

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5121171号
(P5121171)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl. F 1
CO8L 101/10 (2006. 01) CO8L 101/10
CO8K 3/38 (2006. 01) CO8K 3/38
CO8K 5/17 (2006. 01) CO8K 5/17

請求項の数 5 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2006-177669 (P2006-177669)	(73) 特許権者	000105648
(22) 出願日	平成18年6月28日 (2006. 6. 28)		コニシ株式会社
(65) 公開番号	特開2008-7586 (P2008-7586A)		大阪府大阪市中央区道修町 1 丁目 6 番 10 号
(43) 公開日	平成20年1月17日 (2008. 1. 17)	(74) 代理人	100108693
審査請求日	平成21年6月8日 (2009. 6. 8)		弁理士 鳴井 義夫
		(74) 代理人	100103436
			弁理士 武井 英夫
		(72) 発明者	楠木 孝治
			埼玉県さいたま市桜区西掘 5-3-35
			コニシ株式会社 浦和研究所内
		(72) 発明者	野村 幸弘
			埼玉県さいたま市桜区西掘 5-3-35
			コニシ株式会社 浦和研究所内

最終頁に続く

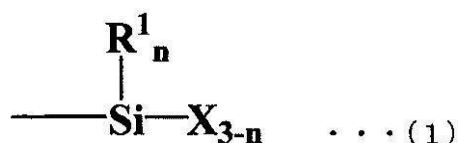
(54) 【発明の名称】 三フッ化ホウ素系触媒、及び、該三フッ化ホウ素系触媒を含む常温湿気硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物 (a 1) 0. 001～10 重量部、
 オクチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンから選ばれる一種以上のアミノ基を
 有する化合物 (a 2) 0. 01～30 重量部、及び、その分子中に下記一般式 (1) で表
 される加水分解性シリル基を有する化合物 (a 3) 0. 01～30 重量部との混合物を、
 加熱処理することにより得られる触媒であって、下記一般式 (1) で表される加水分解性
 シリル基を有する硬化性有機重合体 (A) に配合したときに常温で湿気硬化触媒として作
 用することを特徴とする触媒。

【化 1】



但し、X はヒドロキシル基又はアルコキシル基等の加水分解性基を、R¹ は炭素数 1～
 20 個のアルキル基を、n は 0、1 又は 2 を、それぞれ示す。

【請求項 2】

三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物 (a 1) が、三フッ化ホウ素及び／

又はそのアミン錯体であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒。

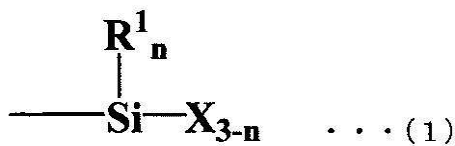
【請求項 3】

その分子中に上記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を有する化合物 (a 3) の加水分解シリル性基がジアルコキシシリル化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の触媒。

【請求項 4】

三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物 (a 1) 0.001～10 重量部、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-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランから選ばれる一種以上のアミノ基及び加水分解性シリル基を有する化合物 (a 4) 0.01～30 重量部との混合物を、加熱処理することにより得られる触媒であって、下記一般式 (1) で表される加水分解性シリル基を有する硬化性有機重合体 (A) に配合したときに常温で湿気硬化触媒として作用することを特徴とする触媒。

【化 2】



但し、X はヒドロキシル基又はアルコキシル基等の加水分解性基を、 R^1 は炭素数 1～20 個のアルキル基を、n は 0、1 又は 2 を、それぞれ示す。

【請求項 5】

三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物 (a 1) が、三フッ化ホウ素及び／又はそのアミン錯体であることを特徴とする請求項 4 に記載の触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は湿気と加水分解性シリル基との反応を極めて高く触媒する、三フッ化ホウ素及びその誘導体から選ばれる一種以上の化合物アミノ基を有する化合物、及び加水分解性シリル基を有する化合物を含有する混合物を加熱処理して得られる触媒化合物を含有する、硬化速度が極めて速い湿気硬化性樹脂組成物並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、分子内に加水分解性シリル基を有する硬化性有機重合体の硬化触媒として、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機錫化合物が汎用されている。特に、硬化性有機重合体として特許文献 1 などに記載のシリル化ウレタン系樹脂を用いた場合には、有機錫化合物を配合することにより硬化速度の比較的速い硬化性有機重合体組成物を得ることができる。また、特許文献 2 及び 3 などに記載の特定の有機錫化合物系硬化触媒を用いると、さらに硬化速度の速い硬化性有機重合体組成物を得ることができる。

【0003】

しかしながら、上記硬化性有機重合体の中でも、従来から公知である、いわゆる変成シリコーン樹脂は、反応性基がメチルジメトキシシリル基であるため、このような有機錫化合物を多量に配合しても、高まる硬化速度には限界がある。即ち、硬化触媒として有機錫化合物を多量に配合しても、思うような硬化速度は得られず、多量に配合しすぎると希釈効果あるいは可塑効果などにより硬化速度がむしろ遅くなる現象が起こってしまう。また、重金属である錫化合物の含有量が増えると、危険性・有害性が高くなるという別の問題

が起こる。

【0004】

さらに、有機錫化合物等を多量に配合した硬化性有機重合体組成物を、例えばポリウレタン系あるいはポリエステル系等の分子内に加水分解性基を含有するプラスチックに対する接着剤あるいはシーリング材等に用いる場合、硬化性組成物中の有機錫化合物がそれらプラスチックを劣化させてしまうことがあった。

また、上記変成シリコン樹脂の硬化触媒としては、有機錫化合物の外にも、重金属を含有しないものとして、有機酸及びアミン化合物も知られている。しかしながら、これらを用いても、速い硬化速度は得られない。むしろ、これらの化合物は有機錫化合物と併用する助触媒として使用されているのが実情である。

