



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118556096 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 27

(21) 申请号 202380017344.0

(22) 申请日 2023.02.14

(30) 优先权数据

2022-029563 2022.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005020 2023.02.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/162782 JA 2023.08.31

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 斋藤隆博

(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.

C08J 3/00 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C08K 5/57 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

C08L 83/06 (2006.01)

C08L 83/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

固化性树脂组合物的制造方法

(57) 摘要

一种固化性树脂组合物的制造方法,该方法包括:将原料组合物在密闭下以40℃以上且150℃以下的温度储藏的工序,上述原料组合物含有:具有反应性甲硅烷基、及与聚倍半硅氧烷骨架的硅原子直接键合的烃基的聚倍半硅氧烷聚合物(A);具有反应性甲硅烷基、不具有聚倍半硅氧烷骨架的聚氧化烯聚合物(B);以及包含4价锡催化剂和/或强碱催化剂的固化催化剂(C)。

1. 一种固化性树脂组合物的制造方法,该方法包括:将原料组合物在密闭下以40°C以上且150°C以下的温度储藏的工序,

所述原料组合物含有:

具有反应性甲硅烷基、及与聚倍半硅氧烷骨架的硅原子直接键合的烃基的聚倍半硅氧烷聚合物(A);

具有反应性甲硅烷基、不具有聚倍半硅氧烷骨架的聚氧化烯聚合物(B);以及包含4价锡催化剂和/或强碱催化剂的固化催化剂(C)。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,

在40°C-90%RH的气体氛围中24小时的透湿度为60mg/L以下的容器内进行所述储藏。

3. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,

储藏时间为1小时~8周。

4. 根据权利要求1或2所述的制造方法,该方法进一步包括:

将聚倍半硅氧烷聚合物(A)与聚氧化烯聚合物(B)混合并进行加热脱水而得到混合物的工序、

将所述混合物冷却后添加固化催化剂(C)而得到所述原料组合物的工序。

5. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,

所述强碱催化剂为具有脒骨架的化合物。

6. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,

聚倍半硅氧烷聚合物(A)进一步具有与所述聚倍半硅氧烷骨架键合的聚氧化烯聚合物链和/或聚(甲基)丙烯酸聚合物链。

7. 根据权利要求1或2所述的制造方法,其中,

在聚倍半硅氧烷聚合物(A)和聚氧化烯聚合物(B)的合计中,所述聚倍半硅氧烷聚合物(A)的比例为1~30重量%。

固化性树脂组合物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包含聚倍半硅氧烷聚合物和具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的固化性树脂组合物的制造方法。

背景技术

[0002] 具有在硅原子上具有羟基或水解性基团且能够形成硅氧烷键的含硅基团(以下称为“反应性甲硅烷基”)的有机聚合物已知是湿气反应性聚合物,包含于粘接剂、密封材料、涂层材料、涂料、粘合剂等多种工业产品中,在广泛的领域得到了应用。作为这样的含有反应性甲硅烷基的有机聚合物,广泛使用了主链骨架为聚氧化烯聚合物的含有反应性甲硅烷基的有机聚合物。

[0003] 作为改善使这样的具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物固化后表现出的机械特性的方法,已知有在该聚氧化烯聚合物中配合聚倍半硅氧烷类聚合物的技术。聚倍半硅氧烷类聚合物是指通过将有机三烷氧基硅烷进行水解/脱水缩合反应而形成的硅氧烷类的聚合物,以组成式: $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 表示。上述式中,R表示甲基等一价的有机基团。

[0004] 例如,专利文献1中公开了一种交联组合物,其包含具有反应性甲硅烷基的聚合物和含有倍半硅氧烷单元的有机硅树脂。另外,专利文献2中公开了一种组合物,其包含:包含苯基和烷氧基的倍半硅氧烷、包含烷氧基硅烷基的甲硅烷基化聚合物、以及碳酸盐填料的组合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特表2014-521819号公报

[0008] 专利文献2:日本特表2020-521034号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的课题

[0010] 以往,包含聚倍半硅氧烷聚合物和含反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的固化性树脂组合物的固化性不足,有时固化需要花费时间。

[0011] 鉴于上述情况,本发明的目的在于提供固化性得到改善的包含聚倍半硅氧烷聚合物和含反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的固化性树脂组合物的制造方法。

[0012] 解决课题的方法

[0013] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,通过相对于包含聚倍半硅氧烷聚合物和含反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的固化性树脂组合物配合特定的固化催化剂、且将该组合物在密闭、加热的条件下储藏,能够解决上述课题,从而完成了本发明。

[0014] 即,本发明涉及一种固化性树脂组合物的制造方法,该方法包括:将原料组合物在密闭下以40℃以上且150℃以下的温度储藏的工序,所述原料组合物含有:具有反应性甲硅

烷基、及与聚倍半硅氧烷骨架的硅原子直接键合的烃基的聚倍半硅氧烷聚合物(A);具有反应性甲硅烷基、不具有聚倍半硅氧烷骨架的聚氧化烯聚合物(B)、以及包含4价锡催化剂和/或强碱催化剂的固化催化剂(C)。

[0015] 发明的效果

[0016] 根据本发明,可以提供固化性得到改善的包含聚倍半硅氧烷聚合物和含反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的固化性树脂组合物的制造方法。

[0017] 根据本发明,能够制造在涂布于基材时等的操作性良好、且固化性大幅改善的固化性树脂组合物。

[0018] 另外,根据本发明,能够制造可获得具有良好的强度的固化物的固化性树脂组合物。

具体实施方式

[0019] 以下,对本发明的实施方式具体地进行说明。

[0020] 本公开的固化性树脂组合物至少含有:具有反应性甲硅烷基和烃基的聚倍半硅氧烷聚合物(A)、具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物(B)、以及特定的固化催化剂(C)。在该固化性树脂组合物中,可以通过使聚倍半硅氧烷聚合物(A)所具有的反应性甲硅烷基与聚氧化烯聚合物(B)所具有的反应性甲硅烷基进行水解/脱水缩合而固化,形成固化物。

[0021] <<聚倍半硅氧烷聚合物(A)>>

[0022] 上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)至少具有聚倍半硅氧烷骨架、反应性甲硅烷基(a1)及烃基(a2)。可以进一步具有聚氧化烯聚合物链和/或聚(甲基)丙烯酸聚合物链(a3)。

[0023] 上述聚倍半硅氧烷骨架是指以组成式 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 表示的硅氧烷类的聚合物骨架,由至少包含有机三烷氧基硅烷的烷氧基硅烷成分的水解缩合物构成。

[0024] 上述有机三烷氧基硅烷是指具有1个与硅原子键合的有机基团和3个与硅原子键合的烷氧基的硅烷化合物,以化学式: $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ 表示。式中,R表示上述有机基团,OR'表示烷氧基。上述有机基团是指除烷氧基以外的有机基团,可示例出例如烷基、芳基及烯基。上述有机基团优选包含碳原子数1~10的烷基和/或碳原子数6~10的芳基。

[0025] 与硅原子键合的述烷氧基OR'具体可以为碳原子数1~3的烷氧基。更具体可以列举甲氧基、乙氧基、丙氧基,优选为甲氧基、乙氧基,更优选为甲氧基。上述烷氧基可以仅为1种,也可以混合存在2种以上。

[0026] 作为上述有机基团为烷基的有机三烷氧基硅烷的具体例,没有特别限定,可以列举例如:甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙基三异丙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丙基三异丙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、丁基三异丙氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、戊基三乙氧基硅烷、戊基三异丙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷等。其中,优选为甲基三烷氧基硅烷,特别优选为甲基三甲氧基硅烷。

[0027] 作为上述有机基团为芳基的有机三烷氧基硅烷的具体例,没有特别限定,可以列举例如:苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苯基三丙氧基硅烷、甲苯基三甲氧基硅烷、甲苯基三乙氧基硅烷、甲苯基三丙氧基硅烷、二甲苯基三甲氧基硅烷、二甲苯基三乙氧基硅烷、二甲苯基三丙氧基硅烷、萘基三甲氧基硅烷、萘基三乙氧基硅烷、萘基三丙氧基硅烷等。其中,优

