

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年3月28日(28.03.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/042702 A1

- (51) 国際特許分類:
C09K 3/10 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C08K 5/57 (2006.01) C08L 101/10 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/073990
- (22) 国際出願日: 2012年9月20日(20.09.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-207951 2011年9月22日(22.09.2011) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3-18 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 矢野 理子(YANO, Ayako); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 福永 淳(FUKUNAGA, Atsushi); 77507 テキサス州パサデナ、アンダーウッドロード6161、カネカノースアメリカエルエルシー内 Texas (US). 川上 敦史(KAWAKAMI, Atsushi); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP). 小川 彰(OGAWA, Akira); 〒6768688 兵庫県高砂市高砂町宮前町1-8 株式会社カネカ内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 硬化性組成物およびその硬化物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a sealing material composition, which contains an organic polymer having a reactive silicon group, and which does not undergo the occurrence of wrinkling or cracking on the surface of a cured product thereof and has a low modulus in spite of a fact that a tetravalent tin compound, which has been believed to cause the deterioration in restoration properties, is used as a curing catalyst in the sealing material composition. A one-component-type curable sealing material composition comprising (A) an organic polymer which has a number average molecular weight of 11,000 to 30,000, has an ethanol-elimination-type reactive silyl group at the terminal of a molecular chain thereof and has a linear structure, (B) a tetravalent tin compound, and (C) a plasticizer.

(57) 要約: 反応性ケイ素基を有する有機重合体を含むシーリング材組成物であって、復元性を低下させると考えられる4価錫化合物を硬化触媒として使用したシーリング材でありながら硬化物表面にシワや亀裂が発生せず、且つ、低モジュラスである反応性ケイ素基を有する有機重合体を含むシーリング材組成物を提供すること。数平均分子量が11,000から30,000の範囲にあり、分子鎖末端にエタノール脱離型反応性シリル基を有する直鎖構造の有機重合体(A)、4価の錫化合物(B)、可塑剤(C)を含む1成分型硬化性シーリング材組成物。



WO 2013/042702 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素基（以下、「反応性ケイ素基」ともいう。）を含有する有機重合体を含む硬化性組成物およびその硬化物に関する。

[0002] さらに詳しくは、本発明は、反応性シリル基を含有する有機重合体（A）と4価の錫化合物（B）と可塑剤（C）を用いた1成分型の硬化性シーリング組成物およびその硬化物であり、この硬化物は低モジュラスであり、よく動く目地に施工しても、硬化物にシワや亀裂が生じず長期間、水密・気密を保持でき外観が良好である硬化性シーリング組成物及びその硬化物に関する。

背景技術

[0003] 分子中に少なくとも1個の反応性ケイ素基を含有する有機重合体は、室温においても湿分などによる反応性ケイ素基の加水分解反応などを伴うシロキサン結合の形成によって架橋し、ゴム状の硬化物が得られるという性質を有することが知られている。

[0004] これらの反応性ケイ素基を含有する有機重合体の中で、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体、飽和炭化水素系重合体、および、ポリ（メタ）アクリル酸エステル共重合体については、（特許文献1）等で開示されており、既に工業的に生産され、シーリング材、接着剤、コーティング材、塗料などの用途に広く使用されている。

[0005] 特に、末端の反応性ケイ素基がメチルジメトキシシリル基で、主鎖骨格がポリオキシアルキレン系重合体は、低粘度で水分の透過性が良いこと、接着性や耐候性が良好なこと等の理由から、建築用シーリング材として広く使用されてきた（非特許文献1、156～157ページ）。建築用シーリング材

には硬化物が小さい応力でよく伸びる低モジュラス型が要求される場合があり、低モジュラスにするには重合体の構造を直鎖とし分子量を大きくして架橋点間分子量を大きくする、多量の可塑剤を添加する、などの方法によりなされる。また、建築用シーリング材には施工時に原料を混合する必要がなく作業性に優れた1成分型が要求される場合があり、反応性ケイ素基を含有する有機重合体の場合、1成分型にするには、通常、硬化触媒として安定な4価錫化合物が使用される。

[0006] しかしながら、触媒として4価錫化合物を使用した低モジュラス型のシーリング材は長期間使用した場合、特に収縮が大きい目地に使用した場合、シーリング材表面にシワや亀裂が発生するという問題があることが判明した。

[0007] このような問題が発生する原因は、特許文献2（34ページ、下7～下6行）に記載されているように、触媒として4価錫化合物を使用すると硬化物の復元性が低下し、収縮が大きい目地に使用した場合、収縮に追従できずにシワや亀裂が発生するものと推測される。また、低モジュラス型のシーリング材は高モジュラス型のシーリング材に比較し、硬化物の復元性がよくないことも判明し、これもシワや亀裂が発生する原因と考えられる。

[0008] シワの発生を防止するには、重合体の架橋点間分子量を小さくしたり、可塑剤量を減少したりすることにより、シーリング材を高モジュラス型にすることにより可能であることが判明したが、低モジュラスが要求される場合にはこのような方法を用いることができない。また、触媒として4価錫化合物を使用せず、2価錫化合物や錫以外の化合物を使用してもシワの発生を防止できることが判明したが、4価錫化合物を使用した1成分型シーリング材と同様の硬化速度や貯蔵安定性等の性能を得ることは必ずしも容易ではない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第2708833号公報

特許文献2：WO2000-056817号公報

特許文献3：WO2004/039892号公報

特許文献4：特開2006-199905号公報

非特許文献

- [0010] 非特許文献1：建築用シーリング材―基礎と正しい使い方― 日本シーリング材工業会 1993年11月15日発行

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明が解決しようとする課題は、復元性を低下させると考えられる4価錫化合物を硬化触媒として使用したシーリング材でありながら硬化物表面にシワや亀裂が発生せず、且つ、低モジュラスである反応性ケイ素基を有する有機重合体を含有するシーリング材を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者等は反応性ケイ素基として特許文献3や特許文献4に開示されているエタノール脱離型反応性ケイ素基を用いたシーリング材は、シワや亀裂が発生せず、且つ、低モジュラスにできることを見出し、本発明に到達した。
- [0013] すなわち、本発明は、
- (I). 数平均分子量が11,000から30,000の範囲にあり、分子鎖末端にエタノール脱離型反応性シリル基を有する有機重合体(A)100重量部、4価の錫化合物(B)0.5～10重量部、可塑剤(C)70～200重量部を含有する1成分型硬化性シーリング材組成物であって、有機重合体(A)の10重量%以上が直鎖構造を有する有機重合体であることを特徴とする1成分型硬化性シーリング材組成物、
 - (II). エタノール脱離型反応性シリル基がトリエトキシシリル基であることを特徴とする、(I)の1成分型硬化性シーリング材組成物、
 - (III). 4価の錫化合物(B)が、ジブチル錫化合物および／またはジオクチル錫化合物であることを特徴とする、(I)または(II)の1成分型硬化性シーリング材組成物、

(IV). (A) 成分の主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体および／又はポリアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする、(I)～(III)のいずれかの１成分型硬化性シーリング材組成物、

(V). (A) 成分の数平均分子量が、１３，０００から２５，０００であることを特徴とする、(I)～(IV)のいずれかの１成分型硬化性シーリング材組成物、

(VI). 有機重合体 (A) が、複合金属シアン化合物錯体触媒の存在下にアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリオキシアルキレン系重合体から誘導されることを特徴とする、(I)～(V)に記載の１成分型硬化性シーリング材組成物、

(VII). 有機重合体 (A) が、ポリオキシプロピレン系重合体である、(I)～(VI)に記載の１成分型硬化性シーリング材組成物、

(VIII). 有機重合体 (A) に含まれるエタノール脱離型反応性シリル基の量が、１分子中に平均して１．０～２．０個である、(I)～(VII)に記載の１成分型硬化性シーリング材組成物、

(IX). 硬化物を ISO 8339 に規定の方法で測定した１００％伸張時のモジュラスが０．４ MPa 以下である、(I)～(VIII)に記載の１成分型硬化性シーリング材組成物、

(X). エタノール脱離型反応性シリル基を有するシランカップリング剤をさらに含有する、(I)～(IX)に記載の１成分型硬化性シーリング材組成物、

(XI). エタノール脱離型反応性シリル基を有するシランカップリング剤がトリエトキシシリル基を有するシランカップリング剤である、(X)に記載の１成分型硬化性シーリング材組成物、

(XII). (I)～(XI)に記載の硬化性シーリング組成物を含有する１成分型建築用硬化性シーリング材、

(XIII). (I)～(XI)のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、ワーキングジョイント用の１成分型硬化性シーリング材、

(XIV). (I)～(XI)のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、

カーテンウォール用の 1 成分型硬化性シーリング材、
(XV). (I)～(XI)のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、 1
成分型硬化性ベランダ窓枠用のシーリング材、
(XVI). (I)～(XI)のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、
1 成分型硬化性石材用のシーリング材、
(XVII). (I)～(XI)のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、
1 成分型硬化性橋梁用のシーリング材、
(XVIII). (I)～(XI)のいずれかに記載の 1 成分型硬化性シーリング材組成物
の硬化物、
に関する。

発明の効果

[0014] 本発明のシーリング材は、復元率が大きく収縮が大きい目地に使用した場合であっても、シワや亀裂が発生せず、且つ、低モジュラスにできるという効果を有する。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明について詳しく説明する。

[0016] 本発明に用いる、分子中にエタノール脱離基を有する有機重合体（A）の主鎖骨格は特に制限はなく、各種の主鎖骨格を持つものを使用することができるが、得られる組成物の硬化性や接着性に優れることから、水素原子、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選択される 1 つ以上からなることが好ましい。

[0017] 具体的には、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ーポリオキシプロピレン共重合体、ポリオキシプロピレンーポリオキシブチレン共重合体等のポリオキシアルキレン系重合体；エチレンープロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリルおよび／またはスチレン等との共重合体、ポリブタジエン、イソプレンあるいは

ブタジエンとアクリロニトリルおよびスチレン等との共重合体、これらのポリオレフィン系重合体に水素添加して得られる水添ポリオレフィン系重合体等の炭化水素系重合体；アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合、または、ラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体；エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られる（メタ）アクリル酸エステル系重合体；（メタ）アクリル酸エステル系モノマー、酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン等のモノマーをラジカル重合して得られるビニル系重合体；前記有機重合体中でビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体；ポリサルファイド系重合体； ϵ -カプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン6・6、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン6・10、 ϵ -アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、 ϵ -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体；例えばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されるポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。

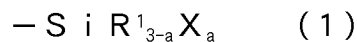
[0018] ポリオキシアルキレン系重合体、（メタ）アクリル酸エステル系重合体は比較的ガラス転移温度が低く、得られる硬化物が耐寒性に優れることからより好ましい。

[0019] （A）成分である有機重合体のガラス転移温度は、特に限定は無いが、20℃以下であることが好ましく、0℃以下であることがより好ましく、-20℃以下であることが特に好ましい。ガラス転移温度が20℃を上回ると、冬季または寒冷地での粘度が高くなり作業性が悪くなる場合があり、また、硬化物の柔軟性が低下し、伸びが低下する場合がある。前記ガラス転移温度はDSC測定による値を示す。

[0020] また、ポリオキシアルキレン系重合体および（メタ）アクリル酸エステル系重合体は、透湿性が高く1成分型組成物にした場合に深部硬化性に優れ、

更に接着性にも優れることから特に好ましく、ポリオキシアルキレン系重合体は最も好ましい。ポリオキシアルキレン系重合体の中でも、ポリオキシプロピレン系重合体が特に好ましい。

[0021] 本発明の有機重合体中に含有される反応性ケイ素基は、ケイ素原子に結合したヒドロキシ基または加水分解性基を有し、硬化触媒によって加速される反応によりシロキサン結合を形成することにより架橋しうる基である。反応性ケイ素基としては、一般式（１）：



（ R は、それぞれ独立に炭素原子数１から２０のアルキル基、炭素原子数６から２０のアリール基、炭素原子数７から２０のアラルキル基、または、 $-\text{OSi}(\text{R}')_3$ （ R' は、それぞれ独立に炭素原子数１から２０の炭化水素基である）で示されるトリオルガノシロキシ基である。また、 X はエトキシ基に代表される加水分解性基である。更に、 a は１から３の整数である）で表される基があげられる。

[0022] X は基本的にエトキシ基であるが、 a 個の X のうちいくつかは他の加水分解性基であってもよい。具体的には、例えば水素原子、ハロゲン原子、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。これらの内では、水素原子、メトキシ基、プロポキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、および、アルケニルオキシ基が好ましく、加水分解性の反応性という観点からメトキシ基が特に好ましい。

[0023] 加水分解性基やヒドロキシ基は、１個のケイ素原子に１から３個の範囲で結合することができる。加水分解性基やヒドロキシ基が反応性ケイ素基中に２個以上結合する場合には、それらは同じであってもよいし、異なってもよい。

