



(10) 授权公告号 CN 115335455 B

(45) 授权公告日 2024.11.19

(21) 申请号 202180023913.3

(22) 申请日 2021.03.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115335455 A

(43) 申请公布日 2022.11.11

(30) 优先权数据
2020-061829 2020.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.23

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/011754 2021.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/200342 JA 2021.10.07

(73) 专利权人 株式会社钟化
地址 日本大阪府

(72) 发明人 佐藤章德

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105
专利代理师 沈雪

(51) Int.Cl.
C08L 71/00 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 104350084 A, 2015.02.11
JP 2016098302 A, 2016.05.30

审查员 韩晶

权利要求书2页 说明书41页

(54) 发明名称

聚氧化烯系聚合物的混合物及固化性组合物

(57) 摘要

一种混合物,其是聚合物(A)及(B)的混合物,所述聚合物(A)及(B)均具有聚氧化烯的主链结构、和键合于该主链结构的末端的末端结构。末端结构具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基,平均每1分子聚合物(A)的末端结构数为平均1.5以上(或该数为2以上),平均每1分子聚合物(B)的上述末端结构数为平均1.2以下(或该数为1)。在聚合物(A)及(B)的各个聚合物中,水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数为平均每1个末端结构多于1.0。在混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计,水解性甲硅烷基的比例为40~75%。

1. 一种混合物,其是聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物,所述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)均具有聚氧化烯的主链结构、和键合于所述主链结构的末端的末端结构,所述末端结构具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基,平均每1分子所述聚氧化烯系聚合物(A)的所述末端结构数为1.5以上,平均每1分子所述聚氧化烯系聚合物(B)的所述末端结构数为1.2以下,在所述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的各个聚合物中,所述末端结构中的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数为平均每1个末端结构多于1.0,

在所述混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例为40~75%。

2. 根据权利要求1所述的混合物,其中,

所述聚氧化烯系聚合物(A)在1分子中具有2个以上所述末端结构,所述聚氧化烯系聚合物(B)在1分子中具有1个所述末端结构。

3. 一种混合物,其是聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物,所述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)均具有聚氧化烯的主链结构、和键合于所述主链结构的末端的末端结构,

所述末端结构具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基,

所述聚氧化烯系聚合物(A)在1分子中具有2个以上所述末端结构,

所述聚氧化烯系聚合物(B)在1分子中具有1个所述末端结构,

在所述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的各个聚合物中,所述末端结构中的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数为平均每1个末端结构多于1.0,

在所述混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例为40~75%。

4. 根据权利要求3所述的混合物,其中,

所述聚氧化烯系聚合物(A)在1分子中具有2个所述末端结构。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的混合物,其中,

所述混合物的固化物的100%伸长时应力为0.30MPa以下。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的混合物,其中,

在所述混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例为40~70%。

7. 根据权利要求1~4中任一项所述的混合物,其中,

所述末端结构包含来自具有端烯羟基的环氧化物的部位。

8. 根据权利要求1~4中任一项所述的混合物,其中,

在所述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的各个聚合物中,所述末端结构中的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数为平均每1个末端结构多于2.0。

9. 根据权利要求1~4中任一项所述的混合物,其中,

所述水解性甲硅烷基由通式(3)表示,



式中, R^2 表示碳原子数1~20的取代或未取代的一价烃基、或 $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ 表示的三有机甲硅烷氧基, R' 表示相同或不同的碳原子数1~20的取代或未取代的一价烃基,Y表示相同或不同的羟基或水解性基团。

10. 根据权利要求1~4中任一项所述的混合物,其中,
在所述混合物整体中,所述水解性甲硅烷基数为平均每1个末端结构1.0以上。
11. 一种固化性组合物,其含有权利要求1~10中任一项所述的混合物。
12. 根据权利要求11所述的固化性组合物,其进一步含有反应性稀释剂(D),所述反应性稀释剂(D)是平均每1分子具有0.5个以上且小于1.2个水解性甲硅烷基、并且在23℃下的粘度比所述混合物低的聚合物。
13. 根据权利要求11或12所述的固化性组合物,其进一步含有具有水解性甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)。
14. 一种固化物,其是权利要求11~13中任一项所述的固化性组合物的固化物。
15. 权利要求1、2、5~10中任一项所述的混合物的制造方法,该方法包括:
通过使1分子中平均具有1.5个以上羟基的引发剂以及1分子中平均具有1.2个以下羟基的引发剂的混合物与环氧化合物进行聚合,从而形成所述聚氧化烯的主链结构的工序;
以及
在所述主链结构的末端形成所述末端结构的工序。
16. 根据权利要求15所述的制造方法,其中,
所述1分子中平均具有1.5个以上羟基的引发剂在1分子中具有2个以上羟基,所述1分子中平均具有1.2个以下羟基的引发剂在1分子中具有1个羟基。
17. 权利要求3~10中任一项所述的混合物的制造方法,该方法包括:
通过使1分子中具有2个以上羟基的引发剂以及1分子中具有1个羟基的引发剂的混合物与环氧化合物进行聚合,从而形成所述聚氧化烯的主链结构的工序;以及
在所述主链结构的末端形成所述末端结构的工序。

聚氧化烯系聚合物的混合物及固化性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有水解性甲硅烷基的聚氧化烯系聚合物的混合物、及包含该混合物的固化性组合物。

背景技术

[0002] 具有水解性甲硅烷基的聚合物作为湿法反应性聚合物而为人们所知,其包含于粘接剂、密封剂、涂层剂、涂料、粘合剂等众多的工业产品中,被用于广泛的领域。

[0003] 作为这样的聚合物的主链骨架,已知有聚氧化烯系聚合物、饱和烃系聚合物、(甲基)丙烯酸酯系聚合物等,特别是具有水解性甲硅烷基的聚氧化烯系聚合物容易在室温下以比较低的粘度处理、而且反应后得到的固化物也显示出良好的弹性等特征,其应用范围广泛。

[0004] 在专利文献1中,公开了一种含有在至少1个末端具有水解性甲硅烷基的聚氧化烯系聚合物的室温固化性组合物,作为该聚合物的制造方法,记载了如下方法:通过将聚氧化烯系聚合物的末端羟基转化为醇盐基后,使烯丙基氯等有机卤化物进行反应,对末端导入碳-碳双键,进一步使氢硅烷类进行加成反应,从而转化成水解性甲硅烷基。

[0005] 另外,在专利文献2中,公开了一种在1个末端部位具有2个以上水解性甲硅烷基的聚氧化烯系聚合物,作为该聚合物的制造方法,记载了如下方法:首先,将聚合物的末端羟基转化成醇盐基后,使具有碳-碳双键的环氧化合物进行反应,进一步使具有烯丙基氯等碳-碳双键的有机卤化物进行反应,从而对1个末端部位导入了2个以上碳-碳双键的,使氢硅烷类进行加成反应。

[0006] 另一方面,在近年的建筑市场中,谋求不易发生渗出的密封材料。因此,对于如下方法进行了研究:在密封材料用的固化性组合物中,不使用现有的苯二甲酸酯系增塑剂、PPG系增塑剂,而配合仅在聚合物分子链的单末端导入了水解性甲硅烷基的反应性稀释剂来代替这些增塑剂。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开昭52-73998号公报

[0010] 专利文献2:国际公开第2013/180203号

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 如果将这样的反应性稀释剂配合于包含含水解性甲硅烷基聚氧化烯聚合物的固化性组合物中,则虽然能够抑制渗出,但是存在固化物的复原性(赋予了给定的变形后恢复至原形状的能力)降低的倾向。为了应对此倾向,考虑了通过使作为基础聚合物的含水解性甲硅烷基聚氧化烯系聚合物的固化物的模量(赋予给定的变形所需的应力,在该情况下特别是哑铃型试验体的伸长时应力)上升来提高复原性的方法。然而,如果模量上升,则会导

致柔软性的降低,因此,期望将模量保持为较低水平。

[0013] 鉴于上述现状,本发明的目的在于,提供能够形成虽然显示出低模量、但是复原性提高了的固化物的含水解性甲硅烷基聚氧化烯系聚合物的混合物、及含有该混合物的固化性组合物。

[0014] 解决问题的方法

[0015] 本发明人等为了解决上述问题而反复进行了深入研究,结果发现,一种由平均每1分子聚合物的末端结构数为平均1.5以上(或该数为2以上)的聚合物、平均每1分子聚合物的末端结构数为平均1.2以下(或该数为1)的聚合物构成的混合物,所述聚合物是在末端结构具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基的聚氧化烯系聚合物,各聚合物中的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数为平均每1个末端结构多于1.0,并且在上述混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,将水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例设定为40~75%的较低水平,由此,能够形成虽然显示出低模量(即,高柔软性)、但是复原性高的固化物的含水解性甲硅烷基聚氧化烯系聚合物的混合物,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明的第一方式涉及一种混合物,其是聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物,所述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)均具有聚氧化烯的主链结构、和键合于上述主链结构的末端的末端结构,

[0017] 上述末端结构具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基,

[0018] 平均每1分子上述聚氧化烯系聚合物(A)的上述末端结构数为1.5以上,

[0019] 平均每1分子上述聚氧化烯系聚合物(B)的上述末端结构数为1.2以下,

[0020] 在上述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的各个聚合物中,上述末端结构中的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数为平均每1个末端结构多于1.0,

[0021] 在上述混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例为40~75%。

[0022] 优选上述聚氧化烯系聚合物(A)在1分子中具有2个以上上述末端结构,并且上述聚氧化烯系聚合物(B)在1分子中具有1个上述末端结构。

[0023] 本发明的第二方式涉及一种混合物,其是聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物,所述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)均具有聚氧化烯的主链结构、和键合于上述主链结构的末端的末端结构,

[0024] 上述末端结构具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基,

[0025] 上述聚氧化烯系聚合物(A)在1分子中具有2个以上上述末端结构,

[0026] 上述聚氧化烯系聚合物(B)在1分子中具有1个上述末端结构,

[0027] 在上述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的各个聚合物中,上述末端结构中的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数为平均每1个末端结构多于1.0,

[0028] 在上述混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例为40~75%。

[0029] 优选上述聚氧化烯系聚合物(A)在1分子中具有2个上述末端结构。

[0030] 在第一方式及第二方式中,优选上述混合物的固化物的100%伸长时应力为0.30MPa以下。

[0031] 优选在上述混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例为40~70%。

[0032] 优选上述末端结构包含来自具有端烯羟基的环氧化物的部位。

[0033] 优选在上述混合物整体中,上述末端结构中的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数平均每1个末端结构多于2.0。

[0034] 优选上述水解性甲硅烷基由通式(3)表示,

[0035] $-\text{SiR}^2\text{Y}_2$ (3)

[0036] (式中, R^2 表示碳原子数1~20的取代或未取代的一价烷基、或 $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ 表示的三有机甲硅烷氧基。 R' 表示相同或不同的碳原子数1~20的取代或未取代的一价烷基。 Y 表示相同或不同的羟基或水解性基团。)

[0037] 优选在上述混合物整体中,上述水解性甲硅烷基数为平均每1个末端结构1.0以上。

[0038] 另外,本发明还涉及一种固化性组合物,其含有上述混合物。

[0039] 优选上述固化性组合物进一步含有反应性稀释剂(D),所述反应性稀释剂(D)是平均每1分子具有0.5个以上且小于1.2个水解性甲硅烷基、并且在23℃下的粘度比上述混合物低的聚合物。

[0040] 优选上述固化性组合物进一步含有具有水解性甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)。

[0041] 此外,本发明还涉及上述固化性组合物的固化物。

[0042] 另外,本发明还涉及第一方式的上述混合物的制造方法,该方法包括:通过使1分子中平均具有1.5个以上羟基的引发剂以及1分子中平均具有1.2个以下羟基的引发剂的混合物与环氧化物进行聚合,从而形成上述聚氧化烯的主链结构的工序;以及在上述主链结构的末端形成上述末端结构的工序。优选上述1分子中平均具有1.5个以上羟基的引发剂在1分子中具有2个以上羟基,上述1分子中平均具有1.2个以下羟基的引发剂在1分子中具有1个羟基。

[0043] 此外,本发明还涉及第二方式的上述混合物的制造方法,该方法包括:通过使1分子中具有2个以上羟基的引发剂、以及1分子中具有1个羟基的引发剂的混合物与环氧化物进行聚合,从而形成上述聚氧化烯的主链结构的工序;以及在上述主链结构的末端形成上述末端结构的工序。

[0044] 发明的效果

[0045] 根据本发明,可以提供能够形成虽然显示出低模量、但是复原性提高了的固化物的含水解性甲硅烷基聚氧化烯系聚合物的混合物、及含有该混合物的固化性组合物。

具体实施方式

[0046] 以下,对本发明的实施方式详细地进行说明。

[0047] <聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物>

[0048] 本发明的混合物中所含的聚氧化烯系聚合物(A)、和聚氧化烯系聚合物(B)分别具有聚氧化烯的主链结构、和键合于该主链结构的末端的末端结构。需要说明的是,本发明的混合物是指,实质上仅包含聚氧化烯系聚合物(A)和聚氧化烯系聚合物(B)的混合物。

[0049] 上述主链结构是指,由氧化烯重复单元构成的聚合物主链。主链结构可以是直链状结构,也可以是支链状结构。上述主链结构优选为仅由氧化烯重复单元构成的聚合物主链,或者除氧化烯重复单元以外,还包含来自在聚合时使用的引发剂的结构、并且仅由这些结构构成的聚合物主链。这里,氧化烯重复单元是指构成聚醚的重复单元,例如是指碳原子数2~6、优选为碳原子数2~4的氧化烯单元。

[0050] 作为聚氧化烯的主链结构,没有特别限定,例如可举出:聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯、聚四氢呋喃、聚氧乙烯-聚氧丙烯共聚物、聚氧丙烯-聚氧丁烯共聚物等。优选为聚氧丙烯。作为主链结构,可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。另外,聚氧化烯系聚合物(A)的主链结构与聚氧化烯系聚合物(B)的主链结构可以相同,也可以不同。

[0051] 上述末端结构是指不含构成上述主链结构的氧化烯重复单元的部位,该部位键合于上述主链结构的末端。上述末端结构具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基。不含水解性甲硅烷基、端烯羟基、内烯羟基中的任意基团的末端基(例如,键合于主链结构的末端的丁基等)不属于上述末端结构。

[0052] 例如,在聚氧化烯系聚合物(A)的主链结构为直链状的情况下,上述末端结构在平均每1分子聚合物(A)中最多存在2个。在聚合物(A)的主链结构为支链状的情况、例如上述支链为3支链的情况下,末端结构在平均每1分子聚合物(A)中最多存在3个,根据支链结构的不同,可以存在3个以上。另外,在聚合物(A)的主链结构为直链状与支链状的混合物的情况下,平均每1分子聚合物的末端结构数可以成为平均2~3之间的数值。上述末端结构优选经由氧原子与位于上述主链结构的末端的氧化烯单元键合。