选为苯基三烷氧基硅烷,特别优选为苯基三甲氧基硅烷。

[0028] 在上述烷氧基硅烷成分中,从聚倍半硅氧烷聚合物(A)显示的物性的观点考虑,有机基团为烷基的有机三烷氧基硅烷和有机基团为芳基的有机三烷氧基硅烷的合计所占的比例优选为80~100摩尔%,更优选为90~100摩尔%,进一步优选为95~100摩尔%,特别优选为99~100摩尔%。作为有机基团为烷基的有机三烷氧基硅烷和有机基团为芳基的有机三烷氧基硅烷以外的烷氧基硅烷,可以列举有机基团不属于上述烷基和上述芳基中的任一者的有机三烷氧基硅烷、二有机二烷氧基硅烷、三有机单烷氧基硅烷、四烷氧基硅烷。

[0029] <反应性甲硅烷基(a1)>

[0030] 上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)具有反应性甲硅烷基(a1),该基团键合于上述聚倍半硅氧烷骨架。

[0031] 这里,“反应性甲硅烷基”是指在硅原子上具有羟基或水解性基团的甲硅烷基,且是在水和根据需要加入的缩合催化剂的存在下能够进行水解及脱水缩合反应的基团。

[0032] 作为反应性甲硅烷基(a1),具体可以举出烷氧基甲硅烷基、硅烷醇基。反应性甲硅烷基(a1)可以为烷氧基甲硅烷基,也可以为硅烷醇基。另外,反应性甲硅烷基(a1)可以同时具有烷氧基甲硅烷基和硅烷醇基。通过具有反应性甲硅烷基(a1),聚倍半硅氧烷聚合物(A)可以显示出基于水解及脱水缩合反应的固化性。

[0033] 上述烷氧基甲硅烷基为以 $-SiOR'$ 表示的基团,是作为原料的烷氧基硅烷中包含的一部分烷氧基在制造聚倍半硅氧烷聚合物(A)时未反应而残留的基团。该烷氧基甲硅烷基可以为例如碳原子数1~3的烷氧基甲硅烷基。具体可以列举:甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基、丙氧基甲硅烷基,优选为甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基,更优选为甲氧基甲硅烷基。上述烷氧基甲硅烷基可以仅为1种,也可以混合存在2种以上。

[0034] 上述硅烷醇基为以 $-SiOH$ 表示的基团,是作为原料的烷氧基硅烷中包含的一部分烷氧基在制造聚倍半硅氧烷聚合物(A)时经过水解反应后未进行脱水缩合反应、即未形成硅氧烷键而残留的基团。

[0035] <烃基(a2)>

[0036] 上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)进一步具有烃基(a2)。该基团直接键合于聚倍半硅氧烷骨架的硅原子,是硅原子上的取代基。作为烃基(a2),优选具有碳原子数1~10的烷基和/或碳原子数6~10的芳基。

[0037] 作为上述烃基(a2)的一例的碳原子数1~10的烷基,可以列举:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基等。上述烷基的碳原子数优选为1~4,更优选为1~3,进一步优选为1~2,特别优选为1。上述烷基可以不具有取代基,也可以具有卤原子、烷氧基、酰基等含杂基团作为取代基。上述烷基可以仅为1种,也可以组合使用2种以上。

[0038] 作为上述烃基(a2)的另一例的碳原子数6~10的芳基,可以列举:苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。上述芳基的碳原子数优选为6~10,更优选为6~8,进一步优选为6~7,特别优选为6。上述芳基可以不具有取代基,也可以具有卤原子、烷氧基、酰基等含杂基团作为取代基。上述芳基可以仅为1种,也可以组合使用2种以上。

[0039] 关于上述烃基(a2),上述烷基与上述芳基的摩尔比(烷基:芳基)可以为0:100~100:0,可以为1:99~99:1。特别是从固化物的外观的观点考虑,优选为45:55~99:1。

[0040] <聚合物链(a3)>

[0041] 上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)优选进一步具有聚氧化烯聚合物链和/或聚(甲基)丙烯酸聚合物链(a3)。通过存在聚合物链(a3),能够改善聚倍半硅氧烷聚合物(A)的储藏稳定性。对于上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)而言,作为聚合物链(a3),可以具有聚氧化烯聚合物链而不具有聚(甲基)丙烯酸聚合物链,反之,也可以具有聚(甲基)丙烯酸聚合物链而不具有聚氧化烯聚合物链。另外,还可以具有聚氧化烯聚合物链和聚(甲基)丙烯酸聚合物链这两者。

[0042] 上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)中,可以以聚合物链(a3)的侧链和/或末端的多个部位键合于上述聚倍半硅氧烷骨架,优选以1个部位键合。其中,更优选聚合物链(a3)的仅1个末端键合于上述聚倍半硅氧烷骨架。即,更优选在聚合物链(a3)所具有的多个末端中,仅1个特定末端键合于聚倍半硅氧烷骨架,而该特定末端以外的末端未键合于聚倍半硅氧烷骨架,处于游离的状态。在该情况下,聚合物链(a3)在上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)中可以称为1价的取代基。

[0043] 另外,在上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)中,作为聚合物链(a3)的聚氧化烯聚合物链和/或聚(甲基)丙烯酸聚合物链优选不具有反应性甲硅烷基。

[0044] 上述聚倍半硅氧烷骨架与聚合物链(a3)键合的方式没有特别限定,从稳定性的观点考虑,优选经由硅氧烷键(-Si-O-)键合在一起。这样的硅氧烷键可以通过例如烷氧基硅烷成分与在末端具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物、和/或具有反应性甲硅烷基的聚(甲基)丙烯酸聚合物的反应而形成。关于该反应,在后面说明。

[0045] 作为上述聚合物链(a3)的一例的上述聚氧化烯聚合物链的聚合物骨架没有特别限定,可以列举例如: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。其中,优选为聚氧丙烯。

[0046] 上述聚氧化烯聚合物链优选具有直链状的聚合物骨架。另外,在直链状的聚合物骨架所具有的2个末端中,优选仅1个末端键合于聚倍半硅氧烷骨架。

[0047] 作为上述聚合物链(a3)的另一例的上述聚(甲基)丙烯酸聚合物链的聚合物骨架优选由(甲基)丙烯酸酯类单体构成。作为这样的(甲基)丙烯酸酯类单体,没有特别限定,可以列举例如:(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)丙烯酸苯基、(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)丙烯酸硬脂酯、(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)丙烯酸全氟乙基、(甲基)丙烯酸三氟甲基、(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。其中,优选为(甲基)丙烯酸烷基酯,更优选为丙烯酸烷基酯,特别优选为丙烯酸丁酯。

[0048] 另外,也可以将(甲基)丙烯酸酯类单体和除此以外的可共聚的单体组合使用。其中,构成上述聚(甲基)丙烯酸聚合物链的全部单体中上述(甲基)丙烯酸酯类单体所占的比

例优选为60重量%以上且100重量%以下,更优选为80重量%以上,进一步优选为90重量%以上,特别优选为95重量%以上。

[0049] 上述聚(甲基)丙烯酸聚合物链优选具有直链状的聚合物骨架。另外,在直链状的聚合物骨架所具有的2个末端中,优选仅1个末端键合于聚倍半硅氧烷骨架。

[0050] 聚倍半硅氧烷聚合物(A)中可包含的聚合物链(a3)的比例没有特别限定,为了充分获得由聚合物链(a3)所实现的效果,羟基(a2)的合计:聚合物链(a3)的合计的重量比优选为10:90~90:10,更优选为15:85~85:15。另外,可以为20:80~80:20,也可以为30~70:70:30。

[0051] 聚倍半硅氧烷聚合物(A)的数均分子量没有特别限定,优选为400~10000,更优选为500~5000。聚倍半硅氧烷聚合物(A)的数均分子量可以通过GPC来测定。