[0024] 上記一般式（１）における a は、硬化性の点から、２または３であることが好ましく、特に適当な硬化性を求める場合には３であることが好ましい。

- [0025] また上記一般式（１）における R^1 の具体例としては、例えばメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、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や、 R' がメチル基、フェニル基等である $-OSi(R')_3$ で示されるトリオルガノシロキシ基、クロロメチル基、メトキシメチル基等があげられる。これらの中ではメチル基が特に好ましい。
- [0026] 反応性ケイ素基のより具体的な例示としては、トリエトキシシリル基、メチルジエトキシシリル基、エチルジエトキシシリル基が挙げられ、良好な硬化性が得られることから、トリエトキシシリル基が特に好ましい。これらの反応性ケイ素基の加水分解反応に伴って生成するアルコールはエタノールであり、より高い安全性を有することから特に好ましい。
- [0027] 本発明の反応性ケイ素基は、有機重合体の末端に存在することが必要である。反応性ケイ素基が有機重合体の末端にあると、硬化物のモジュラスが小さくなり、伸びや強度が高い値を発現するためである。本発明においては反応性ケイ素基が末端近くに存在する場合も末端にあるものとする。
- [0028] 反応性ケイ素基の導入は公知の方法で行えばよい。すなわち、例えば以下の方法が挙げられる。
- [0029] （I）分子中にヒドロキシ基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す活性基および不飽和基を有する有機化合物を反応させ、不飽和基を含有する有機重合体を得る。もしくは、不飽和基含有エポキシ化合物との共重合により不飽和基含有有機重合体を得る。次いで得られた反応生成物に反応性ケイ素基を有するヒドロシランを作用させてヒドロシリル化する。
- [0030] （II）（I）法と同様にして得られた不飽和基を含有する有機重合体にメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。
- [0031] （III）分子中にヒドロキシ基、エポキシ基やイソシアネート基等の官能基を有する有機重合体に、この官能基に対して反応性を示す官能基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる。

[0032] 以上の方法のなかで、(I)の方法、または(III)のうち末端にヒドロキシ基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法は、比較的短い反応時間で高い転化率が得られる為に好ましい。更に、(I)の方法で得られた反応性ケイ素基を有する有機重合体は、(III)の方法で得られる有機重合体よりも低粘度で作業性の良い硬化性シーリング組成物となること、また、(II)の方法で得られる有機重合体は、メルカプトシランに基づく臭気が強いことから、(I)の方法が特に好ましい。

[0033] (I)の方法において用いるヒドロシラン化合物の具体例としては、例えば、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、1-[2-(トリエトキシシリル)エチル]-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンのようなアルコキシシラン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちでは特に、トリエトキシシランは、入手し易く、得られる有機重合体を含有する硬化性シーリング組成物の硬化性、貯蔵安定性、伸び特性、引張強度が高い為に好ましい。

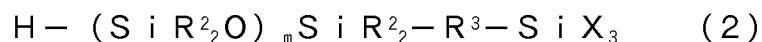
[0034] (II)の合成法としては、例えば、メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物を、ラジカル開始剤および／またはラジカル発生源存在下でのラジカル付加反応によって、有機重合体の不飽和結合部位に導入する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記メルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物の具体例としては、例えば、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

[0035] (III)の合成法のうち末端にヒドロキシ基を有する重合体とイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物を反応させる方法としては、例えば、特開平3-47825号公報に示される方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。前記イソシアネート基および反応性ケイ素基を有す

る化合物の具体例としては、例えば、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、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エトキシメチルシランなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

[0036] トリエトキシシラン等の一つのケイ素原子に3個の加水分解性基が結合しているシラン化合物は不均化反応が進行する場合がある。不均化反応が進むと、ジエトキシシランのような不安定な化合物が生じ、取り扱いが困難となることがある。しかし、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランや γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシランでは、このような不均化反応は進行しない。このため、ケイ素含有基としてトリエトキシシリル基など3個の加水分解性基が一つのケイ素原子に結合している基を用いる場合には、(I) または (III) の合成法を用いることが好ましい。

[0037] 一方、一般式 (2) :



(Xは前記に同じ。2m+2個の R^2 は、それぞれ独立に炭化水素基であり、入手性およびコストの点から、炭素原子数1から20の炭化水素基が好ましく、炭素原子数1から8の炭化水素基がより好ましく、炭素原子数1から4の炭化水素基が特に好ましい。 R^3 は2価の有機基であり、入手性およびコストの点から、炭素原子数1から12の2価の炭化水素基が好ましく、炭素原子数2から8の2価の炭化水素基がより好ましく、炭素原子数2の2価の炭化水素基が特に好ましい。また、mは0から19の整数であり、入手性およびコストの点から、1が好ましい)で表されるシラン化合物は、不均化反応が進まない。この為、(I)の合成法で、3個の加水分解性基が1つのケイ素原子に結合している基を導入する場合には、一般式(2)で表されるシラン化合物を用いることが好ましい。一般式(2)で示されるシラン化合物の具体例としては、1-[2-(トリエトキシシリル)エチル]-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1-[2-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1-[2-(トリエ

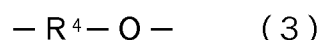
トキシシリル)ヘキシル]ー1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが挙げられる。

[0038] 反応性ケイ素基を有する有機重合体(A)は、直鎖構造の重合体を10重量%以上含有することが必要である。主鎖が直鎖であれば、低モジュラスかつ高伸びという効果がよりよく発現するためである。分岐構造を有する重合体を併用してもよい。この場合、反応性ケイ素基を有する有機重合体のなかで直鎖構造の有機重合体(A)成分が15~100重量%であることが好ましく、50~100重量%がさらに好ましく、90~100重量%が特に好ましい。

[0039] (A)成分の数平均分子量は、水酸基量から換算した数平均分子量で11,000から30,000である。より好ましくは13,000から25,000であり、特に好ましくは14,000から22,000である。数平均分子量が11,000未満では、硬化物のモジュラスや伸び特性の点で不都合な傾向があり、30,000を越えると高粘度となるために、特に低温での作業性が極端に悪化するためである。

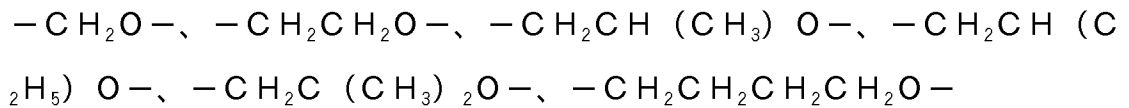
[0040] 本発明では、低モジュラスかつ高伸びで、高復元性を示すゴム状硬化物を得るためには、有機重合体(A)に含有される反応性ケイ素基は重合体1分子中に平均して1.0~2.0個存在することが好ましく、1.1~1.8個が好ましく、1.2~1.6個が最も好ましい。分子中に含まれる反応性ケイ素基の数が平均して1.0未満になると、硬化性が不十分になり、良好なゴム弾性挙動を発現しにくくなる。一方、反応性ケイ素基の数が平均して2個より多い場合には、硬化物が硬くなり、高伸びが発現しにくくなるためである。

[0041] 前記ポリオキシアルキレン系重合体は、本質的に一般式(3)：



(R^4 は、炭素原子数1から14の直鎖状もしくは分岐アルキレン基である)で示される繰り返し単位を有する重合体であり、一般式(3)における R^4 は、炭素原子数1から14の、更には2から4の、直鎖状もしくは分岐アルキ

レン基が好ましい。一般式(3)で示される繰り返し単位的具体例としては、



等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特にシーリング材等に使用される場合には、プロピレンオキシド重合体を主成分とする重合体から成るものが非晶質であることや比較的低粘度である点から好ましい。

[0042] ポリオキシアルキレン系重合体の合成法としては、例えば、KOHのようなアルカリ触媒による重合法、特開昭61-215623号に示される有機アルミニウム化合物とポルフィリンとを反応させて得られる錯体のような遷移金属化合物-ポルフィリン錯体触媒による重合法、特公昭46-27250号、特公昭59-15336号、米国特許3278457号、米国特許3278458号、米国特許3278459号、米国特許3427256号、米国特許3427334号、米国特許3427335号等々に示される複合金属シアン化物錯体触媒による重合法、特開平10-273512号に例示されるポリホスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法、特開平11-060722号に例示されるホスファゼン化合物からなる触媒を用いる重合法等があげられるが、特に限定されるものではない。

[0043] 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の製造方法は、特公昭45-36319号、同46-12154号、特開昭50-156599号、同54-6096号、同55-13767号、同55-13468号、同57-164123号、特公平3-2450号、米国特許3632557、米国特許4345053、米国特許4366307、米国特許4960844等の各公報に提案されているもの、また特開昭61-197631号、同61-215622号、同61-215623号、同61-218632号、特開平3-72527号、特開平3-47825号、特開平8-23

1707号の各公報に提案されている数平均分子量6,000以上、 M_w/M_n が1.6以下の高分子量で分子量分布が狭いポリオキシアルキレン系重合体が例示できるが、特にこれらに限定されるものではない。

[0044] 上記の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は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

[0045] 前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体の主鎖を構成する(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、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(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*-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2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタクリロイルオキシ)プロピルジメトキシメチルシラン、 γ -(メタクリロイルオキシ)プロピルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルジメトキシメチルシラン、メタクリロイルオキシメチルジエトキシメチルシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物等の(メタ)アクリル酸系モノマーが挙げられる。

[0046] 前記(メタ)アクリル酸エステル系重合体では、(メタ)アクリル酸エス

テル系モノマーとともに、以下のビニル系モノマーを共重合することもできる。該ビニル系モノマーを例示すると、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およびその塩等のスチレン系モノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等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およ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およ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等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等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等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、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。

[0047] これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマーおよび（メタ）アクリル酸系モノマーからなる重合体が好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマーおよびメタクリル酸エステルモノマーからなる（メタ）アクリル系重合体であり、特に好ましくはアクリル酸エステルモノマーからなるアクリル系重合体である。一般建築用等の用途においては配合物の低粘度、硬化物の低モジュラス、高伸び、耐候、耐熱性等の物性が要求される点から、アクリル酸ブチル系モノマーが更に好ましい。一方、自動車用途等の耐油性等が要求される用途においては、アクリル酸エチルを主とした共重合体が更に好ましい。このアクリル酸エチルを主とした重合体は耐油性に優れるが低温特性（耐寒性）にやや劣る傾向があるため、その低温特性を向上させるために、アクリル酸エチルの一部をアクリル酸ブチルに置き換えることも可能で

ある。ただし、アクリル酸ブチルの比率を増やすに伴いその良好な耐油性が損なわれていくので、耐油性を要求される用途にはその比率は40%以下にするのが好ましく、更には30%以下にするのがより好ましい。また、耐油性を損なわずに低温特性等を改善するために側鎖のアルキル基に酸素が導入されたアクリル酸2-メトキシエチルやアクリル酸2-エトキシエチル等を用いるのも好ましい。ただし、側鎖にエーテル結合を持つアルコキシ基の導入により耐熱性が劣る傾向にあるので、耐熱性が要求されるときには、その比率は40%以下にするのが好ましい。各種用途や要求される目的に応じて、必要とされる耐油性や耐熱性、低温特性等の物性を考慮し、その比率を変化させ、適した重合体を得ることが可能である。例えば、限定はされないが耐油性や耐熱性、低温特性等の物性バランスに優れている例としては、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸2-メトキシエチル（重量比で40～50／20～30／30～20）の共重合体が挙げられる。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合、更にはブロック共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%以上含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

[0048] （メタ）アクリル酸エステル系重合体の合成法としては、特に限定されず、公知の方法で行えばよい。但し、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いる通常のフリーラジカル重合法で得られる重合体は、分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低い（メタ）アクリル酸エステル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体を得るためには、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。

[0049] 「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化合物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として（メタ）アク

リル酸エステル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的に有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば、M a t y j a s z e w s k i ら、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.）1995年、117巻、5614頁などが挙げられる。

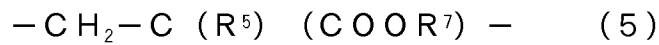
[0050] 反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体の製法としては、例えば、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に、連鎖移動剤を用いたフリーラジカル重合法を用いた製法が開示されている。また、特開平9-272714号公報等に、原子移動ラジカル重合法を用いた製法が開示されているが、特にこれらに限定されるものではない。上記の反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。

[0051] これらの反応性ケイ素基を有する有機重合体は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。具体的には、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、反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体、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、からなる群から選択される2種以上をブレンドしてなる有機重合体も使用できる。

[0052] 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と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をブレンドしてなる有機重合体の製造方法は、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が、特にこれらに限定されるものではない。好ましい具体例は、反応性ケイ素基を有し分子鎖が実質的に、下記一般式（4）：



(R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6 は炭素原子数1から8のアルキル基を示す)で表される炭素原子数1から8のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位と、下記一般式(5)：



(R^5 は前記に同じ、 R^7 は炭素原子数9以上のアルキル基を示す)で表される炭素原子数9以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体単位からなる共重合体に、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をブレンドして製造する方法である。

[0053] 前記一般式(4)の R^6 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素原子数1から8、好ましくは1から4、さらに好ましくは1または2のアルキル基があげられる。なお、 R^6 のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

[0054] 前記一般式(5)の R^7 としては、例えば、ノニル基、デシル基、ラウリル基、トリデシル基、セチル基、ステアリル基、ベヘニル基等の炭素原子数9以上、通常は10から30、好ましくは10から20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 R^7 のアルキル基は R^6 の場合と同様、単独でもよく、2種以上混合したものであってもよい。

[0055] 該(メタ)アクリル酸エステル系重合体の分子鎖は実質的に一般式(4)および一般式(5)の単量体単位からなるが、ここでいう「実質的に」とは該共重合体中に存在する一般式(4)および一般式(5)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。一般式(4)および一般式(5)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。

