

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812266.9

[51] Int. Cl.

C08L 75/08 (2006.01)

C08L 57/00 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

C08L 85/00 (2006.01)

C08G 18/83 (2006.01)

C08G 77/458 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1283721C

[51] Int. Cl. (续)

C09J 175/08 (2006.01)

[22] 申请日 2003.5.29 [21] 申请号 03812266.9

[30] 优先权

[32] 2002.5.29 [33] JP [31] 155469/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/006773 2003.5.29

[87] 国际公布 WO2003/099929 日 2003.12.4

[85] 进入国家阶段日期 2004.11.29

[71] 专利权人 小西株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 佐藤慎一 井上文子 森茂树

野村幸弘

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

代理人 钟 晶

权利要求书 4 页 说明书 30 页

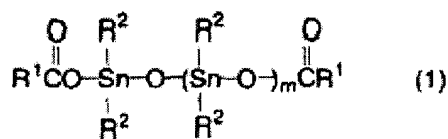
[54] 发明名称

固化性树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供以主链是聚氧化烯聚合物、在其分子末端具有反应性硅基、在分子内具有取代脲键的硅烷化聚氨酯系树脂(A)、沸点高于等于 250℃ 的稀释剂(B)以及固化催化剂(C)作为主成分的组合物,该固化催化剂(C)是以通式(1)表示的聚(二烷基锡酮)二羧酸酯和以通式 $R_n^3Si(OR^4)_{4-n}$, (2) 表示的硅酸酯化合物的反应生成物。

1. 固化性树脂组合物，其是包括 100 质量份的主链是聚氧化烯聚合物、在其分子末端具有反应性硅基、在分子内具有取代脲键的硅烷化聚氨酯系树脂 (A)、1~50 质量份的沸点高于等于 250℃ 的稀释剂 (B)、及 0.1~10 质量份的固化催化剂 (C) 的固化性树脂组合物，该固化催化剂 (C) 是以下述通式 (1) 表示的聚(二烷基锡酮)二羧酸酯和以下述通式 (2) 表示的硅酸酯化合物的反应生成物；

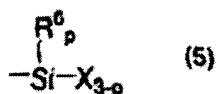


式中， R^1 和 R^2 表示碳原子数为 1~12 的取代或非取代的烃基， m 分别表示 0 或者大于等于 1 的整数， R^1 和 R^2 可以相同，也可以不同；



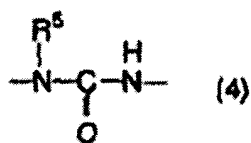
式中， R^3 和 R^4 表示碳原子数为 1~4 的烷基或碳原子数 1~10 的烃基， n 分别表示 0~3 的整数， R^3 和 R^4 可以相同，也可以不同，在多个 R^3 存在的情况， R^3 可以各自相同，也可以不同，在多个 R^4 存在时， R^4 可以各自相同，也可以不同；

在硅烷化聚氨酯系树脂 (A) 中，所述反应性硅基用下述通式 (5) 表示，

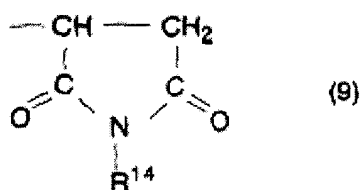
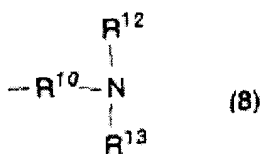
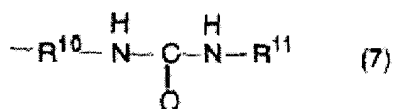
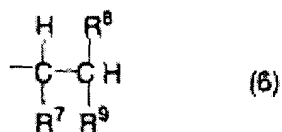


式中， R^6 表示碳原子数为 1~20 的取代或非取代的有机基团， X 表示羟基或水解性基团， p 表示 0、1 或 2，在 R^6 存在多个时， R^6 可以各自相同，也可以不同，在 X 存在多个时， X 可以各自相同，也可以不同；

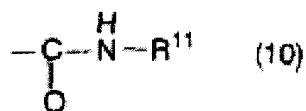
所述取代脲键用下述通式 (4) 表示，



式中， R^5 表示以下述通式（6）、下述通式（7）、下述通式（8）或者下述通式（9）表示的基团，苯基，或者碳原子数为 1~20 的取代或非取代的有机基团，

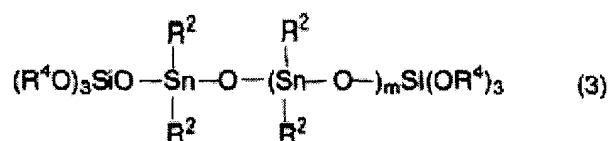


式中， R^7 表示氢原子或 $-\text{COOR}^{15}$ ， R^8 表示氢原子或甲基， R^9 表示 $-\text{COOR}^{16}$ 或氰基， R^{10} 表示碳原子数为 1~20 的取代或非取代的二价有机基团， R^{11} 表示可以含有分子量小于等于 500 的硅原子的有机基团， R^{12} 和 R^{13} 表示上述通式（6）或下述通式（10）， R^{11} 与上述定义相同， R^{14} 表示苯基、环己基或碳原子数为 1~20 的取代或非取代的一价有机基团， R^{12} 和 R^{13} 可以相同，也可以不同， R^{15} 和 R^{16} 表示分子量小于等于 500 的有机基团。



2. 根据权利要求 1 所述的固化性树脂组合物, 其中, 上述 R^3 和 R^4 表示碳原子数为 1~4 的烷基, 上述 m 为大于等于 1 的整数。

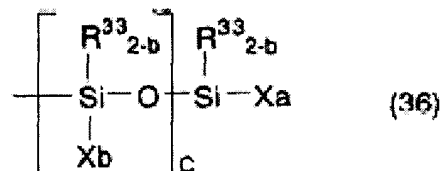
3. 根据权利要求 2 所述的固化性树脂组合物, 其中, 上述固化催化剂(C) 是以下述通式 (3) 表示的聚(二烷基锡酮)二硅酸酯化合物:



式中, R^2 与权利要求 1 的记载定义相同, R^4 和 m 与权利要求 2 的记载定义相同。

4. 根据权利要求 1~3 中的任一项所述的固化性树脂组合物, 其中, 每 100 质量份所述硅烷化聚氨酯系树脂(A), 含有 5~500 质量份由含聚合性乙烯基的单体发生聚合而形成的烯类聚合物(D)。

5. 根据权利要求 1~3 中的任一项所述的固化性树脂组合物, 其中, 每 100 质量份所述硅烷化聚氨酯系树脂(A), 含有 5~1000 质量份改性硅酮树脂(E), 所述改性硅酮树脂为具有下述通式(36)的反应性硅基的氧化烯系聚合物:



式中, X 表示羟基或水解性基团, R^{33} 是碳原子数为 1~20 的一价烃或者以式 $(\text{R}'')_3-\text{SiO}-$ 表示的基团, R'' 是碳原子数为 1~20 的一价烃, 3 个 R'' 可以相同, 也可以不同, a 表示 0、1、2 或 3, b 表示 0、1 或 2, c 表示 1~19 的整数, 在 X 和 R^{33} 大于等于 2 个时, 其可以相同, 也可以不同。

6. 根据权利要求 1~3 中的任一项所述的固化性树脂组合物，其中，所述稀释剂（B）其分子量小于等于 1000，具有选自羟基、烯丙基、烷基和氨基的基团。

固化性树脂组合物

技术领域

本发明是关于适用于适应环境的粘合剂、密封剂、涂料等的固化性树脂组合物。

背景技术

作为具有水解性硅基的聚合物的固化催化剂，通常已知有钛酸酯化合物、羧酸锡化合物、胺类等。主要使用二烷基锡化合物。

但是，这些固化催化剂，固化速度慢。因此，提出使用二烷基锡氧化物或者羧酸酯和烷氧基硅烷或酯化合物的反应生成物作为固化催化剂（特公昭 59-38989 号、特公平 1-58219 号、特公平 2-22105 号、特开昭 58-57460 号公报等）。通过这些有机硅酸锡化合物的使用，与使用上述二烷基锡化合物的情况相比，固化速度变快，但是并非足够。因此，希望开发具有更快的固化速度的催化剂。

另一方面，从污染室内空气等问题来看，希望不含沸点小于等于 250℃ 的稀释剂的、适应环境的粘合剂等。但是，在使用沸点高于等于 250℃ 的稀释剂的情况下，粘合强度的出现往往会显著地变慢。因此，制造快速固化性的粘合剂等是非常困难的。

发明内容

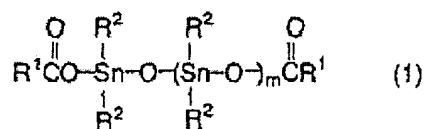
适用于快速固化、且粘合性优良、不含沸点小于等于 250℃ 的稀释剂的适应环境型的粘合剂、密封剂、涂料等的具有反应性硅基的聚氧化烯型固化性树脂组合物是所期望的。

