

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 57/00

C08K 5/00

B29C 33/60



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03817431.6

[43] 公开日 2005 年 9 月 21 日

[11] 公开号 CN 1671794A

[22] 申请日 2003.7.17 [21] 申请号 03817431.6

[30] 优先权

[32] 2002.7.30 [33] JP [31] 221373/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/009126 2003.7.17

[87] 国际公布 WO2004/011552 日 2004.2.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.21

[71] 申请人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 小谷準 中川佳树

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书 3 页 说明书 48 页

[54] 发明名称 具有脱模性的固化性组合物

[57] 摘要

本发明的目的在于提供成型用固化性组合物，该成型用固化性组合物含有具有优异的耐油性、耐热性、耐候性等的乙烯类聚合物，可以通过氢化硅烷化反应进行固化，并且具有改善的脱模性。具体地说，本发明的固化性组合物含有以下四组分作为必需组分：(A) 每个分子中至少含有一个可氢化硅烷化反应的链烯基的乙烯类聚合物(I)、(B) 含有氢化甲硅烷基的化合物(II)、(C) 氢化硅烷化催化剂、和(D) 金属皂。作为金属皂，优选硬脂酸金属盐类，特别优选硬脂酸钙、硬脂酸镁或硬脂酸锌。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 固化性组合物，其含有以下四组分作为必需组分：

(A) 每个分子中至少含有一个可氢化硅烷化反应的链烯基的乙烯类聚合物 ( I )、

(B) 含有氢化甲硅烷基的化合物 ( II )、

(C) 氢化硅烷化催化剂、和

(D) 金属皂。

2. 权利要求 1 所述的固化性组合物，其中乙烯类聚合物 ( I ) 的分子量分布小于 1.8。

3. 权利要求 1 或 2 所述的固化性组合物，其中乙烯类聚合物 ( I ) 的主链通过主要聚合选自 ( 甲基 ) 丙烯酸类单体、丙烯腈类单体、芳香族乙烯基类单体、含氟乙烯基类单体和含硅乙烯基类单体的单体而制备。

4. 权利要求 1~3 的任一项所述的固化性组合物，其中乙烯类聚合物 ( I ) 为 ( 甲基 ) 丙烯酸类聚合物。

5. 权利要求 1~4 的任一项所述的固化性组合物，其中乙烯类聚合物 ( I ) 为丙烯酸类聚合物。

6. 权利要求 1~5 的任一项所述的固化性组合物，其中乙烯类聚合物 ( I ) 为丙烯酸酯类聚合物。

7. 权利要求 1~6 的任一项所述的固化性组合物，其中乙烯类聚合物 ( I ) 的主链通过活性自由基聚合制备。

8. 权利要求 7 所述的固化性组合物，其中活性自由基聚合为原子转移自由基聚合。

9. 权利要求 8 所述的固化性组合物，其中原子转移自由基聚合通过使用选自以元素周期表第 VII、VIII、IX、X 和 XI 族金属作为中心金属的过渡金属络合物作为催化剂而进行。

10. 权利要求 9 所述的固化性组合物，其中用作催化剂的金属络合物为选自铜络合物、镍络合物、钕络合物和铁络合物的络合物。

11. 权利要求 10 所述的固化性组合物, 其中用作催化剂的金属络合物为铜络合物。

12. 权利要求 1~11 的任一项所述的固化性组合物, 其中组分(A)为采用包含以下步骤的方法制备的乙烯类聚合物,

(1) 对乙烯基类单体进行原子转移自由基聚合以制备具有通式(1)所示末端结构的乙烯类聚合物,



式中,  $R^1$  和  $R^2$  表示与乙烯基类单体的烯键式不饱和基团结合的基团,  $X$  表示氯、溴或碘原子; 和

(2) 将聚合物的末端卤素转换为含有可氢化硅烷化反应的链烯基的取代基。

13. 权利要求 1~11 的任一项所述的固化性组合物, 其中组分(A)为采用包含以下步骤的方法制备的乙烯类聚合物,

(1) 对乙烯基类单体进行活性自由基聚合以制备乙烯类聚合物; 和

(2) 使具有至少两个聚合性低的链烯基的化合物与乙烯类聚合物反应。

14. 权利要求 1~13 的任一项所述的固化性组合物, 其中乙烯类聚合物(I)在聚合物的末端含有可氢化硅烷化反应的链烯基。

15. 权利要求 1~14 的任一项所述的固化性组合物, 其中含有氢化甲硅烷基的化合物(II)为有机氢化聚硅氧烷。

16. 权利要求 1~15 的任一项所述的固化性组合物, 其中组分(D)为硬脂酸金属盐类。

17. 权利要求 16 所述的固化性组合物, 其中组分(D)为从硬脂酸钙、硬脂酸镁和硬脂酸锌中选取的至少一种硬脂酸金属盐。

18. 权利要求 1~17 的任一项所述的固化性组合物, 其还含有补强性二氧化硅作为组分(E)。

19. 权利要求 1 所述的固化性组合物, 其中组分(A)的链烯基与组分(B)的氢化甲硅烷基的摩尔比为 5~0.2, 相对于组分(A)的链

烯基 1 摩尔，组分 (C) 的使用量为  $10^{-1} \sim 10^{-8}$  摩尔，相对于组分 (A) 100 重量份，组分 (D) 的使用量为 0.025 ~ 5 重量份。

20. 改善固化物的脱模性的方法，其包括：在含有 (A) 每个分子中至少含有一个可氢化硅烷化反应的链烯基的乙烯类聚合物 (I)、(B) 含有氢化甲硅烷基的化合物 (II) 和 (C) 氢化硅烷化催化剂作为必需组分的固化性组合物中添加 (D) 金属皂。

21. 固化物，其由权利要求 1 ~ 19 的任一项所述的固化性组合物制备。

22. 权利要求 21 所述的固化物，其中在形成成型体后的脱模过程中，该固化物实质上不会被破损。

## 具有脱模性的固化性组合物

### 技术领域

本发明涉及固化性组合物。更具体地说，本发明涉及以含有链烯基的乙烯类聚合物、含有氢化甲硅烷基的化合物和氢化硅烷化催化剂为必需组分的具有脱模性的成型用固化性组合物。

### 背景技术

含有乙烯类聚合物或(甲基)丙烯酸类聚合物作为主要成分的成型体通过使用辊或密炼机等在加热状态下将高分子量的聚合物与各种添加剂混炼、成型而制备。为了成型热塑性树脂或热固性树脂，在成型前必须利用热使树脂成为熔融状态，因此不能使用热敏性的添加剂，这是不利的。为了成型橡胶如丙烯酸类橡胶，在未硫化的橡胶中混炼填充剂和硫化剂等配合剂，然后进行硫化和成型。在这种情况下，除了上述的问题外，也产生了其他问题，例如混炼时附着在辊上、成片时不易光滑或成型过程中的低流动性等加工性差和硫化速度慢，以及需要长时间的后固化等固化性差。为了解决这些问题，特开平9-272714号公报和特开2000-154255号公报等公开了含有具有链烯基的乙烯类聚合物和含有氢化甲硅烷基的化合物并且可以用氢化硅烷化反应固化的固化性组合物。但是，对于由该固化性组合物制备的固化物，有时脱模性不足，在脱模等过程中固化物破损，产生橡胶开裂或橡胶无法脱模。

### 发明内容

本发明的目的在于提供成型用固化性组合物，该成型用固化性组合物含有通常能够制备具有良好的机械特性、耐油性、耐热性、耐候性等的固化物的乙烯类聚合物，可以通过氢化硅烷化反应进行固化，并且具有优异的脱模性。

本发明者们为了解决上述问题进行了深入的研究，发现将含有链

烯基的乙烯类聚合物用于能够通过氢化硅烷化反应固化的固化体系（加成型固化体系）时，通过添加金属皂，可以制备具有优异脱模性的组合物，从而完成了本发明。

即，本发明涉及固化性组合物，其含有以下四组分作为必需组分：

(A) 每个分子中至少含有一个可氢化硅烷化反应的链烯基的乙烯类聚合物 (I)、

(B) 含有氢化甲硅烷基的化合物 (II)、

(C) 氢化硅烷化催化剂、和

(D) 金属皂。

### 具体实施方式

以下对本发明的固化性组合物进行详述。

<<乙烯类聚合物 (I)>>

<主链>

构成本发明的乙烯类聚合物 (I) 主链的乙烯类单体并无特别限定，可以使用各种乙烯类单体。乙烯类单体的例子包括 (甲基) 丙烯酸类单体，例如 (甲基) 丙烯酸、(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-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基) 丙烯酸十八烷基酯、(甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸 2-氨基乙酯、 $\gamma$ -(甲基丙烯酰氧丙基)三甲氧基硅烷、(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 2-全氟乙

酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟癸基乙酯和(甲基)丙烯酸 2-全氟十六烷基乙酯; 苯乙烯类单体, 例如苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐; 含氟乙烯基单体, 例如全氟乙烯、全氟丙烯和偏氟乙烯; 含硅乙烯基单体, 例如乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷; 马来酸酐、马来酸、马来酸单烷基酯和马来酸二烷基酯; 富马酸、富马酸单烷基酯和富马酸二烷基酯; 马来酰亚胺类单体, 例如马来酰亚胺、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、十八烷基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺和环己基马来酰亚胺; 含腈基的乙烯基单体, 例如丙烯腈和甲基丙烯腈; 含酰胺基的乙烯基单体, 例如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺; 乙烯基酯类, 例如醋酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和肉桂酸乙烯酯; 烯炔类, 例如乙烯和丙烯; 共轭二烯类, 例如丁二烯和异戊二烯; 以及氯乙烯、偏氟乙烯、烯丙基氯和烯丙醇。在本发明中, 优选以上述单体的至少一个为主聚合(“为主聚合”通常是指使用占全部单体成分的 50 重量%或以上的该单体进行聚合)。这些单体可以单独使用, 或者两种或多种共聚。从生成物的物性等出发, 在这些单体中优选苯乙烯类单体和(甲基)丙烯酸类单体。更优选丙烯酸酯类单体和甲基丙烯酸酯类单体, 进一步优选丙烯酸酯类单体, 最优选丙烯酸丁酯。在本发明中, 这些优选的单体可以与其他单体共聚或嵌段共聚。在这种情况下, 优选这些优选的单体的含量为 40 重量%。在上述的表述中, 例如, (甲基)丙烯酸表示丙烯酸和/或甲基丙烯酸。在本发明中, (甲基)丙烯酸类聚合物通常被定义为使用占全部单体成分 30 重量%或以上的(甲基)丙烯酸酯制备的聚合物。

本发明聚合物(1)的分子量分布, 即采用凝胶渗透色谱法(GPC)测定的重均分子量与数均分子量的比, 并无特别限定, 优选小于 1.8, 更优选 1.7 或以下, 进一步优选 1.6 或以下, 进一步优选 1.5 或以下,

特别优选 1.4 或以下，最优选 1.3 或以下。在本发明中，通常使用氯仿作为移动相和聚苯乙烯凝胶柱进行 GPC。数均分子量等以聚苯乙烯标准样品为基础算出。

本发明的乙烯类聚合物的数均分子量并无特别限制，但优选 500~1000000，更优选 1000~100000。如果分子量过低，乙烯类聚合物本来的特性难于体现。如果分子量过高，乙烯类聚合物变得难于加工。

### <聚合物的合成>

本发明的乙烯类聚合物(1)可以用各种聚合法制备，其制备方法并无特别限定。考虑到单体的通用性和容易控制，优选自由基聚合。在自由基聚合法中，优选控制的自由基聚合，更优选活性自由基聚合，特别优选原子转移自由基聚合。

引入链烯基的方法的例子包括直接将链烯基引入聚合反应体系的方法，以及包括合成具有特定官能团的乙烯类聚合物和随后在 1 个或几个反应阶段中将特定的官能团转换为链烯基的步骤的方法。

以下对合成方法进行说明。

### 自由基聚合

采用自由基聚合合成具有官能团的乙烯类聚合物的方法可以被分为两类，即“一般的自由基聚合”和“控制的自由基聚合”。

“一般的自由基聚合”是使用聚合引发剂如偶氮化合物或过氧化物，将具有特定官能团的乙烯类单体(以下称为“官能性单体”)和另一个乙烯类单体简单地共聚的方法。另一方面，“控制的自由基聚合”是能够将特定的官能团引入到控制的位置如末端的方法。

### 一般的自由基聚合

“一般的自由基聚合”是简便的方法并且也可以在本发明中使用。但是，由于进行共聚，因此特定的官能团只是无规地引入到聚合物中。因此，为了制备具有高官能度的聚合物，必须使用大量的官能性单体。如果官能性单体的使用量少，没有引入特定的官能团的聚合物的百分比增加。此外，由于进行的是自由的自由基聚合，因此只制

备得到分子量分布宽并且粘度高的聚合物，这也是不利的。

### 控制的自由基聚合

“控制的自由基聚合”可以分为两类，即“链转移聚合”和“活性自由基聚合”。

“控制的自由基聚合”的特征在于：使用具有特定的官能团的链转移剂进行聚合，并且得到官能团封端的乙烯类聚合物。另一方面，

“活性自由基聚合”的特征在于：使用特殊的聚合体系，聚合物的生长末端在不引起副反应如终止反应的情况下生长。因此，在“活性自由基聚合”中，可以制备具有与设计大致相同的分子量的聚合物。

### 链转移聚合

由于与“一般的自由基聚合”相比能更为定量地将官能团引入到聚合物的末端，因此“链转移聚合”也可以用于本发明。但是，相对于引发剂需要大量的具有特定的官能团的链转移剂，并且链转移剂必须经过处理如回收，产生经济方面的问题。此外，与“一般的自由基聚合”相同，由于进行的是自由的自由基聚合，因此只制备得到分子量分布宽并且粘度高的聚合物，这是不利的。

使用链转移剂（调聚物）的自由基聚合并无特别限定。作为制备具有适于本发明的末端结构的乙烯类聚合物的方法，可以列举以下两种方法。

即，在第一种方法中，如特开平 4-132706 号公报公开的那样，使用卤代烃作为链转移剂制备卤素封端的聚合物。在第二种方法中，如特开昭 61-271306 号公报、特许 2594402 号公报、特开昭 54-47782 号公报等公开的那样，使用含有羟基的硫醇、含有羟基的聚硫化物等作为链转移剂制备羟基封端的聚合物。

### 活性自由基聚合

由于聚合速度快并且自由基间的偶合等产生的终止反应容易发生，因此自由基聚合通常被认为是难于控制的。但是，不同于上述的聚合方法，尽管为自由基聚合，但“活性自由基聚合”的特征在于：副反应如终止反应不易发生，可以制备具有窄分子量分布（ $M_w/M_n$  为

约 1.1 ~ 1.5) 的聚合物, 并且可以通过单体和引发剂的投料比对分子量进行自由地控制。

因此, 在“活性自由基聚合”中, 可以制备分子量分布窄并且粘度低的聚合物, 而且具有特定的官能团的单体可以被引入到聚合物的几乎任意的位置上。因此, 作为用于制备具有特定的官能团的乙烯类聚合物的方法, 更优选“活性自由基聚合”。