[0056] また、一般式(4)の単量体単位と一般式(5)の単量体単位の存在比は、重量比で95：5から40：60が好ましく、90：10から60：40がさらに好ましい。

[0057] 該共重合体に含有されていてもよい一般式(4)および一般式(5)以外の単量体単位としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル酸

；アクリルアミド、メタクリルアミド、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、アミノエチルビニルエーテル等のアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレン等に起因する単量体単位があげられる。

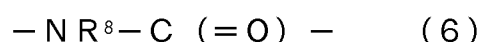
[0058] 反応性ケイ素基を有する飽和炭化水素系重合体と反応性ケイ素基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる有機重合体は、特開平1-168764号、特開2000-186176号公報等に提案されているが、特にこれらに限定されるものではない。

[0059] 更に、反応性ケイ素官能基を有する（メタ）アクリル酸エステル系重合体をブレンドしてなる有機重合体の製造方法としては、他にも、反応性ケイ素基を有する有機重合体の存在下で（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59-168014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が、これらに限定されるものではない。

[0060] 一方、有機重合体の主鎖骨格中には本発明の効果を大きく損なわない範囲でウレタン結合成分等の他の成分を含んでいてもよい。

[0061] 前記ウレタン結合成分としては特に限定されないが、イソシアネート基と活性水素基との反応により生成する基（以下、アミドセグメントともいう）を挙げることができる。

[0062] 前記アミドセグメントは一般式（6）：

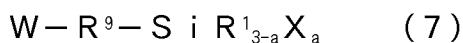


（ R^8 は有機基または水素原子を表す）で表される基である。

[0063] 前記アミドセグメントとしては、具体的には、イソシアネート基とヒドロキシ基との反応により生成するウレタン基；イソシアネート基とアミノ基と

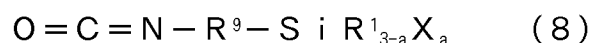
の反応により生成する尿素基；イソシアネート基とメルカプト基との反応により生成するチオウレタン基などを挙げることができる。また、本発明では、上記ウレタン基、尿素基、および、チオウレタン基中の活性水素が、更にイソシアネート基と反応して生成する基も、一般式（６）の基に含まれる。

[0064] アミドセグメントと反応性ケイ素基を有する有機重合体の工業的に容易な製造方法を例示すると、末端に活性水素含有基を有する有機重合体に、過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、ポリウレタン系主鎖の末端にイソシアネート基を有する重合体とした後、あるいは同時に、該イソシアネート基の全部または一部に一般式（７）：



（ R^1 、 X 、 a は前記と同じ。 R^9 は２価の有機基であり、より好ましくは炭素原子数１から２０の炭化水素基である。 W はヒドロキシ基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基（１級または２級）から選ばれた活性水素含有基である）で表されるケイ素化合物の W 基を反応させる方法により製造されるものを挙げることができる。この製造方法に関連した、有機重合体の公知の製造法を例示すると、特公昭４６－１２１５４号（米国特許３６３２５５７号）、特開昭５８－１０９５２９号（米国特許４３７４２３７号）、特開昭６２－１３４３０号（米国特許４６４５８１６号）、特開平８－５３５２８号（ＥＰ０６７６４０３）、特開平１０－２０４１４４号（ＥＰ０８３１１０８）、特表２００３－５０８５６１（米国特許６１９７９１２号）、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１１－１００４２７号、特開２０００－１６９５４４号、特開２０００－１６９５４５号、特開２００２－２１２４１５号、特許第３３１３３６０号、米国特許４０６７８４４号、米国特許３７１１４４５号、特開２００１－３２３０４０号等が挙げられる。

[0065] また、末端に活性水素含有基を有する有機重合体に一般式（８）：



(R⁹、R¹、X、aは前記に同じ)で示される反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物とを反応させることにより製造されるものを挙げることができる。この製造方法に関連した、有機重合体の公知の製造法を例示すると、特開平11-279249号(米国特許5990257号)、特開2000-119365号(米国特許6046270号)、特開昭58-29818号(米国特許4345053号)、特開平3-47825号(米国特許5068304号)、特開平11-60724号、特開2002-155145号、特開2002-249538号、WO03/018658、WO03/059981等が挙げられる。

[0066] 末端に活性水素含有基を有する有機重合体としては、末端にヒドロキシ基を有するオキシアルキレン重合体(ポリエーテルポリオール)、ポリアクリルポリオール、ポリエステルポリオール、末端にヒドロキシ基を有する飽和炭化水素系重合体(ポリオレフィンポリオール)、ポリチオール化合物、ポリアミン化合物等が挙げられる。これらの中でも、ポリエーテルポリオール、ポリアクリルポリオール、および、ポリオレフィンポリオールは、得られる有機重合体のガラス転移温度が比較的 low、得られる硬化物が耐寒性に優れることから好ましい。特に、ポリエーテルポリオールは、得られる有機重合体の粘度が低く作業性が良好であり、深部硬化性および接着性が良好である為に特に好ましい。また、ポリアクリルポリオールおよび飽和炭化水素系重合体は、得られる有機重合体の硬化物の耐候性、耐熱性が良好である為により好ましい。

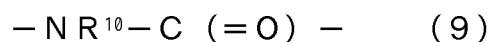
[0067] ポリエーテルポリオールとしては、いかなる製造方法において製造されたものでも使用することが出来るが、全分子平均で分子末端当り少なくとも0.7個のヒドロキシ基を末端に有するものが好ましい。具体的には、従来のアルカリ金属触媒を使用して製造したオキシアルキレン重合体や、複合金属シアン化物錯体やセシウムの存在下、少なくとも2つのヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物などの開始剤に、アルキレンオキシドを反応させて製造されるオキシアルキレン重合体などが挙げられる。

- [0068] 上記の各重合法の中でも、複合金属シアン化物錯体を使用する重合法は、より低不飽和度で、 M_w/M_n が狭く、より低粘度でかつ、高耐酸性、高耐候性のオキシアルキレン重合体を得ることが可能であるため好ましい。
- [0069] 前記ポリアクリルポリオールとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル（共）重合体を骨格とし、かつ、分子内にヒドロキシ基を有するポリオールを挙げることができる。この重合体の合成法は、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がさらに好ましい。また、特開2001-207157号公報に記載されているアクリル酸アルキルエステル系単量体を高温、高圧で連続塊状重合によって得た、いわゆるSGOプロセスによる重合体を用いるのが好ましい。具体的には、東亜合成（株）製のアルフォンUH-2000等が挙げられる。
- [0070] 前記ポリイソシアネート化合物の具体例としては、トルエン（トリレン）ジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート；イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネートなどを挙げることができる。
- [0071] 一般式（7）のケイ素化合物としては特に限定はないが、具体的に例示すると、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等のアミノ基含有シラン類； γ -ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン等のヒドロキシ基含有シラン類； γ -メルカプトプロピ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M i c h a e l付加反応物もまた、一般式（7）のケイ素化合物として用いることができる。

[0072] 一般式（8）の反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物としては特に限定はないが、具体的に例示すると、 γ -トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、 γ -メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート、トリエトキシメチルシリルメチルイソシアネート、ジエトキシメチルシリルメチルイソシアネート等が挙げられる。また、特開2000-119365号（米国特許6046270号）に記載されている様に、一般式（7）のケイ素化合物と、過剰の前記ポリイソシアネート化合物を反応させて得られる化合物もまた、一般式（8）の反応性ケイ素基含有イソシアネート化合物として用いることができる。

[0073] 上記の方法で得られる有機重合体は、主鎖骨格中に一般式（9）：



（ R^{10} は水素原子または置換あるいは非置換の有機基を表す）で表される基を有する。この構造は極性が比較的高いため、硬化物の強度や基材への接着性が高くなる傾向にあり好ましい。

[0074] 本発明では、硬化触媒（シラノール縮合触媒）として4価の錫化合物（B）を使用する。4価の錫化合物を使用することで硬化速度や貯蔵安定性に優れた1成分型の硬化性シーリング組成物を容易に得ることができる。（B）成分の具体例としては、ジメチル錫ジアセテート、ジメチル錫ビス（アセチルアセトナート）、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫フタレート、ジブチル錫ジオクタノエート、ジブチル錫ビス（2-エチルヘキサノエート）、ジブチル錫ビス（メチルマレエート）、ジブチル錫ビス（エチルマレエート）、ジブチル錫ビス（ブチルマレエート）、ジブチル錫ビス（オクチルマレエート）、ジブチル錫ビス（トリデシルマレエート）、ジブチル錫ビス（ベンジルマレエート）、ジブチル錫ジアセテート、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）、ジブチル錫ジメトキシサイド、ジブチル錫ビス（ノニルフェノキシ

ド)、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)、ジブチル錫ビス(エチルアセトアセトナート)、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、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、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、等の4種の有機錫化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0075] これらのうちで、入手性や硬化性、接着性等の点から、ジブチル錫化合物もしくはジオクチル錫が好ましい。この中でも、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジバーサテート、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステル化合物の反応物、ジブチル錫オキサイドとシリケート化合物の反応物等は、硬化性が速いことから好ましい。また、環境への負荷が懸念される用途には、ジオクチル錫ジアセチルアセトナート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジバーサテート、ジオクチル錫オキサイドとフタル酸エステル化合物の反応物、ジオクチル錫オキサイドとシリケート化合物の反応物、等のジオクチル錫化合物が適している。

[0076] 上記に示した錫系以外の硬化触媒も併用することができる。その具体例としては、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、チタンテトラキス(アセチルアセトナート)、ビス(アセチルアセトナート)ジイソプロポキシチタン、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; アルミニウムトリス(アセチルアセトナート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、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有機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。また、カルボン酸および/またはカルボン酸金属塩を硬化触媒として使用することもできる。また、WO 2008/078654号公報に記載されているようなアミジン化合物も使用できる。アミジン化合物の例として、1-(オートリル)ピグアニド、1-フェニルグアニジン、1,2-ジメチル

ー1, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン、1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカー5-エン、7-メチル-1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカー5-エン等を挙げることができるが、これらに限られるものではない。

[0077] 4価の錫化合物(B)の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.5から10重量部、好ましくは0.6から8重量部、更に好ましくは0.8から6重量部である。0.5重量部未満の少量では、硬化性のばらつきが大きくなり、10重量部を越えると硬化が速すぎて、適切な硬化物を形成できず、所望の性能が十分発揮できなくなるためである。

[0078] また、本発明の硬化性シーリング組成物中には、必要に応じて、発明の効果を低下させない程度にカルボン酸が添加される。

[0079] 助触媒として使用されるカルボン酸としては、特に限定されず、たとえば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、2-エチルヘキサン酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸などの直鎖飽和脂肪酸類；ウンデシレン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ミリストレイン酸、2-ヘキサデセン酸、6-ヘキサデセン酸、7-ヘキサデセン酸、パルミトレイン酸、ペトロセリン酸、オレイン酸、エライジン酸、アスクレピン酸、バクセン酸、ガドレイン酸、ゴンドイン酸、セトレイン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、セラコレイン酸、キシメン酸、ルメクエン酸、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、クロトン酸、イソクロトン酸、10-ウンデセン酸などのモノエン不飽和脂肪酸類；リノエライジン酸、リノール酸、10, 12-オクタデカジエン酸、ヒラゴ酸、 α -エレオステアリン酸、 β -エレオステアリン酸、プニカ酸、リノレン酸、8, 11, 14-エイコサトリエン酸、7, 10, 13-ドコサトリエン酸、4, 8, 11, 14-ヘキサデカテトラエン酸、モロクチ酸、ステアリドン酸、アラキ

ドン酸、8, 12, 16, 19-ドコサテトラエン酸、4, 8, 12, 15, 18-エイコサペンタエン酸、イワシ酸、ニシン酸、ドコサヘキサエン酸などのポリエン不飽和脂肪酸類；1-メチル酪酸、イソ酪酸、2-エチル酪酸、イソ吉草酸、ツベルクロステアリン酸、ピバル酸、2, 2-ジメチル酪酸、2-エチル-2-メチル酪酸、2, 2-ジエチル酪酸、2, 2-ジメチル吉草酸、2-エチル-2-メチル吉草酸、2, 2-ジエチル吉草酸、2, 2-ジメチルヘキサン酸、2, 2-ジエチルヘキサン酸、2, 2-ジメチルオクタン酸、2-エチル-2, 5-ジメチルヘキサン酸、ネオデカン酸、バーサチック酸などの枝分れ脂肪酸類；プロピオール酸、タリリン酸、ステアロール酸、クレペニン酸、キシメニン酸、7-ヘキサデシン酸などの三重結合をもつ脂肪酸類；ナフテン酸、マルバリニン酸、ステルクリン酸、ヒドノカルビン酸、ショールム-グリニン酸、ゴルリン酸、1-メチルシクロペンタンカルボン酸、1-メチルシクロヘキサンカルボン酸、2-メチルビスクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸、ビスクロ[2. 2. 1]-ヘプタン-1-カルボン酸、ビスクロ[2. 2. 2]-オクタン-1-カルボン酸などの脂環式カルボン酸類；アセト酢酸、エトキシ酢酸、グリオキシル酸、グリコール酸、グルコン酸、サビニン酸、2-ヒドロキシテトラデカン酸、イプロール酸、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオン酸、2-ヒドロキシヘキサデカン酸、ヤラピノール酸、ユニペリン酸、アンブレットール酸、アリューリット酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、12-ヒドロキシオクタデカン酸、18-ヒドロキシオクタデカン酸、9, 10-ジヒドロキシオクタデカン酸、リシノール酸、カムロレン酸、リカン酸、フェロン酸、セレブロン酸、2-メチル-7-オキサビスクロ[2. 2. 1]-5-ヘプテン-2-カルボン酸などの含酸素脂肪酸類；クロロ酢酸、2-クロロアクリル酸、クロロ安息香酸などのモノカルボン酸のハロゲン置換体などがあげられる。