10

【0005】

そのような中、本発明者らが鋭意研究した結果、三フッ化ホウ素等のルイス酸及び／又はその誘導体が、その分子内に加水分解性シリル基等を有する硬化性有機重合体に対する極めて有用な硬化触媒として働くことを見出し、速硬化かつ貯蔵安定性に優れる硬化性有機重合体組成物を発明するに至った（特許文献4）。しかしながら、上記特許文献4の発明による調製方法では、組成物としては最終的に速硬化になるが、上記ルイス酸及び／又はその誘導体を配合した後すぐには触媒活性が十分ではなかった。そのため、配合初期から速硬化性を付与するためには、上記ルイス酸及び／又はその誘導体の配合量を多くする必要があった。

そこで、本発明者らはさらに鋭意研究をすすめ、ルイス酸及び／又はその誘導体と、分子内に加水分解性シリル基等を有する硬化性有機重合体とを混合してから加熱処理することで、配合初期から硬化性を速められることを見出し、硬化性に優れる硬化性有機重合体組成物を発明するに至った（特許文献5）。

20

【0006】

【特許文献1】特許第3030020号公報

【特許文献2】特開2001-139820号公報

【特許文献3】特開2001-172515号公報

【特許文献4】特願2004-208672号

【特許文献5】特願2005-036719号

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献5の発明による調製方法では、硬化性樹脂組成物の主要原料である硬化性有機重合体を処理するため、処理量が膨大になり工業的に利用するには十分とは言えなかった。そのため、さらに、その分子内に加水分解性シリル基等を有する硬化性有機重合体をその配合直後から速く硬化させる硬化触媒並びにその調整方法の開発が求められていた。

【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べく研究を続け、三フッ化ホウ素等のルイス酸及び／又はその誘導体と、分子内に加水分解性シリル基等を有する硬化性有機重合体を混合してから加熱熟成するのではなく、三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物と、その分子中にアミノ基を有する化合物、及びその分子中に加水分解性シリル基を有する化合物からなる混合物のみを予め加熱処理したものを、分子内に加水分解性シリル基等を有する硬化性有機重合体に配合するとすぐに非常に高い触媒活性を発現させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明は以下の通りのものである。

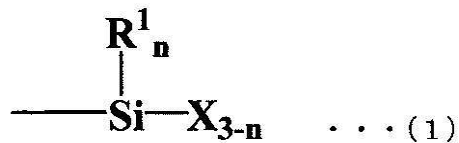
40

1. 三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物（a1）0.001～10重量部、オクチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミンから選ばれる一種以上のアミノ基を有する化合物（a2）0.01～30重量部、及び、その分子中に下記一般式（1）で表される加水分解性シリル基を有する化合物（a3）0.01～30重量部との混合物を

50

、加熱処理することにより得られる触媒であって、下記一般式（１）で表される加水分解性シリル基を有する硬化性有機重合体（Ａ）に配合したときに常温で湿気硬化触媒として作用することを特徴とする触媒。

【化１】



10

但し、Xはヒドロキシル基又はアルコキシ基等の加水分解性基を、 R^1 は炭素数１～２０個のアルキル基を、nは０、１又は２を、それぞれ示す。

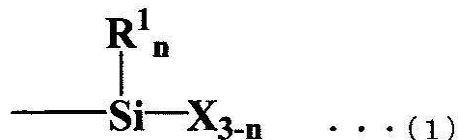
２．三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物（a１）が、三フッ化ホウ素及び／又はそのアミン錯体であることを特徴とする１．に記載の触媒。

３．その分子中に上記一般式（１）で表される加水分解性シリル基を有する化合物（a３）の加水分解シリル性基がジアルコキシシリル化合物であることを特徴とする１．または２．のいずれかに記載の触媒。

４．三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物（a１）０．００１～１０重量部、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－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、N－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N－エチル－３－アミノプロピルトリメトキシシランから選ばれる一種以上のアミノ基及び加水分解性シリル基を有する化合物（a４）０．０１～３０重量部との混合物を、加熱処理することにより得られる触媒であって、下記一般式（１）で表される加水分解性シリル基を有する硬化性有機重合体（Ａ）に配合したときに常温で湿気硬化触媒として作用することを特徴とする触媒。

20

【化２】



30

但し、Xはヒドロキシル基又はアルコキシ基等の加水分解性基を、 R^1 は炭素数１～２０個のアルキル基を、nは０、１又は２を、それぞれ示す。

５．三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物（a１）が、三フッ化ホウ素及び／又はそのアミン錯体であることを特徴とする４．に記載の触媒。

【発明の効果】

【００１８】

本発明に係る触媒化合物を用いることで、触媒成分を配合した後すぐに非常に高い触媒活性を発現させることができる。この効果により、これまでは触媒成分を多く配合する必要があった２液型硬化性組成物でも、初期から十分な硬化性を得ることができる。

40

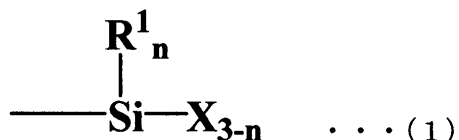
【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】

