、前記主鎖構造の末端に結合した末端構造を有する、ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)の混合物であって、前記末端構造が、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有し、

前記内部オレフィン基は、一般式(5)：



(式中、R³は、水素、または、置換または非置換の炭素数1～10のアルキル基、置換または非置換の炭素数6～10のアリール基、置換または非置換の炭素数7～10のアラルキル基を表す。)

で表され、

前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)1分子当たりの前記末端構造の数が、平均1.5以上であり、

前記ポリオキシアルキレン系重合体(B)1分子当たりの前記末端構造の数が、平均1.2以下であり、

前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)のそれぞれにおいて、前記末端構造中の加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数が、末端構造1個あたり平均して1.0より多く、

前記混合物全体において、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン

基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合が40～75%である、混合物。

【請求項2】

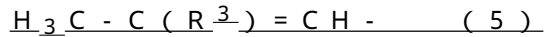
前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、前記末端構造を1分子中に2個以上有し、前記ポリオキシアルキレン系重合体(B)は、前記末端構造を1分子中に1個有する、請求項1に記載の混合物。

【請求項3】

いずれもポリオキシアルキレンの主鎖構造と、前記主鎖構造の末端に結合した末端構造を有する、ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)の混合物であって、

前記末端構造が、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有し、

前記内部オレフィン基は、一般式(5)：



(式中、 R^3 は、水素、または、置換または非置換の炭素数1～10のアルキル基、置換または非置換の炭素数6～10のアリール基、置換または非置換の炭素数7～10のアラルキル基を表す。)

で表され、

前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、前記末端構造を1分子中に2個以上有し、前記ポリオキシアルキレン系重合体(B)は、前記末端構造を1分子中に1個有し、

前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)のそれぞれにおいて、前記末端構造中の加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数が、末端構造1個あたり平均して1.0より多く、

前記混合物全体において、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合が40～75%である、混合物。

【請求項4】

前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、前記末端構造を1分子中に2個有する、請求項3に記載の混合物。

【請求項5】

前記混合物の硬化物の100%伸長時応力が0.30MPa以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の混合物。

【請求項6】

前記混合物全体において、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合が40～70%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の混合物。

【請求項7】

前記末端構造が、末端オレフィン基を有するエポキシ化合物に由来する部位を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の混合物。

【請求項8】

前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)のそれぞれにおいて、前記末端構造中の加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数が、末端構造1個あたり平均して2.0より多い、請求項1～7のいずれか1項に記載の混合物。

【請求項9】

前記加水分解性シリル基が、一般式(3)：



(式中、 R^2 は、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化水素基、または、 $(\text{R})_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を表す。 R は、同一又は異なって、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化水素基を表す。 Y は、同一又は異なって、水酸基または加水分解性基を表す。)

で表される、請求項1～8のいずれか1項に記載の混合物。

10

20

30

40

50

【請求項 10】

前記混合物全体において、前記加水分解性シリル基の数が末端構造 1 個あたり平均して 1.0 以上である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に混合物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の混合物を含有する、硬化性組成物。

【請求項 12】

1 分子当たり平均して 0.5 個以上 1.2 個未満の加水分解性シリル基を有し、前記混合物よりも、23 での粘度が低い重合体である反応性希釈剤 (D) をさらに含有する、請求項 11 に記載の硬化性組成物。

【請求項 13】

加水分解性シリル基を有する (メタ) アクリル酸エステル系重合体 (C) をさらに含有する、請求項 11 又は 12 に記載の硬化性組成物。

【請求項 14】

請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物の硬化物。

【請求項 15】

請求項 1、2、5 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の混合物を製造する方法であって、1 分子中に水酸基を平均 1.5 個以上有する開始剤と、1 分子中に水酸基を平均 1.2 個以下有する開始剤の混合物に、エポキシ化合物を重合させることで前記ポリオキシアルキレンの主鎖構造を形成する工程と、前記主鎖構造の末端に、前記末端構造を形成する工程を含む、製造方法。

【請求項 16】

前記 1 分子中に水酸基を平均 1.5 個以上有する開始剤は、1 分子中に水酸基を 2 個以上有し、前記 1 分子中に水酸基を平均 1.2 個以下有する開始剤は、1 分子中に水酸基を 1 個有する、請求項 15 に記載の製造方法。

【請求項 17】

請求項 3 又は 4 に記載の混合物を製造する方法であって、1 分子中に水酸基を 2 個以上有する開始剤と、1 分子中に水酸基を 1 個有する開始剤の混合物に、エポキシ化合物を重合させることで前記ポリオキシアルキレンの主鎖構造を形成する工程と、前記主鎖構造の末端に、前記末端構造を形成する工程を含む、製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体の混合物、及び、該混合物を含む硬化性組成物に関する。

【背景技術】**【0002】**

加水分解性シリル基を有する重合体は、湿分反応性ポリマーとして知られており、接着剤、シーリング剤、コーティング剤、塗料、粘着剤等の多くの工業製品に含まれており、幅広い分野で利用されている。

【0003】

このような重合体の主鎖骨格としては、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体などが知られているが、特に、加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体は、室温において比較的 low 粘度で取り扱い易く、また、反応後に得られる硬化物も良好な弾性を示すなどの特徴から、その適用範囲は広い。

【0004】

特許文献 1 では、加水分解性シリル基を少なくとも 1 つの末端に有するポリオキシアルキレン系重合体を含有する室温硬化性組成物が開示されており、該重合体の製造方法として、ポリオキシアルキレン系重合体の末端水酸基をアルコキシド基に変換した後、塩化ア

10

20

30

40

50

リル等の有機ハロゲン化物を反応させて、末端に炭素 - 炭素二重結合を導入し、さらに、ヒドロシラン類を付加反応させることで加水分解性シリル基に変換する方法が記載されている。

【0005】

また、特許文献2では、1つの末端部位に2個以上の加水分解性シリル基を有するポリオキシアルキレン系重合体が開示されており、該重合体の製造方法としては、まず、重合体の末端水酸基をアルコキシド基に変換した後、炭素 - 炭素二重結合を有するエポキシ化合物を反応させ、さらに、塩化アリル等の炭素 - 炭素二重結合を有する有機ハロゲン化物を反応させることで、1つの末端部位に2以上の炭素 - 炭素二重結合を導入した後、ヒドロシラン類を付加反応させる方法が記載されている。

10

【0006】

一方、近年の建築市場では、ブリードアウトが生じにくいシーリング材が求められている。このため、シーリング材用の硬化性組成物において、従来のフタル酸エステル系可塑剤やPPG系可塑剤を使用せず、これら可塑剤の代わりに、重合体分子鎖の片末端にのみ加水分解性シリル基を導入した反応性希釈剤を配合する手法が検討されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開昭52 - 73998号公報

【文献】国際公開第2013 / 180203号

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このような反応性希釈剤を、加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン重合体を含む硬化性組成物に配合すると、ブリードアウトは抑制できるものの、硬化物の復元性（所定の変形を付与した後に元の形状に戻る能力）が低下する傾向がある。これに対処するため、ベースポリマーである加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の硬化物のモジュラス（所定の変形を付与するのに必要な応力、この場合は特にダンベル型試験体の伸長時応力）を上昇させることで、復元性を向上させる手法が考えられる。しかし、モジュラスが上昇すると柔軟性の低下につながり得るため、モジュラスは低く保持するほうが望ましい。

30

【0009】

本発明は、上記現状に鑑み、低いモジュラスを示しながら、復元性を高めた硬化物を形成可能な加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物、及び、それを含有する硬化性組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、末端構造に加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有するポリオキシアルキレン系重合体であって、重合体1分子当たりの末端構造の数が平均1.5以上（又は当該数が2以上）の重合体と、重合体1分子当たりの末端構造の数が平均1.2以下（又は当該数が1）の重合体によって混合物を構成し、各重合体における加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数が、末端構造1個あたり平均して1.0より多く、かつ、前記混合物全体における加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合を40～75%と比較的低めに設定することで、低いモジュラス（即ち、高い柔軟性）を示しながら、復元性が高い硬化物を形成可能な、加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物を提供できることを見出し、本発明に至った。

40

【0011】

すなわち、本発明の第一態様は、いずれもポリオキシアルキレンの主鎖構造と、前記主

50

鎖構造の末端に結合した末端構造を有する、ポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）の混合物であって、

前記末端構造が、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び／又は内部オレフィン基とを有し、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）1分子当たりの前記末端構造の数が、平均1.5以上であり、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）1分子当たりの前記末端構造の数が、平均1.2以下であり、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）のそれぞれにおいて、前記末端構造中の加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数が、末端構造1個あたり平均して1.0より多く、

前記混合物全体において、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合が40～75%である、混合物に関する。

好ましくは、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、前記末端構造を1分子中に2個以上有し、前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、前記末端構造を1分子中に1個有する。

本発明の第二態様は、いずれもポリオキシアルキレンの主鎖構造と、前記主鎖構造の末端に結合した末端構造を有する、ポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）の混合物であって、

前記末端構造が、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び／又は内部オレフィン基とを有し、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、前記末端構造を1分子中に2個以上有し、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（B）は、前記末端構造を1分子中に1個有し、

前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）及び（B）のそれぞれにおいて、前記末端構造中の加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数が、末端構造1個あたり平均して1.0より多く、

前記混合物全体において、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合が40～75%である、混合物に関する。

好ましくは、前記ポリオキシアルキレン系重合体（A）は、前記末端構造を1分子中に2個有する。

第一態様及び第二態様において、好ましくは、前記混合物の硬化物の100%伸長時応力が0.30MPa以下である。

好ましくは、前記混合物全体において、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合が40～70%である。

好ましくは、前記末端構造が、末端オレフィン基を有するエポキシ化合物に由来する部位を含む。

好ましくは、前記混合物全体において、前記末端構造中の加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数が、末端構造1個あたり平均して2.0より多い。

好ましくは、前記加水分解性シリル基が、一般式（3）：



（式中、 R^2 は、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化水素基、または、 $(R)_3SiO-$ で示されるトリオルガノシロキシ基を表す。 R は、同一又は異なって、炭素数1～20の置換または非置換の一価の炭化水素基を表す。 Y は、同一又は異なって、水酸基または加水分解性基を表す。）

で表される。

好ましくは、前記混合物全体において、前記加水分解性シリル基の数が末端構造1個あ

たり平均して 1.0 以上である。

また本発明は、前記混合物を含有する硬化性組成物にも関する。

好ましくは、前記硬化性組成物は、1分子当たり平均して0.5個以上1.2個未満の加水分解性シリル基を有し、前記混合物よりも、23 での粘度が低い重合体である反応性希釈剤(D)をさらに含有する。

好ましくは、前記硬化性組成物は、加水分解性シリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)をさらに含有する。

さらに本発明は、前記硬化性組成物の硬化物にも関する。

さらにまた、本発明は、第一態様に係る前記混合物を製造する方法であって、1分子中に水酸基を平均1.5個以上有する開始剤と、1分子中に水酸基を平均1.2個以下有する開始剤の混合物に、エポキシ化合物を重合させることで前記ポリオキシアルキレンの主鎖構造を形成する工程と、前記主鎖構造の末端に、前記末端構造を形成する工程を含む、製造方法にも関する。好ましくは、前記1分子中に水酸基を平均1.5個以上有する開始剤は、1分子中に水酸基を2個以上有し、前記1分子中に水酸基を平均1.2個以下有する開始剤は、1分子中に水酸基を1個有する。

加えて、本発明は、第二態様に係る前記混合物を製造する方法であって、1分子中に水酸基を2個以上有する開始剤と、1分子中に水酸基を1個有する開始剤の混合物に、エポキシ化合物を重合させることで前記ポリオキシアルキレンの主鎖構造を形成する工程と、前記主鎖構造の末端に、前記末端構造を形成する工程を含む、製造方法にも関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、低いモジュラスを示しながら、還元性を高めた硬化物を形成可能な、加水分解性シリル基含有ポリオキシアルキレン系重合体の混合物、及び、それを含有する硬化性組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下に本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0014】

<ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)の混合物>

本発明の混合物に含まれるポリオキシアルキレン系重合体(A)と、ポリオキシアルキレン系重合体(B)は、それぞれ、ポリオキシアルキレンの主鎖構造と、該主鎖構造の末端に結合した末端構造を有する。なお、本発明の混合物とは、実質的に、ポリオキシアルキレン系重合体(A)とポリオキシアルキレン系重合体(B)のみを含むものを指す。

【0015】

前記主鎖構造とは、オキシアルキレン繰り返し単位から構成される重合体主鎖のことをいう。主鎖構造は、直鎖状のものであってもよいし、分岐鎖状のものであってもよい。前記主鎖構造は、オキシアルキレン繰り返し単位のみから構成される重合体主鎖であるか、または、オキシアルキレン繰り返し単位に加えて、重合時に使用される開始剤に由来する構造を含み、これらのみから構成される重合体主鎖であることが好ましい。ここで、オキシアルキレン繰り返し単位とは、ポリエーテルを構成する繰り返し単位を指し、例えば、炭素数2~6、好ましくは炭素数2~4のオキシアルキレン単位のことをいう。

【0016】

ポリオキシアルキレンの主鎖構造としては特に限定されないが、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-ポリオキシブチレン共重合体等が挙げられる。好ましくはポリオキシプロピレンである。主鎖構造としては、1種のみを使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。また、ポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖構造と、ポリオキシアルキレン系重合体(B)の主鎖構造は同一でもよいし、異なってもよい。

【0017】

10

20

30

40

50

前記末端構造とは、前記主鎖構造を構成するオキシアルキレン繰り返し単位を含まない部位であって、前記主鎖構造の末端に結合した部位を指す。前記末端構造は、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有するものである。加水分解性シリル基、末端オレフィン基、内部オレフィン基のいずれも含まない末端基(例えば、主鎖構造の末端に結合したブチル基等)は、前記末端構造に該当しないものとする。