[0052] <聚倍半硅氧烷聚合物(A)的制造>

[0053] 上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)可以通过在水和根据需要加入的缩合催化剂的存在下使上述的包含有机三烷氧基硅烷的烷氧基硅烷成分进行水解及脱水缩合反应而制造。

[0054] 在上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)进一步包含聚合物链(a3)的方式中,只要在末端具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物、和/或具有反应性甲硅烷基的聚(甲基)丙烯酸聚合物的存在下实施上述水解及脱水缩合反应即可。

[0055] 上述聚倍半硅氧烷聚合物(A)进一步包含聚合物链(a3)的方式也可以在具有自由基聚合性基团的烷氧基硅烷或具有巯基的烷氧基硅烷的存在下实施了上述水解及脱水缩合反应之后,添加上述(甲基)丙烯酸酯类单体,进行自由基聚合而制造。

[0056] 作为具有上述自由基聚合性基团的烷氧基硅烷,没有特别限定,可以列举例如:(甲基)丙烯酸(3-三甲氧基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸(3-三乙氧基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸(3-二甲氧基甲基甲硅烷基)丙酯、乙烯基三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷等。作为上述具有巯基的烷氧基硅烷,没有特别限定,可以列举例如: γ -巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、(巯基甲基)二甲氧基甲基硅烷、(巯基甲基)三甲氧基硅烷等。

[0057] 通过在上述烷氧基硅烷成分中的烷氧基间进行脱水缩合反应,可形成聚倍半硅氧烷骨架。

[0058] 在使用了上述的在末端具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物、和/或具有反应性甲硅烷基的聚(甲基)丙烯酸聚合物的情况下,可通过进一步在上述烷氧基硅烷成分中的烷氧基与上述聚氧化烯聚合物或上述聚(甲基)丙烯酸聚合物所具有的反应性甲硅烷基间进行脱水缩合反应,从而使聚合物链(a3)键合于上述聚倍半硅氧烷骨架。

[0059] 另外,在该反应时,通过使上述烷氧基硅烷成分中包含的一部分烷氧基未反应而残留、和/或该烷氧基经过水解反应后未进行脱水缩合反应而残留,所制造的聚倍半硅氧烷聚合物(A)具有烷氧基甲硅烷基和/或硅烷醇基作为反应性甲硅烷基(a1)。

[0060] 上述水解及脱水缩合反应优选添加水而实施。此时,通过调节水的用量,可以控制得到的聚倍半硅氧烷聚合物所具有的烷氧基甲硅烷基和/或硅烷醇基的量、该聚倍半硅氧烷聚合物的分子量。从该观点考虑,相对于烷氧基硅烷成分中包含的硅原子上的烷氧基的合计摩尔数100%,水的用量优选为20摩尔%以上且80摩尔%以下,更优选为25摩尔%以上且70摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以上60摩尔%以下,特别优选为35摩尔%以上且

50摩尔%以下。

[0061] 为了促进反应,上述水解及脱水缩合反应优选在缩合催化剂的存在下进行。作为缩合催化剂,可以使用公知的催化剂。具体可以列举:碱性催化剂、酸性催化剂、中性盐等。为了提高得到的聚倍半硅氧烷聚合物的储藏稳定性,作为缩合催化剂,优选为酸性催化剂、中性盐,更优选为中性盐。

[0062] 作为酸性催化剂,从与烷氧基硅烷成分的相容性的方面出发,优选为有机酸,更优选为磷酸酯、羧酸。作为有机酸的具体例,可以列举:酸式磷酸乙酯、酸式磷酸丁酯、焦磷酸二丁酯、酸式磷酸丁氧基乙酯、酸式磷酸2-乙基己酯、酸式磷酸异十三烷基酯、磷酸二丁酯、磷酸双(2-乙基己酯)、甲酸、乙酸、丁酸、异丁酸等。

[0063] 作为碱性催化剂,可以列举例如:N-乙基吗啉、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-正丁基二乙醇胺、N-叔丁基二乙醇胺、三乙胺、正丁胺、己胺、三乙醇胺、二氮杂双环十一碳烯、氨等胺类化合物、氢氧化钠、氢氧化钾等金属氢氧化物等。

[0064] 中性盐是由强酸和强碱形成的正盐,例如为由选自第一族元素离子、第二族元素离子、四烷基铵离子、胍鎓离子中的任一者作为阳离子、和选自除氟化物离子以外的第十七族元素离子、硫酸离子、硝酸离子、高氯酸离子中的任一者作为阴离子的组合所形成的盐。特别是作为阴离子,要求亲核性高,因此优选为第十七族元素离子,作为阳离子,为了不妨害亲核作用,作为位阻不大的离子,优选为第一族元素离子、第二族元素离子。

[0065] 中性盐的具体化合物没有特别限定,作为优选的具体例,可以列举:氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铷、氯化铯、氯化镁、氯化钙、氯化锶、溴化锂、溴化钠、溴化钾、溴化铷、溴化铯、溴化镁、溴化钙、溴化锶、碘化锂、碘化钠、碘化钾、碘化铷、碘化铯、碘化镁、碘化钙、碘化锶等。

[0066] 缩合催化剂的添加量可以适当调节,例如,相对于烷氧基硅烷成分可以为50ppm~3重量%左右。但是,为了提高聚倍半硅氧烷聚合物(A)的稳定性,在可实现由缩合催化剂带来的缩短反应时间的效果的范围内,缩合催化剂的用量越少越好。

[0067] 本领域技术人员可以适当设定实施上述水解及脱水缩合工序时的反应温度,例如,优选将反应液加热至50~110℃的范围。另外,本领域技术人员可以适当设定实施上述水解及脱水缩合工序时的反应时间,例如,可以为10分钟~12小时左右。

[0068] 将聚倍半硅氧烷聚合物(A)的制造中因烷氧基硅烷成分的水解而产生的醇去除的工序可以在上述水解及脱水缩合工序之后实施。由此,能够减少聚倍半硅氧烷聚合物(A)中包含的醇等挥发成分的含量。该醇的去除工序可以通过将混合液供于常压或减压蒸馏而将醇蒸馏去除来实施。本领域技术人员可以适当设定常压或减压蒸馏的条件,温度例如可以为60~160℃左右。

[0069] <在末端具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物>

[0070] 为了制造本公开的一个方式的聚倍半硅氧烷聚合物(A)而可以使用的聚氧化烯聚合物在末端具有反应性甲硅烷基。其中,优选仅在该聚合物骨架的1个末端具有反应性甲硅烷基。该反应性甲硅烷基的详细情况与后述的聚氧化烯聚合物(B)所具有的反应性甲硅烷基(b1)相同,因此省略记载。

[0071] 上述聚氧化烯聚合物的聚合物骨架与上述的聚氧化烯聚合物链的聚合物骨架相同,因此省略记载。

[0072] 作为制造在末端具有上述反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的方法,可以举出如下方法:通过使环氧化合物与具有羟基的引发剂进行聚合,制造在末端具有羟基的聚氧化烯聚合物,然后,使用公知的方法将该羟基转变为含有反应性甲硅烷基的基团。

[0073] 作为上述具有羟基的引发剂,在使用具有1个羟基的引发剂时,能够制造优选的方式的仅在1个末端具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物。

[0074] 作为上述具有1个羟基的引发剂,可以使用1元醇,可以列举例如:甲醇、乙醇、2-丙醇、正丁醇、异丁醇、2-丁醇、叔丁醇、2-乙基己醇、癸醇、月桂醇、十三烷基醇、鲸蜡醇、硬脂醇、油醇等。此外,还可以举出低分子量的聚氧丙烯单烷基醚等。

[0075] 上述在末端具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的数均分子量没有特别限定,以通过GPC测定得到的聚苯乙烯换算分子量计,优选为500~50000,更优选为500~30000,特别优选为1000~10000。

[0076] 上述在末端具有反应性甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的重均分子量没有特别限定,以通过GPC测定得到的聚苯乙烯换算分子量计,优选为500~80000,更优选为3000~70000,特别优选为5000~65000。