本発明における硬化性有機重合体（Ａ）は、分子内に下記一般式（１）で表される加水分解性シリル基を含む硬化性有機重合体である。

【００２０】

【化 7】



上記一般式（１）において、Xはヒドロキシル基又はアルコキシル基等の加水分解性基を、R¹は炭素数１～２０個のアルキル基を、nは０、１又は２を、それぞれ示す。

【００２１】

硬化性有機重合体（Ａ）の主鎖骨格は特に限定されず、要求される性能・用途等に応じて適宜選択し得る。主鎖骨格について、一例を挙げれば、ポリオキシアルキレン、飽和炭化水素系重合体、ビニル重合体（例えば、（メタ）アクリル酸エステルモノマー共重合体）、ポリチオール、ポリエステル、オルガノポリシロキサン及びポリカーボネート等がある。これらのうち、好ましくは、ポリオキシアルキレン、飽和炭化水素系重合体及びビニル重合体であり、さらに好ましくは、ポリオキシアルキレン及びビニル重合体である。硬化性有機重合体（Ａ）の分子量は特に限定されないが、数平均分子量が５００～５００，０００が好ましく、１，０００～１００，０００がより好ましく、２，０００～２０，０００が特に好ましい。

【００２２】

これら主鎖骨格への加水分解性シリル基の導入方法としては、ヒドロシラン化合物を用いたヒドロシリル化反応や、メルカプトシラン化合物を用いたラジカル付加反応によるものが知られている。さらに、これら硬化性有機重合体（Ａ）及び／又は他の硬化性化合物の存在下で、（メタ）アクリル酸モノマー、（メタ）アクリル酸エステルモノマー等を共重合せしめてもよい。

硬化性有機重合体（Ａ）は市販されており、本発明ではそれらを用いることができる。市販品としては例えば、カネカ社製商品名；Ｓ２０３、Ｓ３０３、ＳＡＴ２００、ＳＡＴ０７０、ＭＡ４４０、ＭＡ４４７、エピオンシリーズ、ＳＡシリーズ、ＯＲシリーズ等、旭硝子社製商品名；ＥＳ－Ｓ２４１０、ＥＳ－Ｓ２４２０、ＥＳ－Ｓ３４３０、ＥＳ－Ｓ３４６０等が挙げられる。

【００２３】

本発明に好適に用いられる硬化性有機重合体（Ａ）としては、特公昭４５－３６３１９号、同４６－１２１５４号、同４９－３２６７３号、特開昭５０－１５６５９９号、同５１－７３５６１号、同５４－６０９６号、同５５－８２１２３号、同５５－１２３６２０号、同５５－１２５１２１号、同５５－１３１０２２号、同５５－１３５１３５号、同５５－１３７１２９号の各公報等に提案されている一般に變成シリコーン樹脂と呼ばれる硬化性有機重合体が含まれる。

【００２４】

また、本発明では、分子内に極性基を含有する硬化性有機重合体（Ａ）を好適に用いることができる。ここで、極性基とは、ウレタン結合基、チオウレタン結合基、尿素結合基、チオ尿素結合基、置換尿素結合基、置換チオ尿素結合基、アミド結合基、スルフィド結合基、ヒドロキシル基、第一級アミノ基、第二級アミノ基及び第三級アミノ基等の酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含有する結合基又は官能基等を指す。このような極性基を加水分解性シリル基の近傍に導入すると、硬化性有機重合体の硬化がさらに促進され、好ましい。

【００２５】

特に、これらの極性基の中では、ウレタン結合基、チオウレタン結合基、尿素結合基、チオ尿素結合基、置換尿素結合基、置換チオ尿素結合基、アミド結合基、第一級アミノ基、第二級アミノ基及び第三級アミノ基等の含窒素極性基を有するものが、硬化をさらに促進せしめるため好ましく、ウレタン結合基（－NHCOO－）は、硬化を顕著に促進せしめるものであり最も好ましい。硬化が促進する理由としては、硬化性有機重合体の分子内

10

20

30

40

50

に存在する含窒素極性基が、本発明に係る硬化触媒である錯体に対して、分子的相性の良いドメインとなるからであると考えられる。この結果、本発明に係る錯体が、硬化性有機重合体の加水分解性シリル基の近傍に集まって相互作用しやすくなり、加水分解性基の脱離能がさらに高まって、加水分解性シリル基同士のカップリング反応がさらに促進されるためであると考えられるのである。

【0026】

分子内に極性基を含有する硬化性有機重合体（A）は、従来公知の方法で、主鎖に各極性基を導入すればよい。たとえば、特許第3030020号、特許第3313360号、特許第3317353号、特許第3350011号、特許第3415091号、特許第3471667号、特許第3462139号、特許第3462139号、特許第3499828号等で提案されている一般にシリル化ウレタン樹脂と呼ばれる硬化性有機重合体が含まれる。

【0027】

本発明における三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物（a1）は、三フッ化ホウ素、及び、三フッ化ホウ素とルイス塩基との錯体からなる化合物である。上記化合物（a1）は、ルイス酸及び／又はその誘導体であり上記硬化性有機重合体（A）の硬化触媒として有用であり、上記その分子中にアミノ基を有する化合物（a2）、及び、上記その分子中に上記一般式（1）で表される加水分解性シリル基を有する化合物（a3）と加熱処理した後に硬化触媒として添加することにより、極めて短時間裡に硬化性有機重合体（A）を硬化させる。上記三フッ化ホウ素及び／又はその錯体からなる化合物（a1）の具体例としては、例えば、三フッ化ホウ素のアミン錯体、アルコール錯体、エーテル錯体、チオール錯体、スルフィド錯体、カルボン酸錯体、水錯体等が例示される。上記三フッ化ホウ素の錯体の中では、安定性と触媒活性を兼ね備えたアミン錯体が特に好ましい。