从狭义上讲, 术语“活性聚合”是指在末端永远保持活性的情况下分子链生长的聚合。从一般意义上讲, 活性聚合还包括在失活的末端和活性末端处于平衡状态下分子链生长的准活性聚合。后者的定义适用于本发明。

近年来, “活性自由基聚合”已被各种研究团体积极地研究。实例包括 J. Am. Chem. Soc., 1994, vol. 116, p. 7943 中公开的使用钴卟啉络合物的活性自由基聚合; Macromolecules, 1994, vol. 27, p. 7228 中公开的使用自由基捕获剂如氨基氧化化合物的活性自由基聚合; 以及使用有机卤化合物等作为引发剂和过渡金属络合物作为催化剂的“原子转移自由基聚合”(ATRP)。

在“活性自由基聚合法”中, 使用有机卤化合物或卤代磺酰基化合物作为引发剂, 使用过渡金属络合物作为催化剂对乙烯基类单体进行聚合的“原子转移自由基聚合”, 不仅具有上述“活性自由基聚合”的特征, 而且还具有以下特征: 聚合物末端具有有利于官能团转换反应的卤素等, 在引发剂和催化剂的设计上具有很大的灵活性。因此, 作为制备具有特定官能团的乙烯类聚合物的方法, 更优选“原子转移自由基聚合”。原子转移自由基聚合法的例子包括: 在 Matyjaszewski 等、Journal of American Society (J. Am. Chem. Soc.) 1995 年、117 卷、5614 页, 大分子 (Macromolecules) 1995 年、28 卷、7901 页, 科学 (Science) 1996 年、272 卷、866 页, W096/30421 号公报, W097/18247 号公报, W098/01480 号公报, W098/40415 号公报中公开的方法; 以及在 Sawamoto 等、大分子 (Macromolecules) 1995 年、28 卷、1721 页, 特开平 9-208616 号公报, 特开平 8-41117 号公报中

公开的方法。

本发明的原子转移自由基聚合还包括反向原子转移自由基聚合 (Reverse Atom Transfer Radical Polymerization)。在反向原子转移自由基聚合中，在由于自由基的产生而引起的更高氧化状态下，使一般的自由基引发剂如过氧化物作用于通常的原子转移自由基聚合催化剂上，例如当 Cu (I) 用作催化剂时作用于 Cu (II') 上，从而产生与原子转移自由基聚合同样的平衡状态(参照 *Macromolecules* 1999, 32, 2872)。

在本发明中，在这些活性自由基聚合法中，可以使用任何一种方法。优选使用原子转移自由基聚合。

以下对活性自由基聚合法进行说明。

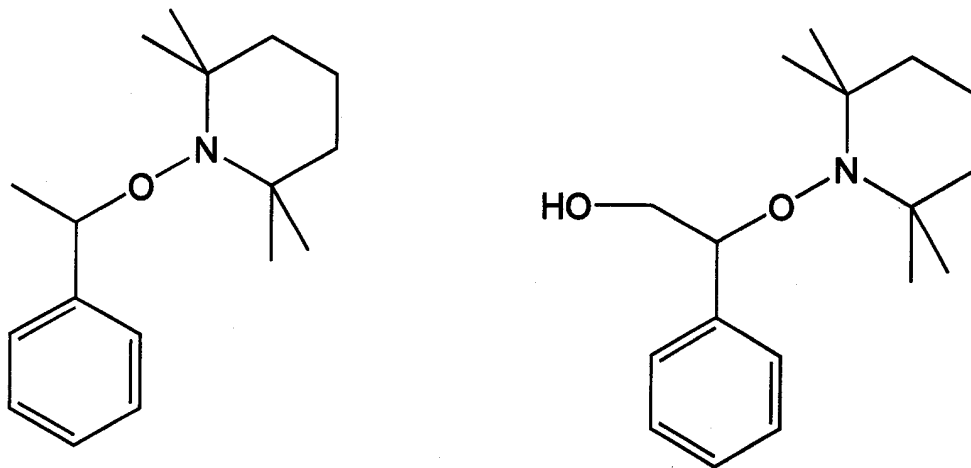
首先，对使用自由基捕获剂如氨基氧化化合物的方法进行说明。在该聚合法中，使用通常稳定的硝酰 (nitroxy) 自由基 ( $=N-O\cdot$ ) 作为自由基捕获剂 (radical capping agent)。优选的例子包括但不限于来自环状羟基胺的硝酰自由基，例如 2,2,6,6-取代-1-哌啶氧自由基和 2,2,5,5-取代-1-吡咯烷氧自由基。作为取代基，优选具有 4 个以下碳原子的烷基，例如甲基或乙基。硝酰自由基化合物的具体例包括但不限于 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧自由基 (TEMPO)、2,2,6,6-四乙基-1-哌啶氧自由基、2,2,6,6-四甲基-4-氧代-1-哌啶氧自由基、2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷氧自由基、1,1,3,3-四甲基-2-异二氢氮茛氧自由基和 N,N-二叔丁胺氧自由基。可以代替硝酰自由基而使用其他稳定的自由基，例如 galvinoxyl 自由基。

自由基捕获剂和自由基发生剂并用。据认为自由基捕获剂和自由基发生剂的反应产物起到聚合引发剂的作用从而使加成聚合性单体的聚合进行。尽管两者间的比例并无特别限定，但相对于自由基捕获剂 1 摩尔，优选自由基引发剂的使用量为 0.1~10 摩尔。

可以使用各种化合物作为自由基发生剂。优选使用在聚合温度条件下能产生自由基的过氧化物。过氧化物的例子包括但不限于二酰基过氧化物类，例如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰；二烷基过氧化物类，

例如过氧化二枯基和过氧化二叔丁基；过氧碳酸酯类，例如过氧二碳酸二异丙酯和过氧二碳酸二（4-叔丁基环己基）酯；烷基过酸酯类，例如过氧辛酸叔丁酯和过氧苯甲酸叔丁酯。特别优选过氧化苯甲酰。此外，也可以代替过氧化物而使用其他自由基发生剂，例如自由基发生性偶氮化合物，例如偶氮二异丁腈。

正如 *Macromolecules* 1995, 28, 2993 中报告的那样，可以不将自由基捕获剂和自由基发生剂并用而使用下图所示的烷氧基胺化合物作为引发剂。



当使用烷氧基胺作为引发剂并且该化合物如上式所示具有官能团如羟基时，可以制备末端具有官能团的聚合物。通过在本发明中使用该方法，可以制备末端具有官能团的聚合物。

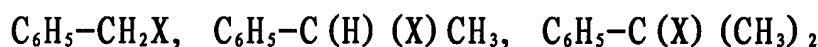
在使用自由基捕获剂如氨基氧化化合物的聚合法中，聚合条件如单体、溶剂和聚合温度并无特别限定，但可以与下述的原子转移自由基聚合中使用的条件相同。

### 原子转移自由基聚合

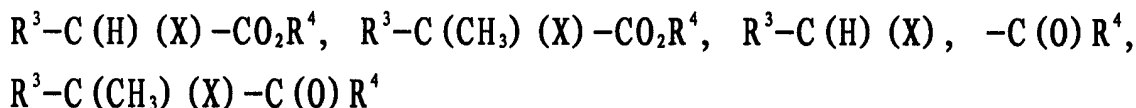
作为本发明的活性自由基聚合，以下对更为优选的原子转移自由基聚合法进行说明。

在原子转移自由基聚合中，使用有机卤化物，特别是具有高反应性的碳-卤键的有机卤化物（例如，在  $\alpha$  位具有卤素的羰基化合物或

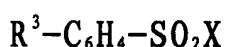
在苜位具有卤素的化合物)、卤化磺酰化合物等作为引发剂。具体地,可以列举:



(在上式中,  $\text{C}_6\text{H}_5$  表示苯基, X 表示氯、溴或碘原子);



(在上式中,  $\text{R}^3$  和  $\text{R}^4$  表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基, X 表示氯、溴或碘原子);



(在上式中,  $\text{R}^3$  表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基, X 表示氯、溴或碘原子)。

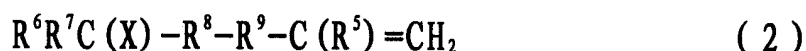
使用有机卤化物或卤代磺酰化合物作为引发剂, 通过乙烯基类单体的原子转移自由基聚合可以制备具有通式 (1) 所示末端结构的乙烯类聚合物。



(式中,  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  表示与乙烯基类单体的烯键式不饱和基结合的基团, X 表示氯、溴或碘原子。)

作为原子转移自由基聚合的引发剂, 也可以使用除了具有引发聚合的官能团外还具有不引发聚合的特定官能团的有机卤化物或卤代磺酰化合物。在这种情况下, 可以制备主链的一端具有特定的官能团而主链的另一端具有通式 (1) 所示末端结构的乙烯类聚合物。特定的官能团的例子包括链烯基、交联性甲硅烷基、羟基、环氧基、氨基和酰胺基。

含有链烯基的有机卤化物并无特别限定, 其例子包括具有通式 (2) 所示结构的有机卤化物。

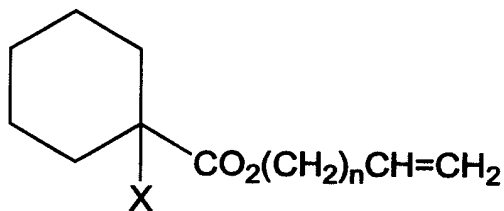
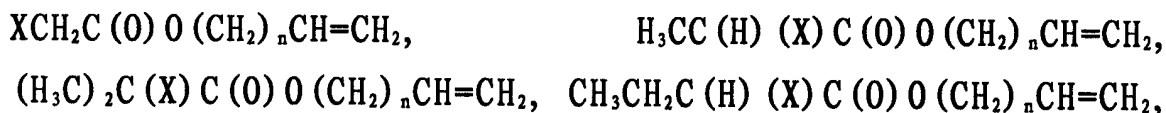


(式中,  $\text{R}^5$  表示氢原子或甲基;  $\text{R}^6$  和  $\text{R}^7$  表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的 1 价的烷基、芳基或芳烷基,  $\text{R}^6$  和  $\text{R}^7$  可以在它们各自的自由端相互结合;  $\text{R}^8$  表示  $\text{-C(O)O-}$  (酯基),  $\text{-C(O)-}$  (酮基), 或邻、间或对亚

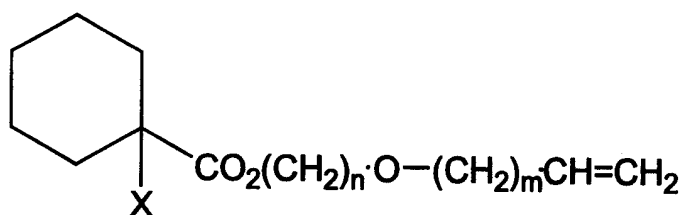
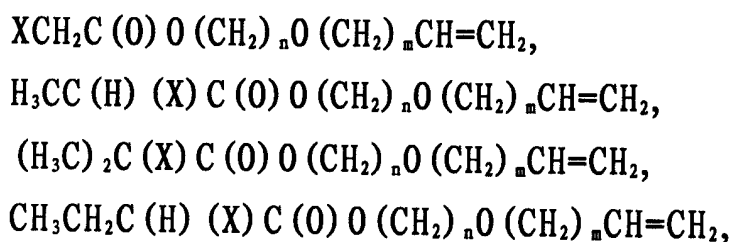
苯基； $R^9$ 表示直接结合或可以含有1个以上醚键的具有1~20个碳原子的2价有机基团；X表示氯、溴或碘。）

取代基 $R^6$ 、 $R^7$ 的具体例包括氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、戊基和己基。 $R^6$ 和 $R^7$ 可以在它们各自的自由端连结形成环状骨架。

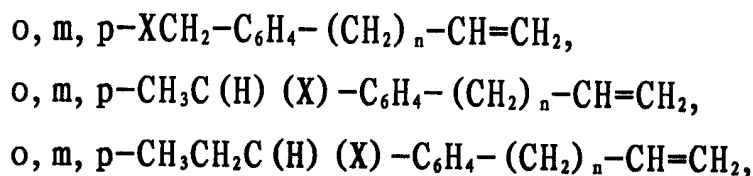
通式(2)所示的含有链烯基的有机卤化物的具体例如下所示：



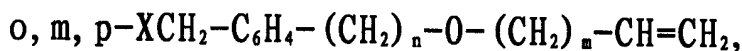
(在上式中，X表示氯、溴或碘原子，n为0~20的整数)；

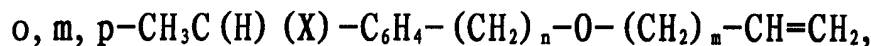


(在上式中，X表示氯、溴或碘原子，n为1~20的整数，m为0~20的整数)；

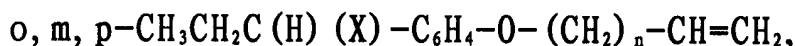
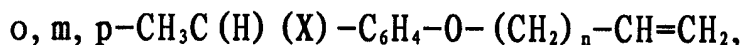
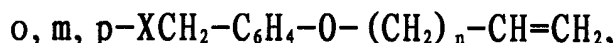


(在上式中，X表示氯、溴或碘原子，n为0~20的整数)；

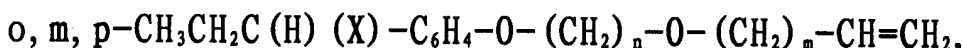
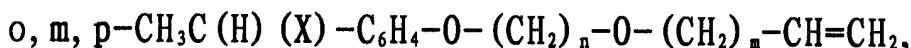
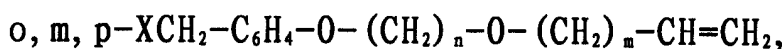




(在上式中, X表示氯、溴或碘原子, n为1~20的整数, m为0~20的整数);

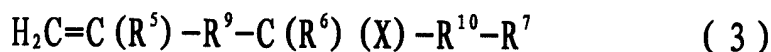


(在上式中, X表示氯、溴或碘原子, n为0~20的整数);



(在上式中, X表示氯、溴或碘原子, n为1~20的整数, m为0~20的整数)。

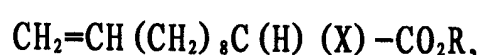
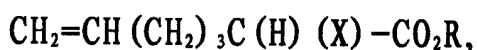
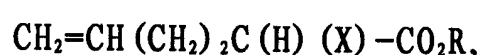
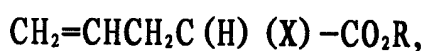
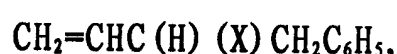
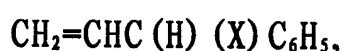
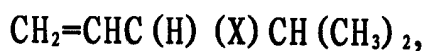
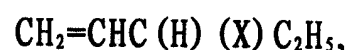
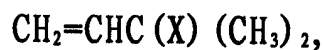
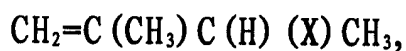
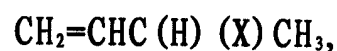
含有链烯基的有机卤化物的例子还包括通式(3)所示的化合物。