本发明是关于，在特定的硅烷化聚氨酯树脂中配合以特定的式子表示的聚（二烷基锡酮）二羧酸酯和以特定的式子表示的硅酸酯化合物的反应生成物构成的固化催化剂，同时再并用特定的稀释剂。在本说明书中，所谓“聚（二烷基锡酮）二羧酸酯”也包括聚合以外的单烷基锡酮二羧酸酯（关于相同化合物，以下同样）。

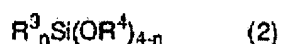
再有，本发明是关于，通过配合使含聚合性乙烯基的单体发生聚合而形成的烯类聚合物，特别得到对金属的粘合力 and 凝集力。

本发明还关于，通过配合改性硅酮树脂，得到低粘度、良好的作业性。

本发明涉及固化性树脂组合物，其是以 100 质量份的主链是聚氧化烯聚合物、在其分子末端具有反应性硅基、在分子内具有取代脲键的硅烷化聚氨酯系树脂 (A)、1~50 质量份的沸点高于等于 250℃ 的稀释剂 (B)、及 0.1~10 质量份的固化催化剂 (C) 为主成分的组合物，该固化催化剂 (C) 是以下述通式 (1) 表示的聚(二烷基锡酮)二羧酸酯和以下述通式 (2) 表示的硅酸酯化合物的反应生成物。

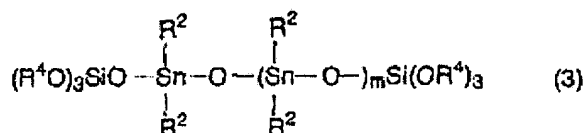


式中， R^1 和 R^2 表示碳原子数为 1~12 的取代或非取代的烃基。 m 分别表示 0 或者大于等于 1 的整数，优选是大于等于 1 的整数。 R^1 和 R^2 可以相同，也可以不同。



式中， R^3 和 R^4 表示碳原子数为 1~4 的烷基或碳原子数 1~10 的烃基，优选是碳原子数 1~4 的烷基。 n 分别表示 0~3 的整数。 R^3 和 R^4 可以相同，也可以不同，在多个 R^3 存在的情况， R^3 可以各自相同，也可以不同，在多个 R^4 存在时， R^4 可以各自相同，也可以不同。

作为该固化催化剂 (C)，优先选择以下述通式 (3) 表示的聚(二烷基锡酮)二硅酸酯化合物。但是，在本说明书中，所谓“聚(二烷基锡酮)二硅酸酯化合物”包括聚合以外的单烷基锡酮二硅酸酯化合物(关于相同化合物，以下同样)。



式中, R^2 、 R^4 和 m 是和上述定义相同。

固化性树脂组合物, 每 100 质量份硅烷化聚氨酯系树脂 (A) 可以含有 5~500 质量份由含聚合性乙烯基的单体聚合而构成的烯类聚合物 (D)。

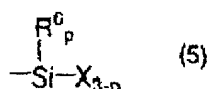
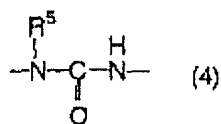
固化性树脂组合物, 每 100 质量份硅烷化聚氨酯系树脂 (A) 可以含有 5~1000 质量份改性硅酮树脂 (E)。

再者, 稀释剂 (B) 只要是沸点高于或等于 250℃, 就没有特别限制, 但分子量优选小于等于 1000, 更优选小于等于 700。另外, 该稀释剂 (B) 优选具有从羟基、烯丙基、氨基选择的基团。

根据本发明的固化性树脂组合物, 固化速度快、初期粘合强度也非常高、而且也充分适应环境问题。由此, 该组合物适用于门窗扇等设备、门和系统厨房等建材、建筑内装用途、土木用途, 以及在音响设备・扩音器、家电等电・电子设备的组装等用途。特别是, 该组合物适用于室内、隧道、暗渠等密闭、封锁的场所中使用的粘合剂、密封剂、涂料等。

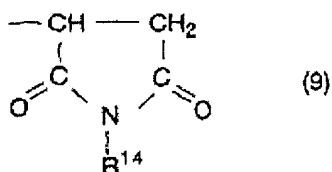
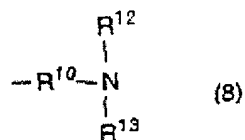
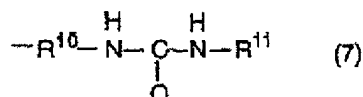
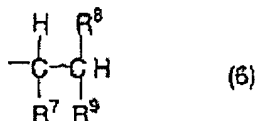
本申请是与 2002 年 5 月 29 日申请的日本国特许申请即特愿 2002-155469 号有关的申请, 由该申请公开的内容在此编入本申请中作为参照。
具体实施方式

作为固化性树脂组合物成分的硅烷化聚氨酯系树脂 (A), 是主链为聚氧化烯聚合物、在其分子末端具有反应性硅基、在分子内具有取代脲键的硅烷化聚氨酯系树脂。硅烷化聚氨酯系树脂 (A) 在其分子内具有以下述通式 (4) 和以下述通式 (5) 表示的基团。

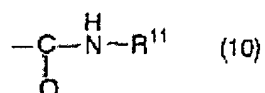


式中, R^5 表示以下述通式 (6)、下述通式 (7)、下述通式 (8) 或者下述通式 (9) 表示的基团, 苯基, 或者碳原子数为 1~20 的取代或非取代的有机基团。 R^6 表示碳原子数为 1~20 的取代或非取代的有机基团。X 表示羟基

或水解性基团。p 表示 0、1 或 2。在 R^5 存在多个时， R^6 可以各自相同，也可以不同。在 X 存在多个时，X 可以各自相同，也可以不同。



式中， R^7 表示氢原子或 $-\text{COOR}^{15}$ 。 R^8 表示氢原子或甲基。 R^9 表示 $-\text{COOR}^{16}$ 或氰基。 R^{10} 表示碳原子数为 1~20 的取代或非取代的二价有机基团。 R^{11} 表示可以含有分子量小于等于 500 的硅原子的有机基团。 R^{12} 和 R^{13} 表示以上述通式 (6) 或下述通式 (10) (式中， R^{11} 是和上述定义相同) 表示的基团。 R^{14} 表示苯基、环己基或碳原子数为 1~20 的取代或非取代的一价有机基团。 R^{12} 和 R^{13} 可以相同，也可以不同。 R^{15} 和 R^{16} 表示分子量小于等于 500 的有机基团。



在上述通式 (5) 中，作为以 X 表示的水解性基团，可举出烷氧基、乙酰氧基、肟基等。特别优选烷氧基。

对于硅烷化聚氨酯系树脂 (A)，其主链是聚氧化烯聚合物，可以通过使

其分子内具有大于等于 1 个选自羟基、伯氨基和仲氨基的基团的化合物（化合物（a））和聚异氰酸酯化合物（化合物（b））发生反应而制造聚氨酯预聚物，进而使聚氨酯预聚物和以下述通式（11）表示的化合物（化合物（c））发生反应来制造。

作为构成化合物（a）的原料的聚氧化烯聚合物，优选在催化剂存在下，使引发剂与单环氧化物等发生反应而制造的羟基末端的聚合物。

作为引发剂可以使用具有大于等于 1 个羟基的羟基化合物等。

作为单环氧化物，可举出环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧己烷、四氢呋喃等。这些不限于使用 1 种，也可以使用大于等于 2 种。

作为催化剂，可举出钾系化合物或铯系化合物等碱金属催化剂、复合金属氰化物络合催化剂、金属（ポリフィリン）催化剂。作为复合金属氰化物络合催化剂，优选以六氰基钴酸锌为主成分的络合物、醚和/或醇络合物。醚和/或醇络合物的组成，实质上可以使用特公昭 46-27250 号公报中记载的组成。作为醚，优选乙二醇二甲醚（甘醇二甲醚）、二乙二醇二甲醚（二甘醇二甲醚）等，从络合物制造时的操作考虑，特别优选甘醇二甲醚。作为醇，例如可举出特开平 4-145123 号公报中记载的醇，特别优选叔丁醇。

作为上述原料聚氧化烯聚合物，优选数均分子量为 500~30000、特别是 2000~20000 的聚氧化烯聚合物。原料聚氧化烯聚合物优选官能团数大于等于 2。具体来说，可举出聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯、聚氧己烯、聚氧四甲撑等。优选的原料聚氧化烯聚合物是 2~6 价的聚氧乙烯多元醇、聚氧丙烯多元醇。特别是，作为聚氧乙烯多元醇，优选聚氧乙烯二醇。作为聚氧丙烯多元醇，优选聚氧丙烯二醇和聚氧丙烯三醇。