【0028】

上記三フッ化ホウ素のアミン錯体に用いられるアミン化合物としては、アンモニア、モノエチルアミン、トリエチルアミン、ピペリジン、アニリン、モルホリン、シクロヘキシルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グアニジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、N-メチル-3, 3'-イミノビス（プロピルアミン）、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、ペンタエチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノブタン、1, 4-ジアミノブタン、1, 9-ジアミノノナン、ATU（3, 9-ビス（3-アミノプロピル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン）、CTU（グアナミン、ドデカン酸ジヒドラジド、ヘキサメチレンジアミン、m-キシリレンジアミン、ジアニシジン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリジンベース、m-トルイレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、メラミン、1, 3-ジフェニルグアニジン、ジオートリルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、ビス（アミノプロピル）ピペラジン、N-（3-アミノプロピル）-1, 3-プロパンジアミン、ビス（3-アミノプロピル）エーテル、サンテクノケミカル社製ジェファーミン等の複数の第一級アミノ基を有する化合物、ピペラジン、シス-2, 6-ジメチルピペラジン、シス-2, 5-ジメチルピペラジン、2-メチルピペラジン、N, N'-ジ-tert-ブチルエチレンジアミン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、1, 3-ジ-（4-ピペリジル）-プロパン、4-アミノプロピルアニリン、ホモピペラジン、N, N'-ジフェニルチオ尿素、N, N'-ジエチルチオ尿素、N-メチル-1, 3-プロパンジアミン等の複数の第二級アミノ基を有する化合物、更に、メチルアミノプロピルアミン、エチルアミノプロピルアミン、エチルアミノエチルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、1-（2-アミノエチル）ピペラジン、N-アミノプロピルピペラジン、3-アミノピロリジン、1-o-トリルビグアニド、2-アミノ

メチルピペラジン、N-アミノプロピルアニリン、エチルアミンエチルアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミン、ラウリルアミノプロピルアミン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、式 $H_2N(C_2H_4NH)_nH$ ($n \geq 5$) で表わされる化合物（商品名：ポリエイト、東ソー社製）、N-アルキルモルホリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7、6-ジブチルアミノ-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、ピリジン、N-アルキルピペリジン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン等の複環状第三級アミン化合物等の他、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミノ-3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ（ジプロピレンオキシ）]アミノプロピルトリエトキシシラン、（アミノエチルアミノメチル）フェネチルトリエトキシシラン、N-（6-アミノヘキシル）アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-1, 1'-アミノウンデシルトリエトキシシラン等のアミノシラン化合物が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

【0029】

上記三フッ化ホウ素のアミン錯体は、市販されており本発明ではそれらを用いることができる。上市販品としては、エアプロダクツジャパン株式会社製のアンカー1040、アンカー1115、アンカー1170、アンカー1222、BAK1171等が挙げられる。

本発明におけるその分子中にアミノ基を有する化合物（a2）は、その分子内に第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基等のアミノ基を有する化合物である。上記化合物（a2）の具体例としては、ブチルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、アニリン等のモノアルキルアミン化合物、ジブチルアミン、ジオクチルアミン、ピペリジン等のジアルキルアミン化合物、トリエチルアミン、トリオクチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等のトリアルキルアミン化合物、ピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7等の窒素含有複素環化合物等、グアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン等のグアニジン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0030】

本発明におけるその分子中に加水分解性シリル基を有する化合物（a3）は、その分子内に上記一般式（1）で表される加水分解性シリル基を有する化合物である。上記化合物（a3）の具体例としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又は3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン等のエポキシシラン化合物、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン又は3-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シラン化合物、3-オクタノイルチオプロピルトリメトキシシラン等のチオエステルシラン化合物、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン等のケチミンシラン化合物、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイドシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン又は3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリルシラン化合物、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のイソシアネートシラン化合物、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン化合物、ヘキシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン又はシクロヘキシルメチルジメトキシシラン等のアルキルシラン化合物、メチルシリケート、エチルシリケート又はプロピルシリケート等のアルキルシリケート化合物、又は、それらのオリゴマー化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。それらのオリゴマー化合物としては、信越化学工業株式会社製KC-89S、KR-500、KR-217、X-41-1053、X-41-1805、X-40-2308、X-40-923

8等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。上記化合物(a3)の中では、加水分解性シリル基がジアルコキシシリル基である化合物が、触媒効果が高いため、特に好ましい。

【0031】

上記化合物(a1)、上記化合物(a2)、及び、上記化合物(a3)は、それらを混合して加熱処理せしめることで、非常に触媒活性の高い化合物となる。非常に触媒活性の高い化合物となる理由は、それらを加熱処理することによって、上記化合物(a1)と上記化合物(a3)が反応して触媒活性が非常に高い化合物が形成されるためであると推察される。また、上記化合物(a2)は、その分子内に存在するアミノ基の塩基性により、上記化合物(a1)と上記化合物(a3)との化学反応を効率よく促進させる効果がある
10
と考察される。上記化合物(a1)のみでも触媒活性があるが、上記化合物(a1)と上記化合物(a3)の化学反応によって生成する化合物の触媒活性が非常に高いため、配合した後すぐに速硬化させることができると考えられる。

【0032】

上記化合物(a1)、上記化合物(a2)、及び、上記化合物(a3)を混合して加熱処理する際の配合割合(重量部)は、好ましくは上記化合物(a1):上記化合物(a2):上記化合物(a3)=0.001~10:0.01~30:0.01~30であり、さらに好ましくは0.01~5.0:0.1~20:0.1~20であり、特に好ましくは0.1~2.0:0.1~10:0.1~10である。さらに、上記化合物(a1)、
20
上記化合物(a2)、及び、上記化合物(a3)を混合して加熱処理した触媒化合物の配合割合は、上記硬化性有機重合体(A)100重量部に対して、好ましくは0.001~30重量部、さらに好ましくは0.01~20重量部、特に好ましくは0.1~10重量部である。