[0080] 脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸、エチルマロン酸、グルタル酸、シュウ酸、マロン

酸、コハク酸、オキシ二酢酸、ジメチルマロン酸、エチルメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2, 2-ジメチルコハク酸、2, 2-ジエチルコハク酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、1, 2, 2-トリメチル-1, 3-シクロペンタンジカルボン酸などの飽和ジカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、アセチレンジカルボン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸、などがあげられる。

[0081] 脂肪族ポリカルボン酸としては、アコニット酸、4, 4-ジメチルアコニット酸、クエン酸、イソクエン酸、3-メチルイソクエン酸などのトリカルボン酸などがあげられる。芳香族カルボン酸としては、安息香酸、9-アントラセンカルボン酸、アトロラクチン酸、アニス酸、イソプロピル安息香酸、サリチル酸、トルイル酸などの芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、ピロメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸、などがあげられる。これらのカルボン酸を併用させることにより、硬化剤の触媒活性が高くなり、硬化性シーリング組成物の硬化性や深部硬化性などの改善効果が期待される。

[0082] 前記カルボン酸の添加量としては、重合体（A）100重量部に対して、0.01～20重量が好ましく、0.1～10重量部がより好ましい。

[0083] また、本発明の硬化性シーリング組成物中には、必要に応じて、発明の効果を低下させない程度に、アミン化合物を添加することができる。

[0084] アミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン、ステアリルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族第一級アミン類；ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ（2-エチルヘキシル）アミン、ジデシルアミン、ジラウリルアミン、ジセチルアミン、ジステアリルアミン、メチルステアリルアミン、エチルステアリルアミン

、ブチルステアリルアミン等の脂肪族第二級アミン類；トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン等の脂肪族第三級アミン類；トリアリルアミン、オレイルアミン、等の脂肪族不飽和アミン類；ラウリルアニリン、ステアリルアニリン、トリフェニルアミン等の芳香族アミン類；および、その他のアミン類として、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、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ベンジルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、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）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0085] これらの中でも、助触媒能の高さから、オクチルアミン、ラウリルアミン等の第1級アミンが好ましく、また、少なくとも1つのヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物が好ましい。ここで言うヘテロ原子としてはN、O、S等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。このようなアミン化合物としては、上記のその他のアミン類に例示されたもの等が挙げられる。その中でも、2位ないし4位の炭素原子上にヘテロ原子を有する炭化水素基、を有するアミン化合物がより好ましい。このようなアミン化合物としては、エチレンジアミン、エタノールアミン、ジメチルアミノエチルアミン、ジエチルアミノエチルアミン、3-ヒドロキシプロピルアミン、ジエチレントリアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-ラウリルオキシプロピルアミン、N-メチル-1, 3-プロパンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、3-（1-ピペラジニル）プロピルアミン、3-モルホリノプロピルアミン等が挙げられ

る。中でも３－ジエチルアミノプロピルアミン、３－モルホリノプロピルアミンが助触媒能の高さから、より好ましい。３－ジエチルアミノプロピルアミンは接着性、作業性、貯蔵安定性も良好な塗膜防水材を与えることから、特に好ましい。また、長鎖アルキル基を含有するアミン化合物や、融点が３０℃以上のアミン化合物は、硬化後の表面が艶消しになったり、べたつきがなくなり埃や汚れが付着しにくく、長期にわたって美観を保つことができる。このようなアミン化合物として、ラウリルアミン、ステアリルアミン、ヘキサメチレンジアミン等が効果が顕著であり適している。

[0086] アミン化合物の配合量は、（Ａ）成分１００重量部に対して０．０１～５重量部程度が好ましく、更に０．１～４重量部がより好ましい。アミン化合物の配合量が０．０１重量部未満であると硬化速度が遅くなる場合があり、また硬化反応が十分に進行し難くなる場合がある。一方、アミン化合物の配合量が５重量部を越えると、ポットライフが短くなり過ぎて、作業性が悪くなる傾向がある。また、逆に硬化速度が遅くなる場合がある。

[0087] 本発明では、低モジュラスの硬化物を得るため可塑剤（Ｃ）を使用する。可塑剤は、硬化性シーリング組成物の粘度やスランプ性を調整する機能、得られる硬化物の引張り強度、伸び特性などの機械的な特性が調整する機能を有するものである。

[0088] 可塑剤としては特に限定されず、たとえば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ビス（２－エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフタレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、コハク酸イソデシルなどの非芳香族２塩基酸エステル類；ジイソノニルシクロヘキサンジカルボキシレート、ビス（２－エチルヘキシル）シクロヘキサンジカルボキシレートなどのシクロヘキサンジカルボン酸のエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシリノール酸メチルなどの脂肪族エステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類；トリメリット酸エステル類；塩素化パラフィン類；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；プロセスオイル類；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系可塑剤などがあげられる。さらに、上記のフタル酸エステル類を水素添加して得られる、シクロヘキサンジカルボキシレートは、安全性を憂慮せずに使用することができる。この可塑剤は、BASF社からHexamoll DINCHという商品名で販売されており、容易に入手することができる。

[0089] また、得られた硬化物の初期特性を長期にわたり維持できること、得られた硬化物にアルキド塗料を塗布した場合の乾燥性（塗装性ともいう）を改良できることなどから、重合体成分を分子中に含む高分子可塑剤を添加することが好ましい。高分子可塑剤としては、特に限定されず、たとえば、ビニル系モノマーを種々の方法で重合して得られるビニル系重合体；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステルなどのポリアルキレングリコールのエステル類；セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などの2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどの2価アルコールから得られるポリエステル系可塑剤；分子量500以上、さらには1000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、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルポリオール類あるいはこれらポリエーテルポリオール類中の水酸基をエステル基やエーテル基などに置換したポリエーテル類誘導体；ポリスチレンやポリ- α -メチルスチレンなどのポリスチレン類；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、ポリクロロブレンなどがあげられる。

[0090] これら高分子可塑剤のなかでも有機重合体（A）と相溶性の高いものが好ましく、たとえば、ポリエーテル類やビニル系重合体などがあげられる。また、硬化性シーリング組成物の表面硬化性および深部硬化性が良好で、貯蔵後の硬化遅延も起こらないことからポリエーテル類がより好ましく、具体的にはポリプロピレングリコールが特に好ましい。

- [0091] また、有機重合体（A）との相溶性が高く、得られる硬化物の耐候性、耐熱性が良好なことからビニル系重合体が好ましく、この中でもアクリル系重合体および／又はメタクリル系重合体がより好ましく、ポリアクリル酸アルキルエステルなどアクリル系重合体が特に好ましい。
- [0092] ポリアクリル酸アルキルエステルの製造方法としては、特に限定されないが、分子量分布が狭く、低粘度化が可能なことからリビングラジカル重合法が好ましく、原子移動ラジカル重合法がより好ましい。また、SGOプロセスと呼ばれる特開2001-207157号などに開示されているアクリル酸アルキルエステル系化合物を高温、高圧下で連続塊状重合する方法が特に好ましい。
- [0093] 高分子可塑剤の数平均分子量は、500～15000、800～10000が好ましく、1000～8000がより好ましく、1000～5000が特に好ましく、1000～3000が最も好ましい。高分子可塑剤の分子量が低すぎると得られる硬化物から熱や降雨により可塑剤が経時的に流出し、初期の物性を長期にわたり維持できず、埃付着などによる汚染の原因となる可能性があり、アルキド塗装性に劣る傾向がある。一方、分子量が高すぎると硬化性シーリング組成物の粘度が高くなり、作業性が悪くなる傾向がある。
- [0094] 高分子可塑剤の分子量分布は特に限定されないが、狭いことが好ましく、1.80未満、1.70以下が好ましく、1.60以下がより好ましく、1.50以下がさらに好ましく、1.40以下が特に好ましく、1.30以下が最も好ましい。
- [0095] 数平均分子量はポリエーテル系重合体の場合は末端基分析法で、その他の重合体の場合はGPC法で測定される。また、分子量分布（ M_w/M_n ）はGPC法（ポリスチレン換算）で測定される。
- [0096] 高分子可塑剤は、分子中に反応性ケイ素基の有無を問わないが、反応性ケイ素基を有する高分子可塑剤を添加した場合は、高分子可塑剤が硬化反応に取り込まれ、得られた硬化物からの可塑剤の移行を防止できることから好ま

しい。

[0097] 反応性ケイ素基を有する高分子可塑剤としては、反応性ケイ素基を1分子あたり平均して1個以下の化合物が好ましく、0.8個以下の化合物がより好ましい。反応性ケイ素基を有する可塑剤、特に反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン重合体を添加する場合、十分な可塑化効果を得るためには数平均分子量が有機重合体（A）よりも低いことが好ましい。

[0098] 可塑剤は、1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせで添加してもよい。また、低分子可塑剤と高分子可塑剤を併用添加してもよい。なお、これらの可塑剤は、有機重合体（A）の製造時に添加してもよい。

[0099] 可塑剤を添加する場合、その添加量としては、有機重合体（A）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重量部が特に好ましい。5重量部未満では可塑剤としての効果が発現しなくなる傾向があり、150重量部を越えると硬化物の機械強度が不足する傾向がある。

[0100] 本発明の硬化性シーリング組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤を添加する。ここでシランカップリング剤とは、分子中に加水分解性ケイ素基とそれ以外の官能基を有する化合物で、硬化性シーリング組成物中に配合することにより、得られる硬化物の各種被着体に対する接着性の改善効果を示したり、硬化性シーリング組成物中に含まれる水分を除く（脱水）効果を示すものである。また、シランカップリング剤は、前記の効果に加え物性調整剤、無機充填材の分散性改良剤などとして機能し得る化合物である。

[0101] シランカップリング剤中に存在する加水分解性ケイ素基としては、加水分解性基であるものがあげられ、具体的には、有機重合体（A）の加水分解性基として既に例示した基をあげることができる。このなかでも、メトキシ基、エトキシ基などが適度な加水分解速度を有することから好ましい。シランカップリング剤1分子中に含まれる加水分解性基の個数は、2個以上、特に3個以上が好ましい。

[0102] シランカップリング剤中に存在する加水分解性ケイ素基以外の官能基とし

ては、置換または非置換のアミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシル基、ビニル基、イソシアネート基、イソシアヌレート、ハロゲンなどを例示できる。この中でも、特に置換または非置換のアミノ基を有するシランカップリング剤は、得られる硬化物と被着体との接着性を高める点でも好ましい。

[0103] さらに、反応性ケイ素基を有する有機重合体（A）に前記のシランカップリング剤を添加して得られる硬化性シーリング組成物は、経時の粘度上昇などが抑制され、良好な状態で長期間保存できる。

[0104] シランカップリング剤としては、特に限定されず、たとえばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、γ-（2-（2-アミノエチル）アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-（6-アミノヘキシル）アミノプロピルトリメトキシシラン、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、2-アミノエチ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、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、γ-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、γ-ウレイド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メトキシシラン、N-フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N-ベンジル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-（3-トリエトキシシリルプロピル）-4，5-ジヒドロイミダゾール、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]エチレンジアミンなどのアミノシラン類；N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミンなどのケチミン型シラン類； γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -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シラン類； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトメチルトリメトキシシラン、メルカプトメチルトリエトキシシラン等のメルカプトシラン類； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 β -(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、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類； β -カルボキシエチルトリエトキシシラン、 β -カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N- β -(カルボキシメチル)アミノエチル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のカルボキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン等のビニル型不飽和基含有シラン類； γ -クロロプロピルトリメトキシシラン等のハロゲン含有シラン類；トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等のイソシアヌレートシラン類；などがあげられる。また、上記アミノシラン類とエポキシシラン類の反応物、アミノシラン類とイソシアネートシラン類の反応物なども使用できる。上記

シラン類を部分的に縮合した縮合体も使用できる。さらに、これらを変性した誘導体である、アミノ変性シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシラン、アミノシリル化シリコーン、シリル化ポリエステル等もシランカップリング剤として用いることができる。

[0105] 前記シランカップリング剤のなかでも、相溶性や入手性の点から、 γ -アミノプロピルトリメトキシシランと γ -（2-アミノエチル）アミノ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が特に好ましい。本発明では、（A）成分としてエタノール脱離型反応性シリル基を有する有機重合体を使用するため、メトキシシリル基を有するシランカップリング剤と併用すると、1液型の硬化性シーリング組成物の場合は硬化触媒と共存下で保管された場合に、エトキシ基とメトキシ基がエステル交換反応が生じて、反応性が変化する場合があります、特に貯蔵後の硬化性が速くなることがある。特に、ビニルシランとアミノシランについていずれもトリメトキシシリル基のものを使用した場合は、貯蔵後の皮張り時間が初期に比べて速くなる傾向がある。これを改善するには、少なくとも1つのシランカップリング剤にトリエトキシシリル基含有のものを選択するのがよい。特に、トリエトキシビニルシランとトリメトキシ型アミノシランの組み合わせは、貯蔵後の増粘率が低く、貯蔵前後での表面硬化性の変化が小さいため、好ましい。