化合物（a）已有市售，本发明可以使用这些市售的化合物（a）。作为市售品，例如可举出旭电化工业公司制造的商品名 アデカポリエーテル P-2000、アデカポリエーテル P-3000、アデカポリエーテル PR-5007，旭硝子公司制造的商品名 PML-3005、PML-3010、PML-3012、PML-4002、PML-4010、PML-5005，住友バイエルエレタン公司制造的商品名 Sumiphen3700、SBU-Polyo10319，三井武田ケミカル公司制造的商品名 アクトロール P-28 等。另外，也可以使用在末端具有伯氨基的聚氧丙烯（例

如サンテクノジャパン公司制造的商品名ジェファーミン D-230、D-400、D-2000) 或者在末端具有仲氨基的聚氧丙烯(例如サンテクノジャパン公司制造的商品名ジェファーミン D-230、D-400 或 D-2000 和选自 α 、 β -不饱和羰基化合物、马来酸二酯及丙烯腈的1种或大于等于2种反应而得到的化合物)。

作为化合物(b), 可举出二异氰酸酯化合物、除二异氰酸酯化合物外的聚异氰酸酯化合物、其他等。作为二异氰酸酯化合物, 例如可举出脂肪族、脂环式、芳香脂肪族和芳香族二异氰酸酯化合物。以下, 举出其具体例子。

脂肪族二异氰酸酯化合物: 三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、1, 2-亚丙基二异氰酸酯、1, 2-亚丁基二异氰酸酯、2, 3-亚丁基二异氰酸酯、1, 3-亚丁基二异氰酸酯、2, 4, 4-或2, 2, 4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2, 6-二异氰酸酯己酸甲酯等。

脂环式二异氰酸酯化合物: 1, 3-环戊烯二异氰酸酯、1, 4-环己烷二异氰酸酯、1, 3-环己烷二异氰酸酯、3-异氰酸酯甲基-3, 5, 5-三甲基环己基异氰酸酯、4, 4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯)、甲基-2, 4-环己烷二异氰酸酯、甲基-2, 6-环己烷二异氰酸酯、1, 3-二(异氰酸酯甲基)环己烷、1, 4-二(异氰酸酯甲基)环己烷、异氟尔酮二异氰酸酯等。

芳香脂肪族二异氰酸酯化合物: 1, 3-或1, 4-苯二亚甲基二异氰酸酯或者其混合物、 ω 、 ω' -二异氰酸酯-1, 4-二乙基苯、1, 3-或1, 4-二(1-异氰酸酯-1-甲乙基)苯或者其混合物等。

芳香族二异氰酸酯化合物: 间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、4, 4'-二苯基二异氰酸酯、1, 5-萘二异氰酸酯、4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯、2, 4-或2, 6-苯亚甲基二异氰酸酯、4, 4'-甲苯胺二异氰酸酯、4, 4'-二苯醚二异氰酸酯等。

作为除二异氰酸酯化合物外的聚异氰酸酯化合物, 例如可举出脂肪族、脂环式、芳香脂肪族和芳香族聚异氰酸酯化合物等。以下, 举出其具体例子。

脂肪族聚异氰酸酯化合物: 赖氨酸酯三异氰酸酯、1, 4, 8-三异氰酸酯辛烷、1, 6, 11-三异氰酸酯十一烷、1, 8-二异氰酸酯-4-异氰酸酯甲基辛烷、1, 3, 6-三异氰酸酯己烷、2, 5, 7-三甲基-1, 8-二异氰酸酯

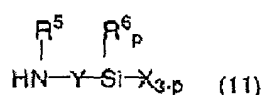
—5—异氰酸酯甲基辛烷等。

脂环式聚异氰酸酯化合物：1, 3, 5—三异氰酸酯环己烷、1, 3, 5—三甲基异氰酸酯环己烷、3—异氰酸酯—3, 3, 5—三甲基环己基异氰酸酯、2—(3—异氰酸酯丙基)—2, 5—二(异氰酸酯甲基)—二环[2, 2, 1]庚烷、2—(3—异氰酸酯丙基)—2, 6—二(异氰酸酯甲基)—二环[2, 2, 1]庚烷、5—(2—异氰酸酯乙基)—2—异氰酸酯甲基—3—(3—异氰酸酯丙基)—二环[2, 2, 1]庚烷、6—(2—异氰酸酯乙基)—2—异氰酸酯甲基—3—(3—异氰酸酯丙基)—二环[2, 2, 1]庚烷、5—(2—异氰酸酯乙基)—2—异氰酸酯甲基—2—(3—异氰酸酯丙基)—二环[2, 2, 1]庚烷、6—(2—异氰酸酯乙基)—2—(3—异氰酸酯丙基)—二环[2, 2, 1]庚烷等。

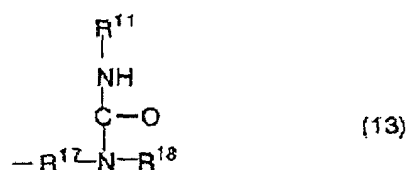
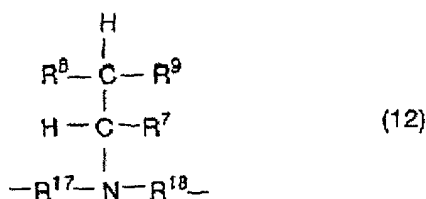
芳香脂肪族聚异氰酸酯化合物：1, 3, 5—三异氰酸酯甲基苯等。

芳香族聚异氰酸酯化合物：三苯甲烷—4, 4', 4''—三异氰酸酯、1, 3, 5—三异氰酸酯苯、2, 4, 6—三异氰酸酯甲苯、4, 4'—二苯基甲烷—2, 2', 5, 5'—四异氰酸酯等。其他的聚异氰酸酯化合物：含有苯基二异硫氰酸酯等硫原子的二异氰酸酯类。

化合物(c)是以下述通式(11)表示的化合物。



式中， R^5 、 R^6 、 X 和 p 和上述规定的定义相同。 Y 表示碳原子数为 1~20 的取代或非取代的二价有机基团，表示下述通式(12)或下述通式(13)。



式中， R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 和上述规定的定义相同。 R^{17} 和 R^{18} 表示碳原子数为 1~10 的取代或非取代的二价有机基团。

作为化合物 (c) 的具体例子, 可举出 N-苯基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(正丁基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-(正丁基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-乙氨基异丁基三甲氧基硅烷、N-甲氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-甲氨基丙基三甲氧基硅烷、二(三甲氧基甲硅烷基丙基)胺等, 也可以采用以下的方法制造。

(i) R^5 以上述通式 (6) 表示、Y 是二价的有机基团的化合物

使分别具有一个伯氨基和含水解性基的硅基或含羟基的硅基 (优选含水解性基的硅基) 的化合物 (化合物 (d)) 和同其化学当量的、选自 α 、 β -不饱和羰基化合物 (化合物 (e))、马来酸二酯 (化合物 (f)) 及丙烯腈中的 1 种或者大于等于 2 种发生反应的方法;

(ii) R^5 以上述通式 (6) 表示、Y 以上述通式 (12) 表示的化合物

使分别具有一个伯氨基、仲氨基和含水解性基的硅基或含羟基的硅基 (优选含水解性基的硅基) 的化合物 (化合物 (g)) 和同化合物 (g) 中的伯氨基和仲氨基化学当量的、选自化合物 (e)、化合物 (f) 和丙烯腈中的 1 种或者大于等于 2 种发生反应的方法;

(iii) R^5 以上述通式 (6) 表示、Y 以上述通式 (13) 表示的化合物

使化合物 (g) 和同化合物 (g) 中的伯氨基化学当量的、选自化合物 (e)、化合物 (f) 和丙烯腈中的 1 种或者大于等于 2 种发生反应后, 使以同化合物 (g) 中的仲氨基化学当量的式 $R^{11}NCO$ (R^{11} 和上述定义相同) 表示的单异氰酸酯化合物 (化合物 (h)) 发生反应的方法;

(iv) R^5 以上述通式 (7) 表示、Y 是二价有机基团的化合物

使化合物 (g) 和同化合物 (g) 中的伯氨基化学当量的化合物 (h) 发生反应的方法;

(v) R^5 以上述通式 (8) 表示、且通式 (8) 中的 R^{12} 和 R^{13} 以上述通式 (6) 表示、Y 是二价有机基团的化合物

使化合物 (g) 和同化合物 (g) 中的伯氨基化学当量的、选自化合物 (e)、化合物 (g) 和丙烯腈中的 1 种或大于等于 2 种发生反应的方法;

(vi) R^5 以上述通式 (8) 表示、且通式 (8) 中的 R^{12} 以上述通式 (6) 表示、 R^{13} 以上述通式 (10) 表示、Y 是二价有机基团的化合物

使化合物(g)和同化合物(g)中的伯氨基化学当量的、选自化合物(e)、化合物(f)和丙烯腈中的1种或大于等于2种发生反应后,使通过该反应生成的同仲氨基化学当量的化合物(h)发生反应的方法;