【0033】

本発明におけるその分子中にアミノ基及び加水分解性シリル基を有する化合物(a4)は、その分子内に第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基等のアミノ基を有し、かつ、上記一般式(1)で表される加水分解性シリル基を有する化合物である。上記化合物(a4)の具体例としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン
30
、N-エチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、日鉱マテリアルズ社商品名;IM-1000等のアミノシラン化合物、信越化学工業株式会社製X-40-2651等の分子内にアミノ基及びアルコキシシリル基を有するシリコンアルコキシオリゴマー等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。上記化合物(a4)の中では、加水分解性シリル基がジアルコキシシリル基である化合物が、触媒効果が高いため、特に好ましい。

【0034】

上記化合物(a4)の作用機構は、上記化合物(a1)、上記化合物(a2)、及び、上記化合物(a3)を混合して加熱処理せしめる際と同様であり、その分子内に存在するアミノ基が上記化合物(a2)の役割を、その分子内に存在する加水分解性シリル基が
40
上記化合物(a3)の役割を担うと推察される。さらに、同一分子中にアミノ基及び加水分解性シリル基を有することで、得られる触媒成分の活性をより高めることが可能である。

【0035】

上記化合物(a1)、及び、上記化合物(a4)を混合して加熱処理する際の配合割合(重量部)は、好ましくは上記化合物(a1):上記化合物(a4)=0.001~10:0.01~30であり、さらに好ましくは0.01~5.0:0.1~20であり、特に好ましくは0.1~2.0:0.1~10である。さらに、上記化合物(a1)、上記化合物(a4)を混合して加熱処理した触媒化合物の配合割合は、上記硬化性有機重合体(A)100重量部に対して、好ましくは0.001~30重量部、さらに好ましくは0.01~20重量部、特に好ましくは0.1~10重量部である。
50

【0036】

本発明の効果をを得るために必要な加熱処理工程の温度は好ましくは30℃～180℃、さらに好ましくは40℃～100℃、特に好ましくは50℃～70℃である。加熱処理温度が30℃より低いと本発明の効果をを得るには非常に長い加熱処理時間が必要であり、加熱処理温度が180℃より高いと触媒成分自体の分解反応が起こる可能性や、発火する危険性があり産業上有用ではない。加熱処理時間については、30℃の場合は好ましくは10分～1ヶ月、より好ましくは1日～2週間、特に好ましくは2日～1週間である。180℃の場合は好ましくは5分～1ヶ月、より好ましくは10分～1週間、特に好ましくは15分～1日である。30℃及び180℃での加熱処理時間の上限は、産業上の経済性、即ちコストを考慮して1ヶ月としたもので、それ以上の加熱処理を行ったとしても、触媒活性を低下させるものではない。

10

本発明に係る硬化性樹脂組成物中には、硬化性有機重合体と硬化触媒成分以外に、従来公知の任意の化合物を配合することができる。たとえば、本発明に係る上記硬化性有機重合体(A)以外の各種の樹脂、本発明に係る硬化触媒成分以外の錫系又はアミン系等の硬化触媒、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、充填剤、粘着性付与剤、揺変剤、脱水剤、希釈剤、可塑剤、難燃剤、オリゴマー、老化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、乾性油等を配合することができる。

【実施例】

【0037】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本発明の実施例における粘度は、BH型粘度計(N o. 7ローター、10回転)を用いて測定した値である。

20

<硬化性有機重合体(A)の製造方法に関する合成例>

(硬化性有機重合体A-1の調製)

反応容器内で、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン206.4gを窒素雰囲気下50℃で攪拌しながら、アクリル酸エチル210.3gを1時間かけて滴下し、さらに、50℃で5時間反応させた後、50℃で7日間反応させることで、分子内にメチルジメトキシシリル基及び第2級アミノ基を有する反応物SA-1を得た。

【0038】

30

別の反応容器内に、旭硝子ウレタン社製のPMLS4012(ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量10,000、OH価=12.0)を3000g、イソホロンジイソシアネートを142.6g、及びジブチルスズジラウレート0.20g仕込み、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら、80℃で3時間反応させて、分子内にイソシアネート基を有するポリオキシアルキレン樹脂PA-1を得た。その後、これに上記反応物SA-1を296.4g添加し、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら、90℃で2時間反応させることで、主鎖がポリオキシアルキレンであり分子内にメチルジメトキシシリル基を有する硬化性有機重合体A-1を得た。得られた硬化性有機重合体A-1をFT-IRで分析することにより、NCO基が消失していることを確認した。23℃における硬化性有機重合体A-1の粘度は、50,000mPa・sであった。

40

【0039】

(硬化性有機重合体A-2の調製)

反応容器に、上記硬化性有機重合体A-1を1000g入れ、窒素雰囲気下、90℃まで昇温した。そこに、メタクリル酸メチル400g、メタクリル酸ラウリル300g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン30g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン80g及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)7.0gを混合したモノマー混合液を30分かけて滴下し、重合反応を行った。さらに、90℃で30分反応させた後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)2.0gとメチルエチルケトン10gの混合溶液を滴下し、重合反応を行った。次いで、90℃で30分反応させた後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.0gと

50

メチルエチルケトン 5.0 g の混合溶液を滴下し、重合反応を行った。さらに、90℃で30分反応させた後、未反応の諸成分を減圧留去して、分子内にメチルジメトキシシリル基及びトリメトキシシリル基を有する硬化性有機重合体 A-2 を得た。23℃における硬化性有機重合体 A-2 の粘度は、140,000 mPa・s であった。

【0040】

(硬化性有機重合体 A-3 の調製)

反応容器内で、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 22.4 g を窒素雰囲気下 50℃ で攪拌しながら、アクリル酸エチル 210.3 g を1時間かけて滴下し、さらに、50℃ で5時間反応させた後、50℃ で7日間反応させることで、分子内にトリメトキシシリル基及び第2級アミノ基を有する反応物 SA-3 を得た。