[0077] <具有反应性甲硅烷基的聚(甲基)丙烯酸聚合物>

[0078] 为了制造本公开的一个方式的聚倍半硅氧烷聚合物(A)而可以使用的聚(甲基)丙烯酸聚合物具有反应性甲硅烷基。其中,优选为具有直链状的聚合物骨架、且仅在该直链状骨架的1个末端具有反应性甲硅烷基的聚(甲基)丙烯酸聚合物。该反应性甲硅烷基的详细情况与后述的聚氧化烯聚合物(B)所具有的反应性甲硅烷基(b1)相同,因此省略记载。

[0079] 构成上述聚(甲基)丙烯酸聚合物的单体与涉及上述聚(甲基)丙烯酸聚合物链的上述的(甲基)丙烯酸酯类单体相同,因此省略说明。

[0080] 作为将反应性甲硅烷基导入上述聚(甲基)丙烯酸聚合物的聚合物骨架的方法,可以没有特别限定地使用公知的方法。特别是作为仅在聚(甲基)丙烯酸聚合物的聚合物骨架的1个末端导入反应性甲硅烷基的方法的一例,可以举出在具有巯基和反应性甲硅烷基的链转移剂的存在下使单体进行聚合的方法。通过使用这样的链转移剂,能够仅在直链状的聚(甲基)丙烯酸聚合物的聚合物骨架的1个末端导入反应性甲硅烷基。

[0081] 作为上述链转移剂,没有特别限定,可以列举例如: γ -巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、(巯基甲基)二甲氧基甲基硅烷、(巯基甲基)三甲氧基硅烷等。

[0082] 上述链转移剂的用量在构成聚(甲基)丙烯酸聚合物的全部单体和链转移剂的合计量中优选为0.1重量%以上且20重量%以下,更优选为0.3重量%以上且15重量%以下,更优选为0.5重量%以上且7重量%以下。

[0083] 用于制造上述具有反应性甲硅烷基的聚(甲基)丙烯酸聚合物的聚合方法没有特别限定,可以为一般的自由基聚合。在自由基聚合时,优选使用偶氮类化合物、过氧化物等聚合引发剂。

[0084] 上述具有反应性甲硅烷基的聚(甲基)丙烯酸聚合物的数均分子量没有特别限定,以通过GPC测定得到的聚苯乙烯换算分子量计,优选为500~50000,更优选为500~30000,特别优选为1000~10000。其中,从可得到低粘度的聚合物的方面出发,数均分子量优选为7000以下。

[0085] 上述具有反应性甲硅烷基的聚(甲基)丙烯酸聚合物的重均分子量没有特别限定,以通过GPC测定得到的聚苯乙烯换算分子量计,优选为500~80000,更优选为3000~70000,特别优选为5000~65000。其中,从可得到低粘度的聚合物的方面出发,重均分子量优选为15000以下。

[0086] <<聚氧化烯聚合物(B)>>

[0087] 本公开的固化性树脂组合物含有具有反应性甲硅烷基(b1)的聚氧化烯聚合物(B)。聚氧化烯聚合物(B)是不具有聚倍半硅氧烷骨架的聚合物。不具有聚倍半硅氧烷骨架可以通过例如 ^{29}Si NMR来确认。

[0088] 该反应性甲硅烷基(b1)具体可以以下述通式(1)表示。

[0089] $-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-a}(\text{X})_a$ (1)

[0090] 式(1)中, R^1 各自独立地表示碳原子数1~20的烃基,上述烃基任选具有含杂基团。 X 各自独立地表示羟基或水解性基团。 a 为1、2或3。

[0091] R^1 为碳原子数1~20的烃基。上述碳原子数优选为1~12,更优选为1~6,特别优选为1~4。该烃基可以为无取代的烃基,也可以为具有取代基的烃基。

[0092] 作为 R^1 的烃基所任选具有的作为取代基的含杂基团是包含杂原子的基团。这里,将除碳原子及氢原子以外的原子作为杂原子。

[0093] 作为杂原子的优选例,可以举出N、O、S、P、Si及卤原子。关于含杂基团,碳原子数和杂原子数的合计优选为1~10,更优选为1~6,进一步优选为1~4。

[0094] 作为 R^1 的优选例,可以列举例如:甲基、乙基等烷基;氯甲基、甲氧基甲基等具有含杂基团的烷基;环己基等环烷基;苯基等芳基;苄基等芳烷基;等。作为 R^1 ,优选为甲基、甲氧基甲基及氯甲基,更优选为甲基及甲氧基甲基,进一步优选为甲基。

[0095] 作为 X ,可以列举例如:羟基、氢、卤素、烷氧基、酰氧基、酮肟酯(ketoximate)基、氨基、酰胺基、酸酰胺基、氨基氧基、巯基、烯氧基等。其中,从水解性温和且易于操作的方面出发,优选为烷氧基,更优选为甲氧基、乙氧基。

[0096] a 为1、2或3。作为 a ,优选为2或3,从固化性、固化物的强度的观点考虑,特别优选为2。

[0097] 作为上述反应性甲硅烷基(b1)的具体例,可以列举: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、二甲氧基甲基甲硅烷基、二乙氧基甲基甲硅烷基、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,但并不限定于此。其中,二甲氧基甲基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、及(甲氧基甲基)二甲氧基甲硅烷基可得到具有良好的机械物性的固化物,因此优选。从活性的观点考虑,更优选为三甲氧基甲硅烷基、(氯甲基)二甲氧基甲硅烷基、及(甲氧基甲基)二甲氧基甲硅烷基,特别优选为三甲氧基甲硅烷基及(甲氧基甲基)二甲氧基甲硅烷基。从稳定性的观点考虑,更优选为二甲氧基甲基甲硅烷基及三乙氧基甲硅烷基,特别优选为二甲氧基甲基甲硅烷基。

[0098] 聚氧化烯聚合物(B)每1分子的反应性甲硅烷基(b1)的平均数优选大于1.0个,更优选为1.3个以上,进一步优选为1.6个以上。另外,上述平均数的上限没有特别限定,优选

为6个以下,更优选为5个以下。需要说明的是,聚合物(B)每1分子的反应性甲硅烷基(b1)的平均数可以根据NMR测定的结果而计算。

[0099] 作为聚氧化烯聚合物(B)的聚合物骨架,可以列举例如: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。各聚合物可以以嵌段状、接枝状等混合存在。其中,特别优选为聚氧丙烯。聚氧化烯聚合物(B)优选在聚合物骨架中含有50重量%以上的上述氧化烯的重复单元,更优选为含有70重量%以上。

[0100] 另外,聚氧化烯聚合物(B)的聚合物骨架可以为直链状的聚合物骨架,也可以为支链状的聚合物骨架。直链状的聚合物骨架和支链状的聚合物骨架可以混合存在。

[0101] 聚氧化烯聚合物(B)可以为具有任一种聚合物骨架的聚合物,也可以为具有2种以上不同的聚合物骨架的聚合物的混合物。另外,关于混合物,可以是分别单独制造的聚合物的混合物,也可以是以成为任意的混合组成的方式同时制造的混合物。

[0102] 聚氧化烯聚合物(B)的数均分子量没有特别限定,以GPC中的聚苯乙烯换算分子量计,优选为3000~100000,更优选为3000~50000,特别优选为3000~30000。数均分子量为上述的范围内时,通过使反应性甲硅烷基的导入量适度,能够将制造成本控制为适度的范围内,并且具有易于操作的粘度,能够比较容易地制造操作性优异的聚氧化烯聚合物(B)。

[0103] 作为聚氧化烯聚合物(B)的分子量,对于反应性甲硅烷基导入前的聚合物前体,也可以通过JIS K 1557的羟值的测定方法和基于JIS K 0070所规定的碘值的测定方法的原理的滴定分析直接测定末端基团浓度,以考虑聚合物的结构(通过使用的聚合引发剂确定的支化度)而求得的末端基团换算分子量表示。聚氧化烯聚合物(B)的末端基团换算分子量也可以通过如下方式求出:制作聚合物前体的通过一般的GPC测定求出的数均分子量和上述末端基团换算分子量的校准曲线,将聚氧化烯聚合物(B)的通过GPC求得的数均分子量换算为末端基团换算分子量而求出。