(vii) R^5 以上述通式(11)表示的、Y是二价有机基团的化合物

使化合物(d)和同化合物(d)中的伯氨基化学当量的马来酸酐缩亚胺化合物(i)发生反应的方法。

作为化合物(d),可举出 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、氨苯基三甲氧基硅烷等。

作为化合物(e),可举出(甲基)丙烯酸化合物、乙烯基酮化合物、乙烯基醛化合物、其他的化合物等。作为(甲基)丙烯酸化合物,除了(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(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)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸硬脂酰酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸丁氧基乙酯、乙氧基二甘醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、二丙酮(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸异丁氧酯、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、N-乙基甲醛、N,N-二甲基丙烯酰胺、叔辛基丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、7-氨基-3,7-二甲基辛基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N'-二甲氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、丙烯酰吗啉等以外,还可举出东亚合成化学工业公司制造的商品名: アロニックス M-102、

M-111、M-114、M-117,日本化药公司制造的商品名: カヤハード TC110S、R629、R644,大阪有机化学公司制造的商品名: ビスコート 3700 等。

进而,还可举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三氧乙基(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰酸酯二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、使双酚 A 的缩水甘油醚加成(甲基)丙烯酸酯得到的环氧(甲基)丙烯酸酯等多官能性化合物及作为该多官能性化合物市售品的三菱化学公司制造的商品名: ユピマー UV、SA1002、SA2007、大阪有机化学公司制造的商品名: ビスコート 700、日本化药公司制造的商品名: カヤハード R604、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、HX-620、D-310、D-330、东亚合成化学工业公司制造的商品名: アロニックス M-210、M-215、M-315、M-325 等。

除了上述的化合物以外,还可举出具有烷氧甲硅烷基的 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯氧基甲基二甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯氧基甲基二乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯氧基甲基二甲氧基硅烷等。

作为乙烯基酮化合物,可举出乙烯基丙酮、乙烯基乙酮、乙烯基丁酮等。

作为乙烯基醛化合物,可举出丙烯醛、2-甲基丙烯醛、丁烯醛等,作为其他的化合物,可举出马来酸酐、衣康酸酐、衣康酸、巴豆酸、N-羟甲基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺等。

除了上述化合物以外,还包括在其内部含有氟原子、硫原子或者磷原子的化合物。作为含有氟原子的化合物,可举出全氟辛基乙基(甲基)丙烯酸酯、三氟乙基(甲基)丙烯酸酯等,作为含有磷原子的化合物,可举出(甲基)丙烯氧基乙苯基酸性磷酸酯等。

在上述化合物(e)中,从容易反应、广泛市售能容易买到的角度考虑,优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯等。其中,为了赋予快速固化性,特别优选丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯。为了赋予柔软性,特别优选丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯。另外,化合物(e)可以使用1种或者大于等于2种。

作为化合物(f)(马来酸二酯),可举出马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、马来酸 2-乙基己酯、马来酸二辛酯等,这些可以使用1种或者大于等于2种。其中,从容易反应、广泛市售能容易买到的角度考虑,优选马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、马来酸 2-乙基己酯。另外,化合物(f)可以使用1种或者大于等于2种。

作为化合物(g),可举出N- β (氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨乙基)- γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N- β (氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N- β (氨乙基)- γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、N-3-[氨基(二丙烯氧基)]氨丙基三甲氧基硅烷、(氨乙基氨甲基)苯乙基三甲氧基硅烷、N-(6-氨己基)氨丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨乙基)-11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷、除此以外作为特殊氨基硅烷的信越化学工业公司制造的商品名:KBM6063、X-12-896、KBM576、X-12-565、X-12-580、X-12-5263、KBM6123、X-12-575、X-12-562、X-12-5202、X-12-5204、KBE9703等。

在上述化合物(g)中,从容易反应、广泛市售能容易买到的角度考虑,优选N- β (氨乙基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N- β (氨乙基)- γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N- β (氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷。

作为化合物(h),除了异氰酸乙酯、异氰酸酯正己酯、异氰酸正十二烷基酯、异氰酸对甲苯磺酰酯、异氰酸苄酯、异氰酸 2-甲氧基苯酯以外,还可举出信越化学工业公司制造的商品名:KBE9007(γ -异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷)等异氰酸酯硅烷等。

作为化合物(i),可举出N-苯基马来酸酐缩亚胺、N-环己基马来酸酐缩亚胺、羟苯基马来酸酐缩亚胺、N-月桂基马来酸酐缩亚胺、二乙苯基

马来酸酐缩亚胺、N-(2-氯苯基)马来酸酐缩亚胺等。

使上述化合物(a)和上述化合物(b)发生反应形成聚氨酯预聚物的方法,可以按照使多元醇化合物和聚异氰酸酯化合物反应而制造聚氨酯预聚物的通常方法来进行。另外,使上述化合物(c)和聚氨酯预聚物反应而制造硅烷化聚氨酯系树脂(A)的方法,可以在50~100℃进行30分钟~3小时。

作为沸点高于或等于250℃的稀释剂(b),只要沸点高于或等于250℃,就没有特别限制,作为优选的稀释剂,除了聚醚多元醇、聚胺化合物等以外,还可举出聚醚多元醇的一个末端或者二个末端用烷基或烯丙基封端的稀释剂等。

作为上述聚醚多元醇,例如可举出旭电化工公司制造的商品名:アデカポリエーテル P-400、P-700,住友バイエルウレタン公司制造的商品名:SUB-Polyol 0705等。

作为上述聚胺化合物,例如可举出サンテクノジヤパン公司制造的商品名:ジエファミン D-230、D-400等。

另外,作为用烷基或烯丙基对上述聚醚多元醇的一个末端或者二个末端进行封端的稀释剂,例如可举出旭电化工公司制造的商品名:アデカカーボール M-30、DL-50、AE-550,三洋化成公司制造的商品名:SPX-80,东邦化学工业公司制造的商品名ハイモール PM、ハイソルブ MPM等。

稀释剂(B)的分子量优选小于等于1000,更优选小于等于700。对于稀释剂(B)的配合比例,每100质量份硅烷化聚氨酯系树脂(A),优选为1~50质量份,更优选为3~20质量份。

作为树脂固化性组合物成分的固化催化剂(C),是以上述通式(1)表示的聚(二烷基锡酮)二羧酸酯和以上述通式(2)表示的硅酸酯化合物的反应生成物。所谓在本说明书中所说的聚(二烷基锡酮)二羧酸酯包含二烷基锡酮二羧酸酯。

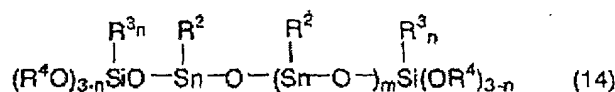
在上述通式(1)中,作为以 R^1 和 R^2 表示的碳原子数为1~12的取代或非取代的烃基,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙己基、癸基、月桂基等直链状或带支链直链状烷基,取代或非取代的苯基等。 m 是0或者大于等于1的整数,优选是大于等于1的整数,更优选是1~3的整数。 R^1 和 R^2 可以相同,也可以不同。

作为以通式(1)表示的聚(二烷基锡酮)二羧酸酯的具体例子,可举出1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二(乙酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二(丁酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二(辛酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二(2-乙基己酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二(月桂酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二(乙酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二(丁酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二(辛酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二(2-乙基己酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二(月桂酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四辛基-1, 3-二(乙酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四辛基-1, 3-二(丁酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四辛基-1, 3-二(辛酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四辛基-1, 3-二(2-乙基己酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四辛基-1, 3-二(月桂酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四月桂基-1, 3-二(乙酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四月桂基-1, 3-二(丁酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四月桂基-1, 3-二(辛酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四月桂基-1, 3-二(2-乙基己酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四月桂基-1, 3-二(月桂酰氧基)二锡酮等四烷基二锡酮二羧酸酯, 1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-二(乙酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-二(丁酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-二(辛酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-二(2-乙基己酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-二(月桂酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六丁基-1, 5-二(乙酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六丁基-1, 5-二(丁酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六丁基-1, 5-二(辛酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六丁基-1, 5-二(2-乙基己酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六丁基-1, 5-二(月桂酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六月桂基-1, 5-二(乙酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六月桂基-1, 5-二(丁酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六月桂基-1, 5-二(辛酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六月桂基-1, 5-二(2-乙基己酰氧基)三锡酮、1, 1, 3, 3, 5, 5-六月桂基-1, 5-二(月桂酰氧基)三锡酮等六烷基三锡酮二羧酸酯等。其中, 优选四丁基二酰氧基二锡酮、四辛基二酰氧基二锡酮, 从容易去除生成的羧酸酯的角度考虑, 更优选碳原子数小于等于4的羧酸酯。更优选为1, 1, 3, 3-四丁基-1, 3-二(乙酰氧基)二锡酮、1, 1, 3, 3-四辛基-1, 3-二(乙酰氧基)二锡酮。