別の反応容器内に、旭硝子ウレタン社製の PMLS4012 (ポリオキシプロピレンポリオール、数平均分子量 10,000、OH価=12.0) を 3000 g、イソホロンジイソシアネートを 142.6 g、及びジブチルスズジラウレート を 0.20 g 仕込み、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら、80℃ で3時間反応させて、分子内にイソシアネート基を有するポリオキシアルキレン樹脂 PA-3 を得た。その後、これに上記反応物 SA-3 を 308.9 g 添加し、窒素雰囲気下にて攪拌混合しながら、90℃ で2時間反応させることで、主鎖がポリオキシアルキレンであり分子内にトリメトキシシリル基を有する硬化性有機重合体 A-3 を得た。得られた硬化性有機重合体 A-3 を FT-IR で分析することにより、NCO基が消失していることを確認した。23℃における硬化性有機重合体 A-3 の粘度は、58,000 mPa・s であった。

【0041】

(硬化性有機重合体 A-4 の調製)

反応容器に、上記硬化性有機重合体 A-3 を 1000 g 入れ、窒素雰囲気下、90℃ まで昇温した。そこに、メタクリル酸メチル 400 g、メタクリル酸ラウリル 300 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン 30 g、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン 80 g 及び 2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 7.0 g を混合したモノマー混合液を 30 分かけて滴下し、重合反応を行った。さらに、90℃ で30分反応させた後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 2.0 g とメチルエチルケトン 10 g の混合溶液を滴下し、重合反応を行った。次いで、90℃ で30分反応させた後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 1.0 g とメチルエチルケトン 5.0 g の混合溶液を滴下し、重合反応を行った。さらに、90℃ で30分反応させた後、未反応の諸成分を減圧留去して、分子内にトリメトキシシリル基を有する硬化性有機重合体 A-4 を得た。23℃における硬化性有機重合体 A-4 の粘度は、156,000 mPa・s であった。

【0042】

(硬化性シリコーン系樹脂 A-5)

市販の変成シリコーン樹脂(カネカ社製「MA440」、主鎖がポリオキシアルキレンである2官能の変成シリコーン樹脂)を準備した。

(硬化性シリコーン系樹脂 A-6)

市販の変成シリコーン樹脂(旭硝子社製「エクセスター G3440ST」、主鎖がポリオキシアルキレンである3官能の変成シリコーン樹脂)を準備した。

【0043】

<硬化触媒の調製>

(三フッ化ホウ素 DBU 錯体の調製)

反応容器内で、ジエチルエーテル(300 g)に溶解させた DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、30.5 g、0.20 モル)を窒素雰囲気下で攪拌しながら、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(28.4 g、0.20 モル)を添加した後、室温で1時間反応させた。その後、ジエチルエーテルを減圧留去し、室温で褐色固体である三フッ化ホウ素 DBU 錯体を得た。

(三フッ化ホウ素 ジェファーミン D2000 錯体の調製)

反応容器内で、ジエチルエーテル（300 g）に溶解させたジェファーミンD2000（サンテクノジャパン社製商品名、両末端が第1級アミノ基のポリエーテルポリオール、数平均分子量2,000、300.0 g、0.15モル）を窒素雰囲気下で攪拌しながら、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体（42.6 g、0.30モル）を添加した後、室温で1時間反応させた。その後、ジエチルエーテルを減圧留去し、室温で褐色液状である三フッ化ホウ素ジェファーミンD2000錯体を得た。

【0044】

＜触媒溶液の調製＞

（溶液B-1及び触媒溶液C-1）

サンプル管に、KBM902（商品名；信越化学工業社製、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン）を5.0 g入れ、そこへ三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体（BFM）、を0.05 g入れ、溶液B-1を調製した。その後、溶液B-1を50℃で3日間養生することで、触媒溶液C-1を得た。

10

（溶液B-2及び触媒溶液C-2）

同様に、KBM903（商品名；信越化学工業社製、3-アミノプロピルトリメトキシシラン）を5.0 g入れ、そこへ三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体（BFM）、を0.05 g入れ、溶液B-2を調製した。その後、溶液B-2を50℃で3日間養生することで、触媒溶液C-2を得た。

【0045】

（溶液B-3及び触媒溶液C-3）

同様に、KBM903（商品名；信越化学工業社製、3-アミノプロピルトリメトキシシラン）を5.0 g入れ、そこへ三フッ化ホウ素ピペリジン錯体（BFP）、を0.05 g入れ、溶液B-3を調製した。その後、溶液B-3を50℃で3日間養生することで、触媒溶液C-3を得た。

20

（溶液B-4及び触媒溶液C-4）

同様に、KBM903（商品名；信越化学工業社製、3-アミノプロピルトリメトキシシラン）を5.0 g入れ、そこへ三フッ化ホウ素DBU錯体を0.05 g入れ、溶液B-4を調製した。その後、溶液B-4を50℃で3日間養生することで、触媒溶液C-4を得た。

【0046】

（溶液B-5及び触媒溶液C-5）

同様に、KBM903（商品名；信越化学工業社製、3-アミノプロピルトリメトキシシラン）を5.0 g入れ、そこへ三フッ化ホウ素ジェファーミンD2000錯体を0.05 g入れ、溶液B-5を調製した。その後、溶液B-5を50℃で3日間養生することで、触媒溶液C-5を得た。

30

（溶液B-6及び触媒溶液C-6）

同様に、KBE903（商品名；信越化学工業社製、3-アミノプロピルトリエトキシシラン）を5.0 g入れ、そこへ三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体（BFM）、を0.05 g入れ、溶液B-6を調製した。その後、溶液B-6を50℃で3日間養生することで、触媒溶液C-6を得た。