【0018】

例えば、ポリオキシアルキレン系重合体(A)の主鎖構造が直鎖状の場合、前記末端構造は重合体(A)1分子あたり最大2個存在する。重合体(A)の主鎖構造が分岐鎖状の場合、例えば前記分岐鎖が3分岐鎖の場合、末端構造は重合体(A)1分子あたり最大3個存在し、また、分岐鎖の構造によっては3個以上存在し得る。また、重合体(A)の主鎖構造が直鎖状と分岐鎖状の混合物である場合には、重合体1分子あたりの末端構造の数は平均して2~3の間の数値になり得る。前記末端構造は、酸素原子を介して、前記主鎖構造の末端に位置するオキシアルキレン単位に結合していることが好ましい。

10

【0019】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)は、それぞれ、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基と内部オレフィン基のいずれか一方又は双方とを有する末端構造を持つ。末端構造が加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有するとは、重合体に含まれる個々の末端構造が全て、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有することを意味するのではなく、多数の重合体分子を含む重合体(A)又は(B)の総体において、末端構造が加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有していればよいことを意味する。即ち、重合体(A)又は(B)に含まれるある1分子中の末端構造は、加水分解性シリル基のみを有し、末端オレフィン基又は内部オレフィン基を有しないものであってもよいし、また、末端オレフィン基と内部オレフィン基のいずれか一方又は双方を有するが、加水分解性シリル基を有しないものであってもよい。

20

【0020】

本発明の第一態様によると、ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、重合体1分子当たりの前記末端構造の数が、平均1.5以上であり、平均1.7以上が好ましく、平均1.9以上がより好ましい。また、重合体(A)1分子当たりの前記末端構造の数の上限値は特に限定されないが、平均4以下であることが好ましく、平均3以下であることがより好ましく、平均2以下であることが特に好ましい。第一態様において、重合体(A)は、前記末端構造を1分子中に2個以上有する重合体であることが好ましく、前記末端構造を1分子中に2個有する重合体であることがより好ましい。

30

【0021】

本発明の第二態様によると、ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、前記末端構造を1分子中に2個以上有する重合体である。重合体(A)1分子当たりの前記末端構造の数の上限値は特に限定されないが、4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、前記末端構造を1分子中に2個有する重合体であることが特に好ましい。尚、第二態様では、重合体1分子中の末端構造の数は、平均値によるものではない。

40

【0022】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)が直鎖状の主鎖構造を有する場合、分子鎖末端は2個存在するが、その2個の分子鎖末端がいずれも、前記末端構造を含むことで、ポリオキシアルキレン系重合体(A)は前記末端構造を1分子中に2個有することになる。このような直鎖状の主鎖構造を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)は、例えば、1分子中に水酸基を2個有する開始剤の存在下でエポキシ化合物を重合した後、加水分解性シリル基を導入する一段階又は二段階以上の反応を行うことで製造できる。

【0023】

また、ポリオキシアルキレン系重合体(A)が分岐鎖状の主鎖構造を有する場合、分子鎖末端は3個以上存在するが、そのうちの少なくとも2個の分子鎖末端(好ましくは、全

50

での分子鎖末端)が前記末端構造を含むことで、ポリオキシアルキレン系重合体(A)は前記末端構造を1分子中に2個以上有することになる。このような分岐鎖状の主鎖構造を有するポリオキシアルキレン系重合体(A)は、例えば、1分子中に水酸基を3個以上有する開始剤の存在下でエポキシ化合物を重合した後、加水分解性シリル基を導入する一段階又は二段階以上の反応を行うことで製造できる。

【0024】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、直鎖状の主鎖構造を有する重合体であることが好ましい。しかし、ポリオキシアルキレン系重合体(A)として、分岐鎖状の主鎖構造を有する重合体を使用してもよいし、直鎖状の主鎖構造を有する重合体と、分岐鎖状の主鎖構造を有する重合体を併用してもよい。

10

【0025】

本発明の第一態様によると、ポリオキシアルキレン系重合体(B)は、重合体1分子当たりの前記末端構造の数が、平均1.2以下であり、平均1.1以下が好ましく、平均1.0以下がより好ましい。また、重合体(B)1分子当たりの前記末端構造の数の下限値は特に限定されないが、平均0.5以上であることが好ましく、平均0.6以上であることがより好ましく、平均0.7以上であることが特に好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体(B)の主鎖構造は直鎖状であることが好ましい。また、重合体(B)が有する前記末端構造は、直鎖状の重合体(B)の両末端のうち片方の末端にのみ存在することがより好ましい。前記末端構造が、直鎖状の重合体(B)の片方の末端のみに存在する場合、前記末端構造は重合体(B)1分子あたり最大1個存在することになる。第一態様において、重合体(B)は、前記末端構造を1分子中に1個のみ有する重合体であることが好ましい。

20

【0026】

本発明の第二態様によると、ポリオキシアルキレン系重合体(B)は、前記末端構造を1分子中に1個のみ有する重合体である。このようなポリオキシアルキレン系重合体(B)は、例えば、1分子中に水酸基を1個のみ有する開始剤の存在下でエポキシ化合物を重合した後、加水分解性シリル基を導入する一段階又は二段階以上の反応を行うことで製造できる。これにより得られるポリオキシアルキレン系重合体は、1つの分子鎖末端に、前記開始剤に由来する構造を含む。例えば、開始剤としてブタノールを用いた場合、得られるポリオキシアルキレン系重合体は、1つの分子鎖末端にブチル基を含む。このような開始剤に由来する構造は、加水分解性シリル基、末端オレフィン基、内部オレフィン基のいずれも含まない前記末端基に該当する。

30

【0027】

尚、ポリオキシアルキレン系重合体(A)は、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを含む前記末端構造を有することに加えて、加水分解性シリル基、末端オレフィン基、内部オレフィン基のいずれも含まない前記末端基を有してもよいし、有しなくてもよい。一方、ポリオキシアルキレン系重合体(B)は、前記末端構造と、前記末端基の双方を有する。

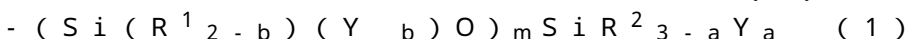
【0028】

前記加水分解性シリル基とは、加水分解及び脱水縮合することによりシロキサン結合を形成し互いに結合し得るシリル基をいう。ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)はそれぞれ、当該加水分解性シリル基を有することで、脱水縮合反応に基づく硬化性を示す。ポリオキシアルキレン系重合体(A)が有する加水分解性シリル基と、ポリオキシアルキレン系重合体(B)が有する加水分解性シリル基は、同一であってもよいし、異なってもよい。

40

【0029】

当該加水分解性シリル基は、具体的には、下記一般式(1)：



で表すことができる。式(1)中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、炭素数1~20の置換または非置換の一価の炭化水素基、または、 $(R^1)_3SiO-$ で示されるトリオ

50

ルガノシロキシ基を表す。R は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 20 の置換または非置換の一価の炭化水素基を表す。Y 及び Y は、同一又は異なって、水酸基または加水分解性基を表す。a は、0、1、2 又は 3 を表す。b は、0、1 又は 2 を表すが、m が 2 以上の場合、b としては異なる数字が併存してもよい。m は、0 ~ 19 の整数を表す。但し、 $a + m \times b$ は 1 以上の整数を表す。

【0030】

R¹ 又は R² が表す炭素数 1 ~ 20 の置換または非置換の一価の炭化水素基において、前記炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましく、1 ~ 3 がより更に好ましく、1 又は 2 が特に好ましい。前記炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基としては特に限定されないが、例えば、クロロ基等のハロゲン基、メトキシ基等のアルコキシ基、N、N - ジエチルアミノ基等のアミノ基等が挙げられる。

10

【0031】

前記トリオルガノシロキシ基における R は、炭素数 1 ~ 20 の置換または非置換の一価の炭化水素基を表す。前記炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 8 がより好ましく、1 ~ 6 がさらに好ましく、1 ~ 3 がより更に好ましく、炭素数 1 又は 2 が特に好ましい。前記炭化水素基が置換基を有する場合、該置換基としては特に限定されないが、例えば、クロロ基等のハロゲン基、メトキシ基等のアルコキシ基、N、N - ジエチルアミノ基等のアミノ基等が挙げられる。3 個の R は互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0032】

R¹ 及び R² としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、tert - ブチル基、n - ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基、n - ドデシル基等の無置換のアルキル基；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等の置換アルキル基；ビニル基、イソプロペニル基、アリル基などの不飽和炭化水素基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トルイル基、1 - ナフチル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；R がメチル基、フェニル基等である (R)₃SiO - で示されるトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。好ましくは置換又は無置換のアルキル基であり、より好ましくは、メチル基、エチル基、クロロメチル基、メトキシメチル基であり、さらに好ましくは、メチル基、エチル基であり、特に好ましくは、メチル基である。R¹ 及び R² としては、一種類の基のみを使用してよいし、二種類以上の基を併用してもよい。

20

30

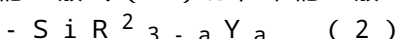
【0033】

Y 及び Y 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等が挙げられる。前記のアルコキシ基等は、置換基を有していてもよい。加水分解性が穏やかで取扱いやすいことから、アルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基がより好ましく、メトキシ基、エトキシ基がさらに好ましく、メトキシ基が特に好ましい。Y 及び Y としては、それぞれ、一種類の基のみを使用してよいし、二種類以上の基を併用してもよい。

【0034】

m は上述のとおり 0 ~ 19 の整数を表すが、0 を表すことが好ましい。m が 0 の時、前記一般式 (1) は、下記一般式 (2) :

40



で表される。この一般式 (2) においては a は 1、2 又は 3 を表す。

【0035】

一般式 (2) で表される加水分解性シリル基としては、例えば、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、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、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

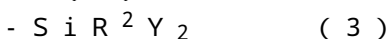
50

エトキシシリル基等が挙げられる。なかでも、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は、高い反応性を示し、良好な機械物性を有する硬化物が得られるため好ましい。反応性の観点からは、トリメトキシシリル基、(クロロメチル)ジメトキシシリル基、(メトキシメチル)ジメトキシシリル基がより好ましい。安定性の観点からは、メチルジメトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基がより好ましく、メチルジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基がさらに好ましい。また、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基は、製造が容易であるためより好ましい。中でも、メチルジメトキシシリル基が最も好ましい。

10

【0036】

前記一般式(2)において、重合体の貯蔵安定性および反応性と、硬化物の柔軟性を両立させるため、aは2を表すことが好ましい。aが2の時、前記一般式(2)は、下記一般式(3)：



で表される。式中、 R^2 とYはそれぞれ上述したものである。ただし、前記一般式(1)又は(2)において、異なるaを有する2種類以上の加水分解性シリル基を併用してもよい。

【0037】

前記末端オレフィン基とは、メチリデン基($H_2C=$)を有する炭素-炭素二重結合のことをいい、具体的には、下記一般式(4)：



で表すことができる。式(4)中、 R^3 は、水素、または、置換または非置換の炭素数1~10のアルキル基、置換または非置換の炭素数6~10のアリール基、置換または非置換の炭素数7~10のアラルキル基を表す。前記アルキル基の炭素数は1~8が好ましく、1~6がより好ましく、1~3がさらに好ましく、1又は2が特に好ましい。前記アリール基の炭素数は6~8が好ましく、6~7がより好ましい。前記アラルキル基の炭素数は7~8がより好ましい。前記アルキル基、アリール基、又はアラルキル基が置換基を有する場合、該置換基としては特に限定されないが、例えば、クロロ基等のハロゲン基、メトキシ基等のアルコキシ基、N,N-ジエチルアミノ基等のアミノ基が挙げられる。

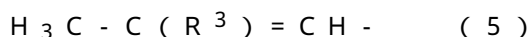
30

【0038】

R^3 としては、例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基等が挙げられる。特に、 R^3 としては、水素、アルキル基が好ましく、水素、メチル基、エチル基がより好ましく、水素、メチル基がさらに好ましい。また、重合体中に複数存在する R^3 は、互いに同じでも異なってもよい。

【0039】

前記内部オレフィン基とは、メチリデン基($H_2C=$)を有しない炭素-炭素二重結合のことをいい、具体的には、下記一般式(5)：



で表すことができる。式(5)中の R^3 は、通常、前記式(4)中の R^3 と同じ基を表すが、 R^3 の定義の範囲内で、式(4)中の R^3 とは異なる基を表してもよい。また、重合体中に複数存在する R^3 は、互いに同じでも異なってもよい。

40

【0040】

当該内部オレフィン基は、後述するように、前記末端オレフィン基の内部転移反応により生成し得る基である。末端オレフィン基がアリル基($R^3=H$)の場合、これの内部転移反応により生成する内部オレフィン基は、1-プロペニル基である。

【0041】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)は、それぞれ、その末端構造中に、加

50

水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有するものであるが、ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)のそれぞれにおいて、前記末端構造中の加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数は、末端構造1個あたり平均して1.0より多い。これにより、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物の硬化物は、前記合計数が末端構造1個あたり平均して1.0以下のポリオキシアルキレン系重合体の硬化物と比べて、加水分解性シリル基の導入量が同一の場合、低いモジュラスを示すことができる。重合体(A)及び(B)それぞれにおける前記合計数は、1.1以上が好ましく、1.3以上がより好ましく、1.5以上がさらに好ましく、2.0以上がより更に好ましい。さらに、2.0より大きいことが特に好ましく、2.5以上が最も好ましい。前記合計数の上限値は限定されないが、10以下が好ましく、8以下がより好ましく、6以下がさらに好ましく、5以下が特に好ましい。尚、ポリオキシアルキレン系重合体(A)における前記合計数と、ポリオキシアルキレン系重合体(B)における前記合計数は、同一であってもよいし、異なってもよい。