[0053] 聚氧化烯系聚合物(A)及(B)分别具备具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和内烯羟基中的任一者或两者的末端结构。末端结构具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基不是指聚合物中所含的各个末端结构全部具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基,而是指在包含多个聚合物分子的聚合物(A)或(B)总体中,末端结构具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基即可。即,聚合物(A)或(B)中所含的某1分子中的末端结构可以仅具有水解性甲硅烷基、但不具有端烯羟基或内烯羟基,另外,也可以具有端烯羟基和内烯羟基中的任一者或两者、但不具有水解性甲硅烷基。

[0054] 根据本发明的第一方式,对于聚氧化烯系聚合物(A)而言,平均每1分子聚合物的上述末端结构数均为1.5以上、优选为平均1.7以上、更优选为平均1.9以上。另外,平均每1分子聚合物(A)的上述末端结构数的上限值没有特别限定,优选为平均4以下、更优选为平均3以下、特别优选为平均2以下。第一方式中,聚合物(A)优选为在1分子中具有2个以上上述末端结构的聚合物,更优选为在1分子中具有2个上述末端结构的聚合物。

[0055] 根据本发明的第二方式,聚氧化烯系聚合物(A)是在1分子中具有2个以上上述末端结构的聚合物。1分子聚合物(A)的上述末端结构数的上限值没有特别限定,优选为4以下、更优选为3以下。聚氧化烯系聚合物(A)特别优选为在1分子中具有2个上述末端结构的聚合物。需要说明的是,在第二方式中,1分子聚合物中的末端结构数不是平均值。

[0056] 在聚氧化烯系聚合物(A)具有直链状的主链结构的情况下,存在2个分子链末端,而该2个分子链末端均包含上述末端结构,由此,聚氧化烯系聚合物(A)在1分子中具有2个上述末端结构。具有这样的直链状的主链结构的聚氧化烯系聚合物(A)例如可以通过进行一步或两步以上反应来制造,所述一步或两步以上反应是在存在1分子中具有2个羟基的引

发剂的条件使环氧化合物进行了聚合后、导入水解性甲硅烷基的反应。

[0057] 另外,在聚氧化烯系聚合物(A)具有支链状的主链结构的情况下,存在3个以上分子链末端,而其中的至少2个分子链末端(优选为全部分子链末端)包含上述末端结构,由此,聚氧化烯系聚合物(A)在1分子中具有2个以上上述末端结构。具有这样的支链状的主链结构的聚氧化烯系聚合物(A)例如可以通过进行一步或两步以上反应来制造,所述一步或两步以上反应是在存在1分子中具有3个以上羟基的引发剂的条件使环氧化合物进行了聚合后、导入水解性甲硅烷基的反应。

[0058] 聚氧化烯系聚合物(A)优选为具有直链状的主链结构的聚合物。然而,作为聚氧化烯系聚合物(A),可以使用具有支链状的主链结构的聚合物,也可以将具有直链状的主链结构的聚合物、和具有支链状的主链结构的聚合物组合使用。

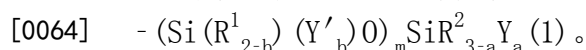
[0059] 根据本发明的第一方式,对于聚氧化烯系聚合物(B)而言,平均每1分子聚合物的上述末端结构数为1.2以下、优选为1.1以下、更优选为1.0以下。另外,平均每1分子聚合物(B)的上述末端结构数的下限值没有特别限定,优选为0.5以上、更优选为0.6以上、特别优选为0.7以上。聚氧化烯系聚合物(B)的主链结构优选为直链状。另外,聚合物(B)所具有的上述末端结构更优选仅存在于直链状的聚合物(B)的两末端中的一个末端。在上述末端结构仅存在于直链状的聚合物(B)的一个末端的情况下,上述末端结构在平均每1分子聚合物(B)中最多存在1个。第一方式中,聚合物(B)优选为在1分子中仅具有1个上述末端结构的聚合物。

[0060] 根据本发明的第二方式,聚氧化烯系聚合物(B)是在1分子中仅具有1个上述末端结构的聚合物。这样的聚氧化烯系聚合物(B)例如可以通过进行一步或两步以上反应来制造,所述一步或两步以上反应是在存在1分子中仅具有1个羟基的引发剂的条件使环氧化合物进行了聚合后、导入水解性甲硅烷基的反应。由此得到的聚氧化烯系聚合物在1个分子链末端包含来自上述引发剂的结构。例如,在使用丁醇作为引发剂的情况下,得到的聚氧化烯系聚合物在1个分子链末端包含丁基。来自于这样的引发剂的结构属于不含水解性甲硅烷基、端烯烷基、内烯烷基中的任意基团的上述末端基。

[0061] 需要说明的是,聚氧化烯系聚合物(A)除了具有包含水解性甲硅烷基、以及端烯烷基和/或内烯烷基的上述末端结构以外,还可以具有不含水解性甲硅烷基、端烯烷基、内烯烷基中的任意基团的上述末端基,也可以不具有。另一方面,聚氧化烯系聚合物(B)具有上述末端结构、和上述末端基这两者。

[0062] 上述水解性甲硅烷基是指,通过进行水解及脱水缩合而形成硅氧烷键并且可以相互键合的甲硅烷基。聚氧化烯系聚合物(A)及(B)分别通过具有该水解性甲硅烷基,从而显示出基于脱水缩合反应的固化性。聚氧化烯系聚合物(A)所具有的水解性甲硅烷基、和聚氧化烯系聚合物(B)所具有的水解性甲硅烷基可以相同,也可以不同。

[0063] 该水解性甲硅烷基具体而言可以由下述通式(1)表示:



[0065] 式(1)中, R^1 及 R^2 表示相同或不同的碳原子数1~20的取代或未取代的一价烷基、或者由 $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ 表示的三有机甲硅烷氧基。 R' 表示相同或不同的碳原子数1~20的取代或未取代的一价烷基。 Y 及 Y' 表示相同或不同的羟基或水解性基团。 a 表示0、1、2或3。 b 表示0、1或2,在 m 为2以上情况下,作为 b ,不同的数字可以并存。 m 表示0~19的整数。其中, $a+m \times b$ 表示1

以上的整数。

[0066] 在 R^1 或 R^2 所表示的碳原子数1~20的取代或未取代的一价烃基中,上述碳原子数优选为1~10、更优选为1~8、进一步优选为1~6、更进一步优选为1~3、特别优选为1或2。在上述烃基具有取代基的情况下,作为该取代基,没有特别限定,例如可举出:氯基等卤素基团、甲氧基等烷氧基、N,N-二乙基氨基等氨基等。

[0067] 上述三有机甲硅烷氧基中的 R' 表示碳原子数1~20的取代或未取代的一价烃基。上述碳原子数优选为1~10、更优选为1~8、进一步优选为1~6、更进一步优选为1~3、特别优选为碳原子数1或2。在上述烃基具有取代基的情况下,作为该取代基,没有特别限定,例如可举出:氯基等卤素基团、甲氧基等烷氧基、N,N-二乙基氨基等氨基等。3个 R' 可以相同,也可以互不相同。

[0068] 作为 R^1 及 R^2 ,例如可举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基、2-乙基己基、正十二烷基等无取代的烷基;氯甲基、甲氧基甲基、N,N-二乙基氨基甲基等取代烷基;乙烯基、异丙烯基、烯丙基等不饱和烃基;环己基等环烷基;苯基、甲苯基、1-萘基等芳基;苄基等芳烷基; R' 为甲基、苯基等的由 $(R')_3SiO-$ 表示的三有机甲硅烷氧基等。优选为取代或无取代的烷基,更优选为甲基、乙基、氯甲基、甲氧基甲基,进一步优选为甲基、乙基,特别优选为甲基。作为 R^1 及 R^2 ,可以仅使用一种基团,也可以组合使用两种以上基团。

[0069] 作为Y及 Y' ,例如可举出:羟基、氢、卤素、烷氧基、酰氧基、酮肟酯基、氨基、酰胺基、酸酰胺基、氨氧基、巯基、烯氧基等。上述的烷氧基等可以具有取代基。由于水解性稳定且容易处理,优选为烷氧基、更优选为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、进一步优选为甲氧基、乙氧基、特别优选为甲氧基。作为Y及 Y' ,分别可以仅使用一种基团,也可以组合使用两种以上基团。

[0070] m如上所述,表示0~19的整数,优选表示0。m为0时,上述通式(1)由下述通式(2)表示:

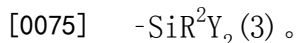
[0071] $-\text{SiR}^2_{3-a}\text{Y}_a$ (2)。

[0072] 该通式(2)中,a表示1、2或3。

[0073] 作为通式(2)表示的水解性甲硅烷基,例如可举出:三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、三(2-丙烯氧基)甲硅烷基、三乙酰氧基甲硅烷基、甲基二甲氧基甲硅烷基、甲基二乙氧基甲硅烷基、二甲氧基乙基甲硅烷基、(氯甲基)二甲氧基甲硅烷基、(氯甲基)二乙氧基甲硅烷基、(甲氧基甲基)二甲氧基甲硅烷基、(甲氧基甲基)二乙氧基甲硅烷基、(N,N-二乙基氨基甲基)二甲氧基甲硅烷基、(N,N-二乙基氨基甲基)二乙氧基甲硅烷基等。其中,甲基二甲氧基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、(氯甲基)二甲氧基甲硅烷基、(甲氧基甲基)二甲氧基甲硅烷基、(甲氧基甲基)二乙氧基甲硅烷基、(N,N-二乙基氨基甲基)二甲氧基甲硅烷基由于显示出高反应性、并且可得到具有良好的机械物性的固化物,因而优选。从反应性的观点考虑,更优选为三甲氧基甲硅烷基、(氯甲基)二甲氧基甲硅烷基、(甲氧基甲基)二甲氧基甲硅烷基。从稳定性的观点考虑,优选为甲基二甲氧基甲硅烷基、甲基二乙氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基,进一步优选为甲基二乙氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基。另外,三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、甲基二甲氧基甲硅烷基由于容易制造而更优选。其中,最优选为甲基二甲氧基甲硅烷基。

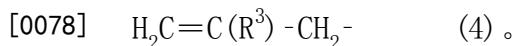
[0074] 上述通式(2)中,为了兼顾聚合物的储存稳定性及反应性、和固化物的柔软性,优

选a表示2。a为2时,上述通式(2)由下述通式(3)表示:



[0076] 式中, R^2 与Y分别与上述含义相同。其中,上述通式(1)或(2)中,可以将具有不同的a的两种以上水解性甲硅烷基组合使用。

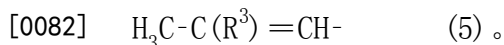
[0077] 上述端烯烃基是指,具有甲叉基($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$)的碳-碳双键,具体而言,可以由下述通式(4)表示:



[0079] 式(4)中, R^3 表示氢、或取代或未取代的碳原子数1~10的烷基、取代或未取代的碳原子数6~10的芳基、取代或未取代的碳原子数7~10的芳烷基。上述烷基的碳原子数优选为1~8、更优选为1~6、进一步优选为1~3、特别优选为1或2。上述芳基的碳原子数优选为6~8、更优选为6~7。上述芳烷基的碳原子数更优选为7~8。在上述烷基、芳基、或芳烷基具有取代基的情况下,作为该取代基,没有特别限定,例如可举出:氯基等卤素基团、甲氧基等烷氧基、N,N-二乙基氨基等氨基。

[0080] 作为 R^3 ,例如可举出:氢、甲基、乙基、丙基、丁基等烷基、苯基等芳基、苄基等芳烷基等。特别是,作为 R^3 ,优选氢、烷基,更优选为氢、甲基、乙基、进一步优选为氢、甲基。另外,聚合物中存在的多个 R^3 可以相同,也可以互不相同。

[0081] 上述内烯烃基是指,不具有甲叉基($\text{H}_2\text{C}=\text{C}$)的碳-碳双键,具体而言,可以由下述通式(5)表示:



[0083] 式(5)中的 R^3 通常表示与上述式(4)中的 R^3 相同的基团,在 R^3 的定义范围内,可以表示与式(4)中的 R^3 不同的基团。另外,在聚合物中存在的多个 R^3 可以相同,也可以互不相同。

[0084] 该内烯烃基如后所述,是可以通过上述端烯烃基的内部转化反应而生成的基团。在端烯烃基为烯丙基($\text{R}^3=\text{H}$)的情况下,通过其内部转化反应而生成的内烯烃基是1-丙烯基。

[0085] 聚氧化烯系聚合物(A)及(B)分别在其末端结构中具有水解性甲硅烷基、以及端烯烃基和/或内烯烃基,在聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的各个聚合物中,上述末端结构中的水解性甲硅烷基、端烯烃基及内烯烃基的合计数为平均每1个末端结构多于1.0。由此,聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物的固化物与上述合计数为平均每1个末端结构1.0以下的聚氧化烯系聚合物的固化物相比,在水解性甲硅烷基的导入量相同的情况下,可以显示出更低的模量。在聚合物(A)及(B)的各个聚合物中的上述合计数值优选为1.1以上、更优选为1.3以上、进一步优选为1.5以上、更进一步优选为2.0以上。进而,特别优选大于2.0、最优选为2.5以上。上述合计数的上限值没有限定,优选为10以下、更优选为8以下、进一步优选为6以下、特别优选为5以下。需要说明的是,聚氧化烯系聚合物(A)中的上述合计数值、与聚氧化烯系聚合物(B)中的上述合计数值可以相同,也可以不同。

[0086] 平均每1个上述末端结构的水解性甲硅烷基、端烯烃基及内烯烃基的合计数值可以由本领域技术人员适当决定。作为一例,如后所述,在经过使羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)与具有端烯烃基的环氧化合物进行反应、接着与具有端烯烃基的有机卤化物进行反应的方法来制造聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者(A)与(B)的混合物的情况下,用上述环氧化合物相对于羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)所具有的羟基的当量数(通过上述环氧化合

物导入的烯羟基的个数)加上1(通过上述有机卤化物导入的烯羟基的个数),由此可以计算出上述合计数。此外,上述合计数也可以通过本发明的聚氧化烯系聚合物(A)和/或(B)、其前体中间体利用 ^1H NMR、滴定得到的碘值/羟值等的分析而计算出。

[0087] 根据本发明,对于聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物而言,在上述混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计,使水解性甲硅烷基所占的比例降低至较低水平,由此可以形成虽然保持了低模量但是提高了复原性的固化物。即,在聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物整体中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例为平均40%以上且75%以下。通过将该比例设为40%以上且75%以下,包含本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物的固化物能够兼顾低模量和良好的复原性。

[0088] 为了进一步降低上述固化物的模量,在聚合物(A)与(B)的混合物整体中上述比例优选为74%以下、更优选为72%以下、进一步优选为70%以下、更进一步优选为65%以下、特别优选为59%以下。另外,为了进一步提高上述固化物的复原性,在聚合物(A)与(B)的混合物整体中的上述比例优选为50%以上、更优选为55%以上、进一步优选为60%以上、特别优选为65%以上。为了兼顾上述固化物的模量和复原性,在聚合物(A)与(B)的混合物整体中的上述比例优选为55%以上且70%以下的范围。