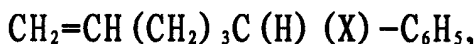
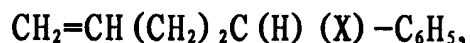
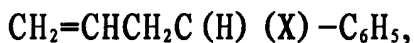


(在上式中, R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>9</sup>和X与上述相同, R<sup>10</sup>表示直接结合、-C(O)O- (酯基)、-C(O)- (酮基)、或邻、间或对亚苯基)

R<sup>8</sup>表示直接结合或具有1~20个碳原子的2价有机基团(可以含有1个或多个醚键)。当R<sup>8</sup>为直接结合时, 卤化物为烯丙基卤, 其中乙烯基与结合了卤素的碳原子键合。在这种情况下, 由于碳-卤键被邻接的乙烯基活化, 因此R<sup>10</sup>未必为C(O)O基、亚苯基等, 并且可以为直接结合。当R<sup>9</sup>不为直接结合时, R<sup>10</sup>优选为C(O)O基、C(O)基或亚苯基, 从而使碳-卤键活化。

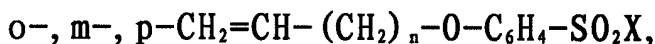
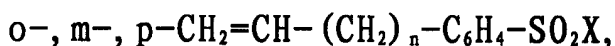
通式(3)所示的化合物的具体例如下所示:





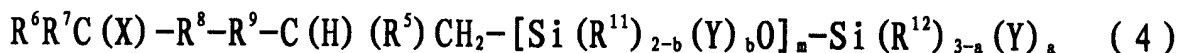
(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子, R 表示具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基)。

含有链烯基的卤代磺酰化合物的具体例如下所示:



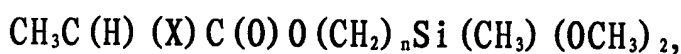
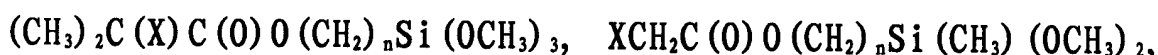
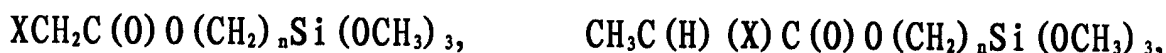
(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子, n 为 0~20 的整数)。

含有交联性甲硅烷基的有机卤化物并无特别限定, 其例子包括具有通式 (4) 所示结构的化合物:

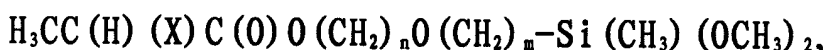
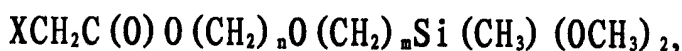
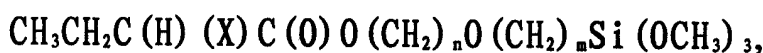
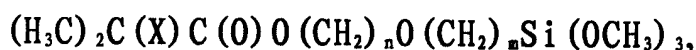
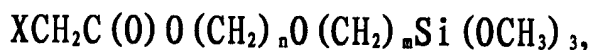


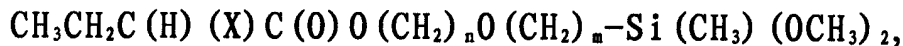
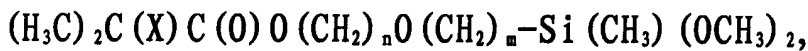
(式中,  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$  和 X 与上述相同;  $\text{R}^{11}$  和  $\text{R}^{12}$  均表示具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基、或  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  ( $\text{R}'$  表示具有 1~20 个碳原子的 1 价烃基, 三个  $\text{R}'$  可以相同或不同) 所示的三有机硅烷氧基; 当存在两个以上  $\text{R}^{11}$  或  $\text{R}^{12}$  时, 它们可以相同或不同; Y 表示羟基或水解性基团; 当存在两个以上 Y 时, 它们可以相同或不同; a 为 0、1、2 或 3; b 为 0、1 或 2; m 为 0~19 的整数; 满足关系  $a+mb \geq 1$ )

通式 (4) 所示化合物的具体例如下所示:

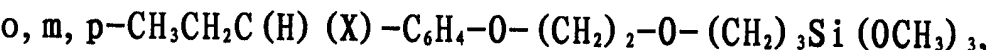
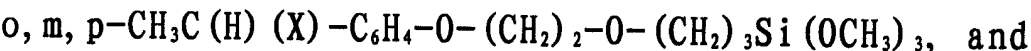
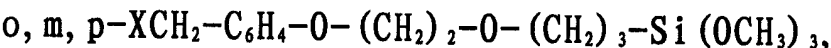
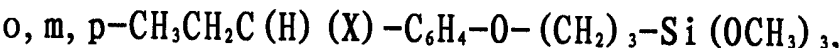
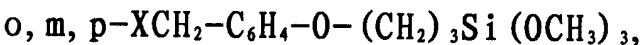
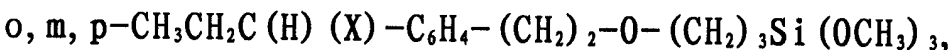
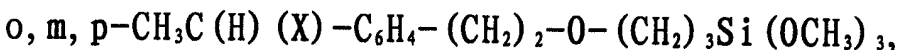
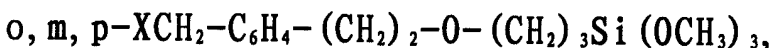
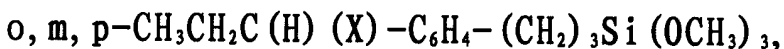
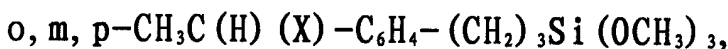
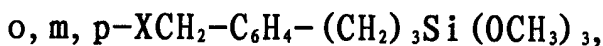
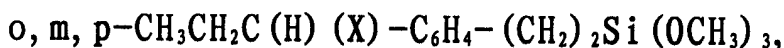
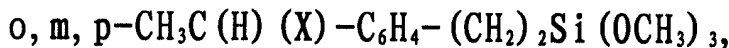
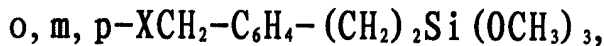


(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子, n 为 0~20 的整数);



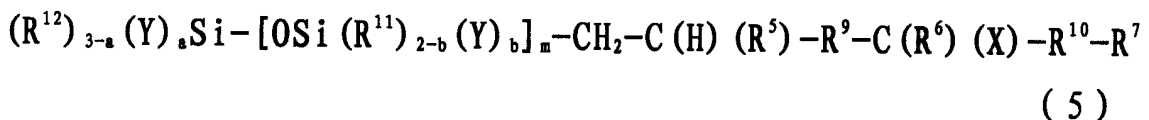


(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子, n 为 1~20 的整数, m 为 0~20 的整数);



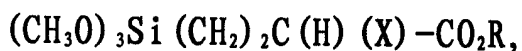
(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子)。

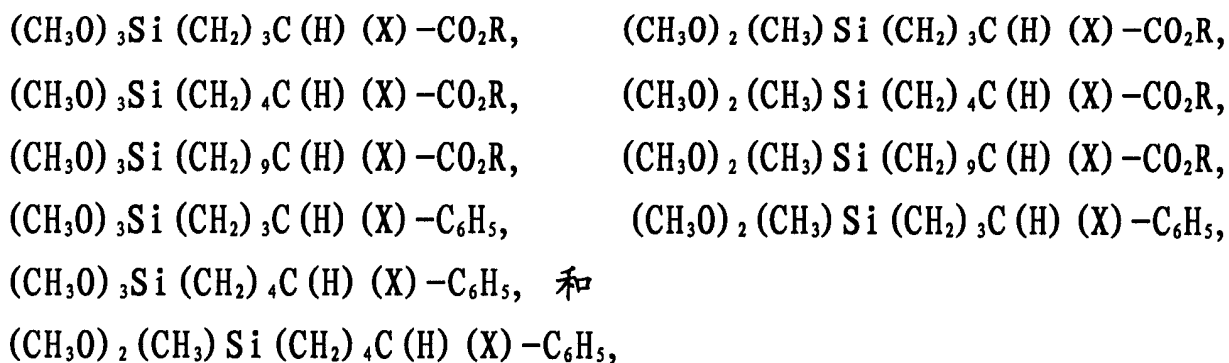
含有交联性甲硅烷基的有机卤化物的例子还包括具有通式(5)所示结构的化合物。



(在上式中,  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ 、 $\text{R}^{12}$ 、a、b、m、X 和 Y 与上述相同。)

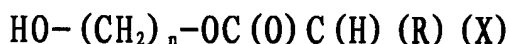
该化合物的具体例如下所示:





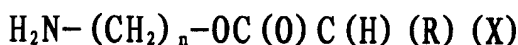
(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子, R 表示具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基)。

含有羟基的有机卤化物或卤代磺酰化合物并无特别限定, 其具体例包括下式所示的化合物。



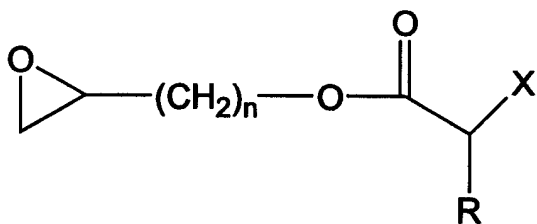
(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子, R 表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基, n 为 1~20 的整数)

含有氨基的有机卤化物或卤代磺酰化合物并无特别限定, 其具体例包括下式所示的化合物。



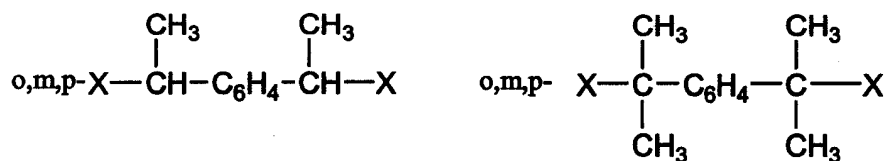
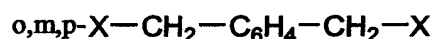
(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子, R 表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基, n 为 1~20 的整数)

含有环氧基的有机卤化物或卤代磺酰化合物并无特别限定, 其具体例包括下式所示的化合物。

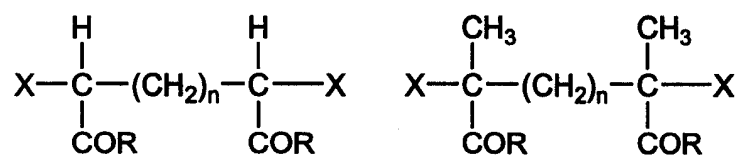
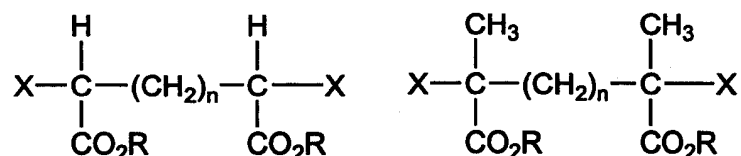


(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子, R 表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基, n 为 1~20 的整数)

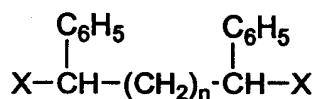
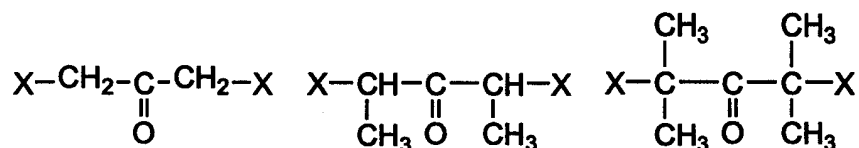
为了制备每分子中至少具有 2 个本发明的末端结构的聚合物, 优选使用具有至少 2 个引发点的有机卤化物或卤代磺酰化合物作为引发剂。其具体例如下所示:



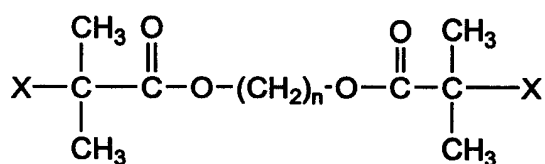
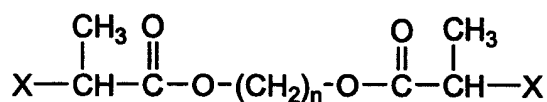
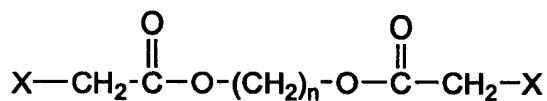
(在上式中,  $\text{C}_6\text{H}_4$  为亚苯基, X 表示氯、溴或碘原子);



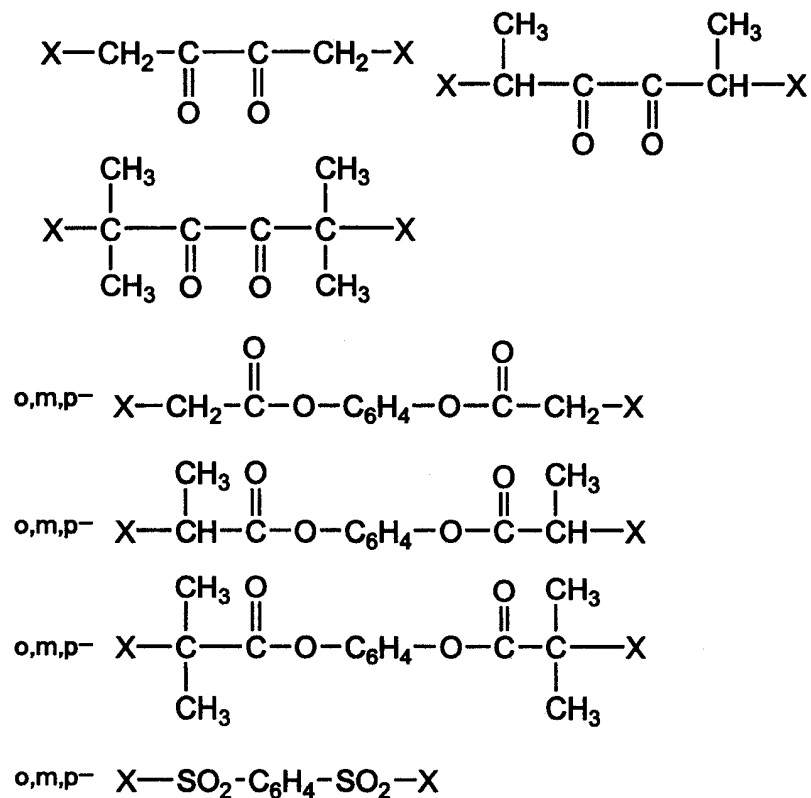
(在上式中, R 表示具有 1~20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基, n 为 0~20 的整数, X 表示氯、溴或碘原子);



(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子, n 为 0~20 的整数);