[0104] 聚氧化烯聚合物(B)的分子量分布(M_w/M_n)没有特别限定,越狭窄越优选。具体优选小于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,进一步特别优选为1.3以下,最特别优选为1.2以下。聚氧化烯聚合物(B)的分子量分布可以根据通过GPC测定得到的数均分子量和重均分子量而求出。

[0105] 聚氧化烯聚合物(B)的制造方法没有特别限定,可以通过例如国际公开第2016/03571号中公开的公知的方法来制造。

[0106] 在本公开的固化性树脂组合物中,聚倍半硅氧烷聚合物(A)或聚氧化烯聚合物(B)的配合量可以考虑该组合物的固化性、得到的固化物的强度等而适当确定,具体而言,在聚倍半硅氧烷聚合物(A)和聚氧化烯聚合物(B)的合计中,聚倍半硅氧烷聚合物(A)所占的比例优选为1~50重量%,更优选为1~30重量%,进一步优选为2~25重量%,特别优选为3~20重量%。另外,聚氧化烯聚合物(B)所占的比例优选为50~99重量%,更优选为70~99重量%,进一步优选为75~98重量%,特别优选为80~97重量%。

[0107] <<固化催化剂(C)>>

[0108] 为了促进聚倍半硅氧烷聚合物(A)所具有的反应性甲硅烷基(a1)与聚氧化烯聚合物(B)所具有的反应性甲硅烷基(b1)进行水解/脱水缩合的反应,即为了促进固化反应,本公开的固化性树脂组合物含有固化催化剂(C)。

[0109] 作为固化催化剂,从通过后述的储藏工序改善固化性树脂组合物的固化性的观点

考虑,至少使用4价锡催化剂和/或强碱催化剂。作为该固化催化剂,可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0110] 作为上述4价锡催化剂的具体例,可以列举:二丁基锡二月桂酸酯、二丁基锡二辛酸酯、二丁基锡双(马来酸丁酯)、二丁基锡二乙酸酯、二丁基氧化锡、二丁基双(乙酰丙酮基)锡、二丁基锡盐与正硅酸乙酯的反应产物、二丁基氧化锡与邻苯二甲酸酯的反应产物、二辛基锡二乙酸酯、二辛基锡二月桂酸酯、二辛基锡双(马来酸乙酯)、二辛基锡双(马来酸辛酯)、二辛基双(乙酰丙酮基)锡、二辛基锡盐与正硅酸乙酯的反应产物等。优异近年来对环境的关注高涨,因此优选为二辛基锡化合物。

[0111] 作为上述强碱性催化剂的具体例,优选为杂环式胺化合物,特别优选为具有脒骨架的化合物。具体可以列举: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-5-烯(DBN)、胍、苯基胍、二苯基胍、丁基双胍、1-邻甲苯基双胍、1-苯基双胍等。

[0112] 作为固化催化剂(C)的配合量,从兼顾固化速度的提高和施工时的操作性的观点考虑,相对于聚倍半硅氧烷聚合物(A)和聚氧化烯聚合物(B)的合计100重量份,优选为0.01~20重量份,更优选为0.05~15重量份,进一步优选为0.1~10重量份,更进一步优选为0.2~7重量份,特别优选为0.5~5重量份。

[0113] <<其它成分>>

[0114] 本公开的固化性树脂组合物除聚倍半硅氧烷聚合物(A)、聚氧化烯聚合物(B)及固化催化剂(C)以外,还可以根据需要包含各种添加剂。作为该添加剂,可以列举:填充剂、增塑剂、增粘剂、脱水剂、防垂流剂、抗氧剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、物性调整剂、含有环氧基的化合物、光固化性物质、氧固化性物质、以及除聚氧化烯聚合物(B)以外的有机树脂等。

[0115] 另外,以调整固化性树脂组合物或固化物的各物性为目的,固化性树脂组合物可以根据需要添加上述以外的其它添加剂。作为这样的其它添加剂的例子,可以列举例如:增粘树脂、溶剂、稀释剂、环氧树脂、表面性改良剂、发泡剂、固化性调整剂、阻燃剂、硅酸盐、自由基抑制剂、金属钝化剂、臭氧劣化防止剂、磷类过氧化物分解剂、润滑剂、颜料、防霉剂等。

[0116] <增粘剂>

[0117] 本公开的固化性树脂组合物可以含有增粘剂。作为增粘剂,可以添加硅烷偶联剂、硅烷偶联剂的反应产物。

[0118] 作为硅烷偶联剂的具体例,可以列举: 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有氨基的硅烷类; 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有异氰酸酯基的硅烷类; 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有巯基的硅烷类; γ -缩水甘油醚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有环氧基的硅烷类。另外,也可以使用各种硅烷偶联剂的反应产物。作为增粘剂,可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0119] 相对于聚倍半硅氧烷聚合物(A)和聚氧化烯聚合物(B)的合计100重量份,增粘剂的配合量优选为0.1~20重量份,更优选为0.5~10重量份。

[0120] <脱水剂>

[0121] 本公开的固化性树脂组合物可以含有脱水剂。作为脱水剂,可以适宜地使用能够比聚倍半硅氧烷聚合物(A)及聚氧化烯聚合物(B)更优先与水发生反应的化合物。

[0122] 作为这样的脱水剂的具体例,可以列举:甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二甲氧基二苯基硅烷、己基三甲氧基硅烷、1,6双(三甲氧基硅烷基)己烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、(甲氧基甲基)三甲氧基硅烷、对苯乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧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、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺、以及它们的乙氧基硅烷衍生物、1~8聚体的甲基硅酸盐、1~8聚体的乙基硅酸盐、甲基三乙酰氧基硅烷、以及乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷等硅化合物或这些硅化合物的部分水解缩合物;原甲酸三甲酯、原甲酸三乙酯、原甲酸三丙酯、原甲酸三丁酯等原甲酸三烷基酯、原乙酸三甲酯、原乙酸三乙酯、原乙酸三丙酯、原乙酸三丁酯等原乙酸三烷基酯等酯化合物;3-乙基-2-甲基-2-(3-甲基丁基)-1,3-噁唑烷等噁唑烷化合物;N-(三甲氧基甲硅烷基甲基)-O-甲基-氨基甲酸酯、N-二甲氧基(甲基)甲硅烷基甲基-O-甲基-氨基甲酸酯、N-甲基[3-(三甲氧基甲硅烷基)-丙基]氨基甲酸酯等氨基甲酸酯化合物;以及五氧化二磷等。可以列举:正丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷等。其中,更优选为具有三甲氧基甲硅烷基的硅化合物,特别优选为乙烯基三甲氧基硅烷。作为脱水剂,可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0123] 相对于聚倍半硅氧烷聚合物(A)和聚氧化烯聚合物(B)的合计100重量份,脱水剂的配合量优选为0.1~20重量份,更优选为0.5~10重量份。

[0124] <<固化性树脂组合物的制造方法>>

[0125] 在制造本公开的固化性树脂组合物时,将各配合成分混合而得到原料组合物之后,实施将该原料组合物在密闭下以特定温度的加热进行储藏的工序。实施储藏之前的原料组合物尽管具有固化性整体低的倾向,但通过经由加热下的储藏,可良好地保持涂布于基材时等的操作性,并且显著改善固化性,能够缩短固化所需要的时间。

[0126] 这样的通过加热下的储藏而改善固化性的机理尚未确定,但可推测原因如下:通过加热下的储藏,(A)成分的反应性甲硅烷基(a1)与(B)成分的反应性甲硅烷基(b1)彼此发生反应,从而使分子彼此接近,在随后的固化工序中容易进行固化反应。

[0127] 上述密闭下的储藏是指抑制了水分从外部向填充有上述原料组合物的容器的流入的状态下的储藏。具体而言,可以举出将上述原料组合物填充于容器之后一边脱气一边密封的方法、封入氮气等气体进行密封的方法。