[0089] 此外,在聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的各个聚合物中,相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例优选为平均30%以上且80%以下。聚合物(A)及(B)的各个聚合物中的上述比例进一步优选为75%以下、进一步优选为70%以下、更进一步优选为65%以下、特别优选为60%以下。另外,聚合物(A)及(B)的各个聚合物中的上述比例更优选为35%以上、进一步优选为40%以上、更进一步优选为45%以上、特别优选为50%以上。需要说明的是,聚氧化烯系聚合物(A)中的上述比例与聚氧化烯系聚合物(B)中的上述比例可以相同,也可以不同。

[0090] 需要说明的是,“相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例”也可以由“水解性甲硅烷基导入率”表示。

[0091] 相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例可以通过 ^1H NMR来确定。例如,端烯羟基为烯丙基,如后所述那样使具有水解性甲硅烷基的氢硅烷化合物进行氢化硅烷化反应,由此,将水解性甲硅烷基导入末端结构时,使用以下的各信号的积分值进行计算即可。

[0092] • 水解性甲硅烷基:键合于甲硅烷基的 CH_2 (0.6ppm附近、2H)

[0093] • 端烯羟基:甲叉基的 CH_2 (5.2ppm附近、2H)

[0094] • 内烯羟基:键合于末端 CH_3 基的CH(4.3ppm附近与4.8ppm附近的合计、1H)

[0095] 需要说明的是,在重叠其它信号的情况下,将该信号的积分值除去而进行计算。

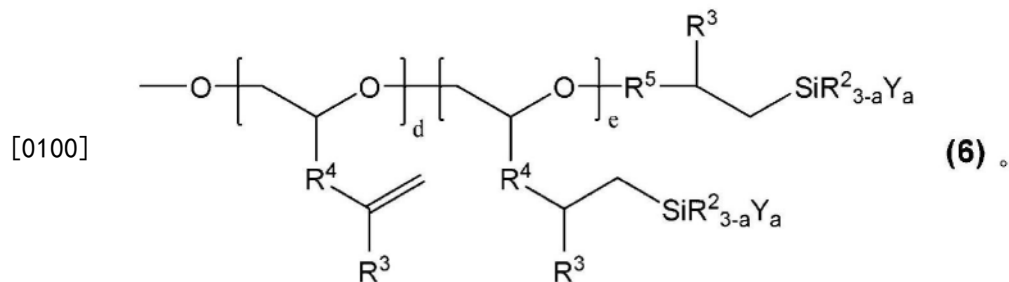
[0096] 聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物在满足上述的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数;和水解性甲硅烷基的摩尔数相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数所占的比例这两者的范围内,具有水解性甲硅烷基。在上述混合物整体中,该水解性甲硅烷基数优选为平均每1个末端结构0.7以上、更优选为0.9以上、进一步优选为1.0以上、更进一步优选为1.2以上、特别优选为1.4以上、最优选为1.5以上。由此,聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物可以显示出良好的固化性。上述水解性甲硅烷基数的上限

没有特别限定,优选为平均每1个末端结构10以下、更优选为5以下、进一步优选为3以下、特别优选为2.5以下。

[0097] 平均每1个末端结构的水解甲硅烷基数可以通过将上述的“平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数”、与上述的“相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例”相乘而计算。

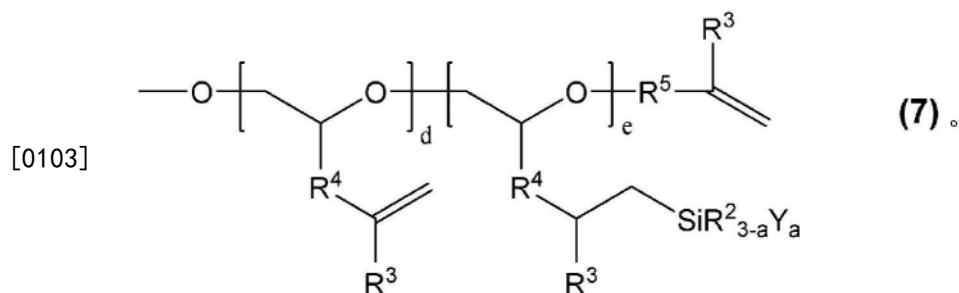
[0098] 聚氧化烯系聚合物(A)及(B)所具有的具有水解性甲硅烷基、以及端烯羟基和/或内烯羟基的末端结构的具体结构没有特别限定,作为具有水解性甲硅烷基和端烯羟基的末端结构的一例,可示出下述通式(6):

[0099] [化学式1]



[0101] 另外,作为其它例,可示出下述通式(7):

[0102] [化学式2]



[0104] 通式(6)及(7)中的左端的氧原子表示位于聚氧化烯的主链结构的末端的氧化烯单元中的氧。在该通式(6)及(7)中,作为水解性甲硅烷基而示出了上述的通式(2)表示的基团,但本发明不限于此。

[0105] 通式(6)及(7)中,d及e分别表示0以上的整数,d与e的合计为平均每1个末端结构大于0。该d与e的合计优选为0.1以上、更优选为0.3以上、进一步优选为0.5以上、更进一步优选为1.0以上。进而特别优选大于1.0、最优选为1.5以上。另外,上述d与e的合计优选为9以下、更优选为7以下、进一步优选为5以下、特别优选为4以下。

[0106] R^2 及 R^3 分别与上述含义相同。在各式中存在的多个 R^2 或 R^3 可以相同,也可以互不相同。

[0107] 通式(6)及(7)中, R^4 表示直接键合、或任选具有氧原子的碳原子数1~6的2价有机基团。该有机基团的碳原子数优选为1~4、更优选为1~2、进一步优选为2。作为 R^4 ,优选为任选具有氧原子的碳原子数1~6的2价有机基团,更优选为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$,进一步优选为 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 。多个存在的 R^4 可以相同,也可以互不相同。

[0108] 通式(6)及(7)中, R^5 表示直接键合、或任选具有氧原子的碳原子数1~6的2价有机基团。该有机基团的碳原子数优选为1~4、更优选为1~2、进一步优选为1。作为 R^5 ,优选为

直接键合、碳原子数1~6的2价烃基,更优选为直接键合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,进一步优选为直接键合、 $-\text{CH}_2-$,特别优选为 $-\text{CH}_2-$ 。

[0109] 通式(6)表示的末端结构具有(e+1)个水解性甲硅烷基、且具有d个端烯羟基。通式(7)表示的末端结构具有e个水解性甲硅烷基、且具有(d+1)个端烯羟基。通式(6)或(7)中示出的d个含端烯羟基单元、和e个含水解性甲硅烷基单元分别相当于后述的来自具有端烯羟基的环氧化合物的部位。

[0110] 通式(6)或(7)表示的末端结构表示键合于主链结构的1个末端的1个末端结构。在式(6)或(7)中示出了多个水解性甲硅烷基和/或端烯羟基,但是式(6)或(7)分别表示1个末端结构而不是2个以上末端结构,表示在1个末端结构中存在多个水解性甲硅烷基和/或端烯羟基。另外,在式(6)或(7)中未示出构成主链结构的氧化烯重复单元。也就是说,式(6)或(7)中存在d个或e个的括号内的结构不属于构成主链结构的氧化烯重复单元。

[0111] 这些通式只不过是用于说明的例子,本发明中的末端结构并不限于这些化学结构。通式(6)及(7)中所含的端烯羟基也可以是内烯羟基。特别地,多个存在的端烯羟基的一部分也可以是内烯羟基。另外,d个含端烯羟基单元、与e个含水解性甲硅烷基单元的键合顺序不限于通式(6)及(7)所示的顺序。聚氧化烯系聚合物(A)及(B)所具有的末端结构的具体结构式不限于单一的结构式,通常各种结构式可以并存。通式(6)表示的末端结构与通式(7)表示的末端结构也可以并存。另外,聚氧化烯系聚合物(A)所具有的末端结构、与聚氧化烯系聚合物(B)所具有的末端结构可以相同,也可以不同。

[0112] 本发明的混合物中的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的比例没有特别限定,以重量比计优选为95:5~20:80、更优选为90:10~30:70、进一步优选为80:20~40:60、特别优选为75:25~50:50。需要说明的是,本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)分别可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0113] 聚氧化烯系聚合物(A)与(B)各自的数均分子量没有特别限定,从兼顾制造成本和聚合物的操作性的观点考虑,利用GPC的聚苯乙烯换算分子量优选为3000~100000、更优选为3000~50000、进一步优选为3000~30000。

[0114] 聚氧化烯系聚合物(A)与(B)各自的分子量分布(Mw/Mn)没有特别限定,优选窄的情况。具体而言,优选小于2.0、更优选为1.6以下、进一步优选为1.5以下、特别优选为1.4以下。另外,从提高固化物的耐久性、伸长率等、提高各种机械物性的观点考虑,优选为1.2以下。分子量分布(Mw/Mn)可以根据通过GPC测定求出的数均分子量和重均分子量而计算。

[0115] 从能够保持包含该混合物的固化性组合物的固化物的柔软性的方面考虑,对于聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物而言,该混合物的固化物的100%伸长时应力(100%模量)优选为0.30MPa以下、更优选为0.25MPa以下、进一步优选为0.20MPa以下。另一方面,为了保持固化物的机械物性,上述混合物的固化物的100%伸长时应力优选为0.10MPa以上、更优选为0.12MPa以上、进一步优选为0.15MPa以上。这里,上述混合物的固化物的100%伸长时应力定义为在以下的条件下测得的值。

[0116] <混合物的固化物的100%伸长时应力的测定方法>

[0117] 将聚合物(A)与(B)的混合物/辛酸锡(II)/月桂胺/蒸馏水=40/1.2/0.2/0.24(重量比)的混合物填充于3mm厚的片状模具框中。在23℃、相对湿度50%下保管1小时以上后,在70℃的干燥机内熟化20小时,从而得到片状固化物。

[0118] 按照JIS K 6251将所得到的固化物冲裁成3号哑铃型,从而得到试验片。使用所得到的试验片,在23℃、相对湿度50%下使用Autograph进行拉伸试验(拉伸速度200mm/分),对100%伸长时应力进行测定。

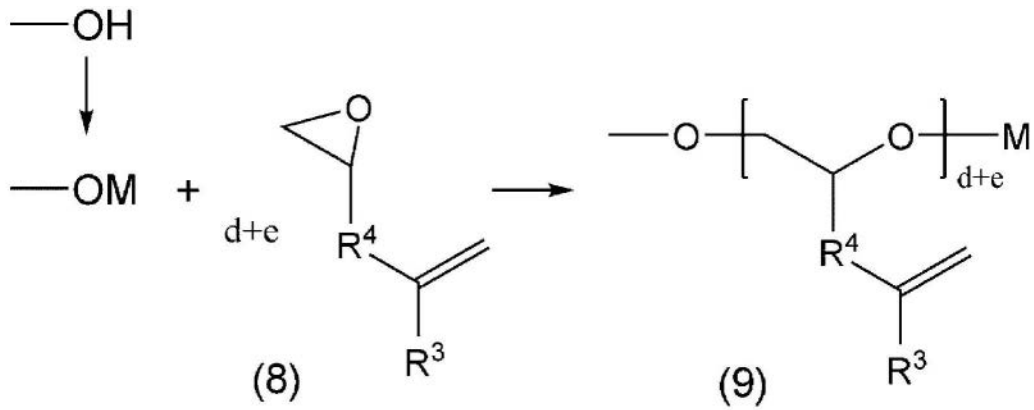
[0119] <聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者聚合物(A)与(B)的混合物的制造方法>

[0120] 接下来,对制造聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者聚合物(A)与(B)的混合物的方法进行说明。需要说明的是,制造上述混合物时,可以将聚氧化烯系聚合物(A)和(B)分别独立地合成后,将两种聚合物混合,也可以在一个体系中同时合成聚氧化烯系聚合物(A)和(B)。

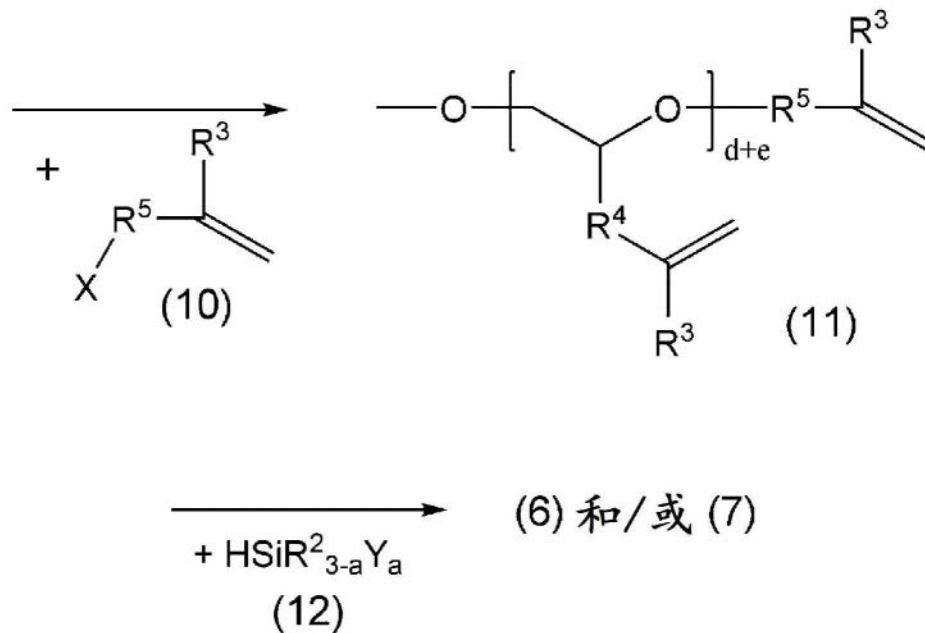
[0121] 单独合成聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者在一个体系中同时合成聚氧化烯系聚合物(A)和(B)的情况下的聚合物(A)与(B)的混合物均可以如下所述地制造:利用羟基的反应性,对羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)导入了平均每1个末端结构其个数多于1.0的端烯烷基后,和具有与该端烯烷基的反应性的含水解性甲硅烷基化合物进行反应,导入水解性甲硅烷基而制造。

[0122] 以下,对制造聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者聚合物(A)与(B)的混合物的方法具体地进行说明,但限定于以下的记载。首先,使羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)与具有端烯烷基的环氧化合物(8)进行反应,进一步与具有端烯烷基的有机卤化物(10)进行反应,从而对聚合物的平均每1个末端结构导入个数多于1.0的端烯烷基。接下来,使具有水解性甲硅烷基的氢硅烷化合物(12)与该端烯烷基进行氢化硅烷化反应,由此将水解性甲硅烷基导入末端结构而得到聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者聚合物(A)与(B)的混合物。在以上的制造方法中,聚合物的末端结构的反应例如可以由下述反应式来表示。需要说明的是,式中,X表示卤素,M表示碱金属。

[0123] [化学式3]



[0124]



[0125] 在本发明中,导入水解性甲硅烷基时,不使可反应的全部端烯羟基与上述氢硅烷化合物进行反应,而抑制反应率使一部分的端烯羟基以未反应的状态残留,由此可以得到水解性甲硅烷基的摩尔数相对于水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计摩尔数所占的比例满足40~75%的范围的聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者聚合物(A)与(B)的混合物。