(在上式中, n 为 1~20 的整数, X 表示氯、溴或碘原子);



(在上式中, X 表示氯、溴或碘原子)。

聚合中使用的乙烯基类单体并无特别限制, 所有上述列举的乙烯基类单体都可以适当地使用。

用作聚合催化剂的过渡金属络合物并无特别限定, 优选以选自元素周期表第 VII、VIII、IX、X 和 XI 族的元素作为中心金属的金属络合物。更优选 0 价的铜、1 价的铜、2 价的钌、2 价的铁和 2 价的镍的络合物。其中, 优选铜的络合物。1 价的铜化合物的具体例包括氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、氰化亚铜、氧化亚铜和高氯酸亚铜。当使用铜化合物时, 为了提高催化剂活性, 作为配位体添加 2, 2'-联二吡啶或其衍生物、1, 10-菲咯啉或其衍生物、或多胺如四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺或六甲基三(2-氨基乙基)胺。作为催化剂, 还优选 2 价的氯化钌的三(三苯膦)络合物( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )。当使用钌化合物作为催化剂时, 添加烷氧基铝类作为活化剂。此外, 作为催化剂, 还优选 2 价铁的二(三苯膦)络合物( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2 价镍的二(三苯膦)络合物( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、或 2 价镍的二(三丁膦)络合物( $\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$ )。

聚合反应可以在无溶剂的情况下进行, 也可以在各种溶剂中进行。

可以使用的溶剂的例子包括但不限于：烃类溶剂如苯和甲苯；醚类溶剂如二乙醚、四氢呋喃、二苯醚、茴香醚和二甲氧基苯；卤代烃类溶剂如二氯甲烷、氯仿和氯苯；酮类溶剂如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮；醇类溶剂如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和叔丁醇；腈类溶剂如乙腈、丙腈和苄腈；酯类溶剂如醋酸乙酯和醋酸丁酯；碳酸酯类溶剂如碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯；酰胺类溶剂如N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺。这些溶剂可以单独使用或并用。聚合也可以在乳液体系中进行或在使用超临界流体CO<sub>2</sub>作为介质的体系中进行。

聚合温度并无限定，聚合可以在0~200℃的范围中进行，优选在室温~150℃的范围中进行。

<可氢化硅烷化反应的链烯基>

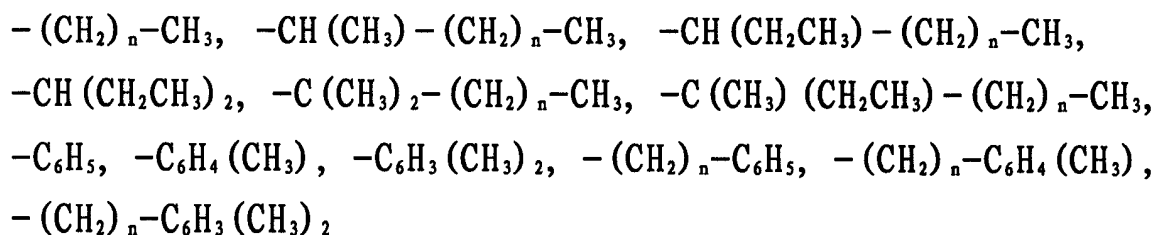
### 链烯基

在本发明中，优选但不限于通式(7)所示的链烯基。



(式中，R<sup>13</sup>表示氢原子或具有1~20个碳原子的有机基团。)

在通式(7)中，R<sup>13</sup>表示氢原子或具有1~20个碳原子的有机基团。具有1~20个碳原子的有机基团并无特别限定，优选具有1~20个碳原子的烷基、具有6~20个碳原子的芳基、或具有7~20个碳原子的芳烷基。具体例如下所示：



(式中，n为0以上的整数，每个基团中碳原子的总数不超过20。)

其中，更优选氢原子或甲基为R<sup>13</sup>。

此外，优选地，聚合物(I)的链烯基没有被与其碳-碳双键共轭的羰基、链烯基或芳环活化。

链烯基和聚合物主链的键合方式并无特别限定。优选链烯基和主链通过碳-碳键、酯键、醚键、碳酸酯键、酰胺键、氨基甲酸酯键等彼

此结合。

### 链烯基的位置

当要求由本发明的固化性组合物制备的固化物具有橡胶的性能时，由于对橡胶弹性产生极大影响的交联点间分子量可以被提高，因此优选至少 1 个链烯基位于分子链的末端。更优选全部链烯基都位于分子链的末端。

用于制备在其分子末端具有至少 1 个链烯基的乙烯类聚合物，特别是（甲基）丙烯酸类聚合物的方法，在特公平 3-14068 号公报、特公平 4-55444 号公报、特开平 6-211922 号公报等中公开。由于这些方法都是自由的自由基聚合法，在其中进行上述的“链转移聚合”，因此尽管在分子链末端具有较高比例的链烯基，但得到的聚合物通常具有 2 以上的宽分子量分布并且具有高粘度。因此，为了制备具有窄分子量分布、低粘度以及分子链末端具有高比例的链烯基的乙烯类聚合物，优选使用上述的“活性自由基聚合”。

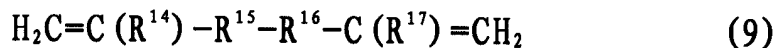
以下对本发明的链烯基进行说明。

#### <链烯基引入法>

以下对于将链烯基引入到乙烯类聚合物中的方法进行说明。但是，本发明并不限于这些方法。

### 链烯基的引入方法

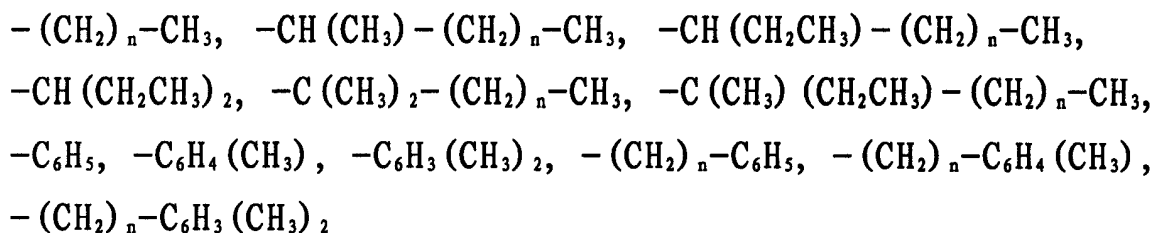
(A-a)法：将一分子中既具有聚合性链烯基又具有聚合性低的链烯基的化合物，例如下述通式(9)所示的化合物，用作第2单体进行自由基聚合，优选活性自由基聚合，以合成乙烯类聚合物。



(式中， $\text{R}^{14}$ 表示氢原子或甲基； $\text{R}^{15}$ 表示 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 或邻、间或对亚苯基； $\text{R}^{16}$ 表示直接结合或具有 1~20 个碳原子的 2 价有机基团，可以含有 1 个以上的醚键； $\text{R}^{17}$ 表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的有机基团。)

在通式(9)中， $\text{R}^{17}$ 表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的有机基团。具有 1~20 个碳原子的有机基团并无特别限定，优选具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 6~20 个碳原子的芳基、或具有 7~20 个碳原

子的芳烷基。其具体例如下所示：



(式中,  $n$  为 0 以上的整数, 每个基团中碳原子的总数不超过 20。)

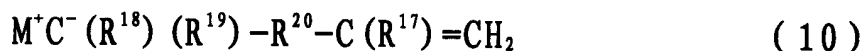
其中, 更优选氢原子或甲基作为  $\text{R}^{17}$ 。

使一分子中既具有聚合性链烯基又具有聚合性低的链烯基的化合物进行反应的时间并无特别限制。但是, 特别是在活性自由基聚合中期待橡胶的特性时, 优选在聚合反应的最后阶段或在所定单体反应结束后使该化合物作为第 2 单体反应。

(A-b)法: 在采用活性自由基聚合合成乙烯类聚合物时, 在聚合反应的最后阶段或在所定单体反应结束后使具有至少 2 个低聚合性链烯基的化合物如 1,5-己二烯、1,7-辛二烯或 1,9-癸二烯进行反应。

(A-c)法: 使具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物与含有链烯基的有机金属化合物, 例如, 有机锡如烯丙基三丁基锡或烯丙基三辛基锡反应以取代卤素。

(A-d)法: 使具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物与含有链烯基的稳定化的碳负离子如通式 (10) 所示的碳负离子反应以取代卤素。



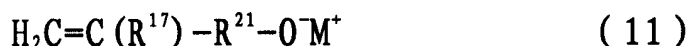
(式中,  $\text{R}^{17}$  与上述相同;  $\text{R}^{18}$  和  $\text{R}^{19}$  均表示用于使碳负离子  $\text{C}^-$  稳定的吸电子基团, 或  $\text{R}^{18}$  和  $\text{R}^{19}$  中的一个表示吸电子基团, 而另一个表示氢原子、具有 1~10 个碳原子的烷基或苯基;  $\text{R}^{20}$  表示直接结合或具有 1~10 个碳原子的 2 价有机基团, 可以含有 1 个以上的醚键;  $\text{M}^+$  表示碱金属离子或季铵离子。)

$\text{R}^{18}$  和  $\text{R}^{19}$  所示的吸电子基团包括  $-\text{CO}_2\text{R}$  (酯基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  (酮基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$  (酰胺基)、 $-\text{COSR}$  (硫酯基)、 $-\text{CN}$  (腈基) 和  $-\text{NO}_2$  (硝基)。其中, 特别优选  $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  和  $-\text{CN}$ 。取代基  $\text{R}$  为具有 1~20 个碳原

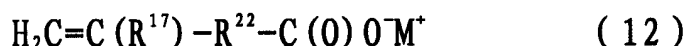
子的烷基、具有 6~20 个碳原子的芳基或具有 7~20 个碳原子的芳烷基，优选具有 1~10 个碳原子的烷基或苯基。

(A-e)法：包括用单质金属如锌或有机金属化合物处理具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物以制备烯醇化物阴离子，然后使烯醇化物阴离子与含有链烯基的亲电子化合物，例如具有脱离基如卤素或乙酰基的含有链烯基的化合物、含有链烯基的羰基化合物、含有链烯基的异氰酸酯化合物或含有链烯基的酰卤化物反应。

(A-f)法：使具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物与例如通式 (11) 或 (12) 所示的含有链烯基的含氧阴离子或羧酸根阴离子反应以取代卤素。



(式中， $\text{R}^{17}$  和  $\text{M}^+$  与上述相同， $\text{R}^{21}$  表示具有 1~20 个碳原子的 2 价有机基团，可以含有 1 个以上的醚键。)



(式中， $\text{R}^{17}$  和  $\text{M}^+$  与上述相同， $\text{R}^{22}$  表示直接结合或具有 1~20 个碳原子的 2 价有机基团，可以含有 1 个以上的醚键。)

在本发明中，在例如 (A-a) 法或 (A-b) 法这样没有直接涉及卤素的引入链烯基的方法中，优选使用活性自由基聚合合成乙烯类聚合物，更优选使用原子转移自由基聚合。

在例如 (A-c) 法~(A-f) 法这样使用具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物的方法中，优选采用将卤化物用作链转移剂的链转移聚合或将有机卤化物或卤代磺酰化合物用作引发剂的原子转移自由基聚合合成具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物，更优选采用原子转移自由基聚合。

考虑到更容易控制，在 (A-a) 法~(A-f) 法中，优选 (A-b) 法和 (A-f) 法。以下对 (A-b) 和 (A-f) 引入法进行详述。

### 二烯化合物添加法 [(A-b) 法]

(A-b) 法的特征在于：使通过乙烯基类单体的活性自由基聚合制备的乙烯类聚合物与具有至少 2 个低聚合性链烯基的化合物（以下称

为“二烯化合物”)反应。

二烯化合物中的上述至少 2 个链烯基可以相同或不同。作为链烯基,可以使用末端链烯基  $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{R}'$ , 其中 R 表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的有机基团; R' 表示具有 1~20 个碳原子的有机基团; R 和 R' 可以彼此结合而形成环状结构]、或内部链烯基  $[\text{R}'-\text{C}(\text{R})=\text{C}(\text{R})-\text{R}'$ , 其中 R 表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的有机基团; R' 表示具有 1~20 个碳原子的有机基团; 两个 R 或两个 R' 可以相同或不同; 两个 R 或两个 R' 可以彼此结合而形成环状结构]。优选末端链烯基。R 表示氢原子或具有 1~20 个碳原子的有机基团。作为具有 1~20 个碳原子的有机基团, 优选具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 6~20 个碳原子的芳基、或具有 7~20 个碳原子的芳烷基。其中, 特别优选氢原子或甲基作为 R。

在二烯化合物的链烯基中, 至少两个链烯基可以共轭。

二烯化合物的具体例包括: 异戊二烯、1,3-戊二烯、丁二烯、月桂烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯和 4-乙烯基-1-环己烯。优选 1,5-己二烯、1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯。

另一可行的方法包括: 进行乙烯基类单体的活性自由基聚合, 将得到的聚合物从聚合体系中分离, 使分离的聚合物与二烯化合物进行自由基反应以制备所需的末端具有链烯基的乙烯类聚合物。但是, 在聚合反应的最终阶段或所定单体反应结束后将二烯化合物添加到聚合体系中的方法简便, 因此优选。

二烯化合物的添加量必须根据二烯化合物的链烯基的自由基反应性进行调节。当两个链烯基的反应性存在很大差异时, 二烯化合物的量可以与聚合物成长末端的量相当或略微过量。当两个链烯基的反应性相等或大致相等时, 两个链烯基都可以与不同的聚合物分子反应, 形成聚合物末端的偶联。因此, 二烯化合物的量优选超过聚合物生长末端的量, 优选 1.5 倍以上, 更优选 3 倍以上, 特别优选 5 倍以上。

#### 亲核取代法 [(A-f) 法]

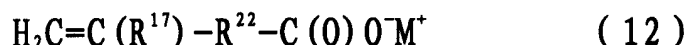
(A-f) 法的特征在于: 使具有至少 1 个高反应性的碳-卤键的乙烯

类聚合物与含有链烯基的含氧阴离子或羧酸根阴离子反应以取代卤素。

含有链烯基的含氧阴离子或羧酸根阴离子并无特别限定，可以列举通式(11)或(12)所示例子。



(式中， $\text{R}^{17}$ 和 $\text{M}^+$ 与上述相同， $\text{R}^{21}$ 表示具有1~20个碳原子的2价有机基团，可以含有1个以上的醚键。)



(式中， $\text{R}^{17}$ 和 $\text{M}^+$ 与上述相同， $\text{R}^{22}$ 表示直接结合或具有1~20个碳原子的2价有机基团，可以含有1个以上的醚键。)