10

【0042】

前記末端構造1個あたりの加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数は、当業者が適宜決定することができる。一例として、後述のように水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体(E)に、末端オレフィン基を有するエポキシ化合物を反応させ、次いで、末端オレフィン基を有する有機ハロゲン化合物を反応させる方法を経てポリオキシアルキレン系重合体(A)若しくは(B)、又は(A)と(B)の混合物を製造する場合には、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体(E)が有する水酸基に対する前記エポキシ化合物の当量数(前記エポキシ化合物によって導入されるオレフィン基の個数)に、1(前記有機ハロゲン化合物によって導入されるオレフィン基の個数)を合計することで、前記合計数を算出することができる。その他、前記合計数は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)及び/又は(B)やその前駆中間体の、¹H NMRや滴定によるヨウ素価/水酸基価等の分析によっても算出することができる。

20

【0043】

本発明によると、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物は、前記混合物全体において、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計に対して加水分解性シリル基が占める割合を、比較的低くすることによって、低いモジュラスを維持しながら、還元性を高めた硬化物を形成することができる。即ち、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物全体において、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合は平均して40%以上75%以下である。当該割合を40%以上75%以下とすることで、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物を含む硬化物は、低いモジュラスと良好な還元性を両立することができる。

30

【0044】

重合体(A)と(B)の混合物全体における前記割合は、前記硬化物のモジュラスをより低下させるため、74%以下が好ましく、72%以下がより好ましく、70%以下がさらに好ましく、65%以下がよりさらに好ましく、59%以下が特に好ましい。また、重合体(A)と(B)の混合物全体における前記割合は、前記硬化物の還元性をより向上させるため、50%以上が好ましく、55%以上がより好ましく、60%以上がさらに好ましく、65%以上が特に好ましい。前記硬化物のモジュラスと還元性を両立させるためには、重合体(A)と(B)の混合物全体における前記割合は55%以上70%以下の範囲であることが好ましい。

40

【0045】

更に、ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)のそれぞれにおいて、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合は、平均して30%以上80%以下であることが好ましい。重合体(A)及び(B)それぞれにおける前記割合は、75%以下がより好ましく、70%以下がさらに好ましく、65%以下がより更に好ましく、60%以下が特に好ましい。

50

また、重合体(A)及び(B)それぞれにおける前記割合は、35%以上がより好ましく、40%以上がさらに好ましく、45%以上がより更に好ましく、50%以上が特に好ましい。尚、ポリオキシアルキレン系重合体(A)における前記割合と、ポリオキシアルキレン系重合体(B)における前記割合は、同一であってもよいし、異なってもよい。

なお、「加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合」は、「加水分解性シリル基導入率」としても表すこともできる。

【0046】

加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合は、 ^1H NMRにより決定することができる。例えば、末端オレフィン基がアリル基であり、後述のように加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物をヒドロシリル化反応させることで、加水分解性シリル基を末端構造に導入する場合、以下の各シグナルの積分値を用いて計算すればよい。

・加水分解性シリル基：シリル基に結合した CH_2 (0.6 ppm付近、2H)

・末端オレフィン基：メチリデン基の CH_2 (5.2 ppm付近、2H)

・内部オレフィン基：末端 CH_3 基に結合した CH (4.3 ppm付近と4.8 ppm付近の合計、1H)

なお、他のシグナルが重なる場合、そのシグナルの積分値については除外して計算する。

【0047】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物は、上述した加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数、及び、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合の双方を満足する範囲で、加水分解性シリル基を有するものである。当該加水分解性シリル基の数は、前記混合物全体において、末端構造1個あたり平均して0.7以上であることが好ましく、0.9以上であることがより好ましく、1.0以上であることがさらに好ましく、1.2以上であることがより更に好ましく、1.4以上であることが特に好ましく、1.5以上であることが最も好ましい。これにより、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物は良好な硬化性を示すことができる。前記加水分解性シリル基の数の上限は特に限定されないが、末端構造1個あたり平均して10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましく、2.5以下が特に好ましい。

【0048】

末端構造1個あたりの加水分解シリル基の数は、前述した「末端構造1個あたりの加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数」と、前述した「加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合」を掛け合わせることで算出することができる。

【0049】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)が有する、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基とを有する末端構造の具体的な構造は、特に限定されないが、加水分解性シリル基と末端オレフィン基とを有する末端構造の一例として、下記一般式(6)：

【0050】

10

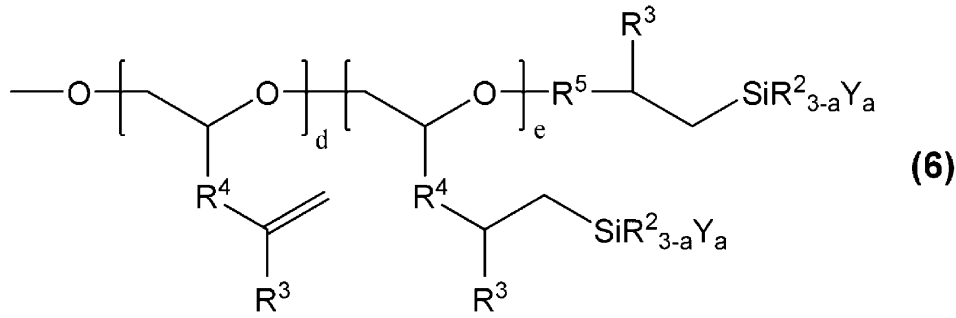
20

30

40

50

【化 1】



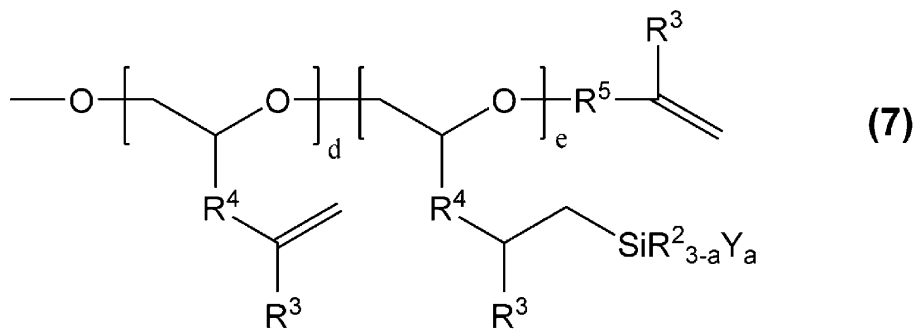
10

【0051】

を示すことができる。また、別の例として、下記一般式(7)：

【0052】

【化 2】



20

【0053】

を示すことができる。一般式(6)及び(7)中の左端の酸素原子は、ポリオキシアルキレンの主鎖構造の末端に位置するオキシアルキレン単位中の酸素を示す。当該一般式(6)及び(7)では、加水分解性シリル基として前述した一般式(2)で表される基を示しているが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0054】

一般式(6)及び(7)中、d及びeは、それぞれ、0以上の整数を表すが、dとeの合計は末端構造1個あたり平均して0より大きい。当該dとeの合計は0.1以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましく、1.0以上がより更に好ましい。さらに、1.0より大きいことが特に好ましく、1.5以上が最も好ましい。また、前記dとeの合計は9以下が好ましく、7以下がより好ましく、5以下がさらに好ましく、4以下が特に好ましい。

30

【0055】

R²及びR³はそれぞれ上述したものである。各式中に複数存在するR²又はR³は、互いに同じでも異なってもよい。

【0056】

一般式(6)及び(7)中、R⁴は、直接結合、又は、酸素原子を有していてもよい炭素数1~6の2価の有機基を表す。該有機基の炭素数は1~4が好ましく、1~2がより好ましく、2がさらに好ましい。R⁴としては、酸素原子を有していてもよい炭素数1~6の2価の有機基が好ましく、-CH₂-、-CH₂O-、-CH₂OCH₂-、-C(=O)-O-CH₂-がより好ましく、-CH₂OCH₂-がさらに好ましい。複数存在するR⁴は、互いに同じでも異なってもよい。

40

【0057】

一般式(6)及び(7)中、R⁵は、直接結合、又は、酸素原子を有していてもよい炭素数1~6の2価の有機基を表す。該有機基の炭素数は1~4が好ましく、1~2がより好ましく、1がさらに好ましい。R⁵としては、直接結合、炭素数1~6の2価の炭化水

50

素基が好ましく、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ がより好ましく、直接結合、 $-CH_2-$ がさらに好ましく、 $-CH_2-$ が特に好ましい。

【0058】

一般式(6)で表される末端構造は、 $(e+1)$ 個の加水分解性シリル基を有し、 d 個の末端オレフィン基を有する。一般式(7)で表される末端構造は、 e 個の加水分解性シリル基を有し、 $(d+1)$ 個の末端オレフィン基を有する。一般式(6)又は(7)中に示した、 d 個の末端オレフィン基含有単位と、 e 個の加水分解性シリル基含有単位が、それぞれ、後述する末端オレフィン基を有するエポキシ化合物に由来する部位に相当する。

【0059】

一般式(6)又は(7)で表される末端構造は、主鎖構造の1つの末端に結合した1つの末端構造を表すものである。式(6)又は(7)中には複数個の加水分解性シリル基及び/又は末端オレフィン基が示されているが、式(6)又は(7)はそれぞれ、2以上の末端構造を示すものではなく、1つの末端構造を示すものであり、1つの末端構造の中に、複数個の加水分解性シリル基及び/又は末端オレフィン基が存在していることを示している。また、式(6)又は(7)中には、主鎖構造を構成するオキシアルキレン繰り返し単位は示していない。つまり、式(6)又は(7)中に d 個又は e 個存在するカッコ内の構造は、主鎖構造を構成するオキシアルキレン繰り返し単位に該当するものではない。

【0060】

これらの一般式はあくまで説明のための例にすぎず、本発明における末端構造はこれらの化学構造に限定されるものではない。一般式(6)及び(7)に含まれる末端オレフィン基は、内部オレフィン基であってもよい。特に、複数存在する末端オレフィン基の一部は、内部オレフィン基であってもよい。また、 d 個の末端オレフィン基含有単位と、 e 個の加水分解性シリル基含有単位の結合順序は一般式(6)及び(7)で示した順序に限定されない。ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)が有する末端構造の具体的な構造式は、単一のものに限定されず、通常、種々の構造式が併存し得る。一般式(6)で表される末端構造と一般式(7)で表される末端構造も併存してよい。また、ポリオキシアルキレン系重合体(A)が有する末端構造と、ポリオキシアルキレン系重合体(B)が有する末端構造は、同一であってもよいし、異なってもよい。

【0061】

本発明の混合物におけるポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の割合は特に限定されないが、重量比で、95:5~20:80が好ましく、90:10~30:70がより好ましく、80:20~40:60が更に好ましく、75:25~50:50が特に好ましい。なお、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)はそれぞれ1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0062】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)それぞれの数平均分子量は、特に限定されないが、製造コストと重合体の作業性を両立する観点から、GPCにおけるポリスチレン換算分子量において好ましくは3,000~100,000、より好ましくは3,000~50,000であり、さらに好ましくは3,000~30,000である。

【0063】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)それぞれの分子量分布(Mw/Mn)は特に限定されないが、狭いことが好ましい。具体的には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。また、硬化物の耐久性や伸びを向上させる等、各種機械的物性を向上させる観点からは、1.2以下が好ましい。分子量分布(Mw/Mn)は、GPC測定により求められる数平均分子量と重量平均分子量から算出することができる。

【0064】

ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物は、該混合物を含む硬化性組成物の硬化物の柔軟性が維持できる点で、該混合物の硬化物の100%伸長時応力(100%モジュラス)が0.30MPa以下であることが好ましく、0.25MPa以下である

10

20

30

40

50

ことがより好ましく、0.20 MPa以下であることがさらに好ましい。一方で、硬化物の機械物性を維持するため、前記混合物の硬化物の100%伸長時応力は0.10 MPa以上であることが好ましく、0.12 MPa以上であることがより好ましく、0.15 MPa以上であることがさらに好ましい。ここで、前記混合物の硬化物の100%伸長時応力は、以下の条件にて測定した値として定義する。

【0065】

<混合物の硬化物の100%伸長時応力の測定方法>

重合体(A)と(B)の混合物/オクチル酸錫(II)/ラウリルアミン/蒸留水=40/1.2/0.2/0.24(重量比)の混合物を、3mm厚のシート状型枠に充填する。23℃、相対湿度50%下で1時間以上保管した後、70℃の乾燥機内で20時間養生し、シート状硬化物を得る。

10

得られた硬化物をJIS K 6251に従って3号ダンベル型に打ち抜き試験片を得る。得られた試験片を用い、23℃、相対湿度50%下で、オートグラフを用いて引張試験(引張速度200 mm/分)を行い、100%伸長時応力を測定する。

【0066】

<ポリオキシアルキレン系重合体(A)若しくは(B)、又は重合体(A)と(B)の混合物の製造方法>

次にポリオキシアルキレン系重合体(A)若しくは(B)、又は重合体(A)と(B)の混合物を製造する方法について説明する。尚、前記混合物を製造するには、ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)をそれぞれ個別に合成した後、両重合体を混合してもよいし、一つの系でポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)を同時に合成することもできる。

20

ポリオキシアルキレン系重合体(A)若しくは(B)、又は、一つの系でポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)を同時に合成する場合の重合体(A)と(B)の混合物は、いずれも、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体(E)に対し、水酸基の反応性を利用して、末端構造1個あたり平均して1.0より多い個数の末端オレフィン基を導入した後、該末端オレフィン基との反応性を有する加水分解性シリル基含有化合物を反応させて加水分解性シリル基を導入することで製造できる。