在上述硅酸酯化合物的通式(2)中, R^3 和 R^4 是碳原子数为 1~4 的烷基或碳原子数为 1~10 的烃基, 优选是碳原子数为 1~4 的烷基。作为碳原子数为 1~4 的烷基, 可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基。作为以上述通式(2)表示的硅酸酯化合物的具体例子, 可举出四甲氧基硅烷、四氧乙基硅烷、四丙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四丁氧基硅烷等四烷基氧基硅烷, 三氧乙基甲基硅烷、三氧乙基乙基硅烷、三氧乙基丙基硅烷、三氧乙基异丙氧基硅烷、三乙氧基丁基硅烷等三烷氧基单烷基硅烷, 二乙氧基二乙基硅烷、二乙氧基二丙基硅烷、二乙氧基二异丙基硅烷、二乙氧基二丁基硅烷等二烷氧基二烷基硅烷, 乙氧基三甲基硅烷、乙氧基三乙基硅烷、乙氧基三丙基硅烷、乙氧基三异丙基硅烷、乙氧基三丁基硅烷等单烷氧基三烷基硅烷等。这些烷氧基硅烷的水解物也能够和这些烷氧基硅烷同样地使用。其中, 优选四烷氧基硅烷或者其水解物, 特别优选四乙氧基硅烷。

作为以通式(1)表示的聚(二烷基锡酮)二羧酸酯和以通式(2)表示的硅酸酯化合物和/或其水解物的反应物的聚(二烷基锡酮)二硅酸酯化合物, 通过在 100~130℃使两者反应 1~3 小时、再在减压下去除生成的羧酸酯而得到。两者的反应比, 优选对应 1 当量羧基, 可使大于等于 1 当量的烷氧基发生反应, 并使羧基完全消失。如果残留羧基, 催化剂活性会降低。该反应可以在存在或者不存在溶剂下进行, 通常优选在不存在溶剂下进行。

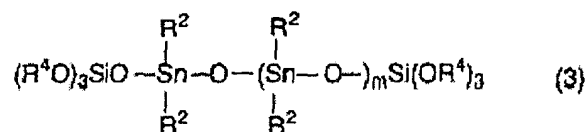
由上述的反应得到的生成物, 根据上述聚(二烷基锡酮)二羧酸酯和上述硅酸酯化合物和/或其水解物的反应比例等其结构会不同。优选的反应生成物是, 通过相对 1 摩尔上述聚(二烷基锡酮)二羧酸酯反应大于等于 2 摩尔、优选 2~6 摩尔的上述硅酸酯化合物而得到的以下述通式(14)表示的聚(二烷基锡酮)二硅酸酯化合物。



式中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 n 和 m 和上述定义相同。

更优选的反应生成物是, 通过相对 1 摩尔上述聚(二烷基锡酮)二羧酸酯反应大于等于 2 摩尔、优选 2~6 摩尔的上述硅酸酯化合物中的四烷氧基硅酸

酯化合物而得到的以下述通式(3)表示的聚(二烷基锡酮)二硅酸酯化合物。



式中, R^2 、 R^4 和 m 和上述定义相同。

另外, 对于上述反应生成物, 从作为固化催化剂的稳定性和操作简易的角度考虑, 优选混合以通式(2)表示的硅酸酯化合物和/或其水解物而使用。对于其混合比, 在假定两者为 100 质量份时, 反应生成物是 99~1 质量份, 优选是 90~50 质量份, 该硅酸酯化合物和/或其水解物是 1~99 质量份, 优选是 50~90 质量份。这些混合物可以在合成后的反应生成物中混合硅酸酯化合物和/或其水解物。或者, 也可以使以通式(1)表示的聚(二烷基锡酮)二羧酸酯和大量过剩的以通式(2)表示的硅酸酯化合物发生反应。

对于固化催化剂(C)的配合比例, 每 100 质量份硅烷化聚氨酯系树脂(A), 为 0.1~10 质量份, 优选为 0.3~5 质量份。

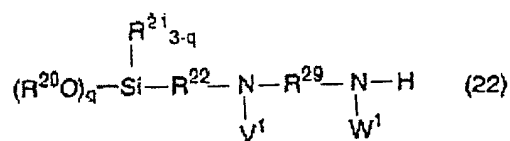
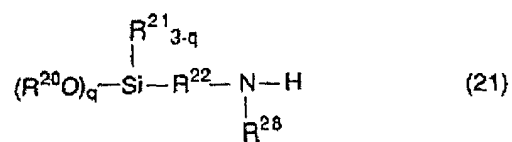
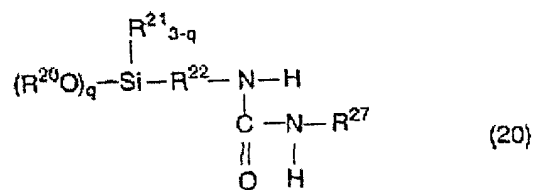
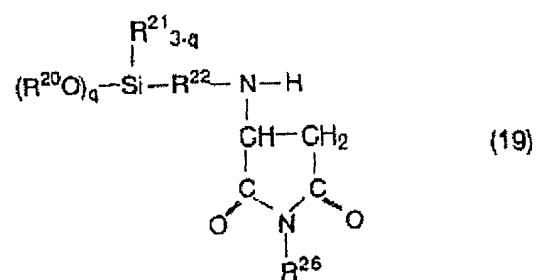
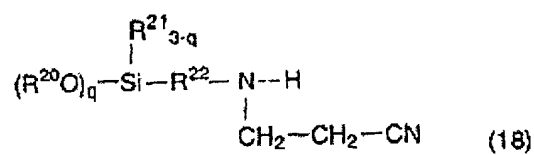
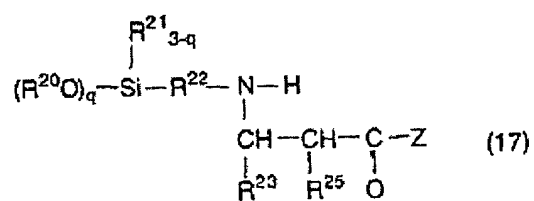
在本发明的固化性组合物中, 如果进一步使用以聚合性乙烯基单体聚合后的烯类聚合物(D)作为成分, 固化物的延伸率变得良好, 因此是优选的。

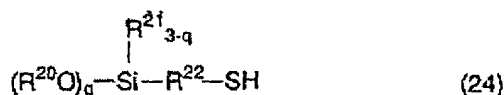
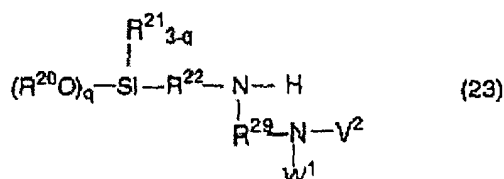
聚合性乙烯基单体, 可以从上述混合物(e)中选择任意的化合物, 其并不限于 1 种, 可以使用大于等于 2 种。

特别是, 作为聚合性乙烯基单体, 优选使用在分子内具有反应性硅基、并具有选自硫氨基甲酸酯键、脲键、取代脲键、来自迈克尔加成反应的氮原子和来自迈克尔加成反应的硫原子中的键或者原子的化合物。作为这样的聚合性乙烯基单体(以下, 称为化合物(j)), 例如可举出下述的化合物(j-1)和化合物(j-2)。另外, 这些化合物各自可以用下述的合成方法来制造。化合物(j-1)和化合物(j-2)可以单独使用, 但是上述化合物(e)尤其优选和(甲基)丙烯基化合物进行共聚而使用。例如, 优选化合物(j-1)和(甲基)丙烯基化合物进行共聚; 化合物(j-2)和(甲基)丙烯基化合物进行共聚; 化合物(j-1)和化合物(j-2)与(甲基)丙烯基化合物进行共聚。

化合物(j-1)是含水解性硅基的不饱和化合物。化合物(j-1)通过使在分子内具有以下述通式(15)或者(16)表示的基团和异氰酸酯基的单异氰酸酯化合物与以下述通式(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)

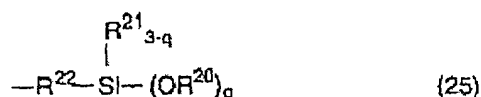
或 (24) 表示的化合物反应而得到。





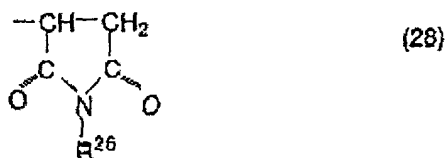
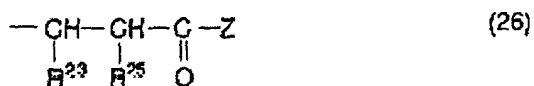
上述通式(15)中的 R^{19} 表示氢原子或甲基。上述通式(17)~(24)中的 R^{20} 表示氢原子或碳原子数为 1~6 的烷基。 R^{21} 表示氢原子、碳原子数为 1~20 的烷基、芳基或芳烷基。 q 表示 1~3 的整数。 R^{22} 表示可以具有碳原子数为 1~10 的侧链的亚烷基或亚芳基。 R^{23} 表示氢原子或以式 $-\text{COOR}^{24}$ 表示的基(R^{24} 表示分子量小于等于 500 的有机基团)。 R^{25} 表示氢原子或甲基。 R^{26} 表示苯基、环己基或者碳原子数为 1~20 的取代或非取代的一价有机基团。 R^{27} 表示碳原子数为 1~20 的烷基、芳基或芳烷基。 R^{28} 表示氢原子、苯基或碳原子数为 1~20 的取代或非取代的二价有机基团。 R^{29} 表示分子量小于等于 500 的取代或非取代的二价有机基团。