含氧阴离子或羧酸根阴离子的具体例包括氨；烷基胺，例如三甲胺、三乙胺和三丁胺；多胺，例如四甲基乙二胺和五甲基二亚乙基三胺；和吡啶化合物，例如吡啶和甲基吡啶。

碱性化合物的使用量必须与前驱物质的量相当或略微过量，优选为1~1.2当量。

用于上述前驱物质和碱性化合物之间反应的溶剂，其例子包括链烯基醇如烯丙醇的盐；烯丙氧基醇如乙二醇单烯丙基醚的盐；含有链烯基的酚式羟基盐，例如烯丙基苯酚和烯丙氧基苯酚；含有链烯基的羧酸酯，例如10-十一烯酸酯、4-戊烯酸酯和醋酸乙烯酯。

$\text{M}^+$ 表示反阳离子。反阳离子的例子包括碱金属离子如锂离子、钠离子和钾离子，和季铵离子。季铵离子的例子包括四甲基铵离子、四乙基铵离子、四苄基铵离子、三甲基十二烷基铵离子、四丁基铵离子和二甲基 piperidinium 离子。优选钠离子或钾离子。

含氧阴离子或羧酸根阴离子的使用量必须超过卤素的量，优选为1~5当量，更优选为1~2当量，进一步优选为1.0~1.2当量。

用于反应的溶剂并无特别限定，优选具有较高极性的溶剂。其例子包括醚类溶剂如二乙醚、四氢呋喃、二苯醚、茴香醚和二甲氧基苯；卤代烃类溶剂如二氯甲烷和氯仿；酮类溶剂如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮；醇类溶剂如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和叔丁

醇；腈类溶剂如乙腈、丙腈和苄腈；酯类溶剂如醋酸乙酯和醋酸丁酯；碳酸酯类溶剂如碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯；酰胺类溶剂如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺；和亚砷类溶剂如二甲基亚砷。这些溶剂可以单独使用或组合使用。其中，优选极性溶剂，例如丙酮、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲替磷酰三胺和乙腈。反应温度并无特别限定，通常为 0℃~150℃，优选室温~100℃。

此外，作为反应促进剂，可以向反应体系中添加胺、铵盐、冠醚等。

不使用含氧阴离子或羧酸根阴离子，可以使为前驱体的醇或羧酸与碱在反应体系中反应以制备含氧阴离子或羧酸根阴离子。

当乙烯类聚合物的侧链或主链上存在酯基时，高亲核性的含氧阴离子可能引起酯交换。因此，优选使用具有低亲核性的羧酸根阴离子。

#### 将羟基转换为链烯基的方法

具有至少 1 个链烯基的乙烯类聚合物也可以由具有至少 1 个羟基的乙烯类聚合物制备。

其方法包括但不限于以下列举的方法。

(A-g)法：包括使碱如甲醇钠与具有至少 1 个羟基的乙烯类聚合物的羟基作用，进而使聚合物与含有链烯基的卤化物如烯丙基氯反应。

(A-h)法：包括使含有链烯基的异氰酸酯化合物如异氰酸烯丙酯与具有至少 1 个羟基的乙烯类聚合物的羟基反应。

(A-i)法：包括在碱如吡啶的存在下，使含有链烯基的酰基卤如(甲基)丙烯酰氯与具有至少 1 个羟基的乙烯类聚合物的羟基反应。

(A-j)法：包括在酸催化剂的存在下，使含有链烯基的羧酸如丙烯酸与具有至少 1 个羟基的乙烯类聚合物的羟基反应。

(A-k)法：包括使含有羟基的乙烯类聚合物与二异氰酸酯化合物反应，使既具有链烯基又具有羟基的化合物与残存的异氰酸酯基反应。既具有链烯基又具有羟基的化合物并无特别限定。其例子包括链烯基醇，例如 10-十一碳烯醇、5-己烯醇和烯丙醇。

二异氰酸酯化合物并无特别限定，可以使用任何公知的二异氰酸

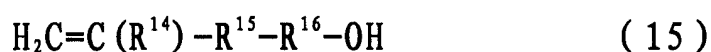
酯化合物。其例子包括异氰酸酯化合物，例如甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、六甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、氢化二苯甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯。它们可以单独使用或两种以上组合使用。也可以使用封端的异氰酸酯。

考虑到更高的耐候性，优选不具有芳环的二异氰酸酯化合物，例如六亚甲基二异氰酸酯或氢化二苯甲烷二异氰酸酯。

### 含有羟基的乙烯类聚合物的合成方法

在(B)和(A-g)~(A-j)法中使用的具有至少1个羟基的乙烯类聚合物的制备方法的例子包括但不限于以下方法。

(B-a)法：使用一分子中既具有聚合性链烯基又具有羟基的化合物，例如通式(15)所示的化合物，作为第2单体进行合成乙烯类聚合物的自由基聚合。



(式中， $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ 和 $\text{R}^{16}$ 与上述相同。)

使一分子中既具有聚合性链烯基又具有羟基的化合物进行反应的时间并无特别限定。但是，特别是在活性自由基聚合中期待橡胶的特性时，优选在聚合反应的最后阶段或在所定单体反应结束后使该化合物作为第2单体反应。

(B-b)法：在采用活性自由基聚合合成乙烯类聚合物中，在聚合反应的最后阶段或在所定单体反应结束后使链烯基醇，例如10-十一碳烯醇、5-己烯醇或烯丙醇反应。

(B-c)法：包括使用大量的含有羟基的链转移剂，例如特开平5-262808中所示的含有羟基的聚硫化物，对乙烯基类单体进行自由基聚合。

(B-d)法：包括使用例如特开平6-239912或8-283310中所示的过氧化氢或含有羟基的引发剂，对乙烯基类单体进行自由基聚合。

(B-e)法：包括过量地使用例如特开平6-116312中所示的醇，对

乙烯基类单体进行自由基聚合。

(B-f)法：例如采用特开平 4-132706 中所示的方法，使具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物的卤素水解或与含有羟基的化合物反应从而在末端引入羟基。

(B-g)法：使具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物与含有羟基的稳定化的碳负离子如通式 (16) 所示的碳负离子反应以取代卤素：



( $R^{18}$ 、 $R^{19}$  和  $R^{20}$  与上述相同)。

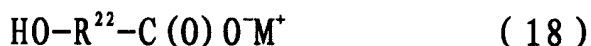
$R^{18}$  和  $R^{19}$  所示的吸电子基团的例子包括  $-CO_2R$  (酯基)、 $-C(O)R$  (酮基)、 $-CON(R_2)$  (酰胺基)、 $-COSR$  (硫酯基)、 $-CN$  (腈基) 和  $-NO_2$  (硝基)。其中，特别优选  $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$  和  $-CN$ 。取代基  $R$  为具有 1~20 个碳原子的烷基、具有 6~20 个碳原子的芳基或具有 7~20 个碳原子的芳烷基，优选具有 1~10 个碳原子的烷基或苯基。

(B-h)法：包括用单质金属如锌或有机金属化合物处理具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物以制备烯醇化物阴离子，然后使烯醇化物阴离子与醛或酮反应。

(B-i)法：使具有至少 1 个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物与例如通式 (17) 或 (18) 所示的含有羟基的含氧阴离子或羧酸根阴离子反应以取代卤素：



(式中， $R^{21}$  和  $M^+$  与上述相同)，



(式中， $R^{22}$  和  $M^+$  与上述相同)。

关于  $M^+$ 、反应条件、溶剂等，(A-f)法中所述的内容都适用。

(B-j)法：在采用活性自由基聚合合成乙烯类聚合物中，使一分子中既具有低聚合性的链烯基又具有羟基的化合物作为第 2 单体在聚合反应的最后阶段或在所定单体反应结束后反应。

该化合物并无特别限定，其例子包括通式 (19) 所示的化合物。



(式中,  $\text{R}^{14}$  和  $\text{R}^{21}$  与上述相同。)

尽管通式(19)所示的化合物并无特别限定,但考虑到容易获得,优选链烯基醇,例如10-十一碳烯醇、8-辛烯醇、5-己烯醇或烯丙醇。

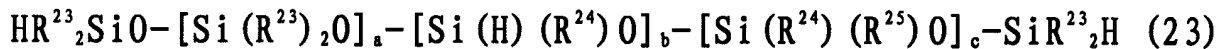
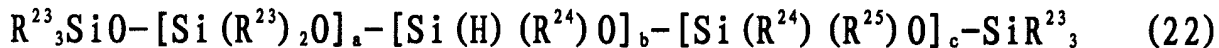
在本发明中,在例如(B-a)~(B-e)法和(B-j)法这样没有直接涉及卤素的引入羟基的方法中,优选使用活性自由基聚合合成乙烯类聚合物,更优选使用原子转移自由基聚合。

在例如(B-f)法~(B-i)法这样使用具有至少1个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物的方法中,优选采用将卤化物用作链转移剂的链转移聚合或将有机卤化物或卤代磺酰化合物用作引发剂的原子转移自由基聚合合成具有至少1个高反应性碳-卤键的乙烯类聚合物,更优选采用原子转移自由基聚合。

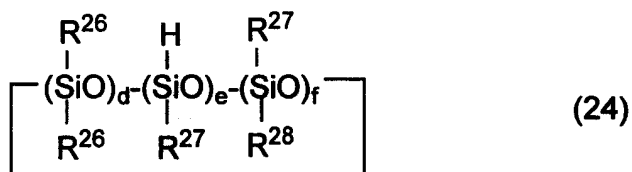
考虑到更容易控制,在(B-a)~(B-j)的合成法中,优选(B-b)法和(B-i)法。

<<含有氢化甲硅烷基的化合物(II)>>

作为含有氢化甲硅烷基的化合物,其为组分(B),可以没有限制地使用任何能够通过和组分(A),即含有至少1个链烯基的乙烯类聚合物交联而固化的含有氢化甲硅烷基的化合物。其例子包括通式(22)或(23)所示的线型聚硅氧烷:

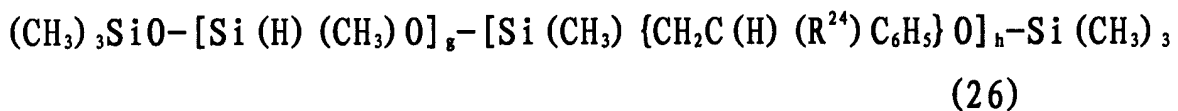
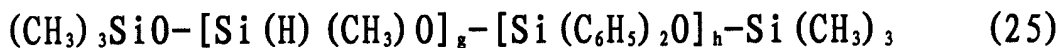


(式中,  $\text{R}^{23}$  和  $\text{R}^{24}$  均表示具有1~6个碳原子的烷基或苯基;  $\text{R}^{25}$  表示具有1~10个碳原子的烷基或芳烷基; a为满足关系  $0 \leq a \leq 10$  的整数; b为满足关系  $2 \leq b \leq 100$  的整数; c为满足关系  $0 \leq c \leq 100$  的整数); 和通式(24)所示的环状硅氧烷:

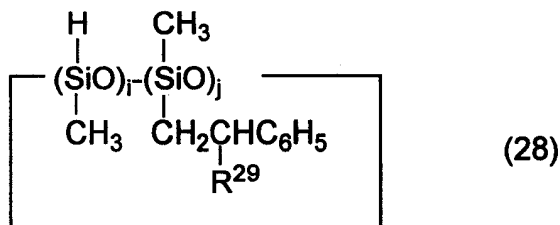
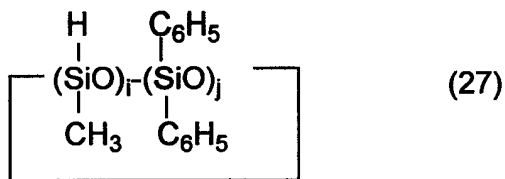


(式中,  $R^{26}$  和  $R^{27}$  均表示具有 1~6 个碳原子的烷基或苯基;  $R^{28}$  表示具有 1~10 个碳原子的烷基或芳烷基;  $d$  为满足关系  $0 \leq d \leq 8$  的整数,  $e$  为满足关系  $2 \leq e \leq 10$  的整数,  $f$  为满足关系  $0 \leq f \leq 8$  的整数; 并且  $3 \leq d+e+f \leq 10$  )。

这些硅氧烷可以单独使用或组合使用。在这些硅氧烷中, 考虑到与 (甲基) 丙烯酸类聚合物的相容性, 优选通式 (25) 或 (26) 所示的含有苯基的线型硅氧烷和通式 (27) 或 (28) 所示的环状硅氧烷。



(式中,  $R^{24}$  表示氢原子或甲基;  $g$  为满足关系  $2 \leq g \leq 100$  的整数;  $h$  为满足关系  $0 \leq h \leq 100$  的整数;  $\text{C}_6\text{H}_5$  表示苯基。)

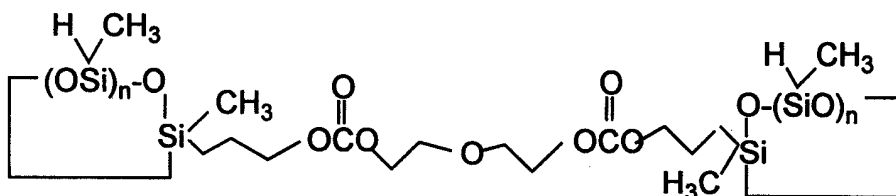
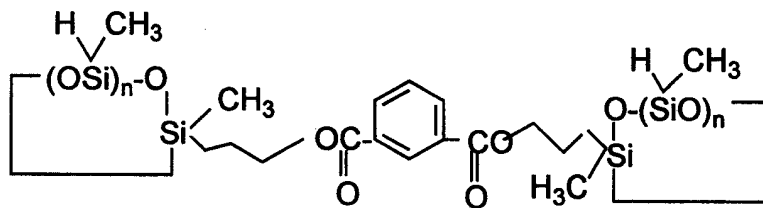
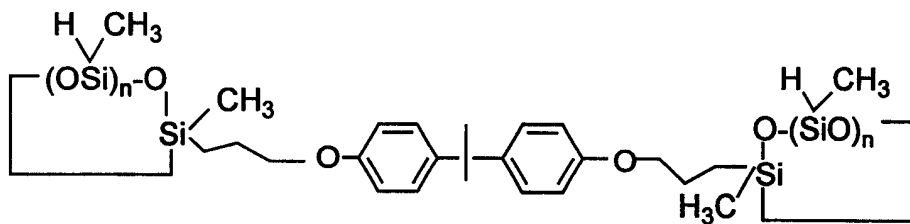
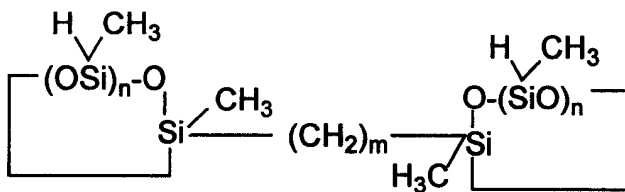


(式中,  $R^{29}$  表示氢原子或甲基;  $i$  为满足关系  $2 \leq i \leq 10$  的整数,  $j$  为满足关系  $0 \leq j \leq 8$  的整数;  $3 \leq i+j \leq 10$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5$  表示苯基。)