[0106] シランカップリング剤は、硬化性シーリング組成物に、1種類のみ添加してもよく、複数種を組み合わせで添加してもよい。シランカップリング剤を選択する際は、貯蔵中に硬化性シーリング組成物の表面硬化性が変化するのを防止する目的で、有機重合体（A）が有する加水分解性基と同じ構造の加水分解性基を有するものを用いるのが好ましい。つまり、有機重合体（A）の加水分解性シリル基がメトキシシリル基である場合にはシランカップリング剤もメトキシシリル基構造のもの、有機重合体（A）の加水分解性シリル基がエトキシシリル基である場合にはシランカップリング剤もエトキシシリル基構造のものを選択するということである。

[0107] シランカップリング剤を添加する場合、その添加量としては、有機重合体（A）100重量部に対し、0.01～20重量部が好ましく、0.1～10重量部がより好ましく、1～7重量部が特に好ましい。シランカップリング剤の配合量が0.01重量部を下回ると、硬化性シーリング組成物の貯蔵安定性が劣る傾向があり、得られる硬化物の接着性が劣る傾向がある。一方、配合量が20重量部を上回ると実用的な深部硬化性が得られない傾向がある。

[0108] 本発明の硬化性シーリング組成物中には必要に応じて、接着性付与効果を持たせるために、たとえば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、硫黄、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどが添加される。これらは1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせで添加してもよい。ただし、エポキシ樹脂は添加量の増加にともない、グアニジン化合物の触媒活性を低下させる傾向があるため、エポキシ樹脂の添加量は少ないことが好ましい。エポキシ樹脂を添加する場合、その添加量としては、有機重合体（A）100重量部に対して、5重量部以下が好ましく、0.5重量部以下がより好ましく、実質的に、含有していないことが特に好ましい。

[0109] また、本発明の組成物には、シリケートを用いることができる。このシリケートは、架橋剤として作用し、本発明の（A）成分である有機重合体の還元性、耐久性、および、耐クリープ性を改善する機能を有する。また更に、接着性および耐水接着性、高温高湿条件での接着耐久性を改善する効果も有する。シリケートとしてはテトラアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物が使用できる。シリケートを使用する場合、その使用量は（A）成分の有機重合体の総量100重量部に対して0.1から8重量部、好ましくは0.5から3重量部である。シリケートは、硬化物のモジュラスを高め、伸びを低下させる傾向にあるため、少ない使用量で用いるのが好ましく、使用しないことが最も好ましい。

[0110] シリケートの具体例としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、エトキシトリメトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン

、メトキシトリエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-*i*-ブトキシシラン、テトラ-*t*-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン（テトラアルキルシリケート）、および、それらの部分加水分解縮合物があげられる。

[0111] テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物は、本発明の復元性、耐久性、および、耐クリープ性の改善効果がテトラアルコキシシランよりも大きい為により好ましい。

[0112] 前記テトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物としては、例えば、通常の方法でテトラアルコキシシランに水を添加し、部分加水分解させて縮合させたものがあげられる。また、オルガノシリケート化合物の部分加水分解縮合物は、市販のものをを用いることができる。このような縮合物としては、例えば、メチルシリケート51、エチルシリケート40（いずれもコルコート（株）製）等が挙げられる。

[0113] 本発明の硬化性シーリング組成物には、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、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、 γ -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、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシ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、ビニルジメチルメトキシシラン、 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)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；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。

[0114] 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、特開平5-117521号公報に記載されている化合物をあげることができる。また、ヘキサノール、オクタノール、デカノール等のアルキルアルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノール等の R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物、特開平11-241029号公報に記載されている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あるいはソルビトール等のヒドロキシ基数が3以上の多価アルコールの誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物をあげることができる。

[0115] また、特開平7-258534号公報に記載されているようなオキシプロピレン重合体の誘導体であって加水分解によりトリメチルシラノールなどの R_3SiOH を生成するシリコン化合物を生成する化合物もあげることができる。更に特開平6-279693号公報に記載されている架橋可能な反応性ケイ素含有基と加水分解によりモノシラノール含有化合物となりうるケイ素含有基を有する重合体を使用することもできる。

[0116] 物性調整剤は、(A)成分100重量部に対して、0.1から20重量部、好ましくは0.5から10重量部の範囲で使用される。

[0117] 本発明では、分子中に α 、 β ジオール構造又は α 、 γ ジオール構造を有する化合物を添加してもよい。 α 、 β ジオール構造は、隣接する炭素原子に2つの水酸基を有する構造を表し、上記 α 、 γ ジオール構造は、一つにおいて隣り合う炭素原子に2つの水酸基を有する構造を表し、また、グリセリン等に代表されるように、 α 、 β ジオール構造と α 、 γ ジオール構造の両方、ない

しは何れかの構造を含むトリオールやテトラオール等のポリオールも含む。
この化合物は、硬化性シーリング組成物のモジュラスを低下させ、伸びを高めることから望ましい。また、表面の硬化性が貯蔵した後に変化する場合がありますが、これを添加することで改善されるため、その意味でも併用することが好ましい。

[0118] 上記分子中に α , β ジオール構造又は α , γ ジオール構造を有する化合物としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオール等のジオール類；グリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 1, 1-トリス（ヒドロキシメチル）プロパン、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタノール等のトリオール類；ペンタエリスリトール、D-ソルビトール、D-マンニトール、ジグリセリン、ポリグリセリン等の4価以上のポリオール類；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノイソステアレート、グリセリンモノオレエート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノカプリレート、グリセリンモノアセテート、グリセリンモノベヘネート等のグリセリンモノカルボン酸エステル類；ジグリセリンモノステアレート、ジグリセリンモノオレエート、ジグリセリンモノラウレート、テトラグリセリンモノステアレート、テトラグリセリンモノオレエート、テトラグリセリンモノラウレート、テトラグリセリンジステアレート、テトラグリセリンジオレエート、テトラグリセリンジラウレート、デカグリセリンモノステアレート、デカグリセリンモノオレエート、デカグリセリンモノラウレート、デカグリセリンジステアレート、デカグリセリンジオレエート、デカグリセリンジラウレート等のポリグリセリンカルボン酸エステル類；ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノイソステアレート、ペンタエリスリトールモノオレエート、ペンタエリスリトールモノラウレート等のペンタエリスリトールモノ

カルボン酸エステル類；ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールジオレエート、ペンタエリスリトールジラウレート等のペンタエリスリトールジカルボン酸エステル類；ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノベヘネート等のソルビタンモノカルボン酸エステル類；ソルビタンジステアレート、ソルビタンジオレエート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジパルミテート、ソルビタンジベヘネート等のソルビタンジカルボン酸エステル類；グリセリンモノステアリルエーテル、グリセリンモノオレイルエーテル、グリセリンモノラウリルエーテル、グリセリンモノー2-エチルヘキシルエーテル等のグリセリンモノアルキルエーテル類；ジグリセリンモノステアリルエーテル、ジグリセリンモノオレイルエーテル、ジグリセリンモノラウリルエーテル、テトラグリセリンモノステアリルエーテル、テトラグリセリンモノオレイルエーテル、テトラグリセリンモノラウリルエーテル、テトラグリセリンジステアリルエーテル、テトラグリセリンジオレイルエーテル、テトラグリセリンジラウリルエーテル、デカグリセリンモノステアリルエーテル、デカグリセリンモノオレイルエーテル、デカグリセリンモノラウリルエーテル、デカグリセリンジステアリルエーテル、デカグリセリンジオレイルエーテル、デカグリセリンジラウリルエーテル等のポリグリセリンアルキルエーテル類；ペンタエリスリトールモノステアリルエーテル、ペンタエリスリトールモノオレイルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル等のペンタエリスリトールモノアルキルエーテル類；ペンタエリスリトールジステアリルエーテル、ペンタエリスリトールジオレイルエーテル、ペンタエリスリトールジラウリルエーテル等のペンタエリスリトールジアルキルエーテル類；ソルビタンモノステアリルエーテル、ソルビタンモノオレイルエーテル、ソルビタンモノラウリルエーテル等のソルビタンモノアルキルエーテル類；ソルビタンジステアリルエーテル、ソルビタンジオレイルエーテル、ソルビタンジラウリルエーテル等のソルビタンジアルキルエーテル類等を挙げることができる。

- [0119] 上記化合物の多くは、乳化剤、界面活性剤、分散剤、消泡剤、防曇剤、可溶化剤、増粘剤、滑剤として汎用のものが多く、容易に入手できる。
- [0120] 上記に挙げたなかで、トリオール類、グリセリンモノカルボン酸エステル類、ペンタエリスリトールモノカルボン酸エステル類、グリセリンモノアルキルエーテル類が、入手し易くかつ安全性が高く、本発明における効果が高いために好ましい。特に、トリオール類、グリセリンモノカルボン酸エステル類が好ましく、さらにはグリセリンモノカルボン酸エステル類が好ましい。特に、ステアリルモノグリセライドやオレイルモノグリセライド、ラウリルモノグリセライドは好適に使用できる。
- [0121] 上記のジオール構造を有する化合物は、単独で使用してもよいし2種以上併用してもよい。ジオール構造を有する化合物の使用量は、有機重合体（A）100重量部に対し、0.2～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がさらに好ましく、1～5重量部が特に好ましい。0.2重量部未満であると、目的とする効果が得られず、20重量部を超えると、硬化物の接着性が低下する傾向にあるため好ましくない。
- [0122] 本発明で得られる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熱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が、特にヒンダードフェノール系が好ましい。同様に、チヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB944LD、CHIMASSORB119FL（以上いずれもBASFジャパン株式会社製）；MARK LA-57、MARK LA-62、MARK LA-67、MARK LA-63、MARK LA-68（以上いずれも株式会社ADEKA製）；サノールLS-770、サノールLS-765、サノールLS-292、サノールLS-2626、サノールLS-1114、サノールLS-744（以上いずれも三共ライフテック株式会社製）に示されたヒンダードアミン系光安定剤を使用することもできる。酸化防止剤の具体例は特開平4-283259号公報や特開平9-19473

1号公報にも記載されている。酸化防止剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。

[0123] 本発明で得られる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。光安定剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。光安定剤の具体例は特開平9-194731号公報にも記載されている。

[0124] 本発明で得られる組成物に光硬化性物質を併用する場合、特に不飽和アクリル系化合物を用いる場合、特開平5-70531号公報に記載されているようにヒンダードアミン系光安定剤として3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤を用いるのが組成物の保存安定性改良のために好ましい。3級アミン含有ヒンダードアミン系光安定剤としてはチヌビン622LD、チヌビン144、CHIMASSORB119FL（以上いずれもBASFジャパン株式会社製）；MARK LA-57、LA-62、LA-67、LA-63（以上いずれも株式会社ADEKA製）；サノールLS-765、LS-292、LS-2626、LS-1114、LS-744（以上いずれもBASFジャパン株式会社製）などの光安定剤が例示できる。

[0125] 本発明で得られる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、サリシレート系、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い。紫外線吸収剤の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。フェノール系やヒンダードフェノール系酸化防止剤とヒンダードアミン系光安定剤とベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を併

用して使用するのが好ましい。

[0126] 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耐候性を改善できる。光硬化性物質とは、光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし、硬化などの物性的変化を生ずるものである。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、市販の任意のものを採用し得る。代表的なものとしては、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。不飽和アクリル系化合物としては、アクリル系また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って、プロピレン（またはブチレン、エチレン）グリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の単量体または分子量10,000以下のオリゴエステルが例示される。具体的には、例えば特殊アクリレート（2官能）のアロニックスM-210、アロニックスM-215、アロニックスM-220、アロニックスM-233、アロニックスM-240、アロニックスM-245；（3官能）のアロニックスM-305、アロニックスM-309、アロニックスM-310、アロニックスM-315、アロニックスM-320、アロニックスM-325、および（多官能）のアロニックスM-400などが例示できるが、特にアクリル官能基を含有する化合物が好ましく、また1分子中に平均して3個以上の同官能基を含有する化合物が好ましい。（以上アロニックスはいずれも東亜合成株式会社の製品である。）。

ポリケイ皮酸ビニル類としては、シンナモイル基を感光基とする感光性樹脂でありポリビニルアルコールをケイ皮酸でエステル化したものの他、多くのポリケイ皮酸ビニル誘導体が例示される。アジド化樹脂は、アジド基を感光基とする感光性樹脂として知られており、通常はジアジド化合物を感光剤として加えたゴム感光液の他、「感光性樹脂」（昭和47年3月17日出版、印刷学会出版部発行、第93頁から、第106頁から、第117頁から）に

詳細な例示があり、これらを単独または混合し、必要に応じて増感剤を加えて使用することができる。なお、ケトン類、ニトロ化合物などの増感剤やアミン類などの促進剤を添加すると、効果が高められる場合がある。光硬化性物質は、(A)成分100重量部に対して0.1から20重量部、好ましくは0.5から10重量部の範囲で使用するのがよく、0.1重量部以下では耐候性を高める効果はなく、20重量部以上では硬化物が硬くなりすぎて、ヒビ割れを生じる傾向がある。