40

【0047】

（溶液B-7及び触媒溶液C-7）

同様に、KBM3063（商品名；信越化学工業社製、ヘキシルトリメトキシシラン）を5.0 g入れ、そこへ三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体（BFM）、を0.05 g、オクチルアミンを0.5 g入れ、溶液B-7を調製した。その後、溶液B-7を50℃で3日間養生することで、触媒溶液C-7を得た。

（溶液B-8及び触媒溶液C-8）

同様に、KBM3063（商品名；信越化学工業社製、ヘキシルトリメトキシシラン）を5.0 g入れ、そこへ三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体（BFM）、を0.05 g、ジブチルアミンを0.5 g入れ、溶液B-8を調製した。その後、溶液B-8を50℃で

50

3日間養生することで、触媒溶液C-8を得た。

【0048】

(溶液B-9及び触媒溶液C-9)

同様に、KBM3063(商品名;信越化学工業社製、ヘキシルトリメトキシシラン)を5.0g入れ、そこへ三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体(BFM)、を0.05g、トリブチルアミンを0.5g入れ、溶液B-9を調製した。その後、溶液B-9を50℃で3日間養生することで、触媒溶液C-9を得た。

(溶液B-10及び触媒溶液C-10)

同様に、KC-89S(商品名;信越化学工業社製、有機置換基がメチル基であり、アルコキシ基がメトキシ基であるシリコンアルコキシオリゴマー)を5.0g入れ、そこへ三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体(BFM)、を0.05g、オクチルアミンを0.5g入れ、溶液B-10を調製した。その後、溶液B-10を50℃で3日間養生することで、触媒溶液C-10を得た。

表1に溶液B-1からB-10の組成を示した。

【0049】

【表 1】

表 1

	溶液B-1	溶液B-2	溶液B-3	溶液B-4	溶液B-5	溶液B-6	溶液B-7	溶液B-8	溶液B-9	溶液B-10
KBM-902	5.0									
KBM-903		5.0	5.0	5.0	5.0					
KBE-903						5.0				
KBM-3063							5.0	5.0	5.0	
KC-89S										5.0
BFM	0.05	0.05				0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
BFP			0.05							
BF3DBU				0.05						
BF3D2000					0.05					
オクチルアミン							0.50			0.50
ジブチルアミン								0.50		
トリブチルアミン									0.50	

【0050】

(実施例 1 ～ 15)

硬化速度を比較するため、得られた硬化性有機重合体 A-1 ～ A-6、及び、触媒溶液 C-1 ～ C-10 を表 2 に示す配合割合で 1 分間速やかに混合し、皮張り時間を測定した

10

20

30

40

50

。皮張り時間は、硬化性樹脂組成物を、23℃及び相対湿度45～55%の雰囲気下に放置し、ガラス棒で、表面を軽く触ってみて、表面の硬化性樹脂組成物が、ガラス棒の先に付着しなくなるまでの時間として求めた。

【0051】

(比較例1～15)

同様に、得られた硬化性有機重合体A-1～A-6、及び、溶液B-1～B-10を表3に示す配合割合で1分間速やかに混合し、皮張り時間を測定した。皮張り時間は、硬化性樹脂組成物を、23℃及び相対湿度45～55%の雰囲気下に放置し、ガラス棒で、表面を軽く触ってみて、表面の硬化性樹脂組成物が、ガラス棒の先に付着しなくなるまでの時間として求めた。

【0052】

【表 2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
硬化性有機重合体A-1	5.0														
硬化性有機重合体A-2		5.0													
硬化性有機重合体A-3			5.0				5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬化性有機重合体A-4				5.0											
硬化性有機重合体A-5					5.0										
硬化性有機重合体A-6						5.0									
溶液C-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5									
溶液C-2							0.5								
溶液C-3								0.5							
溶液C-4									0.5						
溶液C-5										0.5					
溶液C-6											0.5				
溶液C-7												0.5			
溶液C-8													0.5		
溶液C-9														0.5	
溶液C-10															0.5
皮張り時間	20m-22m	20m-22m	5s-10s	30s-35s	1h50m-2h	45s-50s	25s-30s	25s-30s	10s-15s	4m20s-30s	*手混ぜ時	1m10s-15s	4m40s-5m	16m-17m	1m20s-30s

h:時間 m:分 s:秒

*手混ぜ時:非常に速硬化のため、1分間手混ぜしている間に硬化してしまった。

【0053】

10

20

30

40

【表 3】

表 3

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
硬化性有機重合体A-1	5.0														
硬化性有機重合体A-2		5.0													
硬化性有機重合体A-3			5.0				5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硬化性有機重合体A-4				5.0											
硬化性有機重合体A-5					5.0										
硬化性有機重合体A-6						5.0									
溶液B-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5									
溶液B-2							0.5								
溶液B-3								0.5							
溶液B-4									0.5						
溶液B-5										0.5					
溶液B-6											0.5				
溶液B-7												0.5			
溶液B-8													0.5		
溶液B-9														0.5	
溶液B-10															0.5
皮膚/時間	3h-3h30m	3h-3h30m	8m-9m	23m-27m	7h以上	1h20m-25m	10m-11m	4m-5m	32m-35m	25m-28m	1m40s-2m	5m-6m	20m-22m	5h以上	9m-10m
	h:時間		m:分		s:秒										

【0054】

実施例1～15及び比較例1～15の結果より、三フッ化ホウ素の錯体からなる化合物と、アミノ基を有する化合物、及び、加水分解性シリル基を有する化合物との混合物を加熱処理することで、硬化性有機重合体と混ぜ合わせた直後から速硬化性を付与することが可能な触媒を合成することができることがわかった。

<触媒溶液の調製>

(触媒溶液E-1～E-35)