【0067】

以下、ポリオキシアルキレン系重合体(A)若しくは(B)、又は重合体(A)と(B)の混合物を製造する方法を具体的に説明するが、以下の記載に限定されるものではない。まず、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体(E)に対し、末端オレフィン基を有するエポキシ化合物(8)を反応させ、さらに、末端オレフィン基を有する有機ハロゲン化合物(10)を反応させて、重合体の末端構造1個あたり平均して1.0より多い個数の末端オレフィン基を導入する。次に、該末端オレフィン基に対し、加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物(12)をヒドロシリル化反応させることで、加水分解性シリル基を末端構造に導入してポリオキシアルキレン系重合体(A)若しくは(B)、又は重合体(A)と(B)の混合物を得る。以上の製造方法において、重合体の末端構造の反応は、例えば、次の反応式により表すことができる。なお、式中、Xはハロゲンを表し、Mはアルカリ金属を表す。

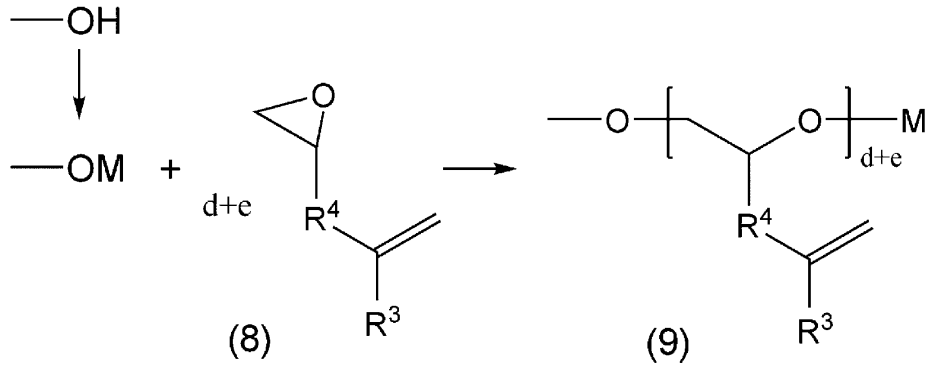
30

40

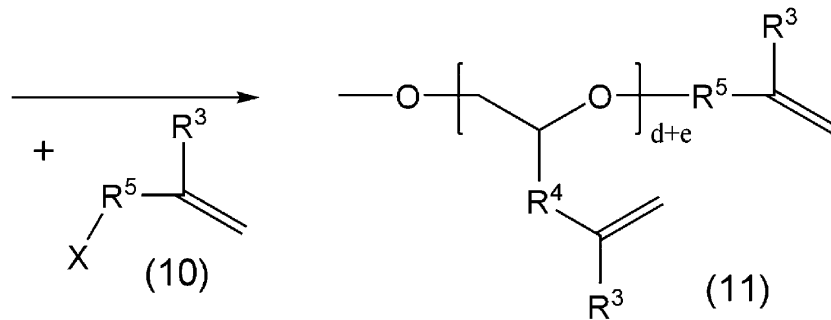
【0068】

50

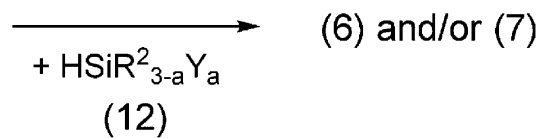
【化 3】



10



20



【0069】

本発明では、加水分解性シリル基を導入する際に、反応が可能な全ての末端オレフィン基と前記ヒドロシラン化合物を反応させるのではなく、反応率を抑制して一部の末端オレフィン基を未反応のまま残留させることで、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合が40～75%の範囲を満足する、ポリオキシアリケン系重合体(A)若しくは(B)、又は重合体(A)と(B)の混合物を得ることができる。

30

【0070】

内部オレフィン基は、前記ヒドロシリル化反応の際に副反応として、末端オレフィン基が内部転移反応(異性化)することで生成し得る。生成した内部オレフィン基はヒドロシリル化活性が低いため、ヒドロシリル化反応においてヒドロシラン化合物と反応することなく、ポリオキシアリケン系重合体(A)及び/又は(B)に残留することになる。

40

【0071】

以下、ポリオキシアリケン系重合体(A)若しくは(B)、又は重合体(A)と(B)の混合物を製造する方法の一実施形態を詳述するが、ポリオキシアリケン系重合体(A)若しくは(B)、又は重合体(A)と(B)の混合物を製造する方法は以下の記載に限定されるものではない。

【0072】

(重合)

ポリオキシアリケン系重合体の主鎖構造は、従来公知の方法によって、水酸基を有する開始剤にエポキシ化合物を重合させることで形成することができ、これによって水酸基末端ポリオキシアリケン系重合体(E)が得られる。具体的な重合方法としては特に限

50

定されないが、分子量分布 (M_w / M_n) の小さい水酸基末端重合体を得られることから、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重合方法が好ましい。

【0073】

水酸基を有する開始剤としては特に限定されないが、例えば、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、低分子量のポリオキシプロピレントリオール、ブタノール、アリルアルコール、低分子量のポリオキシプロピレンモノアリルエーテル、低分子量のポリオキシプロピレンモノアルキルエーテル等の、水酸基を1個以上有する有機化合物が挙げられる。

【0074】

本発明の第一態様によると、水酸基を有する開始剤として、1分子中に水酸基を平均1.5個以上有する開始剤と、1分子中に水酸基を平均1.2個以下有する開始剤の混合物を使用し、該混合物の存在下でエポキシ化合物を重合させて主鎖構造を形成することで、2種類の重合体の混合物として、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) を得ることができる。当該重合体 (E) に対して、後述する末端オレフィン基の導入工程及び加水分解性シリル基の導入工程を実施して末端構造を形成することで、1つの系中で、本発明の第一態様に係る重合体 (A) と (B) の混合物を合成することができる。前記1分子中に水酸基を平均1.5個以上有する開始剤は、1分子中に水酸基を2個以上有する開始剤であることが好ましく、1分子中に水酸基を2個有する開始剤であることがより好ましい。また、前記1分子中に水酸基を平均1.2個以下有する開始剤は、1分子中に水酸基を1個有する開始剤であることが好ましい。

【0075】

本発明の第二態様によると、水酸基を有する開始剤として、1分子中に水酸基を2個以上有する開始剤と、1分子中に水酸基を1個有する開始剤の混合物を使用し、該混合物の存在下でエポキシ化合物を重合させて主鎖構造を形成することで、2種類の重合体の混合物として、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) を得ることができる。前記1分子中に水酸基を2個以上有する開始剤は、1分子中に水酸基を2個有する開始剤であることが好ましい。例えば、1分子中に水酸基を2個有する開始剤と、ブタノールなど1分子中に水酸基を1個有する開始剤の混合物を使用した場合、得られる水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) は、水酸基を両末端に有するポリオキシアルキレン系重合体と、水酸基を片末端に有するポリオキシアルキレン系重合体の混合物となる。この後、後述する末端オレフィン基の導入工程及び加水分解性シリル基の導入工程を実施して末端構造を形成することで、1つの系中で、本発明の第二態様に係る重合体 (A) と (B) の混合物を合成することができる。

【0076】

また、水酸基を有する開始剤として、水酸基を2個以上有する有機化合物のみを使用すれば、重合体 (A) が合成され、水酸基を1個有する有機化合物のみを使用すれば、重合体 (B) が合成され得る。

【0077】

前記エポキシ化合物としては特に限定されないが、例えば、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、ブチ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。好ましくはプロピレンオキサイドである。

【0078】

(末端オレフィン基の導入)

末端構造1個あたり平均して1.0より多い個数の末端オレフィン基を導入する方法としては、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) に対しアルカリ金属塩を作用させて末端の水酸基をアルコキシド基に変換した後、まず、末端オレフィン基を有するエポキシ化合物 (8) と反応させ、次いで、末端オレフィン基を有する有機ハロゲン化物 (10) を反応させる方法が好ましい。また、アルカリ金属塩の代わりに、複合金属シアン化

10

20

30

40

50

物錯体触媒を用いることもできる。

【 0 0 7 9 】

前記アルカリ金属塩としては特に限定されないが、例えば、水酸化ナトリウム、ナトリウムアルコキシド、水酸化カリウム、カリウムアルコキシド、水酸化リチウム、リチウムアルコキシド、水酸化セシウム、セシウムアルコキシド等が挙げられる。取り扱いの容易さと溶解性から、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。アルカリ金属塩は溶剤に溶解した状態で反応に供してもよい。

【 0 0 8 0 】

前記アルカリ金属塩の使用量は、特に限定されないが、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) が有する水酸基に対するモル比として、0.5以上が好ましく、0.6以上がより好ましく、0.7以上がさらに好ましく、0.8以上がより更に好ましい。前記モル比は1.2以下が好ましく、1.1以下がより好ましい。

【 0 0 8 1 】

前記アルカリ金属塩は、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) が有する水酸基をアルコキシド基に変換するために使用するが、この変換反応を効率的に進行させるために、水分や、ポリオキシアルキレン系重合体以外の水酸基を有する物質を予め反応系中から除去しておくことが好ましい。除去するためには、公知の方法を利用すれば良く、例えば加熱蒸発、減圧脱揮、噴霧気化、薄膜蒸発、共沸脱揮等を利用できる。

【 0 0 8 2 】

アルカリ金属塩を作用させる際の温度は、当業者が適宜設定できるが、50 以上150 以下が好ましく、110 以上145 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 8 3 】

次いで、前記ポリオキシアルキレン系重合体に対し、末端オレフィン基を有するエポキシ化合物 (8) を開環付加反応させることで、末端オレフィン基を有するエポキシ化合物に由来する部位を含む末端構造 (9) が形成される。

【 0 0 8 4 】

前記末端オレフィン基を有するエポキシ化合物は、前記反応式中の化学式 (8) で表すことができるが、これに限定されない。該エポキシ化合物の具体例としては、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等が挙げられ、アリルグリシジルエーテルが特に好ましい。

【 0 0 8 5 】

前記末端オレフィン基を有するエポキシ化合物 (8) の使用量は、特に限定されず、目的の末端構造中の加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数や、使用するエポキシ化合物の反応性を考慮して、適宜設定すればよい。具体的には、エポキシ化合物 (8) の使用量は、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体 (E) が有する水酸基に対するモル比が0.1以上が好ましく、0.3以上がより好ましく、0.5以上がさらに好ましく、1.0以上がより更に好ましい。さらに、1.0より大きいことが特に好ましく、1.5以上が最も好ましい。また、前記モル比は9以下が好ましく、7以下がより好ましく、5以下がさらに好ましく、4以下が特に好ましい。

【 0 0 8 6 】

末端オレフィン基を有するエポキシ化合物 (8) を開環付加反応させる際の反応温度は、当業者が適宜設定できるが、60 以上150 以下が好ましく、110 以上145 以下がより好ましい。反応時間は、10分以上5時間以下が好ましく、1時間以上4時間以下がより好ましい。

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

50

次いで、末端オレフィン基を有するエポキシ化合物に由来する部位を含む末端構造（ 9 ）を有するポリオキシアルキレン系重合体に対し、末端オレフィン基を有する有機ハロゲン化合物（ 10 ）を反応させることで、ハロゲンの置換反応によりエーテル結合を形成し、重合体末端のアルコキシド基を、末端オレフィン基に変換する。これにより、末端構造 1 個あたり平均して 1 . 0 より多い個数の末端オレフィン基を有する末端構造（ 11 ）が形成される。

【 0 0 8 8 】

前記末端オレフィン基を有する有機ハロゲン化合物は、前記反応式中の化学式（ 10 ）で表すことができるが、これに限定されない。該有機ハロゲン化合物の具体例としては、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、ヨウ化メタリル等が挙げられる。取り扱いの容易さから、塩化アリル、塩化メタリルが好ましい。

10

【 0 0 8 9 】

前記末端オレフィン基を有する有機ハロゲン化合物（ 10 ）の使用量は、特に限定されないが、水酸基末端ポリオキシアルキレン系重合体（ E ）が有する水酸基に対するモル比として、 0 . 7 以上が好ましく、 1 . 0 以上がより好ましい。前記モル比は 5 . 0 以下が好ましく、 2 . 0 以下がより好ましい。

【 0 0 9 0 】

前記末端オレフィン基を有する有機ハロゲン化合物（ 10 ）を反応させる際の温度は、当業者が適宜設定できるが、 50 以上 150 以下が好ましく、 110 以上 140 以下がより好ましい。反応時間は、 10 分以上 5 時間以下が好ましく、 20 分以上 2 時間以下がより好ましい。

20

【 0 0 9 1 】

（加水分解性シリル基の導入）

以上によって得られた末端構造 1 個あたり平均して 1 . 0 より多い個数の末端オレフィン基を有する末端構造（ 11 ）を有するポリオキシアルキレン系重合体に対し、加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物（ 12 ）をヒドロシリル化反応させて、末端オレフィン基の一部に対し加水分解性シリル基を導入する。この際、末端オレフィン基の残部は、ヒドロシラン化合物（ 12 ）と反応せずに、重合体中に残留させる。また、該ヒドロシリル化反応では、前述したように、副反応により、末端オレフィン基の一部が内部オレフィン基に異性化し得る。以上によって、加水分解性シリル基と、末端オレフィン基及び / 又は内部オレフィン基を有する末端構造（ 6 ）及び / 又は（ 7 ）を有するポリオキシアルキレン系重合体（ A ）若しくは（ B ）、又は重合体（ A ）と（ B ）の混合物を製造することができる。ヒドロシリル化反応には、簡便に実施できることに加え、加水分解性シリル基の導入量の調整が容易であり、また、得られる重合体の物性が安定している利点がある。

30

【 0 0 9 2 】

前記加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物は、前記反応式中の化学式（ 12 ）で表すことができるが、これに限定されない。前記ヒドロシラン化合物の具体例としては、トリクロロシラン、ジクロロメチルシラン、クロロジメチルシラン、ジクロロフェニルシラン、（クロロメチル）ジクロロシラン、（ジクロロメチル）ジクロロシラン、ビス（クロロメチル）クロロシラン、（メトキシメチル）ジクロロシラン、（ジメトキシメチル）ジクロロシラン、ビス（メトキシメチル）クロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジメトキシメチルシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメトキシフェニルシラン、エチルジメトキシシラン、メトキシジメチルシラン、エトキシジメチルシラン、（クロロメチル）メチルメトキシシラン、（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、ビス（クロロメチル）メトキシシラン、（メトキシメチル）メチルメトキシシラン、（メトキシメチル）ジメトキシシラン、ビス（メトキシメチル）メトキシシラン、（メトキシメチル）ジエトキシシラン、（エトキシメチル）ジエトキシシラン、（ 3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル）ジメトキシ