[0127] 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え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えられる1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C5からC8ジエンの重合体などの液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状共重合体や、さらにはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）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。これらのうちではキリ油や液状ジエン系重合体がとくに好ましい。又、酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物等が例示される。酸素硬化性物質の使用量は、(A)成分100重量部に対して0.1から20重量部の範囲で使用するのがよく、さらに好ましくは0.5から10重量部である。前記使

用量が0.1重量部未満になると汚染性の改善が充分でなくなり、20重量部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。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して使用するのがよい。

[0128] 本発明の組成物がシーリング材硬化物粒子を含む場合も硬化物は表面に凹凸を形成し意匠性を向上させることができる。シーリング材硬化物粒子の好ましい直径、配合量、材料などは特開2001-115142号公報に記載されているように次の通りである。直径は0.1mmから1mm、更には0.2から0.5mm程度が好ましい。配合量は硬化性シーリング組成物中に5から100重量%、更には20～50重量%が好ましい。材料は、ウレタン樹脂、シリコン、変成シリコン、多硫化ゴム等を挙げることができシーリング材に用いられるものであれば限定されないが、変成シリコン系のシーリング材が好ましい。

[0129] 本発明の硬化性シーリング組成物には、必要に応じて垂れを防止し、作業性を良くするためにチクソ性付与剤（垂れ防止剤）を添加しても良い。垂れ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。また、特開平11-349916号公報に記載されているような粒子径10から500 μ mのゴム粉末や、特開2003-155389号公報に記載されているような有機質繊維を用いると、チクソ性が高く作業性の良好な組成物が得られる。これらチクソ性付与剤（垂れ防止剤）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。チクソ性付与剤は（A）成分100重量部に対して、0.1から20重量部の範囲で使用される。

[0130] 本発明の組成物においては1分子中に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、脂環式エポキシ化合物類、エピクロル

ヒドリン誘導体に示す化合物およ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、エポキシ化アマニ油、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あげられる。これらのなかではＥ－ＰＳが特に好ましい。エポキシ化合物は、（Ａ）成分１００重量部に対して０．５から５０重量部の範囲で使用するのがよい。

[0131] 本発明の組成物には充填剤を添加することができる。充填剤としては、フュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸、およびカーボンブラックの如き補強性充填剤；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、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、アルミニウム微粉末、フリント粉末、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスマイクロバルーン、フェノール樹脂や塩化ビニリデン樹脂の有機マイクロバルーン、ＰＶＣ粉末、ＰＭＭＡ粉末など樹脂粉末の如き充填剤；ガラス繊維およびフィラメントの如き繊維状充填剤等が挙げられる。充填剤を使用する場合、その使用量は（Ａ）成分１００重量部に対して１から２５０重量部、好ましくは１０から２００重量部である。

[0132] これら充填剤の使用により強度の高い硬化物を得たい場合には、主にフュームシリカ、沈降性シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、ドロマイト、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレー、および活性亜鉛華などから選ばれる充填剤が好ましく、（Ａ）成分１００重量部に対し、１から２００重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で破断伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛、およびシラスバルーンなどから選ばれる充填剤を、（Ａ）成分１００重量部に対して、５から２００重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。なお、一般的に炭

酸カルシウムは、比表面積の値が大きいほど硬化物の破断強度、破断伸び、接着性の改善効果は大きくなる。もちろんこれら充填剤は1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。炭酸カルシウムを使用する場合、表面処理微細炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムなどの粒径が大きい炭酸カルシウムを併用することが望ましい。表面処理微細炭酸カルシウムの粒径は $0.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、表面処理は脂肪酸や脂肪酸塩で処理されていることが好ましい。また、粒径が大きい炭酸カルシウムの粒径は $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく表面処理されていないものを用いることができる。

[0133] また、本発明にはバルーン（好ましくは平均粒径が 0.1mm 以上のもの）を使用しても良い。バルーンを用いれば砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面になり、かつ軽量化を図ることができる。バルーンの好ましい直径、配合量、材料などは特開平10-251618号公報に記載されているように次の通りである。

[0134] バルーンは、球状体充填剤で内部が中空のものである。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あげられるが、これらのみに限定されるものではなく、無機系の材料と有機系の材料とを複合させたり、また、積層して複数層を形成させたりすることもできる。無機系の、あるいは有機系の、またはこれらを複合させるなどしたバルーンを使用することができる。また、使用するバルーンは、同一のバルーンを使用しても、あるいは異種の材料のバルーンを複数種類混合して使用しても差し支えない。さらに、バルーンは、その表面を加工ないしコーティングしたものをを使用することもできるし、またその表面を各種の表面処理剤で処理したものをを使用することもできる。例えば、有機系のバルーンを炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどでコーティングしたり、無機系のバルーンを接着性付与剤で表面処理することなどが挙げられる。

[0135] 砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面を得るには、バルーンは粒径が 0.1mm 以上であることが好ましい。 0.2mm から 5.0mm 程

度や0.5 mmから5.0 mm程度のものも使用可能である。0.1 mm未満のものでは、多量に配合しても組成物の粘度を上昇させるだけで、ざらつき感が発揮されない場合がある。バルーンの配合量は目的とする砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感の程度によって容易に定めることができる。通常、粒径が0.1 mm以上のものを組成物中の容積濃度で5から25 vol %の範囲となる割合で配合することが望ましい。バルーンの容積濃度が5 vol %未満であるとざらつき感がなく、また25 vol %を超えると、シーリング材や接着剤の粘度が高くなり作業性が悪く、硬化物のモジュラスも高くなり、シーリング材や接着剤の基本性能が損なわれる傾向にある。シーリング材の基本性能とのバランスが特に好ましい容積濃度は8から22 vol %である。

[0136] バルーンを用いる際には特開2000-154368号公報に記載されているようなスリップ防止剤、特開2001-164237号公報に記載されているような硬化物の表面を凹凸状態に加えて艶消し状態にするためのアミン化合物、特に融点35℃以上の第1級および／または第2級アミンを添加することができる。

[0137] バルーン的具体例は特開平2-129262号、特開平4-8788号、特開平4-173867号、特開平5-1225号、特開平7-113073号、特開平9-53063号、特開平10-251618号、特開2000-154368号、特開2001-164237号、WO97/05201号などの各公報に記載されている。

[0138] 本発明の組成物は硬化物の耐薬品性が良好であるなどの理由により、サイディングボード、特に窯業系サイディングボード、など住宅の外壁の目地や外壁タイルの接着剤、外壁タイルの接着剤であって目地に接着剤がそのまま残るものなどに好適に用いられるが、外壁の意匠とシーリング材の意匠が調和することが望ましい。特に、外壁としてスパッタ塗装、着色骨材などの混入により高級感のある外壁が用いられるようになっている。本発明の組成物に直径が0.1 mm以上、好ましくは0.1から5.0 mm程度の鱗片状ま

たは粒状の物質が配合されていると、硬化物はこのような高級感のある外壁と調和し、耐薬品性が優れるためこの硬化物の外観は長期にわたって持続するすぐれた組成物となる。粒状の物質を用いると砂まき調あるいは砂岩調のざらつき感がある表面となり、鱗片状物質を用いると鱗片状に起因する凹凸状の表面となる。

- [0139] 鱗片状または粒状の物質の好ましい直径、配合量、材料などは特開平 9-53063 号公報に記載されているように次の通りである。
- [0140] 直径は 0.1 mm 以上、好ましくは 0.1 から 5.0 mm 程度であり、外壁の材質、模様等に合わせて適当な大きさのものが使用される。0.2 mm から 5.0 mm 程度や 0.5 mm から 5.0 mm 程度のものも使用可能である。鱗片状の物質の場合には、厚さが直径の $1/10$ から $1/5$ 程度の薄さ（0.01 から 1.00 mm 程度）とされる。鱗片状または粒状の物質は、シーリング主材内に予め混合されてシーリング材として施工現場に運搬されるか、使用に際して、施工現場にてシーリング主材内に混合される。
- [0141] 鱗片状または粒状の物質は、シーリング材組成物や接着剤組成物等の組成物 100 重量部に対して、1 から 200 重量部程度が配合される。配合量は、個々の鱗片状または粒状の物質の大きさ、外壁の材質、模様等によって、適当に選定される。鱗片状または粒状の物質としては、ケイ砂、マイカ等の天然物、合成ゴム、合成樹脂、アルミナ等の無機物が使用される。目地部に充填した際の意匠性を高めるために、外壁の材質、模様等に合わせて、適当な色に着色される。
- [0142] 本発明の硬化性シーリング組成物には、ポリリン酸アンモニウム、トリクレジルホスフェートなどのリン系可塑剤、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、および、熱膨張性黒鉛などの難燃剤を添加することができる。上記難燃剤は単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。
- [0143] 難燃剤は（A）成分 100 重量部に対して、5 から 200 重量部、好ましくは 10 から 100 重量部の範囲で使用される。
- [0144] 本発明の硬化性シーリング組成物中には、必要に応じて、粘着性付与剤が

添加される。粘着性付与樹脂としては、常温で固体、液体を問わず通常使用されるものであれば特に限定されず、たとえば、スチレン系ブロック共重合体、その水素添加物、フェノール系樹脂、変性フェノール系樹脂（たとえば、カシューオイル変性フェノール系樹脂、トール油変性フェノール系樹脂など）、テルペンフェノール系樹脂、キシレンーフェノール系樹脂、シクロペンタジエンーフェノール系樹脂、クマロンインデン系樹脂、ロジン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、水添ロジンエステル系樹脂、キシレン系樹脂、低分子量ポリスチレン系樹脂、スチレン共重合体樹脂、石油樹脂（たとえば、C 5 炭化水素系樹脂、C 9 炭化水素系樹脂、C 5 C 9 炭化水素共重合樹脂など）、水添石油樹脂、テルペン系樹脂、DCPD樹脂石油樹脂などがあげられる。これらは1種類のみを添加してもよく、複数種を組み合わせで添加しても良い。

[0145] 前記スチレン系ブロック共重合体及びその水素添加物としては、特に限定されず、たとえばスチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体（S B S）、スチレンーイソプレネーすチレンブロック共重合体（S I S）、スチレンーエチレンブチレンーすチレンブロック共重合体（S E B S）、スチレンーエチレンプロピレンーすチレンブロック共重合体（S E P S）、スチレンーイソブチレンーすチレンブロック共重合体（S I B S）などがあげられる。

[0146] 粘着性付与剤を添加する場合、その添加量としては、有機重合体（A）100重量部に対して、5～1,000重量部が好ましく、10～100重量部がより好ましい。

[0147] 本発明の組成物には、組成物の粘度を低減し、チクソ性を高め、作業性を改善する目的で、溶剤を使用することができる。溶剤としては、特に限定は無く、各種の化合物を使用することができる。具体例としては、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、石油系溶媒等の炭化水素系溶剤、トリクロロエチレン等のハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系

溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等のシリコーン系溶剤が例示される。これらの溶剤は、単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

[0148] 但し、溶剤の配合量が多い場合には、人体への毒性が高くなる場合があり、また、硬化物の体積収縮などが見られる場合がある。従って、溶剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して、3重量部以下であることが好ましく、1重量部以下であることがより好ましく、溶剤を実質的に含まないことが最も好ましい。

[0149] 本発明の硬化性シーリング組成物には、硬化性シーリング組成物また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、発泡剤、防蟻剤、防かび剤などがあげられる。これらの各種添加剤は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。本明細書にあげた添加物の具体例以外の具体例は、たとえば、特公平4-69659号、特公平7-108928号、特開昭63-254149号、特開昭64-22904号、特開2001-72854号の各公報などに記載されている。

[0150] 本発明の硬化性シーリング組成物は、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室温で硬化する1成分型として調製することが可能である。

[0151] 前記硬化性シーリング組成物が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。前記硬化性シーリング組成物が2成分型の場合、反応性ケイ素基を有する重合体を含有する主剤に硬化触媒を配合する必要がないので配合剤中には若干の水分が含有されていてもゲル化の心配は少ないが、長期間の貯蔵安定性を必要とする場合には脱水乾燥するのが好ましい。脱水、乾燥方法としては粉状などの固状

物の場合は加熱乾燥法または減圧脱水法、液状物の場合は減圧脱水法または合成ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、生石灰、酸化マグネシウムなどを使用した脱水法が好適である。かかる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、ビニルメチルジメトキシシラン、メチルシリケート、エチルシリケート、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -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し、水と反応させて脱水してもよい。また、3-エチル-2-メチル-2-(3-メチルブチル)-1,3-オキサゾリジンなどのオキサゾリジン化合物を配合して水と反応させて脱水してもよい。また、イソシアネート化合物を少量配合してイソシアネート基と水とを反応させて脱水してもよい。アルコキシシラン化合物やオキサゾリジン化合物、および、イソシアネート化合物の添加により、貯蔵安定性が向上する。

[0152] 本発明の硬化性シーリング組成物の調製法には特に限定はなく、例えば上記した成分を配合し、ミキサーやロールやニーダーなどを用いて常温または加熱下で混練したり、適した溶剤を少量使用して成分を溶解させ、混合したりするなどの通常の方法が採用されうる。

[0153] 本発明の硬化性シーリング組成物は、大気中に暴露されると水分の作用により、三次元的に網状組織を形成し、ゴム状弾性を有する固体へと硬化する。

[0154] 本発明の硬化性シーリング組成物は、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、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。本発明の硬化性シーリング組成物を硬化して得られる硬化物は、低モジュラス高伸びで復元性が高いことから、これらの中でも、建築用シーリング材、特にワーキングジョイント用シーリング材として好適に使用できる。建築用シーリング材の規格として、ISO 8339が世界的に使用されている。本発明の硬化性シーリング組成物は、このISO 8339で規定された方法で測定した100%モジュラスが0.4