サンプル管に、KBM902 (商品名; 信越化学工業社製、3-アミノプロピルメチル

10

20

30

40

50

ジメトキシシラン)を80.0g入れ、そこへ三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体(BFM)、を0.80g入れ溶液D-1を得た。

溶液D-1をそれぞれ2gずつサンプルビンに取り出し、表4に示す温度、及び、期間で養生した後に、23℃で2時間静置することにより触媒溶液E-1～E-35を調整した。

【0055】

【表4】

表4

	15m	30m	1h	2h	5h	24h	3d
30℃	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6	E-7
40℃	E-8	E-9	E-10	E-11	E-12	E-13	E-14
50℃	E-15	E-16	E-17	E-18	E-19	E-20	E-21
105℃	E-22	E-23	E-24	E-25	E-26	E-27	E-28
150℃	E-29	E-30	E-31	E-32	E-33	E-34	E-35

m:分 h:時間 d:日

10

【0056】

(実施例16～50)

硬化速度を比較するため、得られた硬化性有機重合体A-1、及び、触媒溶液E-1～E-35を表5～9に示す配合割合で1分間速やかに混合し、皮張り時間を測定した。皮張り時間は、硬化性樹脂組成物を、23℃及び相対湿度45～55%の雰囲気下に放置し、ガラス棒で、表面を軽く触ってみて、表面の硬化性樹脂組成物が、ガラス棒の先に付着しなくなるまでの時間として求めた。

20

【0057】

【表 5】

表 5

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
硬化性有機重合体A-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
触媒溶液E-1 (30°C15m)	0.5						
触媒溶液E-2 (30°C30m)		0.5					
触媒溶液E-3 (30°C1h)			0.5				
触媒溶液E-4 (30°C2h)				0.5			
触媒溶液E-5 (30°C5h)					0.5		
触媒溶液E-6 (30°C24h)						0.5	
触媒溶液E-7 (30°C3日)							0.5
皮張り時間	2h30m-3h	2h30m-3h	2h-2h30m	1h30m-2h	45m-1h	23m-25m	21m-23m
h:時間 m:分							

【 0 0 5 8 】

【表 6】

表 6

	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
硬化性有機重合体A-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
触媒溶液E-8 (40℃15m)	0.5						
触媒溶液E-9 (40℃30m)		0.5					
触媒溶液E-10 (40℃1h)			0.5				
触媒溶液E-11 (40℃2h)				0.5			
触媒溶液E-12 (40℃5h)					0.5		
触媒溶液E-13 (40℃24h)						0.5	
触媒溶液E-14 (40℃3日)							0.5
皮張り時間	1h40m-45m	1h15m-20m	55m-1h	31m-33m	25m-28m	21m-23m	20m-22m
h:時間 m:分							

【表 7】

表 7

	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
硬化性有機重合体A-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
触媒溶液E-15 (50°C15m)	0.5						
触媒溶液E-16 (50°C30m)		0.5					
触媒溶液E-17 (50°C1h)			0.5				
触媒溶液E-18 (50°C2h)				0.5			
触媒溶液E-19 (50°C5h)					0.5		
触媒溶液E-20 (50°C24h)						0.5	
触媒溶液E-21 (50°C3日)							0.5
皮張り時間	1h30m-35m	50m-53m	36m-38m	25m-26m	20m-22m	20m-22m	20m-22m

h:時間 m:分

表 8

	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43
硬化性有機重合体A-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
触媒溶液E-22 (105℃15m)	0.5						
触媒溶液E-23 (105℃30m)		0.5					
触媒溶液E-24 (105℃1h)			0.5				
触媒溶液E-25 (105℃2h)				0.5			
触媒溶液E-26 (105℃4h)					0.5		
触媒溶液E-27 (105℃24h)						0.5	
触媒溶液E-28 (105℃3日)							0.5
皮張り時間	55m-1h	26m-27m	23m-25m	22m-23m	19m-20m	19m-20m	19m-20m

h:時間 m:分

【表 9】

表 9

	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
硬化性有機重合体A-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
触媒溶液E-29 (150°C15m)	0.5						
触媒溶液E-30 (150°C30m)		0.5					
触媒溶液E-31 (150°C1h)			0.5				
触媒溶液E-32 (150°C2h)				0.5			
触媒溶液E-33 (150°C5h)					0.5		
触媒溶液E-34 (150°C24h)						0.5	
触媒溶液E-35 (150°C3日)							0.5
皮張り時間	28m-30m	21m-22m	21m-22m	20m-21m	20m-21m	15m-16m	15m-16m
m:分							

【0062】

実施例16～50、及び、比較例1の結果より、より高い温度で養生することにより、養生期間が短くても触媒活性がより早く発揮されることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、例えば、接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤、目止め剤、注型材、被覆材などの用途に好適に利用できる。特に、接着剤として用いる場合は、一般家庭用、建築内装現場用、自動車、音響機器、電子機器等の工業ライン用

10

20

30

40

50

、トンネルシールド工事での止水材の接着等の土木現場作業用等、様々な用途に用いることができる。また、触媒成分を配合した後すぐに非常に高い触媒活性を発現させることができることから、1液型だけでなく2液型接着剤や2液型シーラント等の用途にも使用が可能である。

フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 慎一
埼玉県さいたま市桜区西掘 5-3-35 コニシ株式会社 浦和研究所内
- (72)発明者 遠藤 剛
福岡県飯塚市堀池 132-11

審査官 河野 隆一郎

- (56)参考文献 特開 2006-052296 (JP, A)
特開 2006-117753 (JP, A)
特許第 4685470 (JP, B2)
特開 2005-054174 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|------|-------|---|--------|
| C08K | 3/00 | - | 13/08 |
| C08L | 1/00 | - | 101/10 |
| B01J | 21/00 | - | 38/74 |