可以用作组分 (B) 的含有至少 1 个氢化甲硅烷基的化合物, 为通过使每分子中含有至少 2 个链烯基的低分子量化合物与通式 (22)~(28) 任一个所示的含有氢化甲硅烷基的化合物进行加成反应以使氢化甲硅烷基在反应后还部分残存而制备的化合物。作为每分子中含有至少 2 个链烯基的化合物, 可以使用各种化合物。其例子包括烃类化合物, 例如 1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯和 1,9-癸二烯; 醚类化合物, 例如 0,0'-二烯丙基双酚 A 和

3, 3'-二烯丙基双酚 A; 酯类化合物, 例如邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、偏苯三酸三烯丙酯和均苯四酸四烯丙酯; 和碳酸酯类化合物, 例如二甘醇二烯丙基碳酸酯。

在氢化硅烷化催化剂的存在下, 通过将上述含有链烯基的化合物缓慢地滴加到通式 (22) ~ (28) 任一个所示的过量的含有氢化甲硅烷基的化合物中可以制备上述化合物。在该化合物中, 考虑到原料的容易获得性、过量使用的硅氧烷的去除容易性和与乙烯类聚合物 (1) 的相容性, 优选下述化合物。



(式中,  $n$  为 2~4 的整数,  $m$  为 5~10 的整数。)

#### << (C) 氢化硅烷化催化剂 >>

作为本发明的组分 (C), 氢化硅烷化催化剂并无特别限定, 可以使用任意的氢化硅烷化催化剂。其具体例包括氯铂酸、单质铂、分

散在载体如氧化铝、二氧化硅或炭黑上的固体铂；铂-乙烯基硅氧烷络合物如  $Pt_n(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$  和  $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ ；铂-膦络合物如  $Pt(PPh_3)_4$  和  $Pt(PBu_3)_4$ ；铂-亚磷酸酯络合物如  $Pt[P(OPh)_3]_4$  和  $Pt[P(OBu)_3]_4$ ，（式中，Me表示甲基，Bu表示丁基，Vi表示乙烯基，Ph表示苯基，n和m为整数）； $Pt(acac)_2$ ；在Ashby等的美国专利No. 3159601和3159662中记载的铂-烃络合物；和在Lamoreaux等的美国专利No. 3220972中记载的铂-alcolate催化剂。

铂化合物以外的催化剂的例子包括  $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $Rh/Al_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 和 $TiCl_4$ 。这些催化剂可以单独使用或组合使用。从催化活性方面出发，优选氯化铂酸、铂-烯烃络合物、铂-乙烯基硅氧烷络合物、 $Pt(acac)_2$ 等。催化剂的量并无特别限定，但相对于组分(A)中的链烯基1mol，催化剂的使用量优选为 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ mol，更优选为 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ mol。氢化硅烷化催化剂一般价格高且具有腐蚀性，有时会产生大量的氢气从而使制备的固化物发泡。因此，氢化硅烷化催化剂的使用量超过 $10^{-1}$ mol是不优选的。

#### << (D) 金属皂 >>

作为本发明的组分(D)，金属皂并无特别限定，可以使用任意的金属皂。金属皂通常包括与金属离子结合的长链脂肪酸且在每分子中包括以脂肪酸为基础的非极性或低极性部分和以与金属结合部分为基础的极性部分。长链脂肪酸的例子包括具有1~18个碳原子的饱和脂肪酸、具有3~18个碳原子的不饱和脂肪酸和脂肪族二羧酸。其中，从容易获得出发，优选具有1~18个碳原子的饱和脂肪酸，从脱模性出发，特别优选具有6~18个碳原子的饱和脂肪酸。金属离子的例子包括碱金属、碱土类金属、锌、钴、铝和镉离子。金属皂更为具体的例子包括硬脂酸锂、12-羟基硬脂酸锂、月桂酸锂、油酸锂、2-乙基己酸锂、硬脂酸钠、12-羟基硬脂酸钠、月桂酸钠、油酸钠、2-乙基己酸钠、硬脂酸钾、12-羟基硬脂酸钾、月桂酸钾、油酸钾、2-乙基己酸钾、硬脂酸镁、12-羟基硬脂酸镁、月桂酸镁、油酸镁、2-乙基己酸镁、硬脂酸钙、12-羟基硬脂酸钙、月桂酸钙、油酸钙、2-乙基己酸钙、硬脂

酸钡、12-羟基硬脂酸钡、月桂酸钡、硬脂酸锌、12-羟基硬脂酸锌、月桂酸锌、油酸锌、2-乙基己酸锌、硬脂酸铅、12-羟基硬脂酸铅、硬脂酸钴、硬脂酸铝、油酸锰、蓖麻油酸钡。在这些金属皂中，从获得性和安全性出发，优选硬脂酸金属盐，特别从经济性出发，最优选选自硬脂酸钙、硬脂酸镁和硬脂酸锌的至少一种的金属皂。金属皂的添加量并无特别限制，但相对于组分(A) 100重量份，金属皂的使用量通常为0.025~5重量份，优选0.05~4重量份。如果金属皂的量过多，制备的固化物的物理性能降低。如果量过少，无法获得所需的脱模性。

<<(E) 补强性二氧化硅>>

作为本发明组分(E)的补强性二氧化硅，使用热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅等。从补强性出发，优选粒子大小为50 $\mu\text{m}$ 以下且比表面积为80 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上的二氧化硅。此外，由于容易获得适于成型的流动性，因此更优选表面处理的二氧化硅，例如用有机硅烷、有机硅氮烷、二有机环聚硅氧烷等处理的二氧化硅。补强性二氧化硅更为具体的例子包括但不限于作为热解法二氧化硅的日本Aerogel Co., Ltd.制造的Aerogel和作为沉淀二氧化硅的日本Silica Industrial Co., Ltd.制造的Nipsil。补强性二氧化硅的添加量并无特别限制。相对于组分(A)，补强性二氧化硅的添加量为0.1~100重量份，优选0.5~80重量份，更优选1~50重量份。如果补强性二氧化硅的添加量小于0.1重量份，补强性的改善不足。如果添加量超过100重量份，固化组合物的作业性降低。本发明的补强性二氧化硅可以单独使用或组合使用。

<<固化性组合物>>

为了对物性进行调整，根据需要可以在本发明的固化性组合物中适当配合各种添加剂，例如阻燃剂、防老剂、填充材料、增塑剂、固化性调整剂、物性调整剂、粘接性给予剂、贮藏稳定性改良剂、溶剂、自由基抑制剂、金属减活剂、臭氧劣化防止剂、磷系过氧化物分解剂、润滑剂、颜料、发泡剂和光固化性树脂。这些各种添加剂可以单独使用或组合使用。

此外，乙烯类聚合物原本就是耐久性优异的聚合物，因此不必使

用防老剂，但可以适当使用以往已知的抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂等。

#### <填充材料>

除了作为组分(E)的补强性二氧化硅外，可以在本发明的固化性组合物中添加各种填充材料。填充材料的例子包括但不限于补强性填充材料，例如木粉、纸浆、棉屑、石棉、玻璃纤维、碳纤维、云母、核桃壳粉、稻壳粉、石墨、硅藻土、白土、二氧化硅（热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、结晶二氧化硅、熔凝硅石、白云石、硅酸酐和硅酸水合物等），和炭黑；填充材料，例如重质碳酸钙、胶态碳酸钙、碳酸镁、硅藻土、煅烧粘土、粘土、滑石、氧化钛、膨润土、有机膨润土、氧化铁、氧化铁红、铝微粉、燧石粉末、氧化锌、活性氧化锌、锌粉、碳酸锌和Shirasu球；以及纤维状填充材料，例如石棉、玻璃纤维和玻璃长丝、碳纤维、Kevlar纤维和聚乙烯纤维。

在这些填充材料中，优选沉淀二氧化硅、热解法二氧化硅、结晶二氧化硅、熔凝硅石、白云石、炭黑、碳酸钙、氧化钛、滑石等。

特别地，为了使用填充材料制备具有高强度的固化物，可以使用主要选自热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅酸酐、硅酸水合物、炭黑、表面处理的微细碳酸钙、结晶二氧化硅、熔凝硅石、煅烧粘土、粘土、活性氧化锌等的填充材料。其中，优选比表面积（根据BET吸附法）为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上，通常为 $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、优选约 $100\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 的超微细二氧化硅粉。更优选表面用有机硅化合物如有机硅烷、有机硅氮烷或二有机聚硅氧烷进行了疏水处理的二氧化硅。

为了制备低强度和高伸长率的固化物，可以使用主要选自氧化钛、碳酸钙、滑石、氧化铁、氧化锌、Shirasu球等的填充材料。通常，对于碳酸钙，如果比表面积小，制备的固化物的断裂强度、断裂伸长率、粘接性和耐候粘接性的改善效果常常不足。随着比表面积的增加，制备的固化物的断裂强度、断裂伸长率、粘接性和耐候粘接性的改善效果更明显。

此外，更优选表面处理剂进行了表面处理的碳酸钙。当使用表

面处理的碳酸钙时，与使用没有进行表面处理的碳酸钙相比，认为本发明的组合物的作业性改善，而且固化性组合物的粘接性和耐候粘接性的改善效果进一步提高。表面处理剂的例子包括有机物，例如脂肪酸、脂肪酸皂和脂肪酸酯，各种表面活性剂和各种偶联剂，例如硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂。其具体例包括但不限于脂肪酸，如己酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸、二十二烷酸和油酸；这些脂肪酸的钠盐、钾盐和其他盐，以及这些脂肪酸的烷基酯。表面活性剂的具体例包括硫酸盐型阴离子表面活性剂，如聚氧乙烯烷基醚硫酸酯和长链醇硫酸酯，以及它们的钠盐、钾盐和其他盐；磺酸盐型阴离子表面活性剂，例如烷基苯磺酸、烷基萘磺酸、石蜡烃磺酸、 $\alpha$ -烯烃磺酸、烷基磺代琥珀酸等，以及它们的钠盐、钾盐和其他盐。相对于碳酸钙，用于处理的表面处理剂的量优选 0.1~20 重量%，更优选 1~5 重量%。如果处理量少于 0.1 重量%，作业性、粘接性和耐候粘接性的改善效果不充分，如果处理量超过 20 重量%，固化性组合物的贮存稳定性降低。

尽管没有限定，但当使用碳酸钙时并且特别期待配合物的触变性和固化物的断裂强度、断裂伸长率、粘接性、耐候粘接性等的改善效果时，优选使用胶态碳酸钙。

另一方面，可以添加重质碳酸钙以降低配合物的粘度，提高容量和降低成本。作为重质碳酸钙，可以根据需要使用如下所述的重质碳酸钙。

重质碳酸钙是通过将天然产的白垩、大理石、石灰石等机械粉碎并加工而制备的。尽管粉碎可以采用干法或湿法，但采用湿法粉碎制备的产品常常使本发明固化性组合物的贮存稳定性降低，因此不优选。通过分级可以获得具有各种平均粒子大小的重质碳酸钙产品。尽管没有特别限定，但当期待固化物的断裂强度、断裂伸长率、粘接性和耐候粘接性的改善效果时，所使用的重质碳酸钙的比表面积优选  $1.5\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选  $2\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ ，进一步优选  $2.4\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ ，特别优选  $3\text{m}^2/\text{g} \sim 50\text{m}^2/\text{g}$ 。如果比表面积小于  $1.5\text{m}^2/\text{g}$ ，改善效果不充

分。当然，当重质碳酸钙只是用来降低粘度或增加容量时，比表面积的范围并不限于上述范围。

比表面积被定义为根据 JIS K 5101 (根据粉末填充层的空气透过性求出比表面积的方法) 进行的空气透过法测定的值。作为测定装置，优选使用 Shimadzu Corporation 制造的比表面积测定器 SS-100 型。

这些填充材料可以根据目的或需要单独使用或组合使用。尽管没有特别限定，但例如，如果根据需要 will 比表面积为  $1.5\text{m}^2/\text{g}$  以上的重质碳酸钙和胶态碳酸钙组合，配合物的粘度上升得到适度抑制，并且可以在很大程度上期待固化物的断裂强度、断裂伸长率、粘接性和耐候粘接性的改善效果。

相对于乙烯类聚合物 100 重量份，填充材料的添加量优选为 5~1000 重量份，更优选 20~500 重量份，特别优选 40~300 重量份。如果填充材料的添加量不足 5 重量份，固化物的断裂强度、断裂伸长率、粘接性和耐候粘接性的改善效果常常不充分。如果添加量超过 1000 重量份，固化性组合物的作业性常常降低。填充材料可以单独使用或组合使用。

#### <微小中空粒子>

此外，为了在不使物性大幅度下降的同时降低重量和减少成本，可以将微小中空粒子和上述补强性填充材料并用。

该微小中空粒子 (以下称为“球”) 并无特别限定。如“Latest functional filler technology” (CMC) 中记载的那样，其例子包括直径 1mm 以下、优选  $500\mu\text{m}$  以下、更优选  $200\mu\text{m}$  以下的无机或有机的中空粒子。特别地，优选使用真比重为  $1.0\text{g}/\text{cm}^3$  以下的微小中空粒子，更优选使用真比重为  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$  以下的微小中空粒子。

无机球的例子包括硅酸类球和非硅酸类球。硅酸类球的例子包括 Shirasu 球、珍珠岩、玻璃球、二氧化硅球和飘尘球，非硅酸类球的例子包括氧化铝球、氧化锆球和碳球。市售的无机球的具体例包括 Shirasu 球，例如 Ijichi Chemical 制造的 Winlite 和 Sanki Kogyo 制造的 Sankilite; 玻璃球，例如 Nippon Sheet Glass 制造的 Caloon、

Sumitomo 3M 制造的 Celstar Z-28、EMERSON & CUMING 制造的 MICRO BALLOON、PITTSBURGE CORNING 制造的 CELAMIC GLASSMODULES 和 3M 制造的 GLASS BUBBLES; 二氧化硅球, 例如 Asahi Glass 制造的 Q-CEL 和 Taiheiyō Cement 制造的 E-SPHERES; 飘尘球, 例如 PFAMARKETING 制造的 CEROSPHERES 和 FILLITE U. S. A 制造的 FILLITE; 氧化铝球, 例如 Showa Denko 制造的 BW; 氧化锆球, 例如 ZIRCOA 制造的 HOLLOW ZIRCONIUM SPHEES; 碳球, 例如 Kureha Chemical 制造的 Kureka sphere 和 GENERAL TECHNOLOGIES 制造的 Carbosphere。

有机球的例子包括热固性树脂球和热塑性树脂球。热固性树脂球的例子包括酚醛树脂球、环氧树脂球和尿素树脂球, 热塑性树脂球的例子包括聚偏氯乙烯球、聚苯乙烯球、聚甲基丙烯酸酯球、聚乙烯醇球和苯乙烯-丙烯酸类树脂球。也可以使用由交联的热塑性树脂构成的球。这里, 球可以为发泡后的球, 或含有发泡剂可以发泡形成球的混合物。