[0128] 上述容器优选为可在该容器内抑制(A)成分及(B)成分所具有的反应性甲硅烷基的水解反应的进行的能够防止水分透过的防湿性容器。具体而言,优选40℃-90%RH的气体氛围中24小时的透湿度为60mg/L以下的容器。上述透湿度越低越优选,优选为30mg/L以下,更优选为10mg/L以下,进一步优选为5mg/L以下。作为这样的容器,可以使用为了容纳湿气固化性树脂组合物而使用的一般的盒式容器。上述透湿度例如可以基于JISZ0222:1959的测定方法进行测定,通过将换算为24小时的水蒸气通过量(g)除以容器的容量(L)而求出。

[0129] 在密闭下储藏原料组合物时,可以对原料组合物进行搅拌、振荡,但也可以不需要进行原料组合物的搅拌等而在容器内将原料组合物静置。

[0130] 从避免配合成分的改性、分解且实现固化性改善效果的观点考虑,上述储藏时的温度可控制为40℃以上且150℃以下的范围。下限优选为45℃以上,更优选为50℃以上。上限优选为120℃以下,更优选为100℃以下,进一步优选为90℃以下。

[0131] 将上述原料组合物在加热下保持的时间取决于储藏时的温度,不能一概而论,可以考虑固化性改善效果而适当设定。具有储藏时间越为长时间、固化性改善效果越大的倾向,具体优选为1小时以上,更优选为5小时以上,进一步优选为12小时以上,更进一步优选为1天以上,特别优选为2天以上。

[0132] 上述时间的上限也没有特别限定,从固化性改善效果、生产性的观点考虑,可以适当确定,可以为8周以下。另外,可以为6周以下,也可以为4周以下。

[0133] 将各配合成分混合而得到原料组合物时,可以将全部配合成分一次性混合而得到原料组合物。但是,根据优选的方式,优选首先将(A)成分、(B)成分及任意的其它成分(例如,增塑剂、填充剂等)混合,进行加热脱水,得到包含(A)成分和(B)成分的混合物,然后,将该混合物冷却后,添加固化催化剂(C)和任意的其它成分(例如,脱水剂、增粘剂等),从而得到上述原料组合物。由此,可以将各成分充分混合,并且能够有效地抑制制备原料组合物的阶段的固化反应的进行。

[0134] 上述加热脱水只要是能够将水分去除的条件即可,没有特别限定,例如,可以加热至40~150℃左右的温度在常压下、或优选在减压下实施。另外,将得到的混合物冷却时的温度也没有特别限定,可以为比上述加热脱水时的温度低的例如常温~60℃左右的温度。

[0135] 通过本公开的方法制造的固化性树脂组合物可以制备成将全部配合成分预先混合的单剂型。该组合物在施工后通过空气中的湿气而固化。这样的单剂型的固化性树脂组合物从施工时的操作性的观点出发是有利的。

[0136] 上述固化性树脂组合物可以在固化之前通过涂布、浇铸、或填充等方法而调整为期望的形状。进行涂布、浇铸或填充而调整了形状的上述固化性树脂组合物可以在存在湿气的条件下(一般在大气中)放置,在常温下或加热下使其固化。在加热下进行固化时的条件没有特别限定,优选为温度60~220℃、时间1~120分钟,更优选为温度100~200℃、时间5~60分钟。

[0137] 本公开的固化性树脂组合物可以用于粘接剂、粘合剂、建造物/船舶/汽车/公交车/道路/家电产品等的密封施工用的密封材料、开模剂、涂料、喷涂剂等。另外,将上述固化性树脂组合物固化而得到的固化物可以适宜地用作防水材料、涂膜防水材料、防振材料、减振材料、隔音材料、发泡材料等。

[0138] 在以下的各项目中,列举本公开中的优选方式,但本发明并不限定于以下的项目。

[0139] [项目1]

[0140] 一种固化性树脂组合物的制造方法,该方法包括:将原料组合物在密闭下以40℃以上且150℃以下的温度储藏的工序,

[0141] 所述原料组合物含有:

[0142] 具有反应性甲硅烷基、及与聚倍半硅氧烷骨架的硅原子直接键合的烃基的聚倍半硅氧烷聚合物(A);

- [0143] 具有反应性甲硅烷基、不具有聚倍半硅氧烷骨架的聚氧化烯聚合物 (B) ; 以及
- [0144] 包含4价锡催化剂和/或强碱催化剂的固化催化剂 (C) 。
- [0145] [项目2]
- [0146] 根据项目1所述的制造方法, 其中,
- [0147] 在40°C-90%RH的气体氛围中24小时的透湿度为60mg/L以下的容器内进行上述储藏。
- [0148] [项目3]
- [0149] 根据项目1或2所述的制造方法, 其中,
- [0150] 储藏时间为1小时~8周。
- [0151] [项目4]
- [0152] 根据项目1~3中任一项所述的制造方法, 该方法进一步包括:
- [0153] 将聚倍半硅氧烷聚合物 (A) 与聚氧化烯聚合物 (B) 混合并加热脱水而得到混合物的工序、
- [0154] 将上述混合物冷却后添加固化催化剂 (C) 而得到上述原料组合物的工序。
- [0155] [项目5]
- [0156] 根据项目1~4中任一项所述的制造方法, 其中,
- [0157] 上述强碱催化剂为具有脒骨架的化合物。
- [0158] [项目6]
- [0159] 根据项目1~5中任一项所述的制造方法, 其中,
- [0160] 聚倍半硅氧烷聚合物 (A) 进一步具有与上述聚倍半硅氧烷骨架键合的聚氧化烯聚合物链和/或聚(甲基)丙烯酸聚合物链。
- [0161] [项目7]
- [0162] 根据项目1~6中任一项所述的制造方法, 其中,
- [0163] 在聚倍半硅氧烷聚合物 (A) 和聚氧化烯聚合物 (B) 的合计中, 上述聚倍半硅氧烷聚合物 (A) 的比例为1~30重量%。
- [0164] 实施例
- [0165] 以下, 列举实施例对本发明更具体地进行说明, 但本发明并不限于这些实施例。
- [0166] 各合成例中的数均分子及重均分子量是在以下的条件下测得的GPC分子量。
- [0167] 送液系统: 东曹株式会社制HLC-8420GPC
- [0168] 柱: 东曹株式会社制TSKgel SuperH系列
- [0169] 溶剂: THF
- [0170] 分子量: 聚苯乙烯换算
- [0171] 测定温度: 40°C
- [0172] 各合成例中的末端基团换算分子量是通过JIS K 1557的测定方法求出羟值、通过JIS K 0070的测定方法求出碘值、并考虑有机聚合物的结构(通过使用的聚合引发剂确定的支化度)而求出的分子量。
- [0173] 各合成例所示的各聚合物的甲硅烷基的平均导入数通过NMR测定而计算。
- [0174] (合成例1)
- [0175] 以丁醇作为引发剂, 利用六氰基钴酸锌乙二醇二甲醚络合物催化剂进行环氧丙烷

的聚合,得到了在一个末端具有羟基的数均分子量7800(末端基团换算分子量5000)、分子量分布 $M_w/M_n=1.48$ 的聚氧丙烯。

[0176] 接着,相对于该羟基末端聚氧丙烯的羟基以28%甲醇溶液的形式添加1.2摩尔当量的甲醇钠。通过真空脱挥将甲醇蒸馏去除后,相对于聚合物的羟基添加2.0摩尔当量的烯丙基氯,将末端的羟基转变为烯丙基,通过真空脱挥将未反应的烯丙基氯去除。将得到的未纯化的聚氧丙烯与正己烷、水混合搅拌之后,通过离心分离将水去除,通过从得到的己烷溶液中将己烷减压脱挥,去除了聚合物中的金属盐。由此,得到了在仅在一个末端具有烯丙基的聚氧丙烯。