Z 是氢原子、 OR^{30} 、 R^{30} 或 NH_2 。 R^{30} 表示氢原子、分子量小于等于 500 的有机基团或者以下述通式(25)表示的基团。



R^{20} 、 R^{21} 和 R^{22} 和上述定义相同, q 分别表示 1~3 的整数。

V^1 、 W^1 和 V^2 各自表示以下述通式(26)、(27)、(28)或者(29)表示的基团。在 V^2 是通式(26)时, W^2 表示通式(26)、(27)、(28)或者(29), 在 V^2 是通式(27)时, W^2 表示通式(26)、(27)、(28)或者(29), 在 V^2 是通式(28)时, W^2 表示通式(26)、(27)或者(28), 在 V^2 是通式(29)时, W^2 表示氢原子。

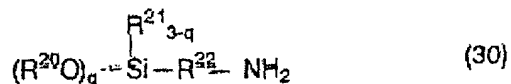


上述通式(26)、(27)、(28)或者(29)中的 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{27} 和 Z 和上述定义相同。

作为在分子内具有以上述通式(15)或者(16)表示的基团和异氰酸酯基的单异氰酸酯化合物,例如可举出间异丙烯基- α , α -二甲苄基异氰酸酯、2-异丁烯酰氧基乙基异氰酸酯等。这些可以使用市售品。

下面,对以上述通式(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)和(24)表示的化合物进行叙述。

以上述通式(17)表示的化合物,可以通过以下述通式(30)表示的化合物和以下述通式(31)表示的化合物发生反应来制造。下述通式(30)中的 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 q 以及下述通式(31)中的 R^{23} 、 R^{25} 和 Z 和上述定义相同。以通式(30)表示的化合物和以通式(31)表示的化合物的反应在 20~100℃ 进行 1~200 小时。



作为以通式(30)表示的化合物,可举出 γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基

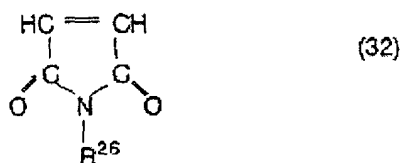
硅烷、氨苯基三甲氧基硅烷。

以通式(31)表示的化合物,可以从(甲基)丙烯基化合物、乙烯基酮化合物、乙烯醛化合物、为其他化合物等的上述化合物(e)以及为马来酸二酯等的上述化合物(f)中选择任意的化合物。这些不限于1种,可以使用大于等于2种。

以上述通式(18)表示的化合物,可以通过以上述通式(30)表示的化合物和丙烯腈发生反应来制造。两者的反应在20~100℃进行1~200小时。

以上述通式(19)表示的化合物,可以通过以上述通式(30)表示的化合物和以上述通式(32)表示的化合物发生反应来制造。下述通式(32)中的 R^{26} 和上述定义相同。两者的反应在20~100℃进行1~200小时。

作为以通式(32)表示的化合物,可举出N-苯基马来酸酐缩亚胺、N-环己基马来酸酐缩亚胺、羟苯基单马来酸酐缩亚胺、N-月桂基马来酸酐缩亚胺、二乙苯基单马来酸酐缩亚胺、N-(2-氯苯基)马来酸酐缩亚胺等。

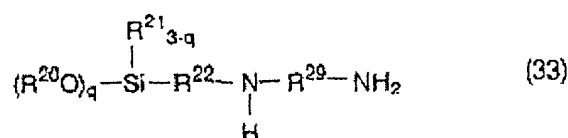


以上述通式(20)表示的化合物,可以通过以上述通式(30)表示的化合物和以式 $R^{27}\text{NCO}$ 表示的单异氰酸酯化合物发生反应来制造。上述式子中的 R^{27} 和上述定义相同。两者的反应在20~100℃进行1~200小时。作为单异氰酸酯化合物,可举出异氰酸乙酯、异氰酸正己酯、异氰酸正癸酯、异氰酸对甲苯磺酰酯、异氰酸苄酯、异氰酸2-甲氧基苯酯等。

作为以上述通式(21)表示的化合物,可举出 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、N-苯基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-萘基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-(正丁基)- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-苯基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-萘基- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(正丁基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-乙基- γ -氨基异丁基三甲氧基硅烷、N-甲基- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-甲基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷等。

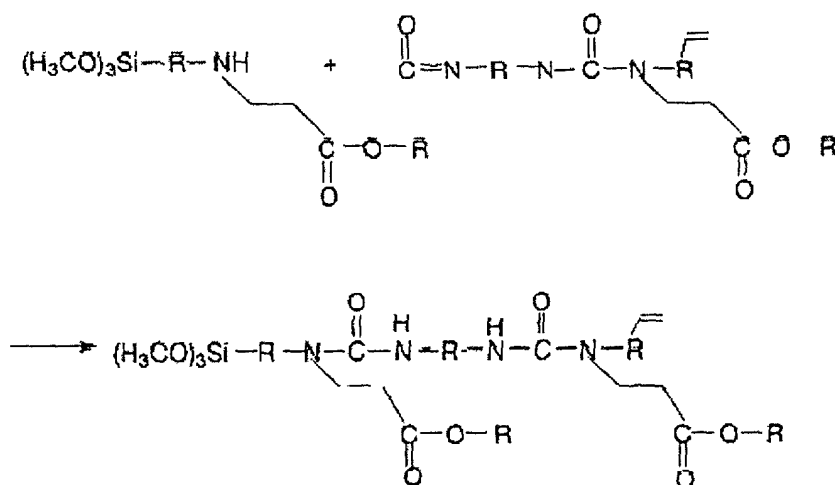
以上述通式(22)和(23)表示的化合物,可以通过以下述通式(33)表示的化合物和以上述通式(31)表示的化合物、丙烯腈、以上述通式(32)表示的化合物或者上述单异氰酸酯化合物发生反应来制造。该反应在 20~100℃进行 1~200 小时。

通式(33)中的 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 和 R^{29} 和上述定义相同。作为该化合物,可举出 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-β(氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β(氨基乙基)-γ-氨基丙基乙基二乙氧基硅烷、γ-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷、(氨基乙基氨基甲基)苯乙基三甲氧基硅烷、N-(6-氨基己基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷等。这些不限于 1 种,可以使用大于等于 2 种。



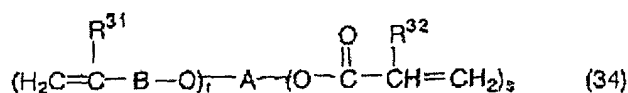
作为以上述通式(24)表示的化合物,可举出γ-巯丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-巯丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-巯丙基三甲氧基硅烷、γ-巯丙基三乙氧基硅烷等。

以下示出在分子内具有以上述通式(15)或者(16)表示的基团和异氰酸酯基的单异氰酸酯化合物和以上述通式(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)或者(24)表示的化合物的反应(生成取代脲键)的一例。

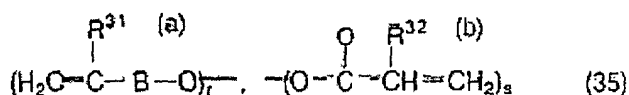


该反应在 20~50℃ 进行 1~200 小时，但是即使反应超过 200 小时也没有任何问题。此时，根据情况，也可以存在聚合抑制剂。

化合物 (j-2) 是具有含水解性硅基的不饱和双键的化合物。化合物 (j-2) 通过以下述通式 (34) 表示的多价 (甲基) 丙烯酸酯系化合物或者多价烯丙基系化合物与以上述通式 (17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23) 或者 (24) 表示的化合物发生反应而得到。



式中，A 表示在分子末端具有以下述通式 (35) (a) 表示的基团和在另一分子末端具有以下述通式 (35) (b) 表示的基团的 (甲基) 丙烯基系或者烯丙基系化合物的残基。B 表示 -CO- 或 -CH₂-。在 B 是 -CO- 时，R³¹ 表示氢原子或甲基，在 B 是 -CH₂- 时，R³² 表示氢原子、碳原子数为 1~10 的烷基、芳基、或芳烷基。r 和 s 表示 1~3 的整数。