市售的有机球的具体例包括酚醛树脂球, 例如 Union Carbide 制造的 UCAR 和 PHENOLIC MICROBALLOONS; 环氧树脂球, 例如 EMERSON & CUMING 制造的 ECCOSPHERES; 尿素树脂球, 例如 EMERSON & CUMING 制造的 ECCOSPHERES VF-0; 聚偏氯乙烯球, 例如 DOW CHEMICAL 制造的 SARAN MICROSPHERES、Nippon Filament 制造的 Expancel 和 Matsumoto Yushi-Seiyaku 制造的 Matsumoto Microsphere; 聚苯乙烯球, 例如 ARCO POLYMERS 制造的 DYLITE EXPANDABLE POLYSTYRENE 和 BASF WYANDOTE 制造的 EXPANDABLE POLYSTYRENE BEADS; 交联型苯乙烯-丙烯酸树脂球, 例如 Japan Synthetic Rubber 制造的 SX863(P)。

这些球可以单独使用, 或将两种以上混合使用。还可以使用其表面用脂肪酸、脂肪酸酯、松香、松香酸木素、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、氧化铝偶联剂、聚丙二醇等进行处理以改善配合物的分散性和作业性的球。这些球的使用目的在于: 在不使固化物物性中的柔软性和伸长率/强度下降的情况下减轻重量和减少成本。

尽管没有特别限定, 但相对于乙烯类聚合物 100 重量份, 球的含

量优选 0.1~50 重量份，更优选 0.1~30 重量份。如果含量小于 0.1 重量份，减轻重量的效果小，如果含量大于 50 重量份，固化物机械性能中的拉伸强度常常会降低。当球的比重为 0.1 以上时，球的含量优选 3~50 重量份，更优选 5~30 重量份。

#### <增塑剂>

可以使用的增塑剂并无特别限定，可以根据目的如物性的调整 and 性能的调整，从下述增塑剂中选取：邻苯二甲酸酯，例如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯和邻苯二甲酸丁苄酯；非芳香族二元酸酯类，例如己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二丁酯和丁二酸异癸酯；脂肪族酯类，例如油酸丁酯和乙酰蓖麻油酸甲酯；聚亚烷基二醇的酯类，例如二甘醇二苯甲酸酯、三甘醇二苯甲酸酯和季戊四醇酯；磷酸酯类，例如磷酸三甲苯酯和磷酸三丁酯；偏苯三酸酯类；聚苯乙烯类，例如聚苯乙烯和聚 $\alpha$ -甲基苯乙烯；聚丁二烯、聚丁烯、聚异丁烯、丁二烯-丙烯腈共聚物和聚氯丁二烯；氯化石蜡类；烃油，例如烷基联苯和部分氢化三联苯；操作油；聚醚类，例如聚醚多元醇，例如聚乙二醇、聚丙二醇和聚丁二醇，和将这些聚醚多元醇的羟基转化为酯基、醚基等而得到的衍生物；环氧增塑剂类，例如环氧大豆油和苄基环氧硬脂酸酯；由二元酸，例如癸二酸、己二酸、壬二酸或邻苯二甲酸与二元醇，例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇或二丙二醇制备的聚酯类增塑剂；以及乙烯类聚合物，例如丙烯酸类增塑剂，其通过使用各种方法聚合乙烯基类单体而制备。

其中，通过使用数均分子量为 500~15000 的高分子量增塑剂，可以调节固化性组合物的粘度以及由该组合物固化而制备的固化物的机械性能，例如拉伸强度和伸长率。与分子中不含有聚合物成分的低分子量增塑剂相比，还可以将初期的物性维持更长时间，当用醇酸涂料涂布该固化物时，可以改善干燥性（也称为“涂布性”）。此外，尽管没有限定，但高分子量增塑剂可以含有或不含有官能团。

尽管以上说明了数均分子量为 500~15000 的高分子量增塑剂，但数均分子量优选 800~10000，更优选 1000~8000。如果分子量过低，

由于热或降雨增塑剂随时间推移而流出，因此不能在长时间内维持其初期的物性，有时醇酸涂料的涂布性也不能改善。如果分子量过高，粘度增加从而使作业性下降。

在这些高分子量增塑剂中，优选与乙烯类聚合物相容的高分子量增塑剂。从相容性、耐候性和耐热性出发，特别优选乙烯类聚合物。在乙烯类聚合物中，优选（甲基）丙烯酸类聚合物，更优选丙烯酸类聚合物。该丙烯酸类聚合物的合成方法包括传统的溶液聚合和用于在不存在溶剂下合成丙烯酸类聚合物的方法。对于本发明的目的，更优选采用后者的方法合成的丙烯酸类增塑剂，原因在于该增塑剂是在不存在溶剂或链转移剂的情况下，采用高温连续聚合（参照 USP4414370、特开昭 59-6207、特公平 5-58005、特开平 1-313522 和 USP5010166）制备的。其例子包括但不限于 Toagosei UP series（参照 Kogyo Zairyo（Engineering Materials），October, 1999）。当然，作为另一合成方法，可以使用活性自由基聚合。根据该方法，可以制备分子量分布窄且粘度低的聚合物，因此优选。此外，更优选原子转移自由基聚合，但并不限于此。

高分子量增塑剂的分子量分布并无特别限定，优选窄分子量分布。优选分子量分布小于 1.8，更优选 1.7 以下，进一步优选 1.6 以下，进一步优选 1.5 以下，特别优选 1.4 以下，最优选 1.3 以下。

包括上述高分子量增塑剂的增塑剂可以单独使用或组合使用，但不是必须的。除了高分子量增塑剂外，根据需要在不对物性产生不良影响的程度还可以使用低分子量增塑剂。

这些增塑剂可以在聚合物制造过程中添加。

增塑剂的使用量并无特别限定，但相对于乙烯类聚合物 100 重量份，其为 5~150 重量份，优选 10~120 重量份，更优选 20~100 重量份。如果使用量小于 5 重量份，无法体现增塑剂的效果，如果超过 150 重量份，固化物的机械强度不足。

除了上述的增塑剂外，在本发明中还可以使用下述的反应性稀释剂。反应性稀释剂的例子包括每分子中具有至少 1 个可氢化硅烷化反

应的链烯基或炔基的有机化合物。该化合物在固化前使组合物的粘度降低，在固化反应中由于氢化硅烷化反应而与含有氢化甲硅烷基的化合物(II)的Si-H基结合从而进入到网状结构中。因此，在本发明中，可以无限制地使用任何每分子中具有至少1个可氢化硅烷化反应的链烯基或炔基的有机化合物。从与本发明的乙烯类聚合物(I)良好的相容性出发，优选具有极性基团如酯基的化合物。由于相容性提高，因此优选化合物的分子量尽可能小。但是，只要显示理想的相容性，分子量可以高到一定程度。从作为本发明组合物特征的耐热性、耐候性等出发，更优选反应性稀释剂化合物不含有对于氢化硅烷化显示低活性的碳-碳不饱和键。

如果将能在固化过程中挥发的低沸点化合物用作反应性稀释剂化合物，则在固化过程中产生形状变化或者挥发物对环境也产生不良影响。因此，特别优选常温下具有100℃以上沸点的有机化合物。反应性稀释剂化合物的具体例包括但不限于：1-辛烯、4-乙烯基环己烷、醋酸烯丙酯、1,1-二乙酰氧基-2-丙烯、1-十一碳烯酸甲酯和8-乙酰氧基-1,6-辛二烯。

另一方面，只要不阻碍由于乙烯类聚合物(I)和含有氢化甲硅烷基的化合物(II)之间的氢化硅烷化反应而形成三维交联结构，反应性稀释剂化合物的添加量并无特别限制。即，当反应性稀释剂化合物的添加量过量时，含有氢化甲硅烷基的化合物(II)的Si-H基由于与反应性稀释剂化合物的不饱和基团的氢化硅烷化反应而消耗，有时由乙烯类聚合物(I)形成的三维交联结构变得不充分。

相对于乙烯类聚合物(I)100重量份，反应性稀释剂化合物的使用量为0.1~100重量份，优选为0.5~70重量份，特别优选1~50重量份。

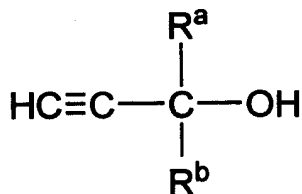
#### <溶剂>

可以添加的溶剂的例子包括芳香族烃类溶剂，例如甲苯和二甲苯；酯类溶剂，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯和乙酸溶纤剂；和酮类溶剂，例如甲基乙基酮、甲基异丁基酮和二异丁基酮。这些溶

剂可以在聚合物的制造过程中使用。

#### <固化性调节剂>

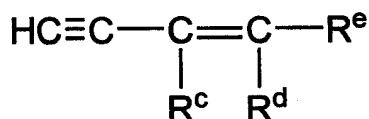
可以使用的固化性调节剂的例子包括含有脂肪族不饱和键的化合物。其例子包括下式所示的炔属醇类：



(式中  $\text{R}^a$  和  $\text{R}^b$  可以相同或不同，均表示氢原子、具有 1~10 个碳原子的烷基、或具有 6~10 个碳原子的芳基， $\text{R}^a$  和  $\text{R}^b$  可以相互连接)。

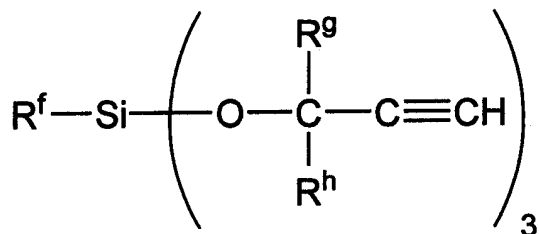
在这些炔属醇类中， $\text{R}^a$  和  $\text{R}^b$  的体积大小在很大程度上与贮存稳定性相关。因此，由于高温下优异的贮存稳定性，特别优选  $\text{R}^a$  和  $\text{R}^b$  体积大的炔属醇。但是，如果  $\text{R}^a$  和  $\text{R}^b$  的体积过大，尽管贮存稳定性优异，但固化性降低。因此，重要的是选择贮存稳定性和固化性良好平衡的炔属醇。贮存稳定性和固化性良好平衡的炔属醇的例子包括 2-苯基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔基-1-环己醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-己炔-3-醇、3-乙基-1-戊炔-3-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇和 3-甲基-1-戊炔-3-醇。

除了炔属醇类以外，改善高温下贮存稳定性的含有脂肪族不饱和键的化合物的例子包括下式所示的烯-炔化合物：



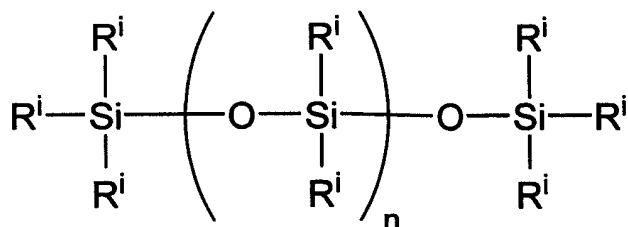
(式中， $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$  和  $\text{R}^e$  可以相同或不同，均表示氢原子或具有 1~6 个碳原子的烃基， $\text{R}^c$ 、 $\text{R}^d$  和  $\text{R}^e$  的碳原子总数为 2~6；当  $\text{R}^c$  和  $\text{R}^d$ ，或  $\text{R}^d$  和  $\text{R}^e$  为烃基时， $\text{R}^c$  和  $\text{R}^d$ ，或  $\text{R}^d$  和  $\text{R}^e$  可以相互结合)；

下式所示的硅烷化合物：



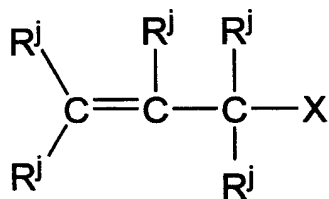
(式中,  $\text{R}^f$ 、 $\text{R}^g$ 和 $\text{R}^h$ 可以相同或不同, 均表示具有1~10个碳原子的烃基;  $\text{R}^g$ 和 $\text{R}^h$ 可以相互结合);

下式所示的聚硅氧烷化合物:



(式中,  $\text{R}^i$ 可以相同或不同, 均表示具有1~10个碳原子的烃基, 至少1个 $\text{R}^i$ 具有炔属不饱和键;  $n$ 为1~10的整数);

下式所示的烯烃类化合物:



(式中,  $\text{R}^j$ 可以相同或不同, 均表示氢原子、卤素或具有1~10个碳原子的1价烃基;  $\text{X}$ 为卤素基团, 例如氯或溴, 或烷氧基); 烯醇的脂肪族羧酸酯, 例如醋酸乙烯酯; 环四乙烯基硅氧烷; 含有脂肪族不饱和键的腈类, 例如2-戊烯腈; 乙炔二羧酸烷基酯; 马来酸酯; 和二有机基富马酸酯。

只要固化性调节剂均匀地分散在组分(A)和(B)中, 固化性调节剂的使用量几乎可以任意选择。优选相对于组分(C), 即氢化硅烷化催化剂, 其使用量为2~10000摩尔当量。固化性调节剂可以单独使

用或组合使用。

### <粘接性给予剂>

当本发明的固化性组合物单独用作成型橡胶时，不必添加粘接性给予剂。但是，当必要时，例如与固化性组合物一起使用另一种基材进行双色成型时，在不显著阻碍乙烯类聚合物（I）和含有氢化甲硅烷基的化合物（II）之间的交联，没有显著影响制备的固化物的物性，以及没有影响本发明所获得的脱模性的程度上，可以添加粘接性给予剂。可以没有限制地使用任何对固化性组合物给予粘接性的粘接性给予剂。作为粘接性给予剂，优选含有交联性甲硅烷基的化合物，更优选硅烷偶联剂。其具体例包括烷基烷氧基硅烷类，例如甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷和正丙基三甲氧基硅烷；烷基异丙烯氧基硅烷，例如二甲基二异丙烯氧基硅烷和甲基三异丙烯氧基硅烷；含有乙烯基型不饱和基的硅烷类，例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷和 $\gamma$ -丙烯酰氧丙基甲基三乙氧基硅烷；有机硅蜡类；聚硅氧烷类。

其中，优选分子中同时含有环氧基、（甲基）丙烯酸基、异氰酸酯基、三聚异氰酸酯基、氨基甲酸酯基、氨基、巯基、羧基等具有碳原子和氢原子之外原子的有机基和交联性甲硅烷基的硅烷偶联剂。其具体例包括：作为具有异氰酸酯基的烷氧基硅烷类的 $\gamma$ -异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸酯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸酯基丙基甲基二甲氧基硅烷等具有异氰酸酯基的硅烷类；作为具有三聚异氰酸酯基的烷氧基硅烷类的三（三甲氧基甲硅烷基）三聚异氰酸酯等三聚异氰酸酯硅烷类；作为具有氨基的烷氧基硅烷类的 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基二乙氧基硅烷、N-（ $\beta$ -氨基乙基）- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-（ $\beta$ -氨基乙基）- $\gamma$ -氨基丙基二甲氧基硅烷、N-（ $\beta$ -氨基乙基）- $\gamma$ -氨基丙基甲基三乙氧基硅烷、N-（ $\beta$ -氨基乙基）- $\gamma$ -氨基丙基甲基二乙氧基硅