[0126] 内烯羟基可以通过端烯羟基在上述氢化硅烷化反应时进行作为副反应的内部转化反应(异构化)而生成。生成的内烯羟基的硅氢化活性低,因此,在氢化硅烷化反应中不与氢硅烷化合物进行反应,而残留在聚氧化烯系聚合物(A)和/或(B)中。

[0127] 以下,对制造聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者聚合物(A)与(B)的混合物的方法的一个实施方式进行详细叙述,但制造聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者聚合物(A)与(B)的混合物的方法不限于以下的记载。

[0128] (聚合)

[0129] 聚氧化烯系聚合物的主链结构可以通过现有公知的方法使环氧化合物与具有羟基的引发剂进行聚合而形成,由此可以得到羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)。作为具体的聚合方法,没有特别限定,由于可得到分子量分布(Mw/Mn)小的羟基末端聚合物,所以优选使

用了六氰钴酸锌甘醇二甲醚络合物等复合金属氰化物络合物催化剂的聚合方法。

[0130] 作为具有羟基的引发剂,没有特别限定,例如可举出:乙二醇、丙二醇、甘油、季戊四醇、低分子量的聚氧丙二醇、低分子量的聚氧亚丙基三醇、丁醇、烯丙醇、低分子量的聚氧丙烯单烯丙基醚、低分子量的聚氧丙烯单烷基醚等具有1个以上羟基的有机化合物。

[0131] 根据本发明的第一方式,作为具有羟基的引发剂,使用1分子中平均具有1.5个以上羟基的引发剂、和1分子中平均具有1.2个以下羟基的引发剂的混合物,在存在该混合物的条件下,使环氧化合物进行聚合而形成主链结构,由此可以以两种聚合物的混合物的形式得到羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)。对该聚合物(E)实施后述的端烯羟基的导入工序及水解性甲硅烷基的导入工序而形成末端结构,由此可以在1个体系中合成本发明的第一方式的聚合物(A)与(B)的混合物。上述1分子中平均具有1.5个以上羟基的引发剂优选为1分子中具有2个以上羟基的引发剂,更优选为1分子中具有2个羟基的引发剂。另外,上述1分子中平均具有1.2个以下羟基的引发剂优选为1分子中具有1个羟基的引发剂。

[0132] 根据本发明的第二方式,作为具有羟基的引发剂,使用1分子中具有2个以上羟基的引发剂与1分子中具有1个羟基的引发剂的混合物,在存在该混合物的条件下使环氧化合物进行聚合而形成主链结构,由此可以以两种聚合物的混合物的形式得到羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)。上述1分子中具有2个以上羟基的引发剂优选为1分子中具有2个羟基的引发剂。例如,在使用了1分子中具有2个羟基的引发剂、与丁醇等1分子中具有1个羟基的引发剂的混合物的情况下,得到的羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)成为在两末端具有羟基的聚氧化烯系聚合物、与在单末端具有羟基的聚氧化烯系聚合物的混合物。然后,实施后述的端烯羟基的导入工序及水解性甲硅烷基的导入工序而形成末端结构,由此可以在1个体系中合成本发明的第二方式的聚合物(A)与(B)的混合物。

[0133] 另外,作为具有羟基的引发剂,仅使用具有2个以上羟基的有机化合物时,可合成聚合物(A),仅使用具有1个羟基的有机化合物时,可合成聚合物(B)。

[0134] 作为上述环氧化合物,没有特别限定,例如可举出:环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷类、甲基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚等缩水甘油醚类等。优选为环氧丙烷。

[0135] (端烯羟基的导入)

[0136] 作为对平均每1个末端结构导入个数多于1.0的端烯羟基的方法,优选如下方法:使碱金属盐与羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)作用而将末端的羟基转化成醇盐基后,首先与具有端烯羟基的环氧化合物(8)进行反应,接着与具有端烯羟基的有机卤化物(10)进行反应的方法。另外,也可以使用复合金属氰化物络合物催化剂来代替碱金属盐。

[0137] 作为上述碱金属盐,没有特别限定,例如可举出:氢氧化钠、钠醇盐、氢氧化钾、钾醇盐、氢氧化锂、锂醇盐、氢氧化铯、铯醇盐等。出于处理的容易性和溶解性,优选为氢氧化钠、甲醇钠、乙醇钠、氢氧化钾、甲醇钾、乙醇钾,更优选为甲醇钠、甲醇钾。从获取性的方面考虑,特别优选为甲醇钠。碱金属盐也可以在溶解于溶剂的状态下供于反应。

[0138] 上述碱金属盐的用量没有特别限定,以相对于羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)所具有的羟基的摩尔比计,优选为0.5以上、更优选为0.6以上、进一步优选为0.7以上、更进一步优选为0.8以上。上述摩尔比优选为1.2以下、更优选为1.1以下。

[0139] 上述碱金属盐用于将羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)所具有的羟基转化成醇盐基,为了使该转化反应高效地进行,优选将水分、聚氧化烯系聚合物以外的具有羟基的物质

预先从反应体系中除去。除去利用公知的方法即可,例如可以利用加热蒸发、减压脱挥、喷雾气化、薄膜蒸发、共沸脱挥等。

[0140] 使碱金属盐发挥作用时的温度可以由本领域技术人员适当设定,优选为50℃以上且150℃以下、更优选为110℃以上且145℃以下。作为使碱金属盐发挥作用时的时间,优选为10分钟以上且5小时以下、更优选为30分钟以上3小时以下。

[0141] 接下来,通过使具有端烯羟基的环氧化合物(8)与上述聚氧化烯系聚合物进行开环加成反应,可形成包含来自具有端烯羟基的环氧化合物的部位的末端结构(9)。

[0142] 上述具有端烯羟基的环氧化合物可以由上述反应式中的化学式(8)表示,但不仅限于此。作为该环氧化合物的具体例,可举出烯丙基缩水甘油醚、甲代烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、环氧丁烷、1,4-环戊二烯单环氧化物等,特别优选为烯丙基缩水甘油醚。

[0143] 上述具有端烯羟基的环氧化合物(8)的用量没有特别限定,考虑目标末端结构中的水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数、所使用的环氧化合物的反应性适当设定即可。具体而言,环氧化合物(8)的用量相对于羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)所具有的羟基的摩尔比优选为0.1以上、更优选为0.3以上、进一步优选为0.5以上、更进一步优选为1.0以上。进而特别优选大于1.0、最优选为1.5以上。另外,上述摩尔比优选为9以下、更优选为7以下、进一步优选为5以下、特别优选为4以下。

[0144] 使具有端烯羟基的环氧化合物(8)进行开环加成反应时的反应温度可以由本领域技术人员适当设定,优选为60℃以上且150℃以下、更优选为110℃以上且145℃以下。反应时间优选为10分钟以上且5小时以下、更优选为1小时以上4小时以下。

[0145] 接下来,通过使具有端烯羟基的有机卤化物(10)与具有包含来自具有端烯羟基的环氧化合物的部位的末端结构(9)的聚氧化烯系聚合物进行反应,从而通过卤素的取代反应形成醚键,将聚合物末端的醇盐基转化成端烯羟基。由此,可形成平均每1个末端结构具有个数多于1.0的端烯羟基的末端结构(11)。

[0146] 上述具有端烯羟基的有机卤化物可以由上述反应式中的化学式(10)表示,但不仅限于此。作为该有机卤化物的具体例,可举出氯乙烯、烯丙基氯、甲代烯丙基氯、溴乙烯、烯丙基溴、甲代烯丙基溴、碘乙烯、烯丙基碘、甲代烯丙基碘等。出于处理的容易性,优选为烯丙基氯、甲代烯丙基氯。

[0147] 上述具有端烯羟基的有机卤化物(10)的用量没有特别限定,以相对于羟基末端聚氧化烯系聚合物(E)所具有的羟基的摩尔比计,优选为0.7以上、更优选为1.0以上。上述摩尔比优选为5.0以下、更优选为2.0以下。

[0148] 使上述具有端烯羟基的有机卤化物(10)进行反应时的温度可以由本领域技术人员适当设定,优选为50℃以上且150℃以下、更优选为110℃以上且140℃以下。反应时间优选为10分钟以上且5小时以下、更优选为20分钟以上且2小时以下。

[0149] (水解性甲硅烷基的导入)

[0150] 使具有水解性甲硅烷基的氢硅烷化合物(12)与以上得到的具有平均每1个末端结构具有个数多于1.0的端烯羟基的末端结构(11)的聚氧化烯系聚合物进行氢化硅烷化反应,对端烯羟基的一部分导入水解性甲硅烷基。此时,端烯羟基的剩余部分不与氢硅烷化合物(12)进行反应而残留在聚合物中。另外,在该氢化硅烷化反应中,如上所述上述,通过副

反应,端烯烃基的一部分可异构化成内烯烃基。通过以上操作,可以制造具备具有水解性甲硅烷基、以及端烯烃基和/或内烯烃基的末端结构(6)和/或(7)的聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者聚合物(A)与(B)的混合物。氢化硅烷化反应除了可以简便地实施以外,也容易调整水解性甲硅烷基的导入量,另外,存在所得到的聚合物的物性稳定的优点。

[0151] 上述具有水解性甲硅烷基的氢硅烷化合物可以由上述反应式中的化学式(12)表示,但不限于此。作为上述氢硅烷化合物的具体例,可举出三氯硅烷、二氯甲基硅烷、氯二甲基硅烷、二氯苯基硅烷、(氯甲基)二氯硅烷、(二氯甲基)二氯硅烷、双(氯甲基)氯硅烷、(甲氧基甲基)二氯硅烷、(二甲氧基甲基)二氯硅烷、双(甲氧基甲基)氯硅烷等卤素化硅烷类;三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、二甲氧基甲基硅烷、二乙氧基甲基硅烷、二甲氧基苯基硅烷、乙基二甲氧基硅烷、甲氧基二甲基硅烷、乙氧基二甲基硅烷、(氯甲基)甲基甲氧基硅烷、(氯甲基)二甲氧基硅烷、(氯甲基)二乙氧基硅烷、双(氯甲基)甲氧基硅烷、(甲氧基甲基)甲基甲氧基硅烷、(甲氧基甲基)二甲氧基硅烷、双(甲氧基甲基)甲氧基硅烷、(甲氧基甲基)二乙氧基硅烷、(乙氧基甲基)二乙氧基硅烷、(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基硅烷、(N,N-二乙基氨基甲基)二甲氧基硅烷、(N,N-二乙基氨基甲基)二乙氧基硅烷、[(氯甲基)二甲氧基甲硅烷氧基]二甲基硅烷、[(氯甲基)二乙氧基甲硅烷氧基]二甲基硅烷、[(甲氧基甲基)二甲氧基甲硅烷氧基]二甲基硅烷、[(甲氧基甲基)二乙氧基甲硅烷氧基]二甲基硅烷、[(二乙基氨基甲基)二甲氧基甲硅烷氧基]二甲基硅烷、[(3,3,3-三氟丙基)二甲氧基甲硅烷氧基]二甲基硅烷等烷氧基硅烷类;二乙酰氧基甲基硅烷、二乙酰氧基苯基硅烷等酰氧基硅烷类;双(二甲基酮肟酸酯)甲基硅烷、双(环己基酮肟酸酯)甲基硅烷等酮肟酸酯硅烷类、三异丙烯氧基硅烷、(氯甲基)二异丙烯氧基硅烷、(甲氧基甲基)二异丙烯氧基硅烷等异丙烯氧基硅烷类(脱丙酮型)等。

[0152] 对于上述具有水解性甲硅烷基的氢硅烷化合物(12)的用量而言,以水解性甲硅烷基的摩尔数相对于水解性甲硅烷基、端烯烃基及内烯烃基的合计摩尔数所占的比例处于40~75%的范围内的方式考虑氢化硅烷化反应前的聚氧化烯系聚合物所具有的端烯烃基的量而适当设定即可。具体而言,以氢硅烷化合物相对于氢化硅烷化反应前的聚氧化烯系聚合物所具有的端烯烃基的摩尔比计,优选为40~75%。

[0153] 为了促进反应,氢化硅烷化反应优选在存在硅氢化催化剂的条件下实施。作为硅氢化催化剂,已知有钴、镍、铈、铂、钨、钼、钨等金属、其络合物等,可以使用这些硅氢化催化剂。具体而言,可举出:使铂负载于氧化铝、二氧化硅、炭黑等载体而成的催化剂;氯铂酸;包含氯铂酸和醇、醛、酮等的氯铂酸络合物;铂-烯基络合物[例如 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$];铂-乙烯基硅氧烷络合物[例如 $\text{Pt}\{(\text{vinyl})\text{Me}_2\text{SiOSiMe}_2(\text{vinyl})\}$ 、 $\text{Pt}\{\text{Me}(\text{vinyl})\text{SiO}\}_4$];铂-膦络合物[例如 $\text{Ph}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBU}_3)_4$];铂-亚磷酸盐络合物[例如 $\text{Pt}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4$]等。从反应效率的方面出发,优选为氯铂酸、乙烯基硅氧烷铂络合物等铂催化剂。

[0154] 氢化硅烷化反应的温度条件没有特别限定,本领域技术人员可以适当设定,出于降低反应体系的粘度、提高反应性的目的,优选在加热条件下反应,具体而言,更优选在50℃~150℃下反应,进一步优选在70℃~120℃下反应。反应时间也适当设定即可,为了不进行不期待的聚合物的缩合反应,优选与温度条件一起调整反应时间。具体而言,优选为30分钟以上且5小时以下、更优选为3小时以下。

[0155] 另外,氢化硅烷化反应可以在原羧酸三烷基酯的存在下实施。由此能够抑制氢化

硅烷化反应时的增粘,改善得到的聚合物的储存稳定性。

[0156] 作为原羧酸三烷基酯,例如可举出:原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯、原乙酸三甲酯、原乙酸三乙酯等。优选为原甲酸三甲酯、原乙酸三甲酯。

[0157] 在使用原羧酸三烷基酯的情况下,其用量没有特别限定,相对于聚氧化烯系聚合物(A)或(B)、或者聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,优选为0.1~10重量份左右、更优选为0.1~3重量份左右。

[0158] <固化性组合物>

[0159] 本发明可以提供包含上述聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物的固化性组合物。

[0160] (硅烷醇缩合催化剂)

[0161] 对于本发明的固化性组合物而言,出于促进使聚氧化烯系聚合物(A)及(B)所具有的水解性甲硅烷基进行水解/缩合的反应、即促进固化反应的目的,优选配合硅烷醇缩合催化剂。

[0162] 作为硅烷醇缩合催化剂,可使用现有公知的硅烷醇缩合催化剂,具体可使用:有机锡化合物、羧酸金属盐、胺化合物、羧酸、金属醇盐、无机酸等。

[0163] 作为有机锡化合物的具体例,可举出:二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、双(丁基马来酸)二丁基锡、二乙酸二丁基锡、氧化二丁基锡、双(乙酰丙酮)二丁基锡、氧化二丁基锡与硅酸酯化合物的反应物、氧化二丁基锡与苯二甲酸酯的反应物、二乙酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡、双(乙基马来酸)二辛基锡、双(辛基马来酸)二辛基锡、二辛基锡双(乙酰丙酮)、氧化二辛基锡与硅酸酯化合物的反应物等。由于近年对环境的关心提高,优选为二辛基锡化合物。