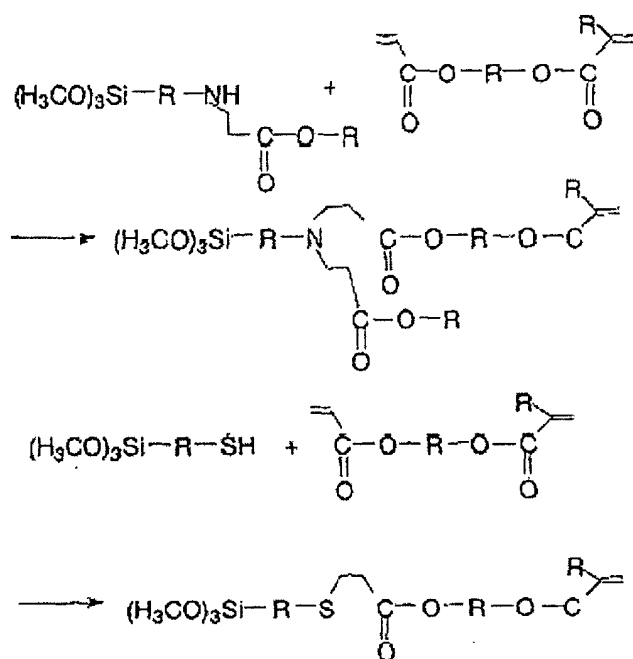


通式 (35) 中的 R³¹ 和 R³² 和上述定义相同。

以上述通式 (34) 表示的多价 (甲基) 丙烯酸酯系化合物，可以是丁二醇、己二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、三丙二醇、甘油、新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、聚乙二醇、聚丙二醇等多元醇化合物的聚丙烯酸酯或者聚甲基丙烯酸酯。作为这样的例子，可举出乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三甘醇二 (甲基) 丙烯酸酯、新戊二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇六 (甲基) 丙烯酸酯、1, 6-己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯等。也可以使用上述多元醇化合物的聚缩水甘油乙醚的 (甲基) 丙烯酸加成物，例如市售的共荣化学公司制造的商品名：环氧醚 40EM、70PA、200PA、80MF、3002M、30002A 等。

多价烯丙基系化合物与上述多价(甲基)丙烯酸酯系化合物至少2个末端构成(甲基)丙烯酰基相反,其是1个末端是(甲基)丙烯酰基、至少另一末端构成烯丙基的化合物。作为这些化合物,在多价(甲基)丙烯酸酯系化合物的上述具体例子中,可举出1个末端的(甲基)丙烯酰基形成烯丙基的化合物。

以上述通式(34)表示的(甲基)丙烯酸酯系化合物或者多价烯丙基系化合物和以上述通式(17)、(18)、(19)、(20)、(21)、(22)、(23)或者(24)表示的化合物的反应在20~100℃进行1~200小时。另外,也可以超过200小时进行反应。此时,根据情况,也可以存在聚合抑制剂。以下示出这些反应式(迈克尔加成反应和来自迈克尔加成反应的氮原子或硫原子的生成)的例子。



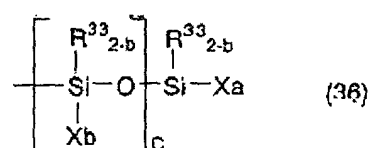
本发明的固化性树脂组合物,优选以烯类聚合物(D)作为成分。烯类聚合物(D)可以通过作为聚合性乙烯基单体的上述化合物(e)和上述化合物(j)的1种或者大于等于2种发生(共)聚合来制造。对于聚合性乙烯基单体的(共)聚合,在使(甲基)丙烯酸酯化合物等聚合性乙烯基单体(共)聚合时,可以采用通常进行的自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合等已知的方法任一种。特别是,在过氧化物聚合引发剂的存在下进行的自由基聚合

法是优选的。作为自由基聚合的引发剂，可举出 2, 2'-偶氮二异丁腈、2, 2'-偶氮二(2-甲基丁腈)、2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮二(2-甲基-4-三甲氧基硅烷基戊腈)、2, 2'-偶氮二(2-甲基-4-甲基二甲氧基硅烷基戊腈)、和光纯药工业公司制造的商品名：VA-046B、VA-037、VA-061、VA-085、VA-086、VA-096、V-65、VAm-110 等偶氮化合物、过氧化苯甲酰、过氧化叔烷基酯、过氧化乙酰、二异丙基过氧化碳酸酯等。也可以在链转移剂的存在下进行聚合。作为链转移剂，可举出月桂基硫醇、 γ -巯丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯丙基甲基二甲氧基硅烷、硫- β -萘酚、硫酚、正丁基硫醇、乙基硫甘醇、异丙基硫醇、叔丁基硫醇、 γ -三甲氧基甲硅烷基丙基硫醚。优选聚合反应在 20~200℃、特别是在 50~150℃ 的温度进行数小时~数十小时。另外，可以在二甲苯、甲苯、丙酮、甲乙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯等催化剂的存在下进行聚合。

上述聚合性乙烯基单体的(共)聚合，特别是如果在硅烷化聚氨酯系树脂(A)中进行，本发明的效果会变得更大，因此是优选的。每 100 质量份硅烷化聚氨酯系树脂(A)，优选烯类聚合物(D)的配合比例为 5~500 质量份。

在本发明的固化性树脂组合物中，如果进一步配合改性硅酮树脂(E)，能够降低该组合物的粘度。从而，借此能够使使用该组合物时的作业性良好。

改性硅酮树脂(E)是在分子内具有下述通式(36)的反应性硅基的氧化烯系聚合物。



式中，X 和上述定义相同。 R^{33} 是碳原子数为 1~20 的一价烃或者以式 $(\text{R}'')_3\text{---SiO---}$ (式中， R'' 是碳原子数为 1~20 的一价烃，3 个 R'' 可以相同，也可以不同) 表示的基团。a 表示 0、1、2 或 3。b 表示 0、1 或 2。c 表示 1~19 的整数。在 X 和 R^{33} 大于等于 2 个时，其可以相同，也可以不同。

氧化烯系聚合物是主链骨架由氧化烯基构成的重复单位形成的(共)聚合物。作为氧化烯基，可举出 $\text{---CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O---}$ 、 $\text{---C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{O---}$ 等。其中，特别

优选 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$ 。

这样的改性硅酮树脂,例如是在特公昭 45-36319 号、特公昭 46-12154 号、特开平 3-47825 号、特开平 3-72527 号、特开平 3-79627 号公报等中记载的已知化合物,正广泛被出售。在本发明中使用这些市售品是适宜的。对于改性硅酮树脂(E)的配合比例,每 100 质量份硅烷化聚氨酯系树脂(A),优选为 5~1000 质量份。

像上述那样得到的本发明的固化性树脂组合物,例如适用于粘合剂、密封剂、涂料等。为了做成粘合剂、密封剂、涂料等,根据目的性能还可以混合填充材料、增塑剂、各种添加剂、脱水剂等。

作为填充材料,可举出碳酸钙、各种处理碳酸钙、热解法二氧化硅、粘土、滑石粉、各种球状物等。

作为各种添加剂,可举出增塑剂、脱水剂等。

作为上述增塑剂,可以使用邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二丁酯等邻苯二甲酸酯类,己二酸二辛酯、癸二酸二丁酯等脂肪族羧酸盐等。

作为上述脱水剂,可举出生石灰、原硅酸酯、无水硫酸钠、沸石、硅酸甲酯、硅酸乙酯、各种烷基烷氧基硅烷、各种乙烯基烷氧基硅烷等。

作为其他的添加剂,可举出防老化剂、触变性赋予剂、紫外线吸收剂、颜料、各种增粘剂、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝偶联剂、双酚 A 型或双酚 F 型等环氧树脂等。作为硅烷偶联剂,优选氨基硅烷。

以下,更详细地说明本发明。

合成例 1

(i)在氮气气氛下,一边以 184g 丙烯酸-2-乙基己酯、163.3g KBM902 (商品名、信越化学工业公司制造的 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷)的比例进行混合,一边在 23℃反应 7 天,得到反应物(1-1)。同样地,在氮气气氛下,一边以 184g 丙烯酸-2-乙基己酯、221.4g KBE903 (商品名、信越化学工业公司制造的 γ -氨丙基三乙氧基硅烷)的比例进行混合,一边在 23℃反应 7 天,得到反应物(1-2)。

(ii)在氮气气氛下,一边以 5000g 数均分子量为 10000 的聚氧丙烯二醇(旭硝子公司制造、商品名:PML-4010)、168.2g 二异氰酸六亚甲酯(住友バイエルウレタン公司制造、商品名:スミジュール H-s)的比例进行搅拌混合,一边在 90℃反应 10 小时,得到聚氨酯预聚物(1)。

(iii) 在氮气气氛下，一边以 1000g 聚氨酯预聚物、7.4g 反应物 (1-1)、69g 反应物 (1-2) 和 19.8g KBM573 (商品名、信越化学工业公司制造的 N-苯基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷) 的比例进行搅拌混合，一边在 90℃ 反应 2 小时，得到完全将异氰酸酯 (NCO) 基硅烷化的液体状的硅烷化聚氨酯系树脂 (1)。

合成例 2

(i) 在氮气气氛下，一边以 179.3g KBM903 (商品名、信越化学工业公司制造的 γ -氨丙基甲基三甲氧基硅烷)、144.1g 马来酸二甲酯的比例进行混合，一边在 40℃ 反应 3 天，得到反应物 (2-1)。