[0177] 相对于得到的聚合物500g加入铂二乙基二硅氧烷络合物(以铂换算计为3重量%的2-丙醇溶液)50 μ l,一边搅拌,一边缓慢滴加二甲氧基甲基硅烷9.5g。将该混合溶液在100 $^{\circ}$ C下反应2小时后,将未反应的二甲氧基甲基硅烷在减压下蒸馏去除,从而得到了仅在一个末端具有二甲氧基甲基甲硅烷基的聚氧丙烯(a3')。可知该聚合物仅在一个末端具有平均0.8个二甲氧基甲基甲硅烷基。

[0178] (合成例2)

[0179] 在具备搅拌机的四颈烧瓶中于室温下加入合成例1中得到的仅在一个末端具有二甲氧基甲基甲硅烷基的聚氧丙烯(a3')10.1重量份、作为硅烷单体的甲基三甲氧基硅烷88.3重量份、苯基三甲氧基硅烷66.9重量份、水21.2重量份(相对于烷氧基硅烷成分中的烷氧基100摩尔%为40摩尔%)、以及10%LiBr水溶液0.1重量份,然后,进行加热,在利用产生的甲醇的回流下反应6小时。通过在加热减压下从得到的甲醇溶液中将甲醇去除,得到了具有聚氧化烯聚合物链(a3)的聚倍半硅氧烷聚合物(A-1)。通过 ^1H NMR确认了该聚倍半硅氧烷聚合物(A-1)具有反应性甲硅烷基。该聚氧化烯聚合物链(a3)的仅1个末端键合于聚倍半硅氧烷骨架。

[0180] (合成例3)

[0181] 在具备搅拌机的四颈烧瓶中于室温下加入合成例1中得到的仅在一个末端具有二甲氧基甲基甲硅烷基的聚氧丙烯(a3')10.1重量份、作为硅烷单体的甲基三甲氧基硅烷117.7重量份、苯基三甲氧基硅烷44.6重量份、水23.5重量份(相对于烷氧基硅烷成分中的烷氧基100摩尔%为40摩尔%)、以及10%LiBr水溶液0.1重量份,然后,进行加热,在利用产生的甲醇的回流下反应6小时。通过在加热减压下从得到的甲醇溶液中将甲醇去除,得到了具有聚氧化烯聚合物链(a3)的聚倍半硅氧烷聚合物(A-2)。通过 ^1H NMR确认了该聚倍半硅氧烷聚合物(A-2)具有反应性甲硅烷基。该聚氧化烯聚合物链(a3)的仅1个末端键合于聚倍半硅氧烷骨架。

[0182] (合成例4)

[0183] 以数均分子量为约4500的聚氧丙烯三醇作为引发剂,利用六氰基钴酸锌乙二醇二甲醚络合物催化剂进行环氧丙烷的聚合,得到了在末端具有羟基的数均分子量24600(末端基团换算分子量17400)、分子量分布 $M_w/M_n=1.31$ 的聚氧丙烯。

[0184] 相对于得到的羟基末端聚氧丙烯的羟基以28%甲醇溶液的形式添加1.2摩尔当量的甲醇钠。通过真空脱挥将甲醇蒸馏去除后,相对于聚合物的羟基进一步添加1.5摩尔当量的烯丙基氯,将末端的羟基转变为烯丙基。通过真空脱挥将未反应的烯丙基氯去除。将得到的未纯化的聚氧丙烯与正己烷、水混合搅拌之后,通过离心分离将水去除,通过从得到的己

烷溶液中将己烷减压脱挥,去除了聚合物中的金属盐。由此,得到了在末端具有烯丙基的聚氧丙烯。

[0185] 相对于该聚合物500g加入铂二乙基二硅氧烷络合物溶液(以铂换算计为3重量%的异丙醇溶液)50 μ l,一边搅拌,一边缓慢滴加二甲氧基甲基硅烷6.4g。在100℃下反应2小时后,将未反应的二甲氧基甲基硅烷在减压下蒸馏去除,从而得到了在末端具有二甲氧基甲基甲硅烷基的数均分子量26200的聚氧丙烯(B-1)。可知聚合物(B-1)在1个末端具有平均0.7个二甲氧基甲基甲硅烷基,在1分子中具有平均2.2个二甲氧基甲基甲硅烷基。聚合物(B-1)不具有聚倍半硅氧烷骨架。

[0186] (合成例5)

[0187] 以数均分子量为约4500的聚氧丙烯二醇与数均分子量为约4500的聚氧丙烯三醇的重量比60:40的混合物作为引发剂,利用六氰基钴酸锌乙二醇二甲醚络合物催化剂进行环氧丙烷的聚合,得到了在末端具有羟基的数均分子量19000、分子量分布 $M_w/M_n=1.28$ 的聚氧丙烯。

[0188] 相对于得到的聚合物的羟基以28%甲醇溶液的形式添加1.2摩尔当量的甲醇钠。通过真空脱挥将甲醇蒸馏去除后,相对于聚合物的羟基进一步添加1.5摩尔当量的烯丙基氯,将末端的羟基转变为烯丙基。通过真空脱挥将未反应的烯丙基氯去除。将得到的未纯化的烯丙基末端聚氧丙烯与正己烷、水混合搅拌之后,通过离心分离将水去除,通过从得到的己烷溶液中将己烷减压脱挥,去除了聚合物中的金属盐。由此,得到了在末端具有烯丙基的聚氧丙烯。

[0189] 相对于该聚合物500g添加铂二乙基二硅氧烷络合物(以铂换算计为3重量%的异丙醇溶液)25mg、以及二甲氧基甲基硅烷6.8g,实施了氢化甲硅烷基化反应。在90℃下反应2小时后,将未反应的二甲氧基甲基硅烷在减压下蒸馏去除,从而得到了在末端具有二甲氧基甲基甲硅烷基的数均分子量19000的聚氧丙烯(B-2)。可知聚合物(B-2)在1分子中具有平均1.6个二甲氧基甲基甲硅烷基。聚合物(B-2)不具有聚倍半硅氧烷骨架。

[0190] (实施例1)

[0191] 将作为(A)成分的合成例2中得到的聚倍半硅氧烷聚合物(A-1)15重量份、作为(B)成分的合成例4中得到的聚氧丙烯(B-1)85重量份、表面处理胶质碳酸钙(白石工业株式会社制、商品名:白艳华CCR)50重量份进行混合,充分混炼后,使其通过小型三辊磨机1次。然后,在120℃下实施2小时的减压脱水,冷却至50℃以下之后,加入作为脱水剂的乙烯基三甲氧基硅烷(Momentive Performance Materials公司制、商品名:Silquest A-171)3重量份、作为增粘剂的 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷(Momentive Performance Materials公司制、商品名:Silquest A-1120)2重量份、作为固化催化剂(C)的二丁基锡二月桂酸酯(日东化成工业株式会社制、商品名:NEOSTANN U-100)1.0重量份进行混炼,填充于40℃-90%RH的气体氛围中24小时的透湿度为1mg/330cc的防湿性的盒式容器(容量330cc)后进行密闭,得到了固化性树脂组合物。将得到的固化性树脂组合物在表1所记载的条件(温度、时间)下静置、储藏,如以下记载所示,在初期(储藏前)或储藏后测定了粘度、固化性及拉伸物性。

[0192] (粘度)

[0193] 将初期(储藏前)或储藏后的固化性树脂组合物在23℃-50%RH的恒温室中放置过

夜,通过东机产业株式会社制TVB10U型粘度计使用转子H5测定了2rpm下的粘度。另外,将储藏后的2rpm下的粘度的值除以初期的2rpm下的粘度的值,将得到的值作为增粘率。

[0194] (固化性)

[0195] 将用刮勺使各固化性树脂组合物伸展的时刻作为开始时间,通过用刮勺接触该组合物的表面进行确认,测定了至该组合物不粘附于刮勺为止的时间(结皮时间)。

[0196] (拉伸物性)

[0197] 将各固化性树脂组合物成型为厚度3mm的片状试验体,在23℃、50%RH条件下放置3天,进一步在50℃的干燥机中放入4天,从而使其完全固化。冲裁成3号哑铃型之后,使用株式会社岛津制作所制Autograph以拉伸速度200mm/分进行拉伸试验,测定了断裂强度(表示为TB)。

[0198] (实施例2~9、比较例1~5)