[0164] 作为羧酸金属盐的具体例,可举出羧酸锡、羧酸铋、羧酸钛、羧酸锆、羧酸铁等。作为羧酸基,可以将下述的羧酸与各种金属组合。

[0165] 作为胺化合物的具体例,可举出:辛胺、2-乙基己胺、月桂胺、硬脂胺等胺类;吡啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯-5(DBN)等含氮杂环式化合物;胍、苯基胍、二苯基胍等胍类;丁基双胍、1-邻甲苯基双胍、1-苯基双胍等双胍类;含氨基硅烷偶联剂;酮亚胺化合物等。

[0166] 作为羧酸的具体例,可举出:乙酸、丙酸、丁酸、2-乙基己酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、新癸酸、叔碳酸等。

[0167] 作为金属醇盐的具体例,可举出:钛酸四丁酯、四(乙酰丙酮)钛、双(乙酰乙酸乙酯)二异丙氧基钛等钛化合物、三(乙酰丙酮)铝、乙酰乙酸乙基铝二异丙酯等铝化合物类、四(乙酰丙酮)锆等锆化合物类。

[0168] 作为其它硅烷醇缩合催化剂,也可以使用含氟阴离子的化合物、光产酸剂、光产碱剂。

[0169] 硅烷醇缩合催化剂可以将不同的两种以上催化剂组合使用,例如,通过将上述的胺化合物与羧酸组合使用,可能会得到反应性提高的效果。

[0170] 作为硅烷醇缩合催化剂的配合量,从兼顾缩合反应速度的提高和固化时的操作性的观点考虑,相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,优选为0.001~20重量份、更优选为0.01~15重量份、特别优选为0.01~10重量份。此外,在硅烷醇缩合催化剂中,固化性组合物固化后,存在渗出至固化物的表面、或者污染固化物表面的情

况。在这样的情况下,通过将硅烷醇缩合催化剂的用量设为0.01~3.0重量份,可以在确保固化性的同时良好地保持固化物的表面状态。

[0171] (反应性稀释剂(D))

[0172] 优选平均每1分子本发明的固化性组合物具有0.5个以上且小于1.2个水解性甲硅烷基,并且进一步含有反应性稀释剂(D),所述反应性稀释剂(D)是在23℃下测得的粘度比本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物低的聚合物。在本发明中,配合这样的反应性稀释剂(D)时,能够在保持高复原性的同时降低组合物的粘度,抑制渗出。然而,反应性稀释剂(D)不属于上述聚氧化烯系聚合物(A)及(B)中的任意聚合物。

[0173] 作为反应性稀释剂(D)的主链骨架,可举出聚氧化烯系聚合物、饱和烃系聚合物、(甲基)丙烯酸酯系聚合物、聚有机硅氧烷系聚合物等。这些当中,从本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物的相溶性的观点考虑,作为反应性稀释剂(D)的主链骨架,也优选为聚氧化烯系聚合物。

[0174] 反应性稀释剂(D)中的水解性甲硅烷基可以位于分子链末端、侧链、这两种部位中的任一者。特别是在水解性甲硅烷基位于分子链末端时,交联点间分子量变长,容易得到机械物性良好的橡胶状固化物,因而更优选。水解性甲硅烷基的个数为平均每1分子0.5个以上且小于1.2个,从固化时的机械物性的观点考虑,下限优选为0.6个以上,另外,出于高效地降低固化物的模量,优选小于1.0个。

[0175] 另外,反应性稀释剂(D)可以除水解性甲硅烷基以外还具有端烯羟基和/或内烯羟基,也可以不具有端烯羟基和/或内烯羟基,水解性甲硅烷基、端烯羟基及内烯羟基的合计数可以为平均每1个末端结构1.0以下。

[0176] 从在确保固化物的良好的机械物性的同时得到粘度降低效果的观点考虑,作为反应性稀释剂(D)的聚合物利用GPC并通过聚苯乙烯换算而得到的数均分子量优选为3000以上且小于15000。

[0177] 反应性稀释剂(D)的分子量分布没有特别限定,优选小于2.0、更优选为1.6以下、特别优选为1.4以下。另外,从提高固化性组合物的稀释效果的观点考虑,优选为1.2以下。

[0178] 反应性稀释剂(D)的主链结构可以是直链状或支化状结构中的任意结构,优选为直链状。另外,反应性稀释剂(D)所具有的水解性甲硅烷基更优选仅存在于直链状的反应性稀释剂(D)的两末端中的一个末端。反应性稀释剂(D)优选为在1分子中仅具有1个上述水解性甲硅烷基的聚合物。另外,主链结构可以为单一结构,各个聚合物可以将分别制造的聚合物混合,也可以以得到任意的聚合物的方式同时制造。

[0179] 反应性稀释剂(D)的水解性甲硅烷基可以任意选择,具有与聚氧化烯系聚合物(A)和/或(B)相同的水解性甲硅烷基,由于容易调整固化物物性而优选。特别优选为甲基二甲氧基甲硅烷基。

[0180] 从在确保固化物的良好的机械物性的同时得到粘度降低效果的观点考虑,相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,反应性稀释剂(D)的配合量优选为1重量份以上且200重量份以下、更优选为10重量份以上且100重量份以下。

[0181] ((甲基)丙烯酸酯系聚合物(C))

[0182] 本发明的固化性组合物优选进一步含有具有水解性甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)。通过进一步含有(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C),从而存在固化物的耐候性提

高的倾向。(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)中的水解性甲硅烷基的位置可以是高分子主链的末端,也可以是主链的中间附近。

[0183] 作为构成(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)的主链的(甲基)丙烯酸酯系单体,没有特别限定,可以使用各种(甲基)丙烯酸酯系单体。具体而言,可举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸(3-三甲氧基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸(3-二甲氧基甲基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸(2-三甲氧基甲硅烷基)乙酯、(甲基)丙烯酸(2-二甲氧基甲基甲硅烷基)乙酯、(甲基)丙烯酸三甲氧基甲硅烷基甲酯、(甲基)丙烯酸(二甲氧基甲基甲硅烷基)甲酯、(甲基)丙烯酸的环氧乙烷加成物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟乙酯、(甲基)丙烯酸三氟甲酯、(甲基)丙烯酸双(三氟甲基)甲酯、(甲基)丙烯酸2-三氟甲基-2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯等(甲基)丙烯酸系单体。

[0184] 作为上述以外的单体单元,例如可举出:丙烯酸、甲基丙烯酸等丙烯酸;N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺等酰胺基、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等包含环氧基的单体、丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯等包含含氮基团的单体。

[0185] 作为(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C),可以使用使(甲基)丙烯酸酯系单体、和能够与其共聚的乙烯基系单体进行共聚而得到的聚合物。作为乙烯基系单体,没有特别限定,例如可举出:苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐等苯乙烯系单体;全氟乙烯、全氟丙烯、偏二氟乙烯等含氟乙烯基系单体;乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等含硅乙烯基系单体;马来酸酐、马来酸、马来酸的单烷基酯及二烷基酯;富马酸、富马酸的单烷基酯及二烷基酯;马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等含氰基乙烯基系单体;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等含酰胺基乙烯基系单体;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、特戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯等乙烯基酯系单体;乙烯、丙烯等烯基系单体;丁二烯、异丁烯等共轭二烯系单体;氯乙烯、偏二氯乙烯、烯丙基氯、烯丙醇等,也可以将其中的多个作为共聚成分使用。

[0186] 平均每1分子(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)中的水解性甲硅烷基数优选为0.5~5.0,从固化性组合物的固化时的机械物性的观点考虑,更优选为1.0以上,从(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)的稳定性的观点考虑,更优选为3.0以下。

[0187] 对(甲基)丙烯酸酯系聚合物导入水解性甲硅烷基的方法没有特别限定,例如可以使用以下的方法。

[0188] (iv) 使聚合性不饱和基团以及具有水解性甲硅烷基的化合物与上述的单体一起进行共聚的方法。如果利用该方法,则水解性甲硅烷基存在被无规地导入至聚合物的主链中的倾向。

[0189] (v) 使用具有水解性甲硅烷基的巯基硅烷化合物作为链转移剂而使(甲基)丙烯酸酯系聚合物进行聚合的方法。如果利用该方法,则可以将水解性甲硅烷基导入聚合物末端。

[0190] (vi) 使具有聚合性不饱和基团和反应性官能团(V基)的化合物进行共聚后,使具有水解性甲硅烷基和与V基发生反应的官能团的化合物进行反应的方法。具体而言,使丙烯酸2-羟基乙酯进行了共聚后,使具有该羟基和水解性甲硅烷基的异氰酸酯硅烷进行反应的方法;使丙烯酸缩水甘油基进行了共聚后,使具有该环氧基和水解性甲硅烷基的氨基硅烷化合物进行反应的方法等。

[0191] (vii) 对通过活性自由基聚合法合成的(甲基)丙烯酸酯系聚合物的末端官能团进行改性而导入水解性甲硅烷基的方法。通过活性自由基聚合法得到的(甲基)丙烯酸酯系聚合物容易对聚合物末端导入官能性基团,通过对其进行改性,从而能够对聚合物末端导入水解性甲硅烷基。

[0192] 作为可以用于利用上述的方法对(甲基)丙烯酸酯系聚合物导入水解性甲硅烷基的硅化合物,可示例出以下的化合物。作为方法(iv)中使用的具有聚合性不饱和基团和水解性甲硅烷基的化合物,可举出(甲基)丙烯酸3-(三甲氧基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸3-(二甲氧基甲基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸3-(三乙氧基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸(三甲氧基甲硅烷基)甲酯、(甲基)丙烯酸(二甲氧基甲基甲硅烷基)甲酯、(甲基)丙烯酸(三乙氧基甲硅烷基)甲酯、(甲基)丙烯酸(二乙氧基甲基甲硅烷基)甲酯、(甲基)丙烯酸3-((甲氧基甲基)二甲氧基甲硅烷基)丙酯等。从获取性的观点考虑,特别优选为(甲基)丙烯酸3-三甲氧基甲硅烷基丙酯、(甲基)丙烯酸3-(二甲氧基甲基甲硅烷基)丙酯。

[0193] 作为方法(v)中使用的具有水解性甲硅烷基的巯基硅烷化合物,可举出3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、巯基甲基三甲氧基硅烷、(巯基甲基)二甲氧基甲基硅烷、巯基甲基三乙氧基硅烷等。

[0194] 作为方法(vi)中使用的具有水解性甲硅烷基和与V基发生反应的官能团的化合物,可举出:3-异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸酯丙基二甲氧基甲基硅烷、3-异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、异氰酸酯甲基三甲氧基硅烷、异氰酸酯甲基三乙氧基硅烷、异氰酸酯甲基二甲氧基甲基硅烷、异氰酸酯甲基二乙氧基甲基硅烷等异氰酸酯硅烷化合物;3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基二甲氧基甲基硅烷、环氧丙氧基甲基三甲氧基硅烷、环氧丙氧基甲基三乙氧基硅烷、环氧丙氧基甲基二甲氧基甲基硅烷、环氧丙氧基甲基二乙氧基甲基硅烷等环氧硅烷化合物;3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基二甲氧基甲基硅烷、氨基甲基三甲氧基硅烷、氨基甲基三乙氧基硅烷、氨基甲基二甲氧基甲基硅烷、N-环己基氨基甲基三乙氧基硅烷、N-环己基氨基甲基二乙氧基甲基硅烷、N-苯基氨基甲基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)氨基甲基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷等氨基硅烷化合物等。

[0195] 在上述(vii)的方法中,可以利用任意的改性反应,例如可利用如下方法:使用具有能够与通过聚合得到的末端反应性基团发生反应的官能团和水解性甲硅烷基的化合物的方法;使用具有能够与末端反应性基团发生反应的官能团和双键的化合物而对聚合物末

端导入双键,并通过氢化硅烷化等对其导入水解性甲硅烷基的方法等。

[0196] 需要说明的是,这些方法可以任意组合使用。例如如果将方法(vi)与方法(v)组合,则可以得到在分子链末端和/或侧链这两者具有水解性甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物。

[0197] (甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)所具有的水解性甲硅烷基与聚氧化烯系聚合物(A)和/或(B)所具有的水解性甲硅烷基同样,可以由下述通式(8)表示:

[0198] $-(\text{Si}(\text{R}^1_{2-b})(\text{Y}'_b)\text{O})_m\text{SiR}^2_{3-a}\text{Y}_a$ (8)。

[0199] 关于 R^1 、 R^2 、 Y 、 Y' 、 a 、 b 、 m ,与通式(1)同样。另外, m 为0时,上述通式(8)由下述通式(9)表示:

[0200] $-\text{SiR}^2_{3-a}\text{Y}_a$ (9)。

[0201] 该通式(9)中, a 表示1、2或3。作为(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)所具有的水解性甲硅烷基,具体而言,优选为甲基二甲氧基甲硅烷基、甲基二乙氧基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基。另外,从兼顾包含(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)的固化性组合物的储存稳定性和固化性的观点考虑,更优选为甲基二甲氧基甲硅烷基,从能够提高该组合物的固化物的复原性的方面考虑,更优选为三甲氧基甲硅烷基。

[0202] 对于本领域技术人员而言,(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)的单体组成通常可以根据用途、目的而选择,但是在密封材料等要求柔软性的用途中,优选玻璃化转变温度(T_g)比较低,优选具有 -100°C 以上且 100°C 以下、更优选具有 -60°C 以上且 0°C 以下的 T_g 。需要说明的是, T_g 通过下述Fox式而求出。

[0203] Fox式: $1/(T_g(K)) = \Sigma (M_i/T_{g_i})$

[0204] (式中, M_i 表示构成聚合物的单体 i 成分的重量分率, T_{g_i} 表示单体 i 的均聚物的玻璃化转变温度(K)。

[0205] (甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)的数均分子量没有特别限定,通过GPC测定的聚苯乙烯换算分子量优选为500~100000、更优选为1500~50000、特别优选为5000~30000。

[0206] 在日本特开昭59-122541号、日本特开昭63-112642号、日本特开平6-172631号、日本特开平11-116763号公报等中提出了将聚氧化烯系聚合物与(甲基)丙烯酸酯系聚合物混合的方法。此外,也可以利用在存在具有水解性甲硅烷基的聚氧丙烯系聚合物的条件下进行(甲基)丙烯酸酯系单体的聚合的方法。该制造方法具体公开于日本特开昭59-78223号、日本特开昭60-228516号、日本特开昭60-228517号等各公报。本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物也可以通过与(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)同样的方法来混合,但不限定于此。

[0207] 本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物、与(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)的比例没有特别限定,以重量比计优选为95:5~10:90、更优选为90:10~20:80、特别优选为80:20~40:60。需要说明的是,本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物及(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C)分别可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0208] (其它添加剂)

[0209] 可以在本发明的固化性组合物中添加硅化合物、增粘剂、增塑剂、溶剂、稀释剂、硅酸酯、填充剂、防流挂剂、抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、物性调整剂、增粘树脂、含有环氧基的化合物、光固化性物质、氧固化性物质、表面性改良剂、环氧树脂、其它树脂、阻燃