MPa以下のものである。また、同ISO 8339で規定される復元性評価で、A養生での復元性が70%以上を発現するものである。また、硬化物の破断伸びが400%以上のものである。

[0155] 本発明の硬化性シーリング組成物は、メタノール発生量が少ないことから、室内における使用にも適している。

[0156] また、本発明の1成分型硬化性シーリング材組成物は、カーテンウォール用のシーリング材、ベランダ窓枠用シーリング材、石材用のシーリング材、橋梁用のシーリング材にも適している。また建築用に幅広く使用されているサイディングボードなどの外装材の目地用シーリング材にも適している。

[0157] さらに、シーリング材以外にも次のような用途にも使用することができる。例を挙げると、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絶縁材料；弾性接着剤；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；粉体塗料；注型材料；医療用ゴム材料；医療用粘着剤；医療機器シール材；食品包装材料；コーティング材；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；電気電子用ポッティング剤；フィルム；ガスケット；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、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様々な用途に利用可能である。

[0158] さらに、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用組成物および接着用組成物としても使用可能である。

[0159] 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、としても使用可能である。

実施例

[0160] つぎに実施例、参考例、比較例によって本発明を具体的に説明するが、本

発明はこれに限定されるものではない。

[0161] (合成例 1)

ポリ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シドを重合し、水酸基末端のポリプロ
ピレンオキシドを得た。この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基量
から換算した数平均分子量は、20,000であった。続いて、この水酸基
末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeの
メタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを1.3
倍当量添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを
減圧脱揮により除去した。

[0162] 得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシド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、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、末端がアリル基であるポリプロピレンオキシド(a-1
)を得た。

[0163] 得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド(a-1)100重量部に
対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶
液150ppmを触媒として、トリエトキシシラン1.2重量部と90℃で
2時間反応させ、トリエトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド(ポリ
マー(A-1))を得た。¹H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用
いて、CDCl₃溶媒中で測定)の測定により、ポリマー(A-1)の末端の
トリエトキシシリル基は1分子あたり平均して1.3個であることを確認し
た。

[0164] (合成例 2)

ポリ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シドを重合し、水酸基末端のポリプロ
ピレンオキシドを得た。この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基量

から換算した数平均分子量は、17,000であった。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを1.3倍当量添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。

[0165] 得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシド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、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、末端がアリル基であるポリプロピレンオキシド(a-2)を得た。

[0166] 得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド(a-2)100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、トリエトキシシラン1.3重量部と90℃で2時間反応させ、トリエトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド(ポリマー(A-2))を得た。¹H-NMR(日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定)の測定により、ポリマー(A-2)の末端のトリエトキシシリル基は1分子あたり平均して1.4個であることを確認した。

[0167] (合成例3)

ポリ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シドを重合し、水酸基末端のポリプロピレンオキシドを得た。この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基量から換算した数平均分子量は、14,000であった。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを1.3倍当量添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。

[0168] 得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシド 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、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、末端がアリル基であるポリプロピレンオキシド (a-3) を得た。

[0169] 得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド (a-3) 100 重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量 3 wt % のイソプロパノール溶液 150 ppm を触媒として、トリエトキシシラン 1.7 重量部と 90℃ で 2 時間反応させ、トリエトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド (ポリマー (A-3)) を得た。¹H-NMR (日本電子製 JNM-LA400 を用いて、CDCl₃ 溶媒中で測定) の測定により、ポリマー (A-3) の末端のトリエトキシシリル基は 1 分子あたり平均して 1.5 個であることを確認した。

[0170] (合成例 4)

ポリ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シドを重合し、水酸基末端のポリプロピレンオキシドを得た。この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基量から換算した数平均分子量は、10,000 であった。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して 1.2 倍当量の NaOMe のメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを 1.3 倍当量添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。

[0171] 得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシド 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、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、末端がアリル基であるポリプロピレンオキシド (a-4

)を得た。

[0172] 得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド (a-4) 100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、トリエトキシシラン4.2重量部と90℃で2時間反応させ、トリエトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド (ポリマー (A-4)) を得た。¹H-NMR (日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定) の測定により、ポリマー (A-4) の末端のトリエトキシシリル基は1分子あたり平均して1.5個であることを確認した。

[0173] (合成例5)

ポリプロピレントリオールを開始剤とし、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シドを重合し、水酸基末端のポリプロピレンオキシドを得た。この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基量から換算した数平均分子量は、19,000であった。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを1.3倍当量添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。

[0174] 得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシド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、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、末端がアリル基であるポリプロピレンオキシド (a-5) を得た。

[0175] 得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド (a-5) 100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、トリエトキシシラン2.5重量部と90℃で2時間反応させ、トリエトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド (ポリ

マー（A-5））を得た。¹H-NMR（日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定）の測定により、ポリマー（A-5）の末端のトリエトキシシリル基は1分子あたり平均して1.8個であることを確認した。

[0176] （合成例6）

ポリ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シドを重合し、水酸基末端のポリプロピレンオキシドを得た。この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基量から換算した数平均分子量は、11,000であった。続いて、この水酸基末端ポリプロピレンオキシドの水酸基に対して1.2倍当量のNaOMeのメタノール溶液を添加してメタノールを留去し、さらに塩化アリルを1.3倍当量添加して末端の水酸基をアリル基に変換した。未反応の塩化アリルを減圧脱揮により除去した。

[0177] 得られた未精製のアリル末端ポリプロピレンオキシド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、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、末端がアリル基であるポリプロピレンオキシド（b-1）を得た。

[0178] 得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド（b-1）100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、ジメトキシメチルシラン1.3重量部と90℃で2時間反応させ、ジメトキシメチルシリル基末端ポリプロピレンオキシド（ポリマー（B-1））を得た。¹H-NMR（日本電子製JNM-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定）の測定により、ポリマー（B-1）の末端のジメトキシメチルシリル基は1分子あたり平均して1.2個であることを確認した。

[0179] （合成例7）

合成例2で得られたアリル基末端ポリプロピレンオキシド（a-2）100重量部に対し、白金ビニルシロキサン錯体の白金含量3wt%のイソプロパノール溶液150ppmを触媒として、ジメトキシメチルシラン0.9重量部と90℃で2時間反応させ、ジメトキシメチルシリル基末端ポリプロピレンオキシド（ポリマー（B-2））を得た。¹H-NMR（日本電子製JNM-M-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定）の測定により、ポリマー（B-2）の末端のジメトキシメチルシリル基は1分子あたり平均して1.4個であることを確認した。

[0180] （合成例8）

合成例1で得られたトリエトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド（A-1）100重量部に対し、0.5wt%の塩酸のメタノール溶液0.24重量%を触媒として使用し、20重量部のメタノールを添加して70℃で2時間混合攪拌して、末端のトリエトキシシリル基をトリメトキシシリル基に変換した。最後に、メタノールを減圧脱揮することにより除去した。以上により、トリメトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド（ポリマー（B-3））を得た。¹H-NMR（日本電子製JNM-M-LA400を用いて、CDCl₃溶媒中で測定）の測定により、ポリマー（B-3）の末端のトリメトキシシリル基は1分子あたり平均して1.3個であることを確認した。

（実施例1）

合成例1で得られたトリエトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシド（A-1）100重量部、表面処理膠質炭酸カルシウム（白石工業（株）製、商品名：白艶華CCR）160重量部、重質炭酸カルシウム（白石カルシウム（株）製、商品名：ホワイトンSB）64重量部、ジイソノニルフタレート系可塑剤（ジェイ・プラス（株）製、商品名：DINP）90重量部、酸化チタン（石原産業（株）製、商品名：タイペークR-820）10重量部、チクソ性付与剤（楠本化成（株）製、商品名：ディスパロン6500）2重量部、紫外線吸収剤（チバ・ジャパン（株）製、商品名：チヌビン326）1重量部、光安定剤（三共ライフテック（株）製、商品名：サノールLS

770) 1重量部を計量し、スパチュラで荒く混合した後、3本ペイントロールに3回かけて、よく分散させた。この後、120℃で2時間減圧脱水を行い、50℃以下に冷却後、脱水剤としてビニルトリエトキシシラン（モメンティブ（株）製、商品名：A-151）3.9重量部、および、接着性付与剤のγ-アミノプロピルトリエトキシシラン（モメンティブ（株）製、商品名：A-1100）3.7重量部を添加して混合した。その後、硬化触媒としてジブチル錫アセチルアセトナート（日東化成（株）製、商品名：ネオスタンU-220H）1重量部を添加し、実質的に水分の存在しない状態で混練した後、組成物を防湿性の容器であるカートリッジに密閉し、1成分型硬化性シーリング組成物を得た。

[0181] （実施例2～7）および（比較例1～5）

実施例1と同じ方法で、表1に記載の配合剤と使用量に従って調整し、1成分型硬化性シーリング組成物を得た。ここで使用した配合剤について以下に示す。

- ・ジオール構造を有する化合物として、オレイルモノグリセライド（花王（株）製、商品名：エキセルO-95R）
- ・トリメトキシシリル基含有ビニルシラン（モメンティブ（株）製、商品名：A-171）
- ・トリメトキシシリル基含有アミノシラン：γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（モメンティブ（株）製、商品名：A-1110）。

[0182] （実施例8）

直鎖の重合体と分岐がある重合体を2重量部対8重量部の割合で混合して使用する以外は実施例1～7と同様に1成分型硬化性シーリング組成物を得た。結果を表1に示す。実施例8の硬化物のダンベル引張物性中、破断時の伸びは、分岐がある重合体が多いにもかかわらず、比較例2の重合体に比べ、優れた値を示していることがわかる。

[0183]

[表1]

	実施例										比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	8			1	2	3	4	5
エタノール脱離型反応性シリル基含有有機重合体	A-1	100	100	100	100	100									
	A-2					100		20							
	A-3						100								
	A-4										100				
	A-5							80				100			
メタノール脱離型反応性シリル基含有有機重合体	B-1												100		
	B-2														
	B-3														
	白艶華CCR	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	100
	ホワイトンSB	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64
動的屋外曝露試験 表面硬化性	DINP	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	酸化チタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	チクソ性付与剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	紫外線吸収剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	光安定剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ジオール構造を有する化合物		3												
	トリエトキシシリル基含有ビニルシラン	3.9	3.9		3.9										
	トリメトキシシリル基含有ビニルシラン			3		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	トリエトキシシリル基含有アミノシラン	3.7	3.7	3.7											
	トリメトキシシリル基含有アミノシラン				3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
硬化触媒	ネオスダンU-220H	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0.15
	硬化物のH型引張物性 (ISO8339の方法で23°Cで測定)	0.21	0.16	0.20	0.21	0.22	0.28	0.45	0.54	0.57	0.73	0.73	0.21	0.27	0.29
	硬化物の復元性(%) (ISO7389の方法で測定)	0.31	0.24	0.29	0.31	0.33	0.39	0.59	0.72	0.85	0.92	0.92	0.31	0.37	0.41
	硬化物のダンベル引張物性	72	75	73	71	80	86	87	92	93	99	99	34	49	85
	100%モジュラス (MPa)	0.30	0.21	0.33	0.36	0.33	0.40	0.65	0.75	0.88	0.91	0.88	0.36	0.39	0.44
	破断時の強度 (MPa)	1.08	0.94	1.04	1.28	1.26	1.26	1.51	1.60	1.48	1.75	1.75	0.89	1.37	1.78
	破断時の伸び (%)	655	795	650	745	670	580	450	460	210	295	295	520	745	640
	初期の皮張り時間 (分)	190	200	150	340	195	200	190	120	170	100	100	380	215	50
	貯蔵後の皮張り時間 (分)	365	195	205	300	100	120	105	100	90	50	50	1100	290	70
	初期に対する貯蔵後の皮張り時間の変化	1.9	1.0	1.4	0.9	0.5	0.6	0.6	0.8	0.5	0.5	0.5	2.9	1.3	1.4
	硬化性組成物の23°Cにおける2rpm粘度	1420	1225	1350	1230	1320	1350	1210	1300	1190	1280	1040	1410	1290	1290
貯蔵後の増粘率	貯蔵後の粘度 (Pa·s)	1600	1475	1615	1400	1645	1720	1380	1520	1275	1540	1295	1530	2670	2670
	貯蔵後の増粘率	1.2	1.2	1.2	1.1	1.2	1.3	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.1	1.1	2.1

[0184] 表1からわかるように、トリエトキシシリル末端ポリプロピレンオキシド(A-1)～(A-5)を用いた組成物は、いずれも70%以上の高い復元性を発現する。比較例3、4では、メチルジメトキシシリル末端ポリプロピレンオキシドを用いた組成物を例示しているが、これらの復元性はいずれも50%未満と低いことがわかる。比較例5は、トリメトキシシリル末端ポリプロピレンオキシドを用いた組成物であるが、復元性は85%と高い値を示している。よって、トリアルコキシシリル基を有するポリプロピレンオキシドは、復元性の点で優位であることがわかる。動的屋外曝露試験においても、トリアルコキシシリル基を有するポリプロピレンオキシドを含んだ組成物はシワの発生が見られず良好であった。一方、メチルジメトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシドを含む組成物である比較例3と比較例4は、目地と平行方向に目地中央部に深いシワが発生していた。