40

50

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、[(クロロメチル)ジメトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(クロロメチル)ジエトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(メトキシメチル)ジメトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(メトキシメチル)ジエトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(ジエチルアミノメチル)ジメトキシシリルオキシ]ジメチルシラン、[(3, 3, 3 - トリフルオロプロピル)ジメトキシシリルオキシ]ジメチルシラン等のアルコキシシラン類；ジアセトキシメチルシラン、ジアセトキシフェニルシラン等のアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシランなどのケトキシメートシラン類、トリイソプロペニロキシシラン、(クロロメチル)ジイソプロペニロキシシラン、(メトキシメチル)ジイソプロペニロキシシラン等のイソプロペニロキシシラン類(脱アセトン型)等が挙げられる。

10

【0093】

前記加水分解性シリル基を有するヒドロシラン化合物(12)の使用量は、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合が40~75%の範囲内に収まるよう、ヒドロシリル化反応前のポリオキシアルキレン系重合体が有する末端オレフィン基の量を考慮して適宜設定すればよい。具体的には、ヒドロシリル化反応前のポリオキシアルキレン系重合体が有する末端オレフィン基に対するヒドロシラン化合物のモル比として、40~75%が好ましい。

【0094】

ヒドロシリル化反応は、反応促進のため、ヒドロシリル化触媒の存在下で実施することが好ましい。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、ルテニウム等の金属や、その錯体等が知られており、これらを用いることができる。具体的には、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等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等と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[例えばPt{(vinyl)Me₂SiOSiMe₂(vinyl)}、Pt{Me(vinyl)SiO}₄]；白金-ホスフィン錯体[例えばPh(PPh₃)₄、Pt(PBu₃)₄]；白金-ホスファイト錯体[例えばPt{P(OPh)₃}₄]等が挙げられる。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等の白金触媒が好ましい。

20

30

【0095】

ヒドロシリル化反応の温度条件は、特に限定されず、当業者が適宜設定できるが、反応系の粘度を下げたり、反応性を向上させる目的で、加熱条件下での反応が好ましく、具体的には、50~150での反応がより好ましく、70~120での反応がさらに好ましい。反応時間も適宜設定すればよいが、意図しない重合体の縮合反応が進行しないように、温度条件とともに反応時間を調整することが好ましい。具体的には、反応時間は、30分以上5時間以下が好ましく、3時間以下がより好ましい。

【0096】

また、ヒドロシリル化反応は、オルトカルボン酸トリアルキルエステルの存在下で実施してもよい。これによって、ヒドロシリル化反応時の増粘を抑制し、得られる重合体の貯蔵安定性を改善することができる。

40

【0097】

オルトカルボン酸トリアルキルエステルとしては、例えば、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル、オルト酢酸トリメチル、オルト酢酸トリエチル等が挙げられる。好ましくはオルトギ酸トリメチル、オルト酢酸トリメチルである。

【0098】

オルトカルボン酸トリアルキルエステルを使用する場合、その使用量は特に限定されないが、ポリオキシアルキレン系重合体(A)若しくは(B)、又は、重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して0.1~10重量部程度が好ましく、0.1~3重量部

50

程度がより好ましい。

【0099】

<硬化性組成物>

本発明は、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物を含む硬化性組成物を提供することができる。

【0100】

(シラノール縮合触媒)

本発明の硬化性組成物は、ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)が有する加水分解性シリル基を加水分解・縮合させる反応、即ち硬化反応を促進する目的で、シラノール縮合触媒を配合することが好ましい。

10

【0101】

シラノール縮合触媒としては、従来公知のものを使用することができ、具体的には、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、無機酸等を使用することができる。

【0102】

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)、ジブチル錫オキサイドとシリケート化合物との反応物、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ビス(エチルマレエート)、ジオクチル錫ビス(オクチルマレエート)、ジオクチル錫ビス(アセチルアセトナート)、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などが挙げられる。近年の環境への関心の高まりから、ジオクチル錫化合物が好ましい。

20

【0103】

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。カルボン酸基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。

【0104】

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；ブチルビグアニド、1-o-トリルビグアニドや1-フェニルビグアニドなどのビグアニド類；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。

30

【0105】

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。

【0106】

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。

40

【0107】

その他のシラノール縮合触媒として、フッ素アニオン含有化合物、光酸発生剤や光塩基発生剤も使用できる。

【0108】

シラノール縮合触媒は、異なる2種類以上の触媒を併用してもよく、例えば、前記のア

50

ミン化合物とカルボン酸を併用することで、反応性が向上する効果が得られる可能性がある。

【0109】

シラノール縮合触媒の配合量としては、縮合反応速度の向上と硬化時の作業性を両立する観点から、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.001~20重量部が好ましく、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。さらに、シラノール縮合触媒の中には、硬化性組成物が硬化した後で、硬化物の表面に染み出したり、硬化物表面を汚染する場合がある。このような場合には、シラノール縮合触媒の使用量を0.01~3.0重量部とすることで、硬化性を確保しながら、硬化物の表面状態を良好に保てる。

10

【0110】

(反応性希釈剤(D))

本発明の硬化性組成物は、1分子当たり平均して0.5個以上1.2個未満の加水分解性シリル基を有し、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物よりも、23で測定した粘度が低い重合体である反応性希釈剤(D)をさらに含有することが好ましい。本発明において、このような反応性希釈剤(D)を配合すると、高い還元性を維持しながら、組成物の粘度を低減し、ブリードアウトを抑制することができる。但し、反応性希釈剤(D)は、前記ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)のいずれにも該当しないものである。

【0111】

反応性希釈剤(D)の主鎖骨格としては、ポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、(メタ)アクリル酸エステル系重合体、ポリオルガノシロキサン系重合体等が挙げられる。これらの中では、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物の相溶性の観点から、反応性希釈剤(D)の主鎖骨格としても、ポリオキシアルキレン系重合体が好ましい。

20

【0112】

反応性希釈剤(D)中の加水分解性シリル基は、分子鎖末端、側鎖、その両方のいずれにあってもよい。特に、加水分解性シリル基が分子鎖末端にあるときは、架橋点間分子量が長くなり、機械的物性が良好なゴム状硬化物が得られ易くなることからより好ましい。加水分解性シリル基の個数は、1分子当たり平均して0.5個以上1.2個未満であるが、硬化時の機械的物性の観点から下限は0.6個以上であることが好ましく、また硬化物のモジュラスを効率的に下げするため1.0個未満であることが好ましい。

30

【0113】

また、反応性希釈剤(D)は、加水分解性シリル基に加えて、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基を有するものであってもよく、末端オレフィン基及び/又は内部オレフィン基を有しないものであってもよいが、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数は、末端構造1個あたり平均して1.0以下であってよい。

【0114】

反応性希釈剤(D)である重合体は、硬化物の良好な機械的物性を確保しながら粘度低減効果を得る観点から、GPCによるポリスチレン換算での数平均分子量が3,000以上15,000未満であることが好ましい。

40

【0115】

反応性希釈剤(D)の分子量分布は特に限定されないが、2.0未満が好ましく、1.6以下がより好ましく、1.4以下が特に好ましい。また、硬化性組成物の希釈効果を高める観点からは、1.2以下が好ましい。

【0116】

反応性希釈剤(D)の主鎖構造は、直鎖状または分岐状構造のいずれでもよいが、直鎖状であることが好ましい。また、反応性希釈剤(D)が有する加水分解性シリル基は、直鎖状の反応性希釈剤(D)の両末端のうち片方の末端にのみ存在することがより好ましい。反応性希釈剤(D)は、前記加水分解性シリル基を1分子中に1個のみ有する重合体で

50

あることが好ましい。また、主鎖構造は単一のものでなくともよく、それぞれの重合体は別々に製造したものを混合してもよいし、任意の重合体得られるように同時に製造してもよい。

【0117】

反応性希釈剤(D)の加水分解性シリル基は任意に選択できるが、ポリオキシアルキレン系重合体(A)及び/又は(B)と同じ加水分解性シリル基を有する方が、硬化物物性の調整がしやすく好ましい。特に、メチルジメトキシシリル基であることが好ましい。

【0118】

反応性希釈剤(D)の配合量は、硬化物の良好な機械的物性を確保しながら粘度低減効果を得る観点から、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して1重量部以上200重量部以下が好ましく、10重量部以上100重量部以下がより好ましい。

10

【0119】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)

本発明の硬化性組成物は、加水分解性シリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)をさらに含有することが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)をさらに含有することで、硬化物の耐候性が向上する傾向にある。(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)中の加水分解性シリル基の位置は、高分子主鎖の末端であっても主鎖の中ほどにあってもよい。

【0120】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)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。

20

30

40

【0121】

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、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、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が挙

50

げられる。

【0122】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)としては、(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、ステアシルマレイミド、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。

10

20

【0123】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)中の加水分解性シリル基の数は、1分子あたり平均して、0.5~5.0が好ましく、硬化性組成物の硬化時の機械物性の観点から、1.0以上がより好ましく、(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)の安定性の観点から、3.0以下がより好ましい。

【0124】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体に加水分解性シリル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) 重合性不飽和基と加水分解性シリル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加水分解性シリル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。

30

(v) 連鎖移動剤として、加水分解性シリル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、加水分解性シリル基を重合体末端に導入することができる。

(vi) 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、加水分解性シリル基とV基に反応する官能基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、この水酸基と加水分解性シリル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、このエポキシ基と加水分解性シリル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。

40

(vii) 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、加水分解性シリル基を導入する方法。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性基を導入しやすく、これを変性することで重合体末端に加水分解性シリル基を導入することができる。

【0125】

上記の方法を用いて(メタ)アクリル酸エステル系重合体に加水分解性シリル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(iv)で使用される重合性不飽和基と加水分解性シリル基を有する化合物としては、(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

50

ルシリル)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(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(トリエトキシシリル)メチル、(メタ)アクリル酸(ジエトキシメチルシリル)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-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)プロピルが特に好ましい。

【0126】

方法(v)で使用する加水分解性シリル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エトキシシランなどが挙げられる。

10

【0127】

方法(vi)で使用する加水分解性シリル基とV基に反応する官能基を有する化合物としては、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、イソシアネートメチルジエトキシメチル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、3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、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、グリシドキシメチルジエトキシメチルシランなどのエポキシシラン化合物；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、3-アミノプロピ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、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、N-(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、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などのアミノシラン化合物などが挙げられる。

20

30

【0128】

上記(vii)の方法では、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加水分解性シリル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加水分解性シリル基を導入する方法などが使用できる。

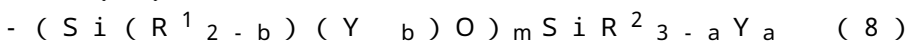
【0129】

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(vi)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加水分解性シリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体を得ることができる。

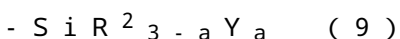
40

【0130】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)が有する加水分解性シリル基は、ポリオキシシアルキレン系重合体(A)及び/又は(B)が有する加水分解性シリル基と同様、下記一般式(8)：



で表すことができる。R¹、R²、Y、Y、a、b、mについては、一般式(1)と同様である。また、mが0の時、前記一般式(8)は、下記一般式(9)：



で表される。この一般式(9)においてはaは1、2又は3を表す。(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)が有する加水分解性シリル基としては、具体的には、メチルジメ

50

トキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基が好ましい。また、(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)を含む硬化性組成物の貯蔵安定性と硬化性の両立という観点で、メチルジメトキシシリル基がより好ましく、該組成物の硬化物の還元性を高めることができる点で、トリメトキシシリル基がより好ましい。

【0131】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)の単量体組成は、用途、目的により選択するのが当業者の間では一般的であるが、シーリング材等の柔軟性を必要とする用途では、ガラス転位温度(Tg)が比較的低いものが好ましく、好ましくは-100以上100以下、より好ましくは-60以上0以下のTgを有するものがよい。なおTgは下記Foxの式より求められる。

$$F o x \text{ の 式 : } 1 / (T g (K)) = (M i / T g i)$$

(式中、Miは重合体を構成する単量体i成分の重量分率を表し、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。)

【0132】

(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)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、500~100,000が好ましく、1,500~50,000がより好ましく、5,000~30,000が特に好ましい。

【0133】

ポリオキシアルキレン系重合体と(メタ)アクリル酸エステル系重合体をブレンドする方法は、特開昭59-122541号、特開昭63-112642号、特開平6-172631号、特開平11-116763号公報等に提案されている。他にも、加水分解性シリル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。この製造方法は、特開昭59-78223号、特開昭60-228516号、特開昭60-228517号等の各公報に具体的に開示されている。本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)も同様の方法によってブレンドできるが、これらに限定されるものではない。

【0134】

本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物と(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)の割合は特に限定されないが、重量比で、95:5~10:90が好ましく、90:10~20:80がより好ましく、80:20~40:60が特に好ましい。なお、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物および(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)はそれぞれ1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0135】

(その他の添加剤)

本発明の硬化性組成物には、その他の添加剤として、シリコン化合物、接着性付与剤、可塑剤、溶剤、希釈剤、シリケート、充填剤、タレ防止剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、物性調整剤、粘着付与樹脂、エポキシ基を含有する化合物、光硬化性物質、酸素硬化性物質、表面性改良剤、エポキシ樹脂、その他の樹脂、難燃剤、発泡剤を添加しても良い。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、硬化性調整剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、オゾン劣化防止剤、リン系過酸化物分解剤、滑剤、顔料、防かび剤等が挙げられる。