剂、发泡剂作为其它添加剂。另外,出于调整固化性组合物或固化物的各种物性的目的,根据需要,也可以在本发明的固化性组合物中添加各种添加剂。作为这样的添加物的例子,例如可举出固化性调整剂、自由基抑制剂、金属钝化剂、臭氧劣化防止剂、磷系过氧化物分解剂、润滑剂、颜料、防霉剂等。

[0210] <填充剂>

[0211] 可以在本发明的组合物中配合各种填充剂。作为填充剂,可举出重质碳酸钙、胶质碳酸钙、碳酸镁、硅藻土、粘土、滑石、氧化钛、气相二氧化硅、沉淀二氧化硅、结晶性二氧化硅、熔融二氧化硅、硅酸酐、含水硅酸、炭黑、氧化铁、铝微粉、氧化锌、活性锌华、PVC粉末、PMMA粉末、玻璃纤维及纤丝等。上述填充剂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0212] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,填充剂的用量优选为1~300重量份、更优选为10~250重量份。

[0213] 出于组合物的轻质化(低比重化)的目的,可以添加有机中空球、无机中空球。中空球是球状体填充剂,其内部是中空的,作为该中空球的材料,可举出:玻璃、白砂、二氧化硅等无机类的材料、以及酚醛树脂、脲醛树脂、聚苯乙烯、莎纶等有机类的材料。上述中空球可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0214] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,中空球的用量优选为0.1~100重量份、更优选为1~20重量份。

[0215] <增粘剂>

[0216] 可以在本发明的组合物中添加增粘剂。作为增粘剂,可以添加硅烷偶联剂、硅烷偶联剂的反应物。

[0217] 作为硅烷偶联剂的具体例,可举出: γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -氨基乙基- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、(2-氨基乙基)氨基甲基三甲氧基硅烷等含氨基硅烷类; γ -异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、 γ -异氰酸酯丙基甲基二甲氧基硅烷、 α -异氰酸酯甲基三甲氧基硅烷、 α -异氰酸酯甲基二甲氧基甲基硅烷等含异氰酸酯基硅烷类; γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等含巯基硅烷类; γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等含环氧基硅烷类。另外,也可以使用各种硅烷偶联剂的反应物。上述增粘剂可以仅使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0218] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,增粘剂的用量优选为0.1~20重量份、更优选为0.5~10重量份。

[0219] <增塑剂>

[0220] 可以在本发明的组合物中添加增塑剂。作为增塑剂的具体例,可举出邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸丁基苄酯等邻苯二甲酸酯化合物;双(2-乙基己基)-1,4-苯二羧酸酯等对苯二甲酸酯化合物;1,2-环己烷二羧酸二异壬酯等非苯二甲酸酯化合物;己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、琥珀酸二异癸酯、乙酰基柠檬酸三丁酯等脂肪族多元羧酸酯化合物;油酸丁酯、乙酰基蓖麻油酸甲酯等不饱和脂肪酸酯化合物;烷基磺酸苯酯;磷酸酯化合物;偏苯三酸酯化合物;氯化石蜡;烷基联苯、部分氢化三联苯等

烃类油；操作油；环氧化大豆油、环氧硬脂酸苄酯等环氧增塑剂等。

[0221] 另外,可以使用高分子增塑剂。作为高分子增塑剂的具体例,可举出乙烯基类聚合物;聚酯类增塑剂;数均分子量500以上的聚乙二醇、聚丙二醇等聚醚多元醇、将这些聚醚多元醇的羟基转化成酯基、醚基等而成的衍生物等聚醚类;聚苯乙烯类;聚丁二烯、聚丁烯、聚异丁烯、丁二烯-丙烯腈、聚氯乙烯等。

[0222] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,增塑剂的用量优选为5~150重量份、更优选为10~120重量份、进一步优选为20~100重量份。增塑剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0223] <溶剂、稀释剂>

[0224] 可以在本发明的组合物中添加溶剂或稀释剂。作为溶剂及稀释剂,没有特别限定,可以使用脂肪族烃、芳香族烃、脂环族烃、卤代烃、醇、酯、酮、醚等。在使用溶剂或稀释剂的情况下,由于在室内使用组合物时对空气的污染的问题,溶剂的沸点优选为150℃以上、更优选为200℃以上、进一步优选为250℃以上。上述溶剂或稀释剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0225] <防流挂剂>

[0226] 根据需要,为了防止流挂、使操作性良好,可以在本发明的组合物中添加防流挂剂。另外,作为防流挂剂,没有特别限定,例如可举出:聚酰胺蜡类;氢化蓖麻油衍生物类;硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酸钡等金属皂类等。这些防流挂剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0227] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,防流挂剂的用量优选为0.1~20重量份。

[0228] <抗氧化剂>

[0229] 可以在本发明的组合物中使用抗氧化剂(防老化剂)。如果使用抗氧化剂,则可以提高固化物的耐候性。作为抗氧化剂,可示例出:受阻酚类、单酚类、双酚类、多酚类。抗氧化剂的具体例也记载于日本特开平4-283259号公报、日本特开平9-194731号公报中。

[0230] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,抗氧化剂的用量优选为0.1~10重量份、更优选为0.2~5重量份。

[0231] <光稳定剂>

[0232] 可以在本发明的组合物中使用光稳定剂。如果使用光稳定剂,则可以防止固化物的光氧化劣化。作为光稳定剂,可示例出苯并三唑类、受阻胺类、苯甲酸酯类化合物等,特别优选为受阻胺系。

[0233] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,光稳定剂的用量优选为0.1~10重量份、更优选为0.2~5重量份。

[0234] <紫外线吸收剂>

[0235] 可以在本发明的组合物中使用紫外线吸收剂。如果使用紫外线吸收剂,则可以提高固化物的表面耐候性。作为紫外线吸收剂,可示例出:二苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸酯类、取代甲苯基类及金属螯合物类化合物等,特别优选苯并三唑类,可举出市售名Tinuvin P、Tinuvin 213、Tinuvin 234、Tinuvin 326、Tinuvin 327、Tinuvin 328、Tinuvin 329、Tinuvin 571(以上为BASF制)。

[0236] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,紫外线吸收剂的用量优选为0.1~10重量份、更优选为0.2~5重量份。

[0237] <物性调整剂>

[0238] 根据需要,可以在本发明的固化性组合物中添加对生成的固化物的拉伸特性进行调整的物性调整剂。作为物性调整剂,没有特别限定,例如可举出:苯氧基三甲基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷等烷基烷氧基硅烷类;二苯基二甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷等芳基烷氧基硅烷类;二甲基二异丙烯氧基硅烷、甲基三异丙烯氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二异丙烯氧基硅烷等烷基异丙烯氧基硅烷;三(三甲基甲硅烷基)硼酸酯、三(三乙基甲硅烷基)硼酸酯等三烷基甲硅烷基硼酸酯类;硅酮清漆类;聚硅氧烷类等。通过使用上述物性调整剂,可以提高使本发明的组合物固化时的硬度,或者相反地降低硬度、提高断裂伸长率。上述物性调整剂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0239] 特别是,通过水解而生成分子内具有1价硅烷醇基的化合物的化合物,具有不导致固化物表面的粘性劣化而使固化物的模量降低的作用。特别优选为生成三甲基硅烷醇的化合物。作为通过水解而生成分子内具有1价硅烷醇基的化合物的化合物,可举出为己醇、辛醇、苯酚、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇等醇的衍生物且会通过水解而生成硅烷醇的硅化合物。

[0240] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,物性调整剂的用量优选为0.1~10重量份、更优选为0.5~5重量份。

[0241] <增粘树脂>

[0242] 在本发明中,出于提高对基材的粘接性、密合性的目的,或者根据其它需要添加增粘树脂。作为增粘树脂,可以使用通常使用的增粘树脂而没有特别限制。

[0243] 作为具体例,可举出萜烯系树脂、芳香族改性萜烯树脂、氢化萜烯树脂、萜烯-酚醛树脂、酚醛树脂、改性酚醛树脂、二甲苯-酚醛树脂、环戊二烯-酚醛树脂、苯并呋喃-茛树脂、松香系树脂、松香酯树脂、氢化松香酯树脂、二甲苯树脂、低分子量聚苯乙烯系树脂、苯乙烯共聚物树脂、苯乙烯系嵌段共聚物及其氢化物、石油树脂(例如,C5烃树脂、C9烃树脂、C5C9烃共聚树脂等)、氢化石油树脂、DCPD树脂等。这些树脂可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0244] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,增粘树脂的用量优选为2~100重量份、更优选为5~50重量份、进一步优选为5~30重量份。

[0245] <含有环氧基的化合物>

[0246] 可以在本发明的组合物中使用含有环氧基的化合物。如果使用含有环氧基的化合物,则可以提高固化物的复原性。作为含有环氧基的化合物,可示例出环氧化不饱和油脂类、环氧化不饱和脂肪酸酯类、脂环族环氧化合物类、表氯醇衍生物表示的化合物及它们的混合物等。具体而言,可举出环氧化大豆油、环氧化亚麻籽油、双(2-乙基己基)-4,5-环氧环己烷-1,2-二羧酸酯(E-PS)、环氧硬脂酸辛酯、环氧硬脂酸丁酯等。相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,环氧化合物可以在0.5~50重量份的范围中使用。

[0247] <光固化性物质>

[0248] 可以在本发明的组合物中使用光固化性物质。如果使用光固化性物质,则可以在固化物表面形成光固化性物质的被膜,可以改善固化物的发粘、固化物的耐候性。这种化合物中,已知有有机单体、低聚物、树脂或者包含这些化合物的组合物等众多物质,作为代表性的化合物,可以使用具有1个或数个丙烯酸类或甲基丙烯酸类不饱和基团的单体、作为低聚物或它们等的混合物的不饱和丙烯酸类化合物、聚肉桂酸乙烯酯类或叠氮化树脂等。

[0249] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,光固化性物质优选在0.1~20重量份的范围中使用,更优选为0.5~10重量份的范围。

[0250] <氧固化性物质>

[0251] 可以在本发明的组合物中使用氧固化性物质。氧固化性物质可示例出能与空气中的氧发生反应的不饱和化合物,发挥出与空气中的氧发生反应,在固化物的表面附近形成固化被膜,从而防止表面的发粘、污垢、尘埃附着于固化物表面等作用。在氧固化性物质的具体例中,可举出以桐油、亚麻籽油等为代表的干性油、将该化合物改性而得到的各种醇酸树脂;通过干性油进行了改性的丙烯酸类聚合物、环氧类树脂、硅树脂;使丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯等二烯类化合物聚合或共聚而得到的1,2-聚丁二烯、1,4-聚丁二烯、C5~C8二烯的聚合物等液态聚合物等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0252] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,氧固化性物质的用量优选在0.1~20重量份的范围中使用,进一步优选为0.5~10重量份。如日本特开平3-160053号公报中所记载的,氧固化性物质优选与光固化性物质组合使用。

[0253] <环氧树脂>

[0254] 可以在本发明的组合物中组合使用环氧树脂。添加有环氧树脂的组合物特别优选用作粘接剂、尤其是外壁瓷砖用粘接剂。作为环氧树脂,可举出双酚A型环氧树脂类或酚醛清漆型环氧树脂等。

[0255] 这些环氧树脂、与本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物的使用比例以重量比计优选为聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物/环氧树脂=100/1~1/100的范围。

[0256] 在添加环氧树脂的情况下,可以在本发明的组合物中组合使用使环氧树脂固化的固化剂。作为可使用的环氧树脂固化剂,可以使用一般使用的环氧树脂固化剂而没有特别限制。

[0257] 在使用环氧树脂的固化剂的情况下,相对于环氧树脂100重量份,其用量优选为0.1~300重量份的范围。

[0258] <<固化性组合物的制备>>

[0259] 本发明的固化性组合物也可以以将全部配合成分预先配合并密封保存、在施工后通过空气中的湿气而固化的单组分型的形式制备,也可以以预先另外配合硅烷醇缩合催化剂、填充材料、增塑剂、水等成分作为固化剂、并将该配合材料与有机聚合物组合物在使用前混合的双组分型的形式制备。从操作性的方面考虑,优选单组分型。

[0260] 在上述固化性组合物为单组分型的情况下,由于是预先配合全部配合成分,因此,优选将含有水分的配合成分预先脱水干燥后使用,或者在配合混炼中通过减压等脱水。另外,除脱水干燥法以外,通过添加正丙基三甲氧基硅烷、乙氧基三甲氧基硅烷、乙氧基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等烷氧基硅烷化合物,储存稳定性进一步提高。

[0261] 相对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)与(B)的混合物100重量份,脱水剂、特别是乙烯基三甲氧基硅烷等能与水发生反应的硅化合物的用量优选在0.1~20重量份的范围中使用,更优选为0.5~10重量份的范围。

[0262] <用途>

[0263] 本发明的固化性组合物可以用作粘合剂、建筑物/船舶/汽车/道路等的密封材料、粘接剂、防水材料、涂膜防水材料、印模剂(型取剂)、防震材料、减震材料、隔音材料、发泡材料、涂料、喷射材料。使本发明的固化性组合物固化而得到的固化物由于柔软性及粘接性优异,因此可以适当地用作密封材料或粘接剂。

[0264] 另外,本发明的固化性组合物可以用于太阳能电池背面密封材料等电气/电子部件材料、电线/电缆用绝缘包覆材料等电气/电子部件、装置的电绝缘材料、音响学绝缘材料、弹性粘接剂、粘合剂、接触型粘接剂、喷雾型密封材料、裂纹修补材料、粘贴瓷砖用粘接剂、沥青防水材料用粘接剂、粉体涂料、注型材料、医疗用橡胶材料、医疗用粘合剂、医疗用粘合片、医疗器械密封材料、牙科印模材料、食品包装材料、胶粘板等外装材料的接缝用密封材料、涂布材料、防滑包覆材料、缓冲材料、底漆、电磁波屏蔽用导电性材料、热传导性材料、热融材料、电气电子用罐封剂、膜、垫片、混凝土加强材料、暂时接合用粘接剂、各种成形材料、及嵌网玻璃、夹层玻璃端面(切断部)的防锈/防水用密封材料、汽车部件、卡车、公共汽车等大型车辆部件、列车车辆用部件、飞机部件、船舶用部件、电机部件、各种机械部件等中使用的液态密封剂等各种用途。以汽车为例,可以用于塑料罩、装饰物、轮缘、减震器、窗户安装、内装构件、外装部件等的粘接安装等各种各样的用途。此外,单独或在底漆的帮助下能够与玻璃、瓷器、木材、金属、树脂成形物等这样的宽范围的基质密合,因此,也可以用作各种类型的密封组合物及粘接组合物。另外,本发明的固化性组合物也可以用作内装面板用粘接剂、外装面板用粘接剂、粘贴瓷砖用粘接剂、粘贴石材用粘接剂、顶棚加工用粘接剂、地板加工用粘接剂、壁加工用粘接剂、车辆面板用粘接剂、电气/电子/精密设备组装用粘接剂、用于将皮革、纤维产品、布料、纸、板及橡胶结合的粘接剂、反应性后交联压敏性粘接剂、窗框安装(direct glazing)用密封材料、多层玻璃用密封材料、SSG工艺用密封材料、或建筑物的施工缝用密封材料、土木用、桥梁用材料。此外,也可以用作粘合带、粘合片等粘合材料。