[0185] また、建築用シーリング材に使用するには、引張物性の伸びは400%以上が求められる。トリエトキシシリル末端ポリプロピレンオキシドの分子量は、硬化物の破断時の伸びと大きく相関し、400%以上を達するためには、分子量が10,000のポリマー(A-4)では難しく、分子量が14,000のポリマー(A-3)を使用することで可能になる。比較例2は、主鎖に分岐を有する分子量19,000のポリマー(A-5)を使用しているが、この場合も400%以上の高伸びを発現していない。よって、主鎖は直鎖が好ましいことがわかる。また、引張物性の伸びが低い配合物の場合、動的曝露試験においてアルミ基材と界面剥離を生じており、400%以上の伸びが必要なことがわかる。

[0186] 一方、硬化性シーリング組成物の初期と貯蔵後のそれぞれの粘度の比を表の下段に記しているが、トリメトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシドを用いた比較例5は、粘度上昇が大きく、長期保管に耐えることができない。一方、トリエトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシドや、メチルジメトキシシリル基末端ポリプロピレンオキシドを用いた場合は、貯蔵後の粘度上昇が見られず安定であることがわかる。

[0187] さらに、実施例6と比較例4では使用されている重合体（A-2、B-2）や配合組成はほぼ同じであり、重合体の反応性シリル基が実施例6ではトリエトキシシリル基であるのに対し、比較例4では従来から汎用的に使用されているメチルジメトキシシリル基である。しかしながら、硬化物のダンベル引張物性中、50%モジュラスは実施例6と比較例4では全く同様であり、メチルジメトキシシリル基からトリエトキシシリル基に変更してもモジュラスの上昇は見られない。

[0188] これに対し、特許文献3において実施例8と比較例4では使用されている重合体（A3、A4）や配合組成はほぼ同じであり、重合体の反応性シリル基が実施例8ではトリエトキシシリル基であるのに対し、比較例4では従来から汎用的に使用されているメチルジメトキシシリル基である。ところが、硬化物のダンベル引張物性中、50%モジュラスは実施例6と比較例4では異なっており、メチルジメトキシシリル基からトリエトキシシリル基に変更するとモジュラスが0.85から0.92に上昇している。なお、本発明の比較例4と特許文献3の比較例4における復元率はそれぞれ49%、47%でほぼ同一である。

[0189] このように、特許文献3においてはメチルジメトキシシリル基からトリエトキシシリル基に変更すると、モジュラスが上昇するのに対し、本発明においては、メチルジメトキシシリル基からトリエトキシシリル基に変更してもモジュラスの上昇は全くみられない。この相違は、本発明においては高分子量の重合体を使用し、多量の可塑剤を使用していること起因していると考えられる。なお、特許文献3の実施例8と比較例4においては分子量は14500であるが、この分子量はGPCを用いたポリスチレン換算の分子量であり、本発明の原料重合体の水酸基から算出される分子量に換算すると10000程度になる。

[0190] 以上のことから、本発明においてはメチルジメトキシシリル基からトリエトキシシリル基に変更すると、特許文献3と同様、復元率は改善されるが、特許文献3と異なり、モジュラスの上昇はなく、低モジュラスシーリング材

として使用できることがわかる。

[0191] このように、建築用シーリング材に求められる、硬化物が高伸びで高復元性を発現し、可動目地に施工した場合に硬化物表面にシワが生じず、しかも組成物の粘度上昇が見られず長期にわたって使用可能な一液型硬化性シーリング組成物を得るには、数平均分子量が11,000以上の直鎖構造でエタノール脱離型反応性シリル基を有する有機重合体、4価の錫化合物及び可塑剤からなる硬化性シーリング組成物を使用することで達成可能となる。

[0192] 上記で得られた硬化性シーリング組成物については、以下の方法で物性測定を行った。

[0193] (初期の皮張り時間)

各硬化性シーリング組成物を、厚さ約3mmの型枠に充填して表面を平面状に整えた。この時間を硬化開始時間とし、表面をミクロスパチュラで触り、ミクロスパチュラに配合物が付着しなくなった時間を皮張り時間として測定を行った。皮張り時間は、23℃50%RHの条件下で測定した。

[0194] (貯蔵安定性)

硬化性シーリング組成物を入れたカートリッジを50℃乾燥機に入れて28日間保管した後、取り出して23℃50%RH条件下に1日放置した。この硬化性シーリング組成物について、皮張り時間や粘度を測定した。

[0195] (硬化物のH型引張物性)

ISO8339に記載の方法で、アルミ基材を用いてH型試験体を作製し、A養生(23℃50%RHで28日間)で硬化させた。23℃50%RHで引張試験(引張速度5mm/分)を行い、オートグラフで伸張し、60%伸張時と100%伸張時におけるモジュラスを測定した。

[0196] (硬化物の復元性)

上記のH型引張試験を行ったものと同じH型試験体を作製し、ISO7389の方法で復元性を測定した。

[0197] (硬化物のダンベル引張物性)

各硬化性シーリング組成物をポリエチレン製の型枠に気泡が入らないよう

に充填し、23℃50%RHで3日間、さらに50℃で4日間養生させて得られた厚さ3mmの硬化物シートから、3号ダンベル型に打ち抜き、23℃50%RHで引張試験（引張速度200mm/分）を行い、100%モジュラス、破断時の強度、破断時の伸びを測定した。

[0198] （硬化性シーリング組成物の23℃における粘度）

23℃条件に一晩置いた各硬化性シーリング組成物を、100cc容量のカップに泡が入らないように充填した。トキメック社製のBS型粘度計とローターNo. 7を用いて、23℃、50%RH条件下で2rpmでの粘度を測定した。

[0199] （動的屋外曝露試験）

日本シーリング材工業会推奨の装置を使用した。陽極酸化アルミ基材2枚を用いて初期の目地幅を10mmに固定し、アルミ基材の間である幅10mm×深さ8mm×長さ50mmの容積に硬化性シーリング組成物を泡が入らないように充填した。23℃50%RHで3日間、さらに50℃で4日間養生させて得られた試験体を、屋外の動的曝露装置に設置して経時で外観の様子を確認した。この動的曝露装置は、連結した金属棒の長さが気温や風雨の環境条件により変動し、熱膨張係数の差により目地を模したアルミ基材間の距離が変動する装置である。初期の目地幅が10mmの場合、年間変位量を測定したところ19.0%であった。施工して6ヵ月後の外観を観察し、初期と変化ないものを変化なし、表面にシワが生じたものをシワ、アルミ基材との間で剥がれているもの界面破壊、と判定した。

産業上の利用可能性

[0200] 本発明の硬化性シーリング組成物は、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、型取剤、防振材、制振材、防音材、発泡材料、塗料、吹付材などに使用できる。本発明の硬化性シーリング組成物を硬化して得られる硬化物は、低モジュラス高伸びで復元性が高いことから、これらの中でも、建築用シーリング材、特にワーキングジョイント用シーリング材として好適に使用できる。

[0201] また、本発明の1成分型硬化性シーリング材組成物は、カーテンウォール用のシーリング材、ベランダ窓枠用シーリング材、石材用のシーリング材、橋梁用のシーリング材にも適している。また建築用に幅広く使用されているサイディングボードなどの外装材の目地用シーリング材にも適している。

請求の範囲

- [請求項1] 数平均分子量が11,000から30,000の範囲にあり、分子鎖末端にエタノール脱離型反応性シリル基を有する有機重合体（A）100重量部、4価の錫化合物（B）0.5～10重量部、可塑剤（C）70～200重量部を含有する1成分型硬化性シーリング材組成物であって、有機重合体（A）の10重量%以上が直鎖構造を有する有機重合体であることを特徴とする1成分型硬化性シーリング材組成物。
- [請求項2] エタノール脱離型反応性シリル基がトリエトキシシリル基であることを特徴とする、請求項1に記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。
- [請求項3] 4価の錫化合物（B）が、ジブチル錫化合物および／またはジオクチル錫化合物であることを特徴とする、請求項1または2に記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。
- [請求項4] （A）成分の主鎖が、ポリオキシアルキレン系重合体および／又はポリアクリル酸エステル系重合体であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。
- [請求項5] （A）成分の数平均分子量が、13,000から25,000であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。
- [請求項6] 有機重合体（A）が、複合金属シアン化合物錯体触媒の存在下にアルキレンオキサイドを開環付加重合して得られるポリオキシアルキレン系重合体から誘導されることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。
- [請求項7] 有機重合体（A）が、ポリオキシプロピレン系重合体であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。
- [請求項8] 有機重合体（A）に含まれるエタノール脱離型反応性シリル基の量

が、1分子中に平均して1.0～2.0個であることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。

[請求項9] 硬化物をISO8339に規定の方法で測定した100%伸張時のモジュラスが0.4MPa以下であることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。

[請求項10] エタノール脱離型反応性シリル基を有するシランカップリング剤をさらに含有することを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。

[請求項11] エタノール脱離型反応性シリル基を有するシランカップリング剤がトリエトキシシリル基を有するシランカップリング剤であることを特徴とする、請求項10に記載の1成分型硬化性シーリング材組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する1成分型建築用硬化性シーリング材。

[請求項13] 請求項1～11のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、ワーキングジョイント用の1成分型硬化性シーリング材。

[請求項14] 請求項1～11のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、カーテンウォール用の1成分型硬化性シーリング材。

[請求項15] 請求項1～11のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、1成分型硬化性ベランダ窓枠用のシーリング材。

[請求項16] 請求項1～11のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、1成分型硬化性石材用のシーリング材。

[請求項17] 請求項1～11のいずれかに記載の硬化性シーリング組成物を含有する、1成分型硬化性橋梁用のシーリング材。

[請求項18] 請求項1～11のいずれかに記載の1成分型硬化性シーリング材組成物の硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09K3/10(2006.01)i, C08K5/57(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C08L71/02
(2006.01)i, C08L101/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09K3/10, C08K5/57, C08L33/06, C08L71/02, C08L101/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/039892 A1 (Kaneka Corp.), 13 May 2004 (13.05.2004), page 32, lines 6 to 11; page 45, line 13 to page 51, line 15; page 53, line 9 to page 57, line 16; page 77, line 26 to page 80, line 17; synthesis examples 3, 11; claims 1 to 76 & EP 1566412 A1 & JP 2005-306891 A & US 2006/128919 A1	1-18
A	JP 2011-153249 A (Kaneka Corp.), 11 August 2011 (11.08.2011), claims 1 to 14; examples 1 to 4 (Family: none)	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 November, 2012 (06.11.12)

Date of mailing of the international search report
13 November, 2012 (13.11.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/073990

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-513806 A (Henkel AG. & Co. KGaA), 02 April 2009 (02.04.2009), claims 1 to 22; paragraphs [0063], [0070], [0078]; examples 1 to 3 & DE 102005051921 A1 & WO 2007/048538 A1 & EP 1940993 A1 & US 2008/269406 A1 & CN 101300319 A & CA 2627006 A1 & BR 200617946 A2	1-18
A	JP 2008-546879 A (Henkel AG. & Co. KGaA), 25 December 2008 (25.12.2008), claims 1 to 12; examples & WO 2006/136211 A1 & DE 102005029282 A1 & EP 1902112 A1 & CN 101203580 A & MX 2007016276 A1 & US 2010/055474 A1	1-18
A	JP 2006-063335 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 March 2006 (09.03.2006), claims 1 to 5; paragraphs [0057] to [0058], [0062]; preparation examples 2-3, 3-2; paragraph [0090]; tables 2, 3 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K3/10(2006.01)i, C08K5/57(2006.01)i, C08L33/06(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C08L101/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09K3/10, C08K5/57, C08L33/06, C08L71/02, C08L101/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2004/039892 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2004.05.13, 3 2 頁 6 ~ 1 1 行、4 5 頁 1 3 行 ~ 5 1 頁 1 5 行、5 3 頁 9 行 ~ 5 7 頁 1 6 行、7 7 頁 2 6 行 ~ 8 0 頁 1 7 行、合成例 3、1 1、請求 の範囲 1 ~ 7 6 & EP 1566412 A1 & JP 2005-306891 A & US 2006/128919 A1	1-18
A	JP 2011-153249 A (株式会社カネカ) 2011.08.11, 請求項 1 ~ 1 4、実施例 1 ~ 4 (ファミリーなし)	1-18

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中野 孝一

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

4 V

9 1 5 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-513806 A (ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・ コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン) 2009. 04. 02, 請求項 1 ～ 2 2、段落 0063、0070、0078、実施例 1 ～ 3 & DE 102005051921 A1 & WO 2007/048538 A1 & EP 1940993 A1 & US 2008/269406 A1 & CN 101300319 A & CA 2627006 A1 & BR 200617946 A2	1-18
A	JP 2008-546879 A (ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・ コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン) 2008. 12. 25, 請求項 1 ～ 1 2、実施例 & WO 2006/136211 A1 & DE 102005029282 A1 & EP 1902112 A1 & CN 101203580 A & MX 2007016276 A1 & US 2010/055474 A1	1-18
A	JP 2006-063335 A (旭硝子株式会社) 2006. 03. 09, 請求項 1 ～ 5、段落 0057～0058、0062、製造例 2 － 3、製造例 3 － 2、段落 0090、表 2、表 3 (ファミリーなし)	1-18