烷、 $\gamma$ -脲基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙烯基苄基- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷等具有氨基的硅烷类；作为具有巯基的烷氧基硅烷类的 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷等具有巯基的硅烷类；作为具有羧基的烷氧基硅烷类的 $\beta$ -羧基乙基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -羧基乙基苄基二(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N- $\beta$ -(羧基甲基)氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷等羧基硅烷类；具有卤素的烷氧基硅烷类的 $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷等的具有卤素的硅烷类等。

此外，将其改性的衍生物氨基改性甲硅烷基聚合物、甲硅烷基化氨基聚合物、不饱和氨基硅烷络合物、苄基氨基长链烷基硅烷、氨基甲硅烷基化聚硅氧烷、甲硅烷基化聚酯等也可以作为硅烷偶联剂使用。

其中，从固化性和粘接性方面来看，更优选分子中具有环氧基或(甲基)丙烯酸基的烷氧基硅烷类。其更为具体的例子包括作为具有环氧基的烷氧基硅烷类的 $\gamma$ -环氧环丙基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧环丙基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧环丙基丙基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧环丙基丙基甲基二异丙烯氧基硅烷等；作为具有(甲基)丙烯酸基的烷氧基硅烷类的 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷等。这些可以单独使用或组合使用。

为了进一步提高粘接性，也可以将交联性甲硅烷基缩合催化剂与上述粘接性给予剂并用。作为交联性甲硅烷基缩合催化剂，可举出二月桂酸二丁基锡、二乙酰基丙酮酸二丁基锡、二甲氧基二丁基锡、辛酸锡等有机锡化合物；乙酰基丙酮酸铝等有机铝化合物；四异丙氧基钛、四丁氧基钛等有机钛化合物。

作为硅烷偶联剂以外的粘接性给予剂的具体例包括但不限于环氧树脂、苯酚树脂、硫、钛酸烷基酯类、芳香族聚异氰酸酯。

上述粘接性给予剂优选相对于乙烯类聚合物(Ⅰ)100重量份混合0.01~20重量份。在不足0.01重量份时,粘接性的改善效果小,超过20重量份时对固化物物性有不良影响。优选0.1~10重量份,更优选0.5~5重量份。

上述的粘接性给予剂可以单独使用或组合使用。

#### <<固化物的制作方法>>

乙烯类聚合物(Ⅰ)和含有氢化甲硅烷基的化合物(Ⅱ)可以以任意比例混合。从固化性方面出发,链烯基与氢化甲硅烷基的摩尔比优选为5~0.2的范围,更优选为2.5~0.4。如果摩尔比超过5,固化变得不足,只能制备强度小且发粘的固化物。如果摩尔比小于0.2,甚至在固化后还有大量的活性氢化甲硅烷基残留在固化物中,产生开裂和空隙,从而不能制备均匀且具有强度的固化物。

在本发明中,由于固化性组合物是在贵金属催化剂存在下通过Si-H基加成到链烯基的反应而固化的,因此固化速度非常快,这对直线生产系统是不利的。热固化温度特别优选100~180℃。如果温度低于100℃,由于组合物的高贮存稳定性而使固化反应几乎不能进行。如果温度超过100℃,氢化硅烷化反应迅速进行,从而可以在短时间内制备固化物。

由于本发明的固化性组合物即使在相当高的温度下也具有高贮存稳定性,因此可以在更低的粘度下对组合物进行处理,从而适于高温液体注射成型等。

在本发明中,优选在30℃以上、小于100℃的温度范围内使固化性组合物流动,更优选40℃以上、不足80℃。

此外,在本发明中,优选在30℃以上、小于100℃的温度范围内使固化性组合物流动,同时边使固化性组合物在30℃以上流动边进行固化反应。即,本发明的固化性组合物也可以用作注射成型(RIM、LIM等)用树脂。

## <<成型方法>>

当使用本发明的固化性组合物作为成形体时，成型方法没有特别的限定，可以使用一般使用的任何成形方法。成型方法的例子包括浇铸成型、压缩成型、传递成型、注射成型、挤出成型、旋转成型、中空成型、热成型。从可以自动化、连续化，生产性优异的观点出发，特别优选注射成型

## <<用途>>

本发明的固化性组合物可以在各种用途中使用。其例子包括但不限于太阳能电池背面密封材等的电器、电子部件材料；电线和电缆用绝缘被覆材料等电绝缘材料；涂布材料；发泡体；电器电子用包装材料；薄膜；垫圈；注塑材料；人工大理石；各种成型材料；以及铁丝网玻璃或夹层玻璃断面（切断部）的防锈和防水用密封材料。

进一步，从本发明的固化性组合物得到的显示橡胶弹性的成形体可以主要用于各领域的垫圈、密封材料类。在汽车领域，作为主体部件，可以使用在为保持气密的密封材、玻璃防振动材、车体部位的防振材、特别是玻璃窗密封垫圈和门玻璃用垫圈中。作为机箱部件，可以使用在防振、防声音用的发动机和悬浮橡胶，特别是使用在发动机安装橡胶（engine mount rubber）中。作为发动机部件，可以使用在冷却用、燃料供给用、排气控制用等的软管类、发动机油用密封材料等中。另外，也可以使用在排气清洁装置部件、刹车部件中。家电领域中，可以使用在密封材料、O环、皮带等中。具体地，可以使用在照明器具用的装饰类、防水密封材料类、防振橡胶类、防虫密封材料、清洁器用的防振、吸音和空气密封材、电温水器用的防滴面、防水密封材料、加热部密封材、电极部密封材、安全阀流通孔板、酒瓶用的软管类、防水密封材料、电磁阀、蒸汽炉边缘和保温瓶做饭电器用防水密封材料、给水桶密封材料、吸水阀、接受水密封材料、连接软管、皮带、保温加热部密封材料、吹蒸汽口密封材料等燃烧机器用的油密封材料、O环、排水密封材料、加压软管、送风软管、送/吸气密封材、防振橡胶、给油口密封材料、油量表密封材料、送油管、流量孔

板阀、送气管等，音响机器用的扬声器垫圈、扬声器边缘、旋转工作台片材、皮带、皮带轮等中。在建筑领域中，可以使用在结构用垫圈（铲斗垫圈）、空气膜结构房屋用材料、防水材料、定型密封材料、防振材料、防音材料、定滑轮、滑动材料等中。在体育领域中，可以利用在作为运动地板的全天候型铺装材料、体育馆地板等中，作为运动服的鞋底材料、中底层材料等，作为球技用球的高尔夫球用。在防振橡胶领域中，可以使用在汽车用防振橡胶、铁道车辆用防振橡胶、航空机用防振橡胶、防船舷材用等中。在海洋、土木领域中，可以使用在作为结构用材料的橡胶伸缩用把手、轴承、止水板、防水片材、橡胶障、弹性铺装、防振垫、防护体等，作为工程副材料的橡胶模边框、橡胶填充物质、橡胶套筒、海绵垫、灰泥管、灰泥粗过滤器等，作为工程辅助用材料的橡胶片材类、中空管等，作为安全对策商品用的橡胶浮标、消音材等，作为环境保全商品用的油围墙、泥巴围墙、防污材料、海下管、挖泥作业管、油泡沫分离器等中。此外，还可以使用在板橡胶、垫、泡沫板等中。

### 实施例

以下对本发明的实施例和比较例进行说明。但是，本发明并不限于这些实施例。

在下述的实施例和比较例中，“份”和“%”分别表示“重量份”和“重量%”。在实施例中，“三胺”为“五甲基二亚乙基三胺”。

在下述的实施例中，“数均分子量”和“分子量分布（重均分子量与数均分子量的比）”通过使用凝胶渗透色谱法（GPC），以聚苯乙烯标准样品为基础算出。在GPC中，使用交联聚苯乙烯凝胶填充的GPC柱（shodex GPC K-804；Showa Denko制造），使用氯仿作为GPC溶剂。

使用以下四个标准对固化物的脱模性进行评价。

- ◎：固化物可以容易地从模具中取出。
- ：尽管经历一些粘连，但固化物从模具中取出。
- △：由于粘连，固化物部分残留在模具中。

X: 由于粘连, 固化物不能从模具中取出。

(制造例 1)

在带有搅拌器和夹套的 250L 反应器中装入 CuBr (1.11kg), 用氮气将反应器置换。加入乙腈 (5.0kg), 在夹套中通入温水, 在 70℃ 下搅拌 15 分钟。向其加入丙烯酸丁酯 (6.6kg)、丙烯酸乙酯 (9.5kg)、丙烯酸甲氧基乙酯 (7.8kg)、2,5-二溴己二酸二乙酯 (3.09kg) 和乙腈 (5.0kg) 的混合物, 再在 70℃ 下搅拌约 30 分钟。加入五甲基二亚乙基三胺 (以下称为“三胺”) 引发反应。在反应过程中适当向反应混合物中添加三胺, 在内部温度约 70℃ ~ 80℃ 下进行聚合。在聚合工序中使用的三胺的总量为 45g。反应开始 4 小时后, 在 80℃、减压下通过加热搅拌将未反应的单体和乙腈馏去。在浓缩物中加入乙腈 (29.9kg)、1,7-辛二烯 (28.4kg) 和三胺 (446g), 继续搅拌 6 小时。在 80℃、减压下对混合物进行搅拌以馏去乙腈和未反应的 1,7-辛二烯, 进行浓缩。在浓缩物中加入甲苯 (120kg) 使聚合物溶解。用袋滤器 (HAYWARD 制造, 滤布公称孔径: 1 $\mu$ m) 将聚合物混合物中的固体铜过滤掉。在滤液中添加 Kyowaad 500SH (Kyowa Chemical 制造; 相对于 100 重量份共聚物为 2 重量份) 和 Kyowaad 700SL (Kyowa Chemical 制造; 相对于 100 重量份共聚物为 2 重量份), 在氧和氮的混合气氛 (氧浓度 6%) 中、120℃ 下搅拌 2 小时。将混合物中的不溶物滤出。将滤液浓缩, 得到共聚物。将共聚物在 180℃ 下加热 12 小时 (在 10 托或小于 10 托的减压下), 通过脱挥发分作用使 Br 基从共聚物中脱离。

在共聚物中添加甲苯 (相对于 100 重量份共聚物为 100 重量份)、Kyowaad 500SH (Kyowa Chemical 制造; 相对于 100 重量份共聚物为 2 重量份)、Kyowaad 700SL (Kyowa Chemical 制造; 相对于 100 重量份共聚物为 2 重量份) 和受阻酚类抗氧化剂 (Irganox 1010; Ciba Specialty Chemicals 0.05 份), 在氧和氮的混合气氛 (氧浓度 6%) 中、130℃ 下搅拌 4 小时。将混合物中的不溶物滤出。通过将滤液浓缩, 得到末端具有链烯基的共聚物, 即末端具有链烯基的聚 (丙烯酸丁酯、

丙烯酸乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯)共聚物[P1]。

共聚物[P1]的数均分子量为18000,分子量分布为1.1。通过<sup>1</sup>H NMR分析测定的每一个共聚物分子中引入的链烯基的平均数为1.9。

(实施例1)

在100份制造例1中制备的共聚物[P1]中加入20份Aerogel R974(初级粒子的平均尺寸为12nm: Japan Aerogel 制造)作为补强性二氧化硅和1份硬脂酸镁(商品名SM-1000, Sakai Chemical 制造)作为金属皂,使用涂料用三辊磨碎机进行充分混合。在共聚物[P1]中加入线型硅氧烷(每个分子中含有平均5个氢化甲硅烷基和平均5个 $\alpha$ -甲基苯乙烯基: Si-H基含量3.70mmol/g)以使线型硅氧烷中SiH基为共聚物[P1]的链烯基的1.8当量。添加0价铂的1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷络合物的二甲苯溶液( $1.32 \times 10^{-5}$  mmol/ $\mu$ l),其添加量换算为铂,为共聚物[P1]的链烯基的 $5 \times 10^{-4}$ 摩尔当量,进一步均匀混合。在真空烘箱中、50℃下将制备得到的固化性组合物充分脱气,然后注入由不锈钢制成的模具中。在150℃下进行100分钟加压硫化,其后立刻(趁固化物热时)评价脱模性。结果示于表1。

(实施例2)

除了使用1份硬脂酸钙(商品名SC-100, Sakai Chemical 制造)作为金属皂外,与实施例1同样地对脱模性进行评价。结果示于表1。

(实施例3)

除了使用1份硬脂酸锌(商品名SZ-100, Sakai Chemical 制造)作为金属皂外,与实施例1同样地对脱模性进行评价。结果示于表1。

(实施例4)

除了使用1份硬脂酸锌(商品名SZ-100, Sakai Chemical 制造)作为金属皂,并且在加压硫化后在评价脱模性前将模具冷却到室温外,与实施例1同样地对脱模性进行评价。结果示于表1。

(实施例5)

除了使用0.5份硬脂酸锌(商品名SZ-100, Sakai Chemical 制造)作为金属皂外,与实施例1同样地对脱模性进行评价。结果示于

表 1。

(实施例 6)

除了使用 0.5 份硬脂酸锌 (商品名 SZ-P, Sakai Chemical 制造) 作为金属皂外, 与实施例 1 同样地对脱模性进行评价。结果示于表 1。

(实施例 7)

除了使用 0.5 份硬脂酸锌 (商品名 SZ-P, Sakai Chemical 制造) 作为金属皂, 并且在 200℃ 下进行 10 分钟加压硫化外, 与实施例 1 同样地对脱模性进行评价。结果示于表 1。

(实施例 8)

除了使用 3,5-二甲基-1-己炔-3-醇 (商品名 Surfinol 61, Nissin Chemical 制造) 作为固化性调整剂, 其量为共聚物 [P1] 中链烯基的  $30 \times 10^{-4}$  摩尔当量外, 与实施例 1 同样地对脱模性进行评价。结果示于表 1。

(实施例 9)

除了使用 1 份月桂酸锌 (商品名 LZ-P, Sakai Chemical 制造) 作为金属皂外, 与实施例 1 同样地对脱模性进行评价。结果示于表 1。

(比较例 1)

除了不添加金属皂外, 与实施例 1 同样地对脱模性进行评价。结果示于表 1。

(比较例 2)

除了不添加金属皂并且在 200℃ 下进行 10 分钟加压硫化外, 与实施例 1 同样地对脱模性进行评价。结果示于表 1。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
脱模性	○	○	●	○	●	●

表 1 (续)

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1	比较例 2
脱模性	○	○	△	×	×

如表 1 中的比较例 1 和 2 所示, 当没有使用金属皂时, 脱模性不足。从实施例 1~8 可以看到, 本发明的固化性组合物具有优异的脱模性。

通过使用含有链烯基的乙烯类聚合物、含有氢化甲硅烷基的化合物、氢化硅烷化催化剂和金属皂作为必需组分, 可以提供具有优异脱模性的成型用固化性组合物。该乙烯类聚合物优选通过活性自由基聚合制备, 更优选通过原子转移自由基聚合制备, 这样可以严格地控制分子量和官能度, 从而使物理性能的准确控制成为可能。