[0265] 实施例

[0266] 以下,举出实施例对本发明更详细地进行说明,但本发明不限于这些实施例。

[0267] 以下提及的“两末端成分”是指,具有可以对直链状的聚氧丙烯的两末端分别导入反应性甲硅烷基、和/或反应性甲硅烷基的基团(羟基、烯丙基等)的聚氧丙烯。“两末端成分”在1分子聚合物中具有2个上述末端结构。

[0268] “单末端成分”是指,仅在直链状的聚氧丙烯的两末端中的一个末端具有可导入反应性甲硅烷基、和/或反应性甲硅烷基的基团、并且在另一个末端不具有可导入反应性甲硅烷基、及反应性甲硅烷基的基团中的任意基团的聚氧丙烯。“单末端成分”在1分子聚合物中具有1个上述末端结构。

[0269] 两末端成分属于第一方式及第二方式的聚氧化烯系聚合物(A),单末端成分属于第一方式及第二方式的聚氧化烯系聚合物(B)。

[0270] (合成例1)

[0271] 将数均分子量约4500的聚氧丙二醇及正丁醇的混合物作为引发剂,通过六氰钴酸锌甘醇二甲醚络合物催化剂进行环氧丙烷的聚合直到达到下述分子量,得到了包含两末端成分和单末端成分的数均分子量为约17000的羟基末端聚氧丙烯混合物(E-1)。该聚氧丙烯混合物(E-1)中的两末端成分/单末端成分的重量比为约7/3。

[0272] (合成例2~10)

[0273] 如表1所示,将数均分子量约4500的聚氧丙二醇和/或正丁醇作为引发剂,经过与合成例1同样的方法,从而得到了羟基末端聚氧丙烯或羟基末端聚氧丙烯混合物(E-2)~(E-10)。

[0274]

[表 1]

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10
聚合物(E)名称		(E-1)	(E-2)	(E-3)	(E-4)	(E-5)	(E-6)	(E-7)	(E-8)	(E-9)	(E-10)
使用原料	聚氧丙二醇(数均分子量4500)	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	使用	不使用	使用
	正丁醇	使用	不使用	使用	不使用	使用	不使用	使用	不使用	使用	不使用
聚合物(E)物性	数均分子量	17,000	19,000	15,000	16,000	18,000	21,000	12,000	15,000	8,000	28,000
	两端/单末端成分(重量比)	7/3	仅两端成分	7/3	仅两端成分	7/3	仅两端成分	7/3	仅两端成分	仅单末端成分	仅两端成分

[0275] (实施例1)

[0276] 相对于上述羟基末端聚氧丙烯混合物(E-1)的羟基添加1.0当量的甲醇钠的甲醇

溶液,在140℃下将甲醇蒸馏除去。接下来,在140℃下添加2.0当量的烯丙基缩水甘油醚,反应2小时,导入不饱和键,进一步添加1.5当量的3-氯-1-丙烯(烯丙基氯),将末端的羟基转化成烯丙基。将残存的金属盐等杂质除去后,相对于所得到的烯丙基末端聚氧丙烯混合物100重量份,添加二乙烯基二硅氧烷铂络合物(以铂换算为3质量%的异丙醇溶液)50ppm及甲基二甲氧基硅烷2.1重量份,在90℃下反应2小时,由此得到了在末端具有甲基二甲氧基甲硅烷基、且包含两末端成分和单末端成分的数均分子量为17000的聚氧丙烯混合物(AB-1)。

[0277] 在聚氧丙烯混合物(AB-1)中,平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基、端烯烷基及内烯烷基的合计数(以下,称为平均每1个末端结构的基团的合计数)为3.0,相对于水解性甲硅烷基、端烯烷基及内烯烷基的合计摩尔数,水解性甲硅烷基的摩尔数所占的比例(以下,称为水解性甲硅烷基导入率)为55%、平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数为1.7,在23℃下的粘度为11Pa·s。聚氧丙烯混合物(AB-1)中的两末端成分/单末端成分的重量比为约7/3。在实施例21中使用该聚氧丙烯混合物(AB-1)。

[0278] 需要说明的是,聚氧丙烯混合物(AB-1)包含作为1分子中具有2个末端结构的两末端成分的聚氧化烯系聚合物(A)、和作为1分子中具有1个末端结构的单末端成分的聚氧化烯系聚合物(B)这两者。可以将各聚合物分别称为(A-1)及(B-1),但由于同时制造,为了方便,将两种聚合物的混合物称为(AB-1)。

[0279] 另外,聚氧丙烯混合物(AB-1)中所含的聚氧化烯系聚合物(A)及(B)同时进行末端改性,因此,可以认为各聚合物中的平均每1个末端结构的基团的合计数、及水解性甲硅烷基导入率分别与混合物整体中的平均每1个末端结构的基团的合计数、及水解性甲硅烷基导入率相同。

[0280] 以上,关于以下示出的各混合物(AB-2~9、AB-11~14)也同样。

[0281] (实施例2~4、6~10、比较例1~4、合成例11~20)

[0282] 使用表2-1及表2-2中示出的各羟基末端聚合物(E),按照如表2所示的各原料量,经过与实施例1同样的方法得到了末端具有甲基二甲氧基甲硅烷基的聚氧丙烯或其混合物(AB-1~9、AB-11~14、A-31~37、B-21~22、D-1)。

[0283]

[表2-1]

聚合物混合物或聚合物名称		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	比较例1	比较例2
		(AB-1)	(AB-2)	(AB-3)	(AB-4)	(AB-5)	(AB-6)	(AB-7)	(AB-8)	(AB-9)	(AB-11)	(AB-12)
		(E-1)	(E-3)	(E-5)	(E-7)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)	(E-1)
使用原料	羟基末端聚合物(E)											
	甲醇钠(甲醇溶液) (单位:当量)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	烯丙基缩水甘油醚 (单位:当量)	2.0	1.7	1.2	1.0	3.0	3.0	1.2	1.2	1.2	3.0	3.0
	烯丙基氯(单位:当量)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	甲基二甲氧基硅烷 (单位:重量份)	2.1	2.3	1.8	2.5	2.3	2.8	1.8	2.0	2.2	1.6	4.2
聚合物(A) 本身的物性	1分子聚合物中的 末端结构数	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	平均每1个末端结构的 基团的合计数	3.0	2.7	2.2	2.0	4.0	4.0	2.2	2.2	2.2	4.0	4.0
	1分子聚合物中的 末端结构数	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
聚合物(B) 本身的物性	平均每1个末端结构的 基团的合计数	3.0	2.7	2.2	2.0	4.0	4.0	2.2	2.2	2.2	4.0	4.0
	数均分子量	17,000	15,000	18,000	12,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000	17,000
聚合物混合物 或聚合物本身 的物性	23℃下的粘度(Pa.s)	11	8	12	4	12	12	11	11	11	11	12
	平均每1个末端结构的 基团的合计数	3.0	2.7	2.2	2.0	4.0	4.0	2.2	2.2	2.2	4.0	4.0
	水解性甲基硅烷基导入率	55%	58%	66%	61%	45%	54%	58%	66%	72%	31%	77%
	平均每1个末端结构的 水解性甲基硅烷基个数	1.7	1.6	1.5	1.2	1.8	2.2	1.3	1.5	1.6	1.2	3.1
	两末端成分/单末端成分 (重量比)	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3
单独用于物性评价的实例编号		实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例26	实施例27	实施例28	实施例29	实施例30	比较例26	比较例27

[0284]

[表2-2]

聚合物混合物或聚合物名称	比较例3 (AB-13)	比较例4 (AB-14)	合成例11 (A-31)	合成例12 (A-32)	合成例13 (A-33)	合成例14 (A-34)	合成例15 (A-35)	合成例16 (A-36)	合成例17 (A-37)	合成例18 (D-1)	合成例19 (B-21)	合成例20 (B-22)
使用原料	羟基末端聚合物(E) (E-1)	(E-1)	(E-2)	(E-4)	(E-6)	(E-8)	(E-2)	(E-2)	(E-10)	(E-9)	(E-9)	(E-9)
	甲醇钠(甲醇溶液) (单位:当量)	1.0	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0
	烯丙基缩水甘油醚 (单位:当量)	1.2	不使用	2.0	1.5	1.4	1.0	2.0	1.0	不使用	1.0	1.0
	烯丙基氯(单位:当量)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
聚合物(A)本身的物性	甲基二甲氧基硅烷 (单位:重量份)	1.1	1.2	1.7	2.0	2.0	2.3	3.3	1.7	3.2	2.6	3.8
	1分子聚合物中的 末端结构数	2	2	2	2	2	2	2	2	-	-	-
	平均每1个末端结构的 基团的合计数	2.2	1.0	3.0	2.5	2.4	2.0	3.0	2.0	-	-	-
	1分子聚合物中的 末端结构数	1	1	-	-	-	-	-	-	1	1	1
聚合物(B)或 (D)本身的物性	平均每1个末端结构的 基团的合计数	2.2	1.0	-	-	-	-	-	-	1.0	2.0	2.0
	数均分子量	17,000	17,000	19,000	16,000	21,000	15,000	20,000	28,000	8,000	8,000	8,000
	23℃下的粘度(Pa.s)	10	10	13	8	18	7	15	44	2	2	2
	平均每1个末端结构的基团 的合计数	2.2	1.0	3.0	2.5	2.4	2.0	3.0	2.0	1.0	2.0	2.0
聚合物混合物 或聚合物本身 的物性	水解性甲基硅烷基导入率	35%	76%	42%	46%	50%	46%	78%	78%	80%	80%	64%
	平均每1个末端结构的水解 性甲基硅烷基个数	0.8	0.8	1.3	1.2	1.2	0.9	2.3	1.6	0.8	1.6	1.3
	两末端成分/单末端成分 (重量比)	7/3	7/3	仅两末端 成分	仅两末端 成分	仅两末端 成分	仅两末端 成分	仅两末端 成分	仅两末端 成分	仅两末端 成分	仅单末端 成分	仅单末端 成分
	单独用于物性评价的实例编号	比较例28	比较例29	比较例21	比较例22	比较例23	比较例24	比较例30	-	-	-	-

[0285] (合成例21)

[0286] 在具备搅拌机的四颈烧瓶中加入异丁醇52.1重量份,在氮气气氛中,升温至90℃。

向其中用7小时滴加将甲基丙烯酸甲酯14.5重量份、丙烯酸丁酯68.2重量份、甲基丙烯酸硬脂酯14.9重量份、甲基丙烯酸3-(二甲氧基甲基甲硅烷基)丙基2.4重量份、及2,2'-双(2-甲基丁腈)0.3重量份溶解于异丁醇12.4重量份而得到的混合溶液。进一步在90℃下进行2小时的聚合,得到了1分子中平均具有1.8个甲基二甲氧基甲硅烷基、数均分子量为17000、重均分子量为48000的(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C-1)的异丁醇溶液(固体成分60重量%)。

[0287] (实施例5)

[0288] 将实施例1中得到的聚合物混合物(AB-1)70重量份、与合成例21中得到的聚合物(C-1)的异丁醇溶液50重量份混合,将异丁醇减压蒸馏除去,得到了聚合物(AB-1)/聚合物(C-1)的重量比为70/30、23℃下的粘度为25Pa·sD聚合物混合物。在实施例25中使用所得到的聚合物混合物。

[0289] (比较例5)

[0290] 将合成例11中得到的聚合物混合物(A-31)70重量份、与合成例21中得到的聚合物(C-1)的异丁醇溶液50重量份混合,将异丁醇减压蒸馏除去,得到了聚合物(A-31)/聚合物(C-1)的重量比为70/30、23℃下的粘度为34Pa·s的聚合物混合物。在比较例25中使用所得到的聚合物混合物。

[0291] (实施例11)

[0292] 将合成例15中得到的聚氧化烯系聚合物(A-35)70重量份、与合成例19中得到的聚氧化烯系聚合物(B-21)30重量份良好地混合,由此得到了聚氧化烯混合物。

[0293] 就该聚氧丙烯混合物而言,平均每1个末端结构的基团的合计数为2.6,水解性甲硅烷基导入率为64%,平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数为1.7,23℃下的粘度为9Pa·s。在实施例31中使用该聚氧丙烯混合物。

[0294] (实施例12~13、比较例11~13)

[0295] 使用表3中示出的各聚合物(A)、及各聚合物(B)或(D),按照如表3所示的各原料量,经过与实施例11同样的方法,从而得到了在末端具有甲基二甲氧基甲硅烷基的聚氧丙烯混合物。

[0296] [表3]

		实施例11	实施例12	实施例13	比较例11	比较例12	比较例13
使用聚合物	聚合物(A)	(A-35)	(A-35)	(A-37)	(A-36)	(A-36)	(A-37)
	聚合物(B)或(D)	(B-21)	(B-22)	(B-22)	(D-1)	(B-21)	(D-1)
混合比	两末端成分/单末端成分 (重量比)	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3	7/3
聚合物(A) 本身的物性	1分子聚合物中的 末端结构数	2	2	2	2	2	2
	平均每1个末端结构的 基团的合计数	3.0	3.0	2.0	3.0	3.0	2.0
聚合物 (B)或(D) 本身的物性	1分子聚合物中的 末端结构数	1	1	1	1	1	1
	平均每1个末端结构的 基团的合计数	2.0	2.0	2.0	1.0	2.0	1.0
聚合物混合 物本身的物性	23℃下的粘度(Pa.s)	9	9	20	11	11	22
	平均每1个末端结构的 基团的合计数	2.6	2.6	2.0	2.3	2.6	1.5
	水解性甲硅烷基导入率	64%	58%	72%	79%	79%	79%
	平均每1个末端结构的 水解性甲硅烷基个数	1.7	1.5	1.4	1.8	2.1	1.2
作为混合物用于物性评价的实例编号		实施例31	实施例32	实施例33	比较例31	比较例32	比较例33

[0297] (实施例21~33及比较例21~33)

[0298] 使用在上述的各实施例、比较例、或合成例中制造的各聚合物混合物或各聚合物，进行了以下的评价。

[0299] <各聚合物混合物或各聚合物的固化物的100%伸长时应力的测定方法>

[0300] 各聚合物混合物或各聚合物的固化物的100%伸长时应力通过上述的测定方法而进行测定。

[0301] <组合物物性的评价方法>

[0302] 将各聚合物混合物或各聚合物、接下来示出的各种添加剂中的填充剂、氧化钛、防流挂剂、光稳定剂、及紫外线吸收剂充分混合后，使其从3根油漆辊通过3次而分散，制作了主剂。然后，添加脱水剂、增粘剂、及硅烷醇缩合催化剂并充分混合，使用自转公转混合器均匀地进行混炼脱泡，制作了各固化性组合物。使用所制作的各固化性组合物，在23℃、相对湿度50%的恒温恒湿气氛中制作各种试验体，进行了各种评价。

[0303] (与组合物物性的评价相关的各实施例及比较例中使用的各种添加剂)

[0304] 在实施例21~33及比较例21~33的组合物物性的评价中，使用了接下来示出的添加剂。配合量是相对于作为基础聚合物的各聚合物混合物或各聚合物100重量份的重量份数。