【0136】

<充填剤>

本発明の組成物には、種々の充填剤を配合することができる。充填剤としては、重質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、クレー、タルク、酸化チタン、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ、無水ケイ酸

10

20

30

40

50

、含水ケイ酸、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。上記充填剤は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。

【0137】

充填剤の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、1~300重量部が好ましく、10~250重量部がより好ましい。

【0138】

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。バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものであり、このバルーンの方法としては、ガラス、シラス、シリカなどの無機系の材料、および、フェノール樹脂、尿素樹脂、ポリスチレン、サランなどの有機系の材料が挙げられる。上記バルーンは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。

10

【0139】

バルーンの使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1~100重量部が好ましく、1~20重量部がより好ましい。

【0140】

<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。

20

【0141】

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。また、各種シランカップリング剤の反応物も使用できる。上記接着性付与剤は1種類のみで使用しても良いし、2種類以上混合使用しても良い。

30

【0142】

接着性付与剤の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。

【0143】

<可塑剤>

本発明の組成物には、可塑剤を添加することができる。可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジイソノニルフタレート(DINP)、ジヘプチルフタレート、ジ(2 - エチルヘキシル)フタレート、ジイソデシルフタレート(DIDP)、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル化合物；ビス(2 - エチルヘキシル) - 1,4 - ベンゼンジカルボキシレートなどのテレフタル酸エステル化合物；1,2 - シクロヘキサジカルボン酸ジイソノニルエステルなどの非フタル酸エステル化合物；アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、コハク酸ジイソデシル、アセチルクエン酸トリブチルなどの脂肪族多価カルボン酸エステル化合物；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチルなどの不飽和脂肪酸エステル化合物；アルキルスルホン酸フェニル

40

50

エステル；リン酸エステル化合物；トリメリット酸エステル化合物；塩素化パラフィン；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニルなどの炭化水素系油；プロセスオイル；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジルなどのエポキシ可塑剤、などをあげることができる。

【0144】

また、高分子可塑剤を使用することができる。高分子可塑剤の具体例としては、ビニル系重合体；ポリエステル系可塑剤；数平均分子量500以上のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテルポリオール、これらポリエーテルポリオールのヒドロキシ基をエステル基、エーテル基などに変換した誘導体等のポリエーテル類；ポリスチレン類；ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエン-アクリロニトリル、ポリクロロプレン等が挙げられる。

10

【0145】

可塑剤の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、5～150重量部が好ましく、10～120重量部がより好ましく、20～100重量部がさらに好ましい。可塑剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0146】

<溶剤、希釈剤>

本発明の組成物には溶剤または希釈剤を添加することができる。溶剤及び希釈剤としては、特に限定されないが、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、エステル、ケトン、エーテルなどを使用することができる。溶剤または希釈剤を使用する場合、組成物を屋内で使用した時の空気への汚染の問題から、溶剤の沸点は、150以上が好ましく、200以上がより好ましく、250以上がさらに好ましい。上記溶剤または希釈剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

20

【0147】

<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。また、タレ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類；水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。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。

30

【0148】

タレ防止剤の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましい。

【0149】

<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。

40

【0150】

酸化防止剤の使用量は本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1～10重量部が好ましく、0.2～5重量部がより好ましい。

【0151】

<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。

50

【0152】

光安定剤の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、0.2~5重量部がより好ましい。

【0153】

<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。

10

【0154】

紫外線吸収剤の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、0.2~5重量部がより好ましい。

【0155】

<物性調整剤>

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて生成する硬化物の引張特性を調整する物性調整剤を添加しても良い。物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、フェノキシトリメチルシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどのアリールアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、-グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン；トリス(トリメチルシリル)ボレート、トリス(トリエチルシリル)ボレートなどのトリアルキルシリルボレート類；シリコーンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、逆に硬度を下げ、破断伸びを出したりし得る。上記物性調整剤は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

20

30

【0156】

特に、加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物は硬化物の表面のべたつきを悪化させずに硬化物のモジュラスを低下させる作用を有する。特にトリメチルシラノールを生成する化合物が好ましい。加水分解により分子内に1価のシラノール基を有する化合物を生成する化合物としては、ヘキサノール、オクタノール、フェノール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどのアルコールの誘導体であって加水分解によりシランモノオールを生成するシリコン化合物を挙げることができる。

【0157】

物性調整剤の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体(A)と(B)の混合物100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましく、0.5~5重量部がより好ましい。

40

【0158】

<粘着付与樹脂>

本発明には、基材への接着性や密着性を高める目的、あるいはその他必要に応じて粘着付与樹脂を添加できる。粘着付与樹脂としては、特に制限はなく通常使用されているものを使うことができる。

【0159】

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

50

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。

【0160】

粘着付与樹脂の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物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。

10

【0161】

<エポキシ基を含有する化合物>

本発明の組成物においてはエポキシ基を含有する化合物を使用できる。エポキシ基を有する化合物を使用すると硬化物の還元性を高めることができる。エポキシ基を有する化合物としてはエポキシ化不飽和油脂類、エポキシ化不飽和脂肪酸エステル類、脂環族エポキシ化合物類、エピクロロヒドリン誘導体に示す化合物及びそれらの混合物等が例示できる。具体的には、エポキシ化大豆油、エポキシ化あまに油、ビス（2 - エチルヘキシル） - 4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカーボキシレート（E - PS）、エポキシオクチルステアレート、エポキシブチルステアレート等が挙げられる。エポキシ化合物は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して0.5～50重量部の範囲で使用するのがよい。

20

【0162】

<光硬化性物質>

本発明の組成物には光硬化性物質を使用できる。光硬化性物質を使用すると硬化物表面に光硬化性物質の皮膜が形成され、硬化物のべたつきや硬化物の耐候性を改善できる。この種の化合物には有機単量体、オリゴマー、樹脂或いはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、代表的なものとしては、アクリル系又はメタクリル系不飽和基を1ないし数個有するモノマー、オリゴマー或いはそれ等の混合物である不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類あるいはアジド化樹脂等が使用できる。

【0163】

光硬化性物質は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは0.5～10重量部の範囲である。

30

【0164】

<酸素硬化性物質>

本発明の組成物には酸素硬化性物質を使用することができる。酸素硬化性物質には空気中の酸素と反応し得る不飽和化合物を例示でき、空気中の酸素と反応して硬化物の表面付近に硬化皮膜を形成し表面のべたつきや硬化物表面へのゴミやホコリの付着を防止するなどの作用をする。酸素硬化性物質の具体例には、キリ油、アマニ油などで代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1, 3 - ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させて得られる1, 2 - ポリブタジエン、1, 4 - ポリブタジエン、C5～C8ジエンの重合体などの液状重合体などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

40

【0165】

酸素硬化性物質の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体（A）と（B）の混合物100重量部に対して0.1～20重量部の範囲で使用するのが好ましく、さらに好ましくは0.5～10重量部である。特開平3 - 160053号公報に記載されているように酸素硬化性物質は光硬化性物質と併用するのがよい。

【0166】

50

< エポキシ樹脂 >

本発明の組成物にはエポキシ樹脂を併用することができる。エポキシ樹脂を添加した組成物は特に接着剤、殊に外壁タイル用接着剤として好ましい。エポキシ樹脂としてはビスフェノール A 型エポキシ樹脂類またはノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【 0 1 6 7 】

これらのエポキシ樹脂と、本発明のポリオキシアルキレン系重合体 (A) と (B) の混合物の使用割合は、重量比で、ポリオキシアルキレン系重合体 (A) と (B) の混合物 / エポキシ樹脂 = 1 0 0 / 1 ~ 1 / 1 0 0 の範囲であることが好ましい。

【 0 1 6 8 】

エポキシ樹脂を添加する場合、本発明の組成物には、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤を併用できる。使用し得るエポキシ樹脂硬化剤としては、特に制限はなく、一般に使用されているエポキシ樹脂硬化剤を使用できる。

10

【 0 1 6 9 】

エポキシ樹脂の硬化剤を使用する場合、その使用量はエポキシ樹脂 1 0 0 重量部に対し、0 . 1 ~ 3 0 0 重量部の範囲であることが好ましい。

【 0 1 7 0 】

< < 硬化性組成物の調製 > >

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する 1 成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途、シラノール縮合触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と有機重合体組成物を使用前に混合する 2 成分型として調製することもできる。作業性の点からは、1 成分型が好ましい。

20

【 0 1 7 1 】

前記硬化性組成物が 1 成分型の場合、すべての配合成分が予め配合されるため、水分を含有する配合成分は予め脱水乾燥してから使用するか、また配合混練中に減圧などにより脱水するのが好ましい。また、脱水乾燥法に加えて n - プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ニルメチルジメトキシシラン、 -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシラン化合物を添加することにより、さらに貯蔵安定性は向上する。

30

【 0 1 7 2 】

脱水剤、特にビニルトリメトキシシランなどの水と反応し得るケイ素化合物の使用量は、本発明のポリオキシアルキレン系重合体 (A) と (B) の混合物 1 0 0 重量部に対して、0 . 1 ~ 2 0 重量部の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 重量部の範囲である。

【 0 1 7 3 】

< 用途 >

本発明の硬化性組成物は、粘着剤、建造物・船舶・自動車・道路などのシーリング材、接着剤、防水材、塗膜防水材、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材として使用することができる。本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、柔軟性および接着性に優れることから、シーリング材または接着剤として好適に使用することができる。

40

【 0 1 7 4 】

また本発明の硬化性組成物は、太陽電池裏面封止材などの電気・電子部品材料、電線・ケーブル用絶縁被覆材などの電気・電子部品、装置の電気絶縁材料、音響学的絶縁材料、弾性接着剤、バインダー、コンタクト型接着剤、スプレー型シール材、クラック補修材、タイル張り用接着剤、アスファルト防水材用接着剤、粉体塗料、注型材料、医療用ゴム材料、医療用粘着剤、医療用粘着シート、医療機器シール材、歯科印象材料、食品包装材料、サイジングボードなどの外装材の目地用シーリング材、コーティング材、防滑被覆材、緩衝材、プライマー、電磁波遮蔽用導電性材料、熱伝導性材料、ホットメルト材料、電気電

50

子用ポッティング剤、フィルム、ガスケット、コンクリート補強材、仮止め用接着剤、各種成形材料、および、網入りガラスや合わせガラス端面（切断部）の防錆・防水用封止材、自動車部品、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液状シール剤などの様々な用途に利用可能である。自動車を例にすると、プラスチックカバー、トリム、フランジ、バンパー、ウインドウ取付、内装部材、外装部品などの接着取付など多種多様に使用可能である。更に、単独あるいはプライマーの助けをかりてガラス、磁器、木材、金属、樹脂成形物などの如き広範囲の基質に密着しうるので、種々のタイプの密封組成物および接着組成物としても使用可能である。また、本発明の硬化性組成物は、内装パネル用接着剤、外装パネル用接着剤、タイル張り用接着剤、石材張り用接着剤、天井仕上げ用接着剤、床仕上げ用接着剤、壁仕上げ用接着剤、車両パネル用接着剤、電気・電子・精密機器組立用接着剤、皮革、繊維製品、布地、紙、板およびゴムを結合するための接着剤、反応性後架橋感圧性接着剤、ダイレクトグレージング用シーリング材、複層ガラス用シーリング材、SSG工法用シーリング材、または、建築物のワーキングジョイント用シーリング材、土木用、橋梁用材料としても使用可能である。さらに、粘着テープや粘着シートなどの粘着材料としても使用可能である。

10

【実施例】**【0175】**

以下に実施例を掲げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

20

以下で言及する「両末端成分」とは、直鎖状のポリオキシプロピレンの両末端のそれぞれに、反応性シリル基、及び/又は、反応性シリル基を導入可能な基（水酸基、アリル基等）を有するポリオキシプロピレンを指す。「両末端成分」は、前記末端構造を重合体1分子中に2個有することになる。

「片末端成分」とは、直鎖状のポリオキシプロピレンの両末端のうち片方の末端のみに、反応性シリル基、及び/又は、反応性シリル基を導入可能な基を有しており、もう一方の末端には、反応性シリル基、及び反応性シリル基を導入可能な基をいずれも有しないポリオキシプロピレンを指す。「片末端成分」は、前記末端構造を重合体1分子中に1個有することになる。

両末端成分は、第一態様及び第二態様に係るポリオキシアルキレン系重合体（A）に該当し、片末端成分は、第一態様及び第二態様に係るポリオキシアルキレン系重合体（B）に該当し得る。

30

【0176】**（合成例1）**

数平均分子量約4,500のポリオキシプロピレンジオール、及びn-ブタノールの混合物を開始剤とし、亜鉛ヘキサシアノコバルテートグライム錯体触媒にて、下記分子量に達するまでプロピレンオキシドの重合を行い、両末端成分と片末端成分を含む数平均分子量が約17,000の水酸基末端ポリオキシプロピレン混合物（E-1）を得た。該ポリオキシプロピレン混合物（E-1）中の、両末端成分/片末端成分の重量比は、およそ7/3であった。

40

【0177】**（合成例2～10）**

表1に示すように、数平均分子量約4,500のポリオキシプロピレンジオール、及び/又はn-ブタノールを開始剤とし、合成例1と同様の手順を経ることで、水酸基末端ポリオキシプロピレンまたは水酸基末端ポリオキシプロピレン混合物（E-2）～（E-10）を得た。

【0178】

50

【表 1】

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10
重合体(E)名称	(E-1)	(E-2)	(E-3)	(E-4)	(E-5)	(E-6)	(E-7)	(E-8)	(E-9)	(E-10)
使用原料	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	不使用	使用
重合体(E)物性	使用	不使用	使用	不使用	使用	不使用	使用	不使用	使用	不使用
	17,000	19,000	15,000	16,000	18,000	21,000	12,000	15,000	8,000	28,000
	7/3	両末端成分のみ	7/3	両末端成分のみ	7/3	両末端成分のみ	7/3	両末端成分のみ	片末端成分のみ	両末端成分のみ
ポリオキシプロピレンジオール (数平均分子量4,500)										
n-ブタノール										
数平均分子量										
両末端成分/片末端成分 (重量比)										