(ii) 在氮气气流中，在 50℃ 用 30 分钟向 222g 二异氰酸异氟尔酮酯 (住友バイエルウレタン公司制造、商品名: デスモジュール I) 中滴下 323.4g 反应物 (2-1) 后，在 50℃ 反应 3 天，得到反应物 (2-2)。

(iii) 向 545.5g 反应物 (2-2) 中添加 93g ライトエステル HOA (商品名、共荣社化学公司制造、的丙烯酸-2-羟乙酯)、30g 烯丙基硫醇，在 50℃ 反应 10 天，得到反应物 (2-3)。

(iv) 在氮气气氛下，一边以 1000g 聚氨酯预聚物 (1)、14.8g 反应物 (1-1)、75.8g 反应物 (2-1) 的比例进行混合，一边在 90℃ 反应 2 小时，合成完全将 NCO 基硅烷化的液体状的聚氨酯系树脂 (2)。

(v) 在 80℃ 用 3 小时向 500g 聚氨酯系树脂 (2) 中滴下以 150g 丙烯酸正丁酯、2g 月桂基硫醇、10g 反应物 (2-3)、2g 2, 2-偶氮二异丁腈 (AIBN) 的比例混合后的混合溶液，进行聚合，得到合成物 (1)。

合成例 3

(i) 在 50℃ 使 206.4g KBM602 (商品名、信越化学工业公司制造的 N- β (氨乙基)- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、128.2g 丙烯酸正丁酯和 53.1g 丙烯腈反应 8 天，得到反应物 (3-1)。

(ii) 在 40℃ 使 387.7g 反应物 (3-1) 和 226g NK エステル A-HD (商品名、新中村化学公司制造的二丙烯酸-1, 6-己二醇酯) 反应 10 天，就得到反应物 (3-2)。

(iii) 在氮气气氛下，一边以 1600g 数均分子量为 4000 的聚氧丙烯二醇 (商品名: アクトコール P-28、三井武田化学公司制造)、500g 数均分子量为 5000 的聚醚多元醇 (商品名: PR-5007、旭电化工业公司制造) 和 174.2g ス

ミジユル T-80(商品名、住友バイエルウレタン公司制造的苯亚甲基二异氰酸酯)的比例进行搅拌混合，一边在 90℃反应 5 小时，得到聚氨酯预聚物(2)。

(iv) 在氮气气氛下，一边以 1000g 聚氨酯预聚物 (2)、240.5g 反应物 (2-1) 的比例进行混合，一边在 90℃反应 2 小时，合成完全将 NCO 基硅烷化的液体状的聚氨酯系树脂 (3)。

(v) 在合成例 2 的 (v) 中，除了代替聚氨酯系树脂 (2) 使用聚氨酯系树脂 (3)、代替反应物 (2-3) 使用反应物 (3-2) 以外，和合成例 2 的 (v) 同样地得到合成物 (2)。

合成例 4

(i) 在氮气气氛下，一边以 1000g 聚氨酯预聚物 (2)、252.7g 反应物 (1-2) 的比例进行混合，一边在 90℃反应 1 小时，合成完全将 NCO 基硅烷化的液体状的聚氨酯系树脂 (4)。

(ii) 在合成例 2 的 (v) 中，除了代替聚氨酯系树脂 (2) 使用聚氨酯系树脂 (4)、代替反应物 (2-3) 使用 KBM503 (商品名、信越化学工业公司制造的 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷) 以外，和合成例 2 的 (v) 同样地得到合成物 (3)。

实施例 1~8

在行星式混合器中，以表 1 所示的比例 (质量比) 投入硅烷化聚氨酯系树脂 (1)、合成物 (1)、合成物 (2)、合成物 (3)、MS ポリマー S-203 (商品名、钟渊化学工业公司制造的改性硅酮树脂) 和 NS2300 (商品名、白石工业公司制造的碳酸钙)、MS-700 (商品名、丸尾钙公司制造的处理碳酸钙)，在减压下、100℃进行加热脱水混炼后，冷却至室温。接着，按表 1 所示的比例 (质量比) 使用 KBM903、KBM403 (商品名、信越化学工业公司制造的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、ネオスタン U-700 (商品名、日东化成公司制造的聚(二烷基锡酮)二硅酸酯化合物) 或ネオスタン U-303 (商品名、日东化成公司制造的二丁基锡乙酸酯和正硅酸乙酯的反应生成物) 和ハイモール PM (商品名、东邦化学工业公司制造、沸点为 290~310℃) 进行混炼，得到固化性树脂组合物。

对比例 1~5

代替在实施例 1~8 中使用的ネオスタン U-700 或ネオスタン U-303，使用ネオスタン U-200 (商品名、日东化成公司制造的二丁基锡二乙酸酯)、

スタン No.918（商品名、三共有机合成公司制造的二丁基锡氧化物和邻苯二甲酸二酯的反应生成物）或 STANN BL（商品名、三共有机合成公司制造的二丁基锡月桂酸酯）。另外，除了ハイモール PM 以外，使用沸点不足 250℃ 的シェルゾール TK（商品名、シェルジャパン公司制造、沸点为 174～207℃）或 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP、沸点为 204℃）。表 2 中示出配合比例。其他和实施例同样地制作，得到固化性树脂组合物。

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	实施例 7	实施例 8
聚氨酯系树脂 (1)	1000				1000	800		
合成物 (1)		1000					600	
合成物 (2)			1000					800
合成物 (3)				1000				
MS ポリマー S-203						200	400	200
NS2300	300	300	300	300	300	300	300	300
MS-700	300	300	300	300	300	300	300	300
KBM903	50	50	50	50	50	50	50	50
KBM403	20	20	20	20	20	20	20	20
ネオスタン U-700	20	20	20	20		20	20	
ネオスタン U-303					20			20
ネオスタン U-200								
スタン No.918								
STANN BL								
ハイモール PM	80	80	80	80	80	80	80	80
シェルゾール TK								
N-甲基-2-吡咯烷酮								

表 2

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
聚氨酯系树脂		800		1000	
合成物 (1)			600		600
合成物 (2)	1000				
合成物 (3)					
MS ポリマー S-203		200	400		400
NS2300	300	300	300	300	300
MS-700	300	300	300	300	300
KBM903	50	50	50	50	50
KBM403	20	20	20	20	20
ネオスタン U-700				20	20
ネオスタン U-303					
ネオスタン U-200	20				
スタン No.918		20			
STANN BL			20		
ハイモールPM	80	80	80		
シェルゾール TK				80	
N-甲基-2-吡咯烷酮					80

以下述的方法测定实施例和对比例得到的固化性树脂组合物的物性，其结果示于表 3 中。

消粘时间

为了调查所使用的固化催化剂的活性，在配制后立刻将所得到的各固化性树脂组合物放置在 23℃、相对湿度 50% 的气氛下，测定直至丧失表面粘合性的时间。

初期上升粘合强度

在 23℃、相对湿度 50%的气氛下，在铁金属材料（25mm×100mm）的一面（25mm×25mm）均匀地涂布 0.2g 得到的各固化性树脂组合物。然后，未达到开启时间立即贴合在 ABS 制板（25mm×100mm）上，进行规定时间保养。此后，按照 JIS K6850 测定拉伸剪切粘合强度（N/cm²）。

环境适应

基于是否含有沸点不到 25℃的物质(含有的情况为×，不含有的情况为○)或者 PRTR 法(关于特定化学物质向环境的排出量的把握和管理的改善的促进的法律)和/或劳动安全卫生法，以是否有明示义务(有明示义务时为×，没有明示义务时为○)进行评价。

表 3

	消粘时间（分）	初期粘合强度(N/ cm ²)			环境适应
		3分后	5分后	10分后	
实施例1	4.5	15.6	25.5	60	○
实施例2	3.5	18.9	30.2	63.8	○
实施例3	3	20.4	32.1	64.7	○
实施例4	3.5	19.6	28.6	62.9	○
实施例5	6	10.2	18.3	52.8	○
实施例6	5	12.3	20.2	57.5	○
实施例7	4.5	17.5	25.4	61.2	○
实施例8	5.5	13.5	21.3	29.4	○
比较例1	17	0	1.2	6.8	○
比较例2	11	4.4	10.9	21	×
比较例3	13	3.5	12.1	19.5	○
比较例4	3.5	19	31.4	66.2	×
比较例5	4	15.1	24.8	59.3	×

从表 3 可清楚地知道，实施例涉及的固化性树脂组合物与对比例涉及的固化性树脂组合物相比，消粘时间非常短，可以知道固化速度优良。另外可知，这些实施例涉及的固化性树脂组合物，初期粘合强度也非常高。再有，其可以充分地满足环境适应的要求。

上述是本发明的最佳方式，但是本专业人员应理解为在不违背本发明的精神和范围下能够实行许多的变更和修改。