[0305] 反应性稀释剂(D)：在合成例18中制造的反应性稀释剂(D-1)、76重量份

[0306] 填充剂：

[0307] (i) 脂肪酸处理沉淀碳酸钙(HAKUENKA CCR、白石工业株式会社制)、120重量份

[0308] (ii) 重质碳酸钙(Whiten SB红、白石钙株式会社制)、40重量份

[0309] 氧化钛：TIPAQUE R-820、株式会社石原产业制、10重量份

[0310] 防流挂剂：脂肪酸酰胺蜡(Disparon#6500、楠本化成株式会社)、2重量份

[0311] 光稳定剂：双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(Tinuvin 770、BASF制)、1重

量份

[0312] 紫外线吸收剂:2-(5-氯-2H-苯并三唑-2-基)-4-甲基-6-叔丁基苯酚(Tinuvin326、BASF制)、1重量份

[0313] 脱水剂:乙烯基三甲氧基硅烷(A-171、Momentive株式会社制)、2重量份

[0314] 增粘剂:3-(N-2-氨基乙基氨基)丙基三甲氧基硅烷(A-1120、Momentive株式会社制)、3重量份

[0315] 硅烷醇缩合催化剂:二月桂酸二辛基锡(U-810、日东化成株式会社制)、2重量份

[0316] (哑铃物性)

[0317] 在23℃、相对湿度50%条件下,将固化性组合物填充于3mm厚的片状模具框。在23℃、相对湿度50%条件下进行了3天的固化后,在50℃的干燥机内进行4天的熟化,得到了片状固化物。将所得到的固化物按照JIS K6251冲裁成3号哑铃型,得到了试验片。使用所得到的试验片,在23℃、相对湿度50%条件下,使用Autograph进行拉伸试验(拉伸速度200mm/分),对100%伸长时应力、断裂时应力、及断裂时伸长率进行了测定。

[0318] (复原性)

[0319] 将上述的片状固化物冲裁成7号哑铃型,得到了哑铃型试验片。以哑铃型试验片的收缩部分为中心,以10mm的间隔画出2条标线。以使标线间的间隔成为20mm的方式在使哑铃型试验片伸长,并在该状态下固定,静置于50℃的干燥机内。24小时后将固定解除,在23℃、相对湿度50%的条件下计测24小时后的标线间的间隔,由此求出了复原率。

[0320] 将通过以上操作得到的结果示于表4~表8。

[0321]

[表4]

	实施例21	比较例21	实施例22	比较例22	实施例23	比较例23	实施例24	比较例24	实施例25	比较例25
聚合物混合物或聚合物	(AB-1)	(A-31)	(AB-2)	(A-32)	(AB-3)	(A-33)	(AB-4)	(A-34)	(AB-1)	(A-31)
是否含有聚合物(A)/(B)	○/○	○/×	○/○	○/×	○/○	○/×	○/○	○/×	○/○	○/×
聚氧化烯系聚合物(A)本身的物性										
1分子聚合物中的末端结构数	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
平均每1个末端结构的基团的合计数	3.0	3.0	2.7	2.5	2.2	2.4	2.0	2.0	3.0	3.0
聚氧化烯系聚合物(B)本身的物性										
1分子聚合物中的末端结构数	1	-	1	-	1	-	1	-	1	-
平均每1个末端结构的基团的合计数	3.0	-	2.7	-	2.2	-	2.0	-	3.0	-
聚氧化烯系聚合物混合物或聚合物本身的物性										
23℃下的粘度(Pa.s)	11	13	8	8	12	18	4	7	11	13
平均每1个末端结构的基团的合计数	3.0	3.0	2.7	2.5	2.2	2.4	2.0	2.0	3.0	3.0
水解性甲基硅烷基导入率	55%	42%	58%	46%	66%	50%	61%	46%	55%	42%
平均每1个末端结构的水解性甲基硅烷基个数	1.7	1.3	1.6	1.2	1.5	1.2	1.2	0.9	1.7	1.3
100%伸长时应力(MPa)	0.17	0.18	0.24	0.22	0.17	0.18	0.21	0.20	0.17	0.18
组合物组成和物性										
基础聚合物组成 (重量份)	聚氧化烯系聚合物	100	100	100	100	100	100	100	70	70
	(甲基)丙烯酸酯系聚合物	-	-	-	-	-	-	-	30	30
哑铃物性 (3号哑铃)	100%伸长时应力(MPa)	0.25	0.25	0.24	0.28	0.20	0.33	0.28	0.29	0.33
	断裂时应力(MPa)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.2	1.3
复原性	断裂时伸长率(%)	800%	900%	800%	800%	950%	650%	650%	550%	500%
	50℃伸长24h+释放24h后的复原率	48%	42%	41%	34%	42%	46%	35%	48%	44%

[0322] 根据表4所示的结果可知,包含满足本发明的要件的聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物的各实施例的组合物的固化物显示出同等或更高的粘度,具有同等的平均每1个

末端结构的基团的合计数,即使显示出同等的伸长时应力,由于不含聚氧化烯系聚合物(B),因此与不满足本发明的要件的各比较例的组合物的固化物相比,也显示出高复原性。另外,哑铃物性未确认到大的差异。

[0323] 此外,根据实施例25也可以得知,即使进一步含有具有水解性甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯系聚合物(C),也发挥同样的效果。

[0324] [表5-1]

[0325]

		实施例26	实施例27	比较例26	比较例27
聚合物混合物		(AB-5)	(AB-6)	(AB-11)	(AB-12)
聚氧化烯系聚合物(A)本身的物性					
1分子聚合物中的末端结构数		2	2	2	2
平均每1个末端结构的基团的合计数		4.0	4.0	4.0	4.0
聚氧化烯系聚合物(B)本身的物性					
1分子聚合物中的末端结构数		1	1	1	1
平均每1个末端结构的基团的合计数		4.0	4.0	4.0	4.0
聚氧化烯系聚合物混合物本身的物性					
23℃下的粘度(Pa.s)		12	12	11	12
平均每1个末端结构的基团的合计数		4.0	4.0	4.0	4.0
水解性甲硅烷基导入率		45%	54%	31%	77%
平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数		1.8	2.2	1.2	3.1
100%伸长时应力(MPa)		0.18	0.28	0.07	(*1)
组合物物性					
哑铃物性 (3号哑铃)	100%伸长时应力(MPa)	0.27	0.42	0.11	0.69
	断裂时应力(MPa)	1.6	2.0	0.8	2.1
	断裂时伸长率(%)	800%	700%	900%	500%
复原性	50℃伸长24h+释放24h后的复原率	51%	63%	30%	74%

[0326] (*1) 伸长至100%前未断裂

[0327] [表5-2]

[0328]

	实施例28	实施例29	实施例30	比较例28	
聚合物混合物	(AB-7)	(AB-8)	(AB-9)	(AB-13)	
聚氧化烯系聚合物(A)本身的物性					
1分子聚合物中的末端结构数	2	2	2	2	
平均每1个末端结构的基团的合计数	2.2	2.2	2.2	2.2	
聚氧化烯系聚合物(B)本身的物性					
1分子聚合物中的末端结构数	1	1	1	1	
平均每1个末端结构的基团的合计数	2.2	2.2	2.2	2.2	
聚氧化烯系聚合物混合物本身的物性					
23℃下的粘度(Pa.s)	11	11	11	10	
平均每1个末端结构的基团的合计数	2.2	2.2	2.2	2.2	
水解性甲硅烷基导入率	58%	66%	72%	35%	
平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数	1.3	1.5	1.6	0.8	
100%伸长时应力(MPa)	0.13	0.18	0.24	未固化	
组合物物性					
哑铃物性 (3号哑铃)	100%伸长时应力(MPa)	0.19	0.28	0.35	未固化
	断裂时应力(MPa)	1.3	1.7	1.9	-
	断裂时伸长率(%)	850%	850%	750%	-
复原性	50℃伸长24h+释放24h后的复原率	39%	48%	53%	-

[0329] 根据表5-1及表5-2所示的结果可知,包含满足本发明的要件的聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物的各实施例的组合物的固化物即使具有相同的主链结构且相同的平均每1个末端结构的基团的合计数,与水解性甲硅烷基导入率不满足本发明的要件的各比较例的组合物的固化物相比,柔软性与复原性的平衡也优异。

[0330] [表6]

[0331]

	实施例28	比较例29	
聚合物混合物	(AB-7)	(AB-14)	
聚氧化烯系聚合物(A)本身的物性			
1分子聚合物中的末端结构数	2	2	
平均每1个末端结构的基团的合计数	2.2	1.0	
聚氧化烯系聚合物(B)本身的物性			
1分子聚合物中的末端结构数	1	1	
平均每1个末端结构的基团的合计数	2.2	1.0	
聚氧化烯系聚合物混合物本身的物性			
23℃下的粘度(Pa.s)	11	10	
平均每1个末端结构的基团的合计数	2.2	1.0	
水解性甲硅烷基导入率	58%	76%	
平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数	1.3	0.8	
100%伸长时应力(MPa)	0.13	0.12	
组合物物性			
哑铃物性 (3号哑铃)	100%伸长时应力(MPa)	0.19	0.17
	断裂时应力(MPa)	1.3	1.2
	断裂时伸长率(%)	850%	1000%
复原性	50℃伸长24h+释放24h后的复原率	39%	23%

[0332] 根据表6所示的结果可知,包含满足本发明的要件的聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物的实施例28的组合物具有相同的主链结构,即使显示出同等的伸长时应力,与平均每1个末端结构的基团的合计数不满足本发明的要件的比较例29的组合物相比,也显示出明显优异的复原性。

[0333] [表7]

		实施例31	实施例32	实施例21	比较例30	比较例31	比较例32
聚合物混合物或聚合物		A-35 B-21	A-35 B-22	AB-1	A-35	A-36 D-1	A-36 B-21
聚氧化烯系聚合物(A)本身的物性							
23℃下的粘度(Pa.s)		15	15	-	15	19	19
1分子聚合物中的末端结构数		2	2	2	2	2	2
平均每1个末端结构的基团的合计数		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
水解性甲硅烷基导入率		55%	55%	55%	55%	78%	78%
平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数		1.7	1.7	1.7	1.7	2.3	2.3
100%伸长时应力(MPa)		0.33	0.33	-	0.36	(*2)	(*2)
聚氧化烯系聚合物(B)或(D)本身的物性							
23℃下的粘度(Pa.s)		2	2	-	-	2	2
1分子聚合物中的末端结构数		1	1	1	-	1	1
平均每1个末端结构的基团的合计数		2.0	2.0	3.0	-	1.0	2.0
水解性甲硅烷基导入率		80%	64%	55%	-	80%	80%
平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数		1.6	1.3	1.7	-	0.8	1.6
聚氧化烯系聚合物混合物本身的物性							
混合物组成 (重量份)	聚氧化烯系聚合物(A)	70	70	70	100	70	70
	聚氧化烯系聚合物(B)	30	30	30	-	30	30
23℃下的粘度(Pa.s)		9	9	11	-	11	11
平均每1个末端结构的基团的合计数		2.6	2.6	3.0	-	2.3	2.6
水解性甲硅烷基导入率		64%	58%	55%	-	79%	79%
平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数		1.7	1.5	1.7	-	1.8	2.1
100%伸长时应力(MPa)		0.22	0.20	0.17	-	(*2)	(*2)
聚氧化烯系聚合物(混合物)组合物物性							
哑铃物性 (3号哑铃)	100%伸长时应力(MPa)	0.35	0.31	0.25	0.56	0.55	0.60
	断裂时应力(MPa)	1.8	1.6	1.5	2.1	2.1	2.2
	断裂时伸长率(%)	750%	750%	800%	650%	600%	600%
复原性	50℃伸长24h+释放24h后的复原率	54%	53%	48%	57%	66%	70%

[0335] (*2) 伸长至100%前未断裂

[0336] 表7中示出的实施例31及32的混合物是通过分别制作了满足本发明的要件的聚合物(A)及(B)后进行混合而制作的聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物。可知实施例31及32的组合物的固化物包含相同聚合物(A),但是由于不含聚合物(B),所以与不满足本发明的要件的比较例30的组合物的固化物相比,在以某种程度保持了复原性的状态下,明显改善了柔软性。另外,可知实施例31及32的组合物的固化物与水解性甲硅烷基导入率(比较例31及32)、以及聚合物(B)的平均每1个末端结构的基团的合计数(比较例31)不满足本发明的要件的各比较例的组合物的固化物相比,柔软性与复原性的平衡优异。

[0337] 另外,为了参考而再次示出了实施例21,该实施例21使用了具有与比较例30中使用的聚合物(A-35)同等的粘度、平均每1个末端结构的基团的合计数、水解性甲硅烷基导入率、平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数的满足本发明的要件的聚合物(AB-1),可知在实施例21与比较例30相比,虽然复原性稍有降低,但是固化物的伸长时应力大幅降低,伸长率也提高等,柔软性大幅提高。

[0338] [表8]

[0339]

		实施例33	比较例33
聚合物混合物或聚合物		A-37 B-22	A-37 D-1
聚氧化烯系聚合物(A)本身的物性			
23℃下的粘度(Pa.s)		44	44
1分子聚合物中的末端结构数		2	2
平均每1个末端结构的基团的合计数		2.0	2.0
水解性甲硅烷基导入率		78%	78%
平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数		1.6	1.6
100%伸长时应力(MPa)		0.54	0.54
聚氧化烯系聚合物(B)或(D)本身的物性			
23℃下的粘度(Pa.s)		2	2
1分子聚合物中的末端结构数		1	1
平均每1个末端结构的基团的合计数		2.0	1.0
水解性甲硅烷基导入率		64%	80%
平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数		1.3	0.8
聚氧化烯系聚合物混合物本身的物性			
混合物组成 (重量份)	聚氧化烯系聚合物(A)	70	70
	聚氧化烯系聚合物(B)	30	30
23℃下的粘度(Pa.s)		20	22
平均每1个末端结构的基团的合计数		2.0	1.5
水解性甲硅烷基导入率		72%	79%
平均每1个末端结构的水解性甲硅烷基个数		1.4	1.2
100%伸长时应力(MPa)		0.30	0.28
聚氧化烯系聚合物(混合物)组合物物性			
哑铃物性 (3号哑铃)	100%伸长时应力(MPa)	0.38	0.35
	断裂时应力(MPa)	2.4	2.4
	断裂时伸长率(%)	950%	1000%
复原性	50℃伸长24h+释放24h后的复原率	53%	47%

[0340] 根据表8所示的结果可知,包含满足本发明的要件的聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物的实施例33的组合物即使具有相同主链结构的聚氧化烯系聚合物彼

此的混合物,与聚合物(B)的平均每1个末端结构的基团的合计数、及水解性甲硅烷基导入率不满足本发明的要件的比较例33的组合物的固化物相比,柔软性与复原性的平衡也优异。

[0341] 根据以上的结果可知,对于本发明的聚氧化烯系聚合物(A)及(B)的混合物而言,包含该混合物的固化性组合物的固化物虽然显示出低模量,但是显示出高复原性,其它各种物性也与现有物同等,因此,可以适当地用作不易发生渗出的高复原性密封材料的低粘度的基础聚合物。