10

20

30

【0179】

(実施例1)

前記水酸基末端ポリオキシプロピレン混合物(E-1)の水酸基に対して1.0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140でメタノールを留去した。続いて、2.0当量のアリルグリシジルエーテルを140で添加して2時間反応させて不飽和結合を導入し、さらに1.5当量の3-クロロ-1-プロペン(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。残存する金属塩等の不純物の除去後、得られたアリル基末端ポリオキシプロピレン混合物100重量部に対して、白金ジビニルジシロキサン錯体(白金換算で3質量%のイソプロピルアルコール溶液)50ppmおよびメチルジメトキシシラン2.1重量部を加え、90で2時間反応させることにより、末端にメチルジメトキシシリル基を有し、両末端成分と片末端成分を含む数平均分子量が17,0

40

50

00のポリオキシプロピレン混合物(AB-1)を得た。

ポリオキシプロピレン混合物(AB-1)では、末端構造1個あたりの加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計数(以下、末端構造1個あたりの基の合計数という)が3.0、加水分解性シリル基、末端オレフィン基及び内部オレフィン基の合計モル数に対して加水分解性シリル基のモル数が占める割合(以下、加水分解性シリル基導入率という)が55%、末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数が1.7、23における粘度が11Pa・sであった。ポリオキシプロピレン混合物(AB-1)中の、両末端成分/片末端成分の重量比は、およそ7/3であった。該ポリオキシプロピレン混合物(AB-1)を実施例21で使用した。

【0180】

なお、ポリオキシプロピレン混合物(AB-1)は、末端構造を1分子中に2個有する両末端成分であるポリオキシアルキレン系重合体(A)と、末端構造を1分子中に1個有する片末端成分であるポリオキシアルキレン系重合体(B)の双方を含むものである。各重合体をそれぞれ(A-1)及び(B-1)と称することもできるが、同時に製造していることから、便宜上、両重合体の混合物を(AB-1)と称する。

また、ポリオキシプロピレン混合物(AB-1)に含まれるポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)は、同時に末端変性していることから、各重合体における末端構造1個あたりの基の合計数、および加水分解性シリル基導入率はそれぞれ、混合物全体における末端構造1個あたりの基の合計数、および加水分解性シリル基導入率と同数であると考えられることができる。

以上は、以下に示す各混合物(AB-2~9、AB-11~14)についても同様である。

【0181】

(実施例2~4、6~10、比較例1~4、合成例11~20)

表2-1及び表2-2に示す各水酸基末端重合体(E)を使用し、表2に示すような各原料量にて、実施例1と同様の手順を経ることで、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレンまたはその混合物(AB-1~9、AB-11~14、A-31~37、B-21~22、D-1)を得た。

【0182】

【表 2 - 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2
重合体混合物又は重合体名称	(AB-1)	(AB-2)	(AB-3)	(AB-4)	(AB-5)	(AB-6)	(AB-7)	(AB-8)	(AB-9)	(AB-11)	(AB-12)
使用原料	水酸基末端重合体(E)	(E-1)	(E-3)	(E-5)	(E-7)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)
	ナトリウムメトキシド (メタノール溶液) (単位:当量)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	アリルグリンジルエーテル (単位:当量)	2.0	1.7	1.2	1.0	3.0	3.0	1.2	1.2	3.0	3.0
	塩化アリル(単位:当量)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	メチルジメトキシシラン (単位:重量部)	2.1	2.3	1.8	2.5	2.3	2.8	1.8	2.0	2.2	1.6
重合体(A) 単独物性	重合体1分子中の 末端構造の数	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	末端構造1個あたりの 基の合計数	3.0	2.7	2.2	2.0	4.0	4.0	2.2	2.2	4.0	4.0
重合体(B) 単独物性	重合体1分子中の 末端構造の数	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	末端構造1個あたりの 基の合計数	3.0	2.7	2.2	2.0	4.0	4.0	2.2	2.2	4.0	4.0
重合体混合物 又は重合体 単独物性	数平均分子量	17,000	15,000	18,000	12,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000
	23°Cにおける粘度 (Pa. s)	11	8	12	4	12	12	11	11	11	12
	末端構造1個あたりの 基の合計数	3.0	2.7	2.2	2.0	4.0	4.0	2.2	2.2	4.0	4.0
	加水分解性 シリル基導入率	55%	58%	66%	61%	45%	54%	58%	66%	72%	31%
	末端構造1個あたりの 加水分解性シリル基個数 両末端成分/片末端成分 (重量比)	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3
単独で物性評価に使用した例番号	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	比較例26	比較例27

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

重合体混合物又は重合体名称	比較例3 (AB-13)	比較例4 (AB-14)	合成例11 (A-31)	合成例12 (A-32)	合成例13 (A-33)	合成例14 (A-34)	合成例15 (A-35)	合成例16 (A-36)	合成例17 (A-37)	合成例18 (D-1)	合成例19 (B-21)	合成例20 (B-22)
使用原料	比較例3 (E-1)	比較例4 (E-1)	合成例11 (E-2)	合成例12 (E-4)	合成例13 (E-6)	合成例14 (E-8)	合成例15 (E-2)	合成例16 (E-2)	合成例17 (E-10)	合成例18 (E-9)	合成例19 (E-9)	合成例20 (E-9)
	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0
	1.2	不使用	2.0	1.5	1.4	1.0	2.0	2.0	1.0	不使用	1.0	1.0
	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
重合体(A) 単独物性	1.1	1.2	1.7	2.0	1.6	2.0	2.3	3.3	1.7	3.2	2.6	3.8
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	-	-
重合体(B) 又は(D) 単独物性	2.2	1.0	3.0	2.5	2.4	2.0	3.0	3.0	2.0	-	-	-
	1	1	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1
重合体混合物 又は重合体 単独物性	2.2	1.0	-	-	-	-	-	-	-	1.0	2.0	2.0
	17,000	17,000	19,000	16,000	21,000	15,000	19,000	20,000	28,000	8,000	8,000	8,000
重合体混合物 又は重合体 単独物性	10	10	13	8	18	7	15	19	44	2	2	2
	2.2	1.0	3.0	2.5	2.4	2.0	3.0	3.0	2.0	1.0	2.0	2.0
重合体混合物 又は重合体 単独物性	35%	76%	42%	46%	50%	46%	55%	78%	78%	80%	80%	64%
	0.8	0.8	1.3	1.2	1.2	0.9	1.7	2.3	1.6	0.8	1.6	1.3
単独で物性評価に使用した例番号	7/3	7/3	面末端成分のみ	面末端成分のみ	面末端成分のみ	面末端成分のみ	面末端成分のみ	面末端成分のみ	面末端成分のみ	面末端成分のみ	面末端成分のみ	面末端成分のみ
	比較例28	比較例29	比較例21	比較例22	比較例23	比較例24	比較例30	-	-	-	-	-

10

20

30

40

【 0 1 8 3 】

(合成例 2 1)

攪拌機を備えた四口フラスコにイソブチルアルコール 5 2 . 1 重量部を入れ、窒素雰囲気下、9 0 まで昇温した。そこに、メタクリル酸メチル 1 4 . 5 重量部、アクリル酸ブチル 6 8 . 2 重量部、メタクリル酸ステアリル 1 4 . 9 重量部、メタクリル酸 3 - (ジメトキシメチルシリル)プロピル 2 . 4 重量部、および 2 , 2 ' - アゾビス(2 - メチルブチロニトリル) 0 . 3 重量部をイソブチルアルコール 1 2 . 4 重量部に溶解した混合溶液を 7 時間かけて滴下した。さらに 9 0 で 2 時間重合を行い、1 分子中に平均して 1 . 8 個のメチルジメトキシシリル基を有し、数平均分子量が 1 7 , 0 0 0、重量平均分子量が 4

50

8,000である(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C-1)のイソブチルアルコール溶液(固形分60重量%)を得た。

【0184】

(実施例5)

実施例1で得られた重合体混合物(AB-1)70重量部と、合成例21で得られた重合体(C-1)のイソブチルアルコール溶液50重量部を混合して、イソブチルアルコールを減圧留去し、重合体(AB-1)/重合体(C-1)の重量比が70/30で、23における粘度が25Pa・sである重合体混合物を得た。得られた重合体混合物を実施例25で使用した。

【0185】

(比較例5)

合成例11で得られた重合体混合物(A-31)70重量部と、合成例21で得られた重合体(C-1)のイソブチルアルコール溶液50重量部を混合して、イソブチルアルコールを減圧留去し、重合体(A-31)/重合体(C-1)の重量比が70/30で、23における粘度が34Pa・sである重合体混合物を得た。得られた重合体混合物を比較例25で使用した。

【0186】

(実施例11)

合成例15で得られたポリオキシアルキレン系重合体(A-35)70重量部と、合成例19で得られたポリオキシアルキレン系重合体(B-21)30重量部をよく混合することで、ポリオキシアルキレン混合物を得た。

このポリオキシプロピレン混合物では、末端構造1個あたりの基の合計数が2.6、加水分解性シリル基導入率が64%、末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数が1.7、23における粘度が9Pa・sであった。このポリオキシプロピレン混合物を実施例31で使用した。

【0187】

(実施例12~13、比較例11~13)

表3に示す各重合体(A)、及び、各重合体(B)又は(D)を使用し、表3に示すような各原料量にて、実施例11と同様の手順を経ることで、末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリオキシプロピレン混合物を得た。

【0188】

10

20

30

40

50

【表 3】

		実施例11	実施例12	実施例13	比較例11	比較例12	比較例13
使用重合体	重合体(A)	(A-35)	(A-35)	(A-37)	(A-36)	(A-36)	(A-37)
	重合体(B)又は(D)	(B-21)	(B-22)	(B-22)	(D-1)	(B-21)	(D-1)
混合比	両末端成分／片末端成分 (重量比)	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3
重合体(A) 単独物性	重合体1分子中の 末端構造の数	2	2	2	2	2	2
	末端構造1個あたりの 基の合計数	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0	2.0
重合体(B) 又は(D) 単独物性	重合体1分子中の 末端構造の数	1	1	1	1	1	1
	末端構造1個あたりの 基の合計数	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0
重合体混合物 単独物性	23°Cにおける粘度 (Pa. s)	9	9	20	11	11	22
	末端構造1個あたりの 基の合計数	2.6	2.6	2.0	2.3	2.6	1.5
	加水分解性 シリル基導入率	64%	58%	72%	79%	79%	79%
	末端構造1個あたりの 加水分解性シリル基個数	1.7	1.5	1.4	1.8	2.1	1.2
混合物として物性評価に使用した例番号		実施例31	実施例32	実施例33	比較例31	比較例32	比較例33

10

20

【0189】

(実施例21～33及び比較例21～33)

上記の各実施例、比較例、又は合成例で製造した各重合体混合物又は各重合体を用いて、以下の評価を行った。

【0190】

<各重合体混合物又は各重合体の硬化物の100%伸長時応力の測定方法>

各重合体混合物又は各重合体の硬化物の100%伸長時応力は、上述した測定方法によって測定を行った。

【0191】

<組成物物性の評価方法>

各重合体混合物又は各重合体と、次に示す各種添加剤のうち充填剤、酸化チタン、タレ防止剤、光安定剤、及び紫外線吸収剤を十分混合した後、3本ペイントロールに3回通して分散させ、主剤を作製した。その後、脱水剤、接着性付与剤、及びシラノール縮合触媒を添加して十分混合し、自転公転ミキサーを用いて均一に混練脱泡して、各硬化性組成物を作製した。作製した各硬化性組成物を用い、23℃、相対湿度50%の恒温恒湿雰囲気下にて各種試験体を作成し、各種評価を行った。

30

【0192】

(組成物物性の評価に関する各実施例及び比較例で使用した各種添加剤)

実施例21～33及び比較例21～33の組成物物性の評価において、次に示す添加剤を使用した。配合量は、ベースポリマーである各重合体混合物又は各重合体100重量部に対する重量部数である。

40

反応性希釈剤(D)：合成例18で製造した反応性希釈剤(D-1)、76重量部
充填剤：

(i) 脂肪酸処理沈降炭酸カルシウム(白艶華CCR、白石工業(株)製)、120重量部

(ii) 重質炭酸カルシウム(ホワイトンSB赤、白石カルシウム(株)製)、40重量部

酸化チタン：タイペークR-820、(株)石原産業製、10重量部

タレ防止剤：脂肪酸アמידワックス(ディスパロン#6500、楠本化成(株))、2重量部

光安定剤：ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(チヌビ

50

ン 770、BASF 製)、1 重量部

紫外線吸収剤：2 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール (チヌビン 326、BASF 製)、1 重量部

脱水剤：ビニルトリメトキシシラン (A - 171、Momentive (株) 製)、2 重量部

接着性付与剤：3 - (N - 2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン (A - 1120、Momentive (株) 製)、3 重量部

シラノール縮合触媒：ジオクチル錫ジラウレート (U - 810、日東化成 (株) 製)、2 重量部

【0193】

(ダンベル物性)

23、相対湿度 50% 下で、硬化性組成物を 3 mm 厚のシート状型枠に充填した。23、相対湿度 50% 下で 3 日間硬化させた後、50 の乾燥機内で 4 日間養生し、シート状硬化物を得た。得られた硬化物を JIS K 6251 に従って 3 号ダンベル型に打ち抜き試験片を得た。得られた試験片を用い、23、相対湿度 50% 下で、オートグラフを用いて引張試験 (引張速度 200 mm / 分) を行い、100% 伸長時応力、破断時応力、及び破断時伸びを測定した。

【0194】

(復元性)