[0199] 如表1所示变更了各成分的配合量,除此以外,与实施例1同样地得到固化性树脂组合物,进行了各评价。将结果示于表1。

[0200] 需要说明的是,表1中的固化催化剂如下所述。

[0201] TIB KAT 223(二辛基双乙酰丙酮基锡、TIB Chemicals公司)

[0202] NEOSTANN S-1(二辛基锡盐与正硅酸乙酯的反应产物、日东化成社株式会社制)

[0203] NEOSTANN U-810(二辛基锡二月桂酸酯、日东化成社株式会社制)

[0204] DBU(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯)

[0205] NEOSTANN U-28(辛酸亚锡(II)、日东化成社株式会社制)

[0206] ORGATIX TC-750(乙酰乙酸乙酯钛、Matsumoto Fine Chemical公司)

[0207]

[表1]

	实施例										比较例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3	4	5
(A)成分	15	5	5	5	5	15	15	20							
(B)成分	85	95	95	95	95	85	85	80	95		100	100	100	95	95
胶质碳酸钙	50	50	50	50	50	50	50	50	50		50	50	50	50	50
增粘剂	2	2	2	2	2	2	2	2	2		2	2	2	2	2
脱水剂	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3	3	3	3	3
(C)成分(4价锡)	1	1							1		1				
TIB KAT 223			1												
NEOSTANN S-1				1								1			
NEOSTANN U-810					1										
(C)成分(强碱)															
固化催化剂(2价锡)								2	3					3	
固化催化剂(钛类)															1
合计	156	156	156	156	156	156	157	158	156		156	156	158	156	156
初期															
固化性	276	310	304	296	297	367	349	685	325		309	319	329	332	307
结皮时间	8~16h	8~16h	5h3min	3h8min	27h	24h~40h	8~16h	1h52min	28h		7h04min	1h17min	4h53min	30h	>1W
储藏(50℃2周)后															
粘度	351	392	-	-	-	-	-	-	394		-	-	-	-	-
增粘率	1.27	1.26	-	-	-	-	-	-	1.21		-	-	-	-	-
固化性	54min	40min	-	-	-	-	-	-	1h4min		-	-	-	-	-
储藏(50℃4周)后															
粘度	476	518	573	-*1	477	622	399	-*1	489		328	351	381	355	-
增粘率	1.72	1.87	1.88	-	1.61	1.69	1.14	-	1.50		1.06	1.10	1.16	1.07	-
结皮时间	17min	17min	13min	9min	31min	56min	27min	<6min	17min		2h6min	34min	3h	7~23h	-
拉伸物性	2.61	2.26	2.19	2.31	2.23	3.00	2.87	2.75	2.37		1.93	2.05	2.02	2.21	-
储藏(80℃1天)后															
粘度	-	-	-	-	-	-	-	-	337		-	-	-	-	-
增粘率	-	-	-	-	-	-	-	-	1.04		-	-	-	-	-
固化性	-	-	-	-	-	-	-	-	5h25min		-	-	-	-	-
储藏(80℃3天)后															
粘度	-	-	218	576	434	-	401	555	513		-	380	294	410	320
增粘率	-	-	0.72	1.95	1.46	-	1.15	0.81	1.58		-	1.19	0.89	1.23	1.04
结皮时间	-	-	13min	9~13min	25min	-	47min	8~12min	14min		-	33min	4h	8~15h	>1W
拉伸物性	-	-	2.20	2.36	2.12	-	2.54	2.86	2.25		-	2.14	2.13	2.15	-*2

*1 由于固化速度过快而无法测定

*2 由于未固化而没有测定

[0208] 根据表1可知以下内容。在配合(A)成分和(B)成分、且配合4价锡作为固化催化剂的实施例1中,初期(加热储藏前)的结皮时间为8~16小时,与此相对,在50℃下储藏2周后

的结皮时间为54分钟,在50℃下储藏4周后的结皮时间为17分钟,可知,通过加热下的储藏,固化性大幅提高。在实施例2~5及9和使用了强碱作为固化催化剂的实施例6~8中也可以认为是同样的。

[0209] 另一方面,在未配合(A)成分、配合了(B)成分和4价锡的比较例1中,初期的结皮时间为约7小时,与此相对,在750℃下储藏4周后的结皮时间为约2小时,尽管通过加热储藏而提高了固化性,但与实施例1~9相比可知,其提高程度低。在比较例2和使用了强碱作为固化催化剂的比较例3中也可以认为是同样的。

[0210] 另外,在使用了2价锡作为固化催化剂的比较例4中,加热储藏后的结皮时间为7小时以上,由加热储藏带来的固化性改善效果低,在使用了钛类的固化催化剂的比较例5中,固化性极低,在加热储藏后,即使经过1周以上也没有固化。

[0211] 另外,在实施例1~9的任一例中均没有观察到由加热储藏引起的大幅增粘,可知保持了良好的操作性。即,在各实施例中,尽管没有因加热储藏观察到大幅的增粘,但固化性显著得到了改善。

[0212] 此外,可知实施例1~9中得到的固化物的断裂强度比较例1~3更加良好。

[0213] (实施例10)

[0214] 将作为(A)成分的合成例2中得到的聚倍半硅氧烷聚合物(A-1)15重量份、作为(B)成分的合成例5中得到的聚氧丙烯(B-2)85重量份、聚氧丙烯二醇(三井化学SKC聚氨酯株式会社制、商品名:ACTCOL P-23)50重量份、表面处理重质碳酸钙(Imerys公司制、商品名:Carbital 110S)250重量份进行混合,充分混炼后,使其通过小型三辊磨机1次。然后,在120℃下实施2小时的减压脱水,冷却至50℃以下之后,加入作为脱水剂的乙烯基三甲氧基硅烷(Momentive Performance Materials公司制、商品名:Silquest A-171)5重量份、作为增粘剂的 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷(Momentive Performance Materials公司制、商品名:Silquest A-1120)3重量份、作为固化催化剂(C)的二丁基锡二月桂酸酯(日东化成工业株式会社制、商品名:NEOSTANN U-100)1.0重量份进行混炼,填充于40℃-90%RH的气体氛围中24小时的透湿度为1mg/330cc的防湿性的盒式容器(容量330cc)后进行密闭,得到了固化性树脂组合物。将得到的固化性树脂组合物在表2所记载的条件(温度、时间)下静置、储藏,如上所述在初期(储藏前)或储藏后测定了粘度及固化性。

[0215] (实施例11、比较例6)

[0216] 如表2所示变更了各成分的配合量,除此以外,与实施例10同样地得到固化性树脂组合物,进行了各评价。需要说明的是,表2中的TIB KAT K25为新癸酸钾(TIB Chemicals公司制)。

[0217] [表2]

[0218]

		实施例		比较例
		10	11	6
(A)成分	A-1	15	15	15
(B)成分	B-2	85	85	85
增塑剂	ACTCOL P-23	50	50	50
重质碳酸钙	Carbital 110S	250	250	250
增粘剂	A-1120	3	3	3
脱水剂	A-171	5	5	5
(C)成分(4价锡)	NEOSTANN U-100	1		
(C)成分(强碱)	DBU		0.5	
固化催化剂(钾类)	TIB KAT K25			2
合计		394	393.5	395

初期

粘度	(Pa·s)	172	167	208
固化性	结皮时间	8~16h	8~16h	2h36min

储藏(50℃4周)后

粘度	(Pa·s)	263	218	261
	增粘率	1.53	1.31	1.25
固化性	结皮时间	48min	3h24min	2h2min

储藏(80℃3天)后

粘度	(Pa·s)	232	189	238
	增粘率	1.35	1.13	1.14
固化性	结皮时间	26min	3h10min	2h5min

[0219] 根据表2可知,在配合(A)成分和(B)成分、且使用了4价锡催化剂或强碱催化剂作为固化催化剂的实施例10及11中,通过加热下的储藏,可观察到固化性显著提高。另一方面,在使用了钾类固化催化剂的比较例6中,基本上没有观察到该储藏所带来的固化性提高。