上記のシート状硬化物を 7 号ダンベル型に打ち抜いてダンベル型試験片を得た。ダンベル型試験片のくびれ部分を中心に 10 mm の間隔で 2 本の標線を引いた。標線間の間隔が 20 mm になるようにダンベル型試験片を伸長させた状態で固定し、50 の乾燥機内で静置した。24 時間後に固定を解除し、23、相対湿度 50% 下で、24 時間後の標線間の間隔を計測することで復元率を求めた。

以上によって得られた結果を表 4 ~ 表 8 に示す。

【0195】

10

20

30

40

50

【表 4】

	実施例21	比較例21	実施例22	比較例22	実施例23	比較例23	実施例24	比較例24	実施例25	比較例25
重合体混合物又は重合体	(AB-1)	(A-31)	(AB-2)	(A-32)	(AB-3)	(A-33)	(AB-4)	(A-34)	(AB-1)	(A-31)
重合体(A)/(B)の含有無	○/○	○/×	○/○	○/×	○/○	○/×	○/○	○/×	○/○	○/×
ポリオキシアルキレン系重合体(A) 単独物性										
重合体1分子中の末端構造の数	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
末端構造1個あたりの基の合計数	3.0	3.0	2.7	2.5	2.2	2.4	2.0	2.0	3.0	3.0
ポリオキシアルキレン系重合体(B) 単独物性										
重合体1分子中の末端構造の数	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-
末端構造1個あたりの基の合計数	3.0	-	2.7	-	2.2	-	2.0	-	3.0	-
ポリオキシアルキレン系重合体混合物又は重合体 単独物性										
23℃における粘度(Pa・s)	11	13	8	8	12	18	4	7	11	13
末端構造1個あたりの基の合計数	3.0	3.0	2.7	2.5	2.2	2.4	2.0	2.0	3.0	3.0
加水分解性シリル基導入率	55%	42%	58%	46%	66%	50%	61%	46%	55%	42%
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数	1.7	1.3	1.6	1.2	1.5	1.2	1.2	0.9	1.7	1.3
100%伸張時応力(MPa)	0.17	0.18	0.24	0.22	0.17	0.18	0.21	0.20	0.17	0.18
組成物組成と物性										
ベースポリマー	ポリオキシアルキレン系重合体	100	100	100	100	100	100	100	100	70
組成(重量部)	(メタ)アクリル酸エステル系重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	30
ダンベル物性	100%伸張時応力(MPa)	0.25	0.25	0.24	0.28	0.22	0.33	0.28	0.29	0.33
(3号ダンベル)	破断時応力(MPa)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2	1.3
	破断時伸び(%)	800%	900%	800%	800%	950%	650%	650%	550%	500%
復元性	50℃伸長24h+解放24h後の復元率	48%	42%	41%	34%	42%	46%	35%	48%	44%

10

20

30

40

【0196】

表4で示した結果より、本発明の要件を満足するポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)の混合物を含む各実施例の組成物の硬化物は、同等もしくはより高い粘度を示し、同等の末端構造1個あたりの基の合計数を有し、同等の伸長時応力を示しても、ポリオキシアルキレン系重合体(B)を含まないため本発明の要件を満足しない各比較例の組成物の硬化物に比べて、高い復元性を示すことが分かる。また、ダンベル物性に大きな差異は確認されなかった。

【0197】

加えて、実施例25より、加水分解性シリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル系重合体(C)をさらに含有しても、同様の効果を発揮することも分かる。

50

【 0 1 9 8 】

【 表 5 - 1 】

		実施例26	実施例27	比較例26	比較例27
重合体混合物		(AB-5)	(AB-6)	(AB-11)	(AB-12)
ポリオキシアルキレン系重合体(A) 単独物性					
重合体1分子中の末端構造の数		2	2	2	2
末端構造1個あたりの基の合計数		4.0	4.0	4.0	4.0
ポリオキシアルキレン系重合体(B) 単独物性					
重合体1分子中の末端構造の数		1	1	1	1
末端構造1個あたりの基の合計数		4.0	4.0	4.0	4.0
ポリオキシアルキレン系重合体混合物 単独物性					
23°Cにおける粘度(Pa・s)		12	12	11	12
末端構造1個あたりの基の合計数		4.0	4.0	4.0	4.0
加水分解性シリル基導入率		45%	54%	31%	77%
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数		1.8	2.2	1.2	3.1
100%伸張時応力(MPa)		0.18	0.28	0.07	(*1)
組成物物性					
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	0.27	0.42	0.11	0.69
	破断時応力(MPa)	1.6	2.0	0.8	2.1
	破断時伸び(%)	800%	700%	900%	500%
復元性	50°C伸長24h+解放24h後の復元率	51%	63%	30%	74%

(*1) 100%まで伸長するまでに破断した

【 0 1 9 9 】

10

20

30

40

50

【表 5 - 2】

	実施例28	実施例29	実施例30	比較例28	
重合体混合物	(AB-7)	(AB-8)	(AB-9)	(AB-13)	
ポリオキシアルキレン系重合体(A) 単独物性					
重合体1分子中の末端構造の数	2	2	2	2	
末端構造1個あたりの基の合計数	2.2	2.2	2.2	2.2	
ポリオキシアルキレン系重合体(B) 単独物性					
重合体1分子中の末端構造の数	1	1	1	1	
末端構造1個あたりの基の合計数	2.2	2.2	2.2	2.2	
ポリオキシアルキレン系重合体混合物 単独物性					
23℃における粘度(Pa・s)	11	11	11	10	
末端構造1個あたりの基の合計数	2.2	2.2	2.2	2.2	
加水分解性シリル基導入率	58%	66%	72%	35%	
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数	1.3	1.5	1.6	0.8	
100%伸張時応力(MPa)	0.13	0.18	0.24	硬化せず	
組成物物性					
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	0.19	0.28	0.35	硬化せず
	破断時応力(MPa)	1.3	1.7	1.9	-
	破断時伸び(%)	850%	850%	750%	-
復元性	50℃伸長24h+解放24h後の復元率	39%	48%	53%	-

【0200】

表5-1及び表5-2で示した結果より、本発明の要件を満足するポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)の混合物を含む各実施例の組成物の硬化物は、同じ主鎖構造かつ同じ末端構造1個あたりの基の合計数を有しても、加水分解性シリル基導入率が本発明の要件を満足しない各比較例の組成物の硬化物に比べて、柔軟性と復元性のバランスに優れていることがわかる。

【0201】

10

20

30

40

50

【表 6】

		実施例28	比較例29
重合体混合物		(AB-7)	(AB-14)
ポリオキシアルキレン系重合体(A) 単独物性			
重合体1分子中の末端構造の数		2	2
末端構造1個あたりの基の合計数		2.2	1.0
ポリオキシアルキレン系重合体(B) 単独物性			
重合体1分子中の末端構造の数		1	1
末端構造1個あたりの基の合計数		2.2	1.0
ポリオキシアルキレン系重合体混合物 単独物性			
23℃における粘度(Pa・s)		11	10
末端構造1個あたりの基の合計数		2.2	1.0
加水分解性シリル基導入率		58%	76%
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数		1.3	0.8
100%伸張時応力(MPa)		0.13	0.12
組成物物性			
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	0.19	0.17
	破断時応力(MPa)	1.3	1.2
	破断時伸び(%)	850%	1000%
復元性	50℃伸長24h+解放24h後の復元率	39%	23%

10

20

【0202】

表6で示した結果より、本発明の要件を満足するポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)の混合物を含む実施例28の組成物の硬化物は、同じ主鎖構造を有し、同等の伸長時応力を示しても、末端構造1個あたりの基の合計数が本発明の要件を満足しない比較例29の組成物の硬化物に比べて、大幅に優れる復元性を示すことがわかる。

30

【0203】

40

50

【表 7】

		実施例31	実施例32	実施例21	比較例30	比較例31	比較例32
重合体混合物又は重合体		A-35 B-21	A-35 B-22	AB-1	A-35	A-36 D-1	A-36 B-21
ポリオキシアルキレン系重合体(A) 単独物性							
23°Cにおける粘度(Pa・s)		15	15	-	15	19	19
重合体1分子中の末端構造の数		2	2	2	2	2	2
末端構造1個あたりの基の合計数		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
加水分解性シリル基導入率		55%	55%	55%	55%	78%	78%
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数		1.7	1.7	1.7	1.7	2.3	2.3
100%伸張時応力(MPa)		0.33	0.33	-	0.36	(*2)	(*2)
ポリオキシアルキレン系重合体(B)又は(D) 単独物性							
23°Cにおける粘度(Pa・s)		2	2	-	-	2	2
重合体1分子中の末端構造の数		1	1	1	-	1	1
末端構造1個あたりの基の合計数		2.0	2.0	3.0	-	1.0	2.0
加水分解性シリル基導入率		80%	64%	55%	-	80%	80%
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数		1.6	1.3	1.7	-	0.8	1.6
ポリオキシアルキレン系重合体混合物 単独物性							
混合物組成 (重量部)	ポリオキシアルキレン系重合体(A)	70	70	70	100	70	70
	ポリオキシアルキレン系重合体(B)	30	30	30	-	30	30
23°Cにおける粘度(Pa・s)		9	9	11	-	11	11
末端構造1個あたりの基の合計数		2.6	2.6	3.0	-	2.3	2.6
加水分解性シリル基導入率		64%	58%	55%	-	79%	79%
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数		1.7	1.5	1.7	-	1.8	2.1
100%伸張時応力(MPa)		0.22	0.20	0.17	-	(*2)	(*2)
ポリオキシアルキレン系重合体(混合物) 組成物物性							
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力(MPa)	0.35	0.31	0.25	0.56	0.55	0.60
	破断時応力(MPa)	1.8	1.6	1.5	2.1	2.1	2.2
	破断時伸び(%)	750%	750%	800%	650%	600%	600%
復元性	50°C伸長24h+解放24h後の復元率	54%	53%	48%	57%	66%	70%

(*2) 100%まで伸長するまでに破断した

【0204】

表7で示した実施例31及び32の混合物は、本発明の要件を満足するポリオキシアルキレン系重合体(A)及び(B)の混合物を、重合体(A)及び(B)を別々に作製した後に混合して作製したものである。実施例31及び32の組成物の硬化物は、同じ重合体(A)を含むが、重合体(B)を含まないため本発明の要件を満足しない比較例30の組成物の硬化物に比べて、復元性のある程度保ったまま、大幅に柔軟性が改善されていることがわかる。また、実施例31及び32の組成物の硬化物は、加水分解性シリル基導入率(比較例31および32)、加えて重合体(B)の末端構造1個あたりの基の合計数(比較例31)が本発明の要件を満足しない各比較例の組成物の硬化物に比べて、柔軟性と復元性のバランスに優れていることがわかる。

また、参考のために比較例30で使用した重合体(A-35)と同等の、粘度、末端構造1個あたりの基の合計数、加水分解性シリル基導入率、末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数を有する、本発明の要件を満足する重合体(AB-1)を使用した実施例21を再掲したが、実施例21では、比較例30と比較して復元性がわずかに低下するも

の、硬化物の伸長時応力が大きく低下し、伸びも向上するなど、柔軟性が大きく向上することがわかる。

【 0 2 0 5 】

【 表 8 】

		実施例33	比較例33
重合体混合物又は重合体		A-37 B-22	A-37 D-1
ポリオキシアルキレン系重合体(A) 単独物性			
23°Cにおける粘度 (Pa. s)		44	44
重合体1分子中の末端構造の数		2	2
末端構造1個あたりの基の合計数		2.0	2.0
加水分解性シリル基導入率		78%	78%
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数		1.6	1.6
100%伸張時応力 (MPa)		0.54	0.54
ポリオキシアルキレン系重合体(B)又は(D) 単独物性			
23°Cにおける粘度 (Pa. s)		2	2
重合体1分子中の末端構造の数		1	1
末端構造1個あたりの基の合計数		2.0	1.0
加水分解性シリル基導入率		64%	80%
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数		1.3	0.8
ポリオキシアルキレン系重合体混合物 単独物性			
混合物組成 (重量部)	ポリオキシアルキレン系重合体(A)	70	70
	ポリオキシアルキレン系重合体(B)	30	30
23°Cにおける粘度 (Pa. s)		20	22
末端構造1個あたりの基の合計数		2.0	1.5
加水分解性シリル基導入率		72%	79%
末端構造1個あたりの加水分解性シリル基個数		1.4	1.2
100%伸張時応力 (MPa)		0.30	0.28
ポリオキシアルキレン系重合体(混合物) 組成物物性			
ダンベル物性 (3号ダンベル)	100%伸張時応力 (MPa)	0.38	0.35
	破断時応力 (MPa)	2.4	2.4
	破断時伸び (%)	950%	1000%
復元性	50°C伸長24h+解放24h後の復元率	53%	47%

【 0 2 0 6 】

表 8 で示した結果より、本発明の要件を満足するポリオキシアルキレン系重合体 (A) 及び (B) の混合物を含む実施例 3 3 の組成物の硬化物は、同じ主鎖構造を持つポリオキシアルキレン系重合体同士の混合物であっても、重合体 (B) の末端構造 1 個あたりの基の合計数、および、加水分解性シリル基導入率が本発明の要件を満足しない比較例 3 3 の組成物の硬化物に比べて、柔軟性と復元性のバランスに優れていることがわかる。

【 0 2 0 7 】

以上の結果より、本発明のポリオキシアルキレン系重合体 (A) 及び (B) の混合物は、これを含む硬化性組成物の硬化物が、低いモジュラスを示しながら高い復元性を示し、その他諸物性も既存品と同等であることから、ブリードアウトが生じにくい高復元性シーリング材の、低粘度なベースポリマーとして好適に使用できることが分かる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2017-039782(JP,A)
特開2019-196477(JP,A)
国際公開第2013/180203(WO,A1)
特開2019-182885(JP,A)
特開2019-156883(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08L 1/00 - 101/14
C08K 3/00 - 13/08
C08G 65/00 - 67/04