



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118251461 A

(43) 申请公布日 2024. 06. 25

(21) 申请号 202280075425.1

(22) 申请日 2022.11.10

(30) 优先权数据

2021-187730 2021.11.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.05.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/041972 2022.11.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/090255 JA 2023.05.25

(71) 申请人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72) 发明人 宫藤圣

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 沈雪

(51) Int.Cl.

C08L 71/02 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 5/5419 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

C08L 33/04 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

多剂型固化性组合物

(57) 摘要

本发明提供能够改善对塑料基材的粘接性的包含主剂和助剂的多剂型固化性组合物,所述主剂包含具有反应性硅基的有机聚合物,所述助剂包含水。在包含A剂和B剂的多剂型固化性组合物中,A剂含有:具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、以及选自二烷氧基二烷基硅烷、二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯中的至少1种化合物(C),B剂含有:无机填充剂(E)、水(F)、以及选自具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)及增塑剂(D)中的至少1种化合物。A剂或B剂中的任一者或两者含有硅烷醇缩合催化剂(G)。

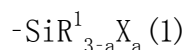
1. 一种多剂型固化性组合物,其包含A剂和B剂,其中,

A剂含有:具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、以及选自二烷氧基二烷基硅烷、二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯中的至少1种化合物(C),

B剂含有:无机填充剂(E)、水(F)、以及选自具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、以及增塑剂(D)中的至少1种化合物,

A剂或B剂中的任一者或两者含有硅烷醇缩合催化剂(G),

所述反应性硅基由下述通式(1)表示,



式中, R^1 表示取代或非取代的碳原子数1~20的烃基,X表示羟基或水解性基团,a为2或3。

2. 根据权利要求1所述的多剂型固化性组合物,其中,

A剂含有二烷氧基二芳基硅烷作为化合物(C)。

3. 根据权利要求1所述的多剂型固化性组合物,其中,

A剂含有二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯作为化合物(C)。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的多剂型固化性组合物,其中,

(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)在全部单体中含有烷基的碳原子数为1~3的(甲基)丙烯酸烷基酯40重量%以上。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的多剂型固化性组合物,其中,

A剂进一步含有含氨基硅烷偶联剂(H)。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的多剂型固化性组合物,其为由A剂和B剂构成的双剂型的固化性组合物。

7. 一种固化物,其是使权利要求1~3中任一项所述的多剂型固化性组合物固化而得到的。

多剂型固化性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及多剂型固化性组合物及使该组合物固化而得到的固化物。

背景技术

[0002] 已知具备在硅原子上具有羟基或水解性基团且通过水解/缩合反应可形成硅氧烷键的硅基(以下也称为“反应性硅基”)的有机聚合物可通过周围环境中包含的湿分而固化,得到橡胶状固化物。利用这样的物性,该聚合物已被用作粘接剂、密封材料、填充剂等。

[0003] 但是,包含该聚合物的湿分固化性组合物的固化反应的进行依赖于空气中的水分而从涂布的组合物表面起进行固化,存在深部固化性不足的问题。

[0004] 因此,报告了通过构成以具有反应性硅基的有机聚合物作为主剂、以水作为助剂的双剂型的组合物,可改善深部固化性(例如,参照专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:美国专利申请公开第2007/0088110号说明书

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 然而,已经明确,与以湿分的形式进行固化的单剂型的组合物相比,这样的包含水作为助剂的双剂型的组合物具有对于塑料基材的粘接性降低的倾向。

[0010] 鉴于上述现状,本发明的目的在于提供能够改善对塑料基材的粘接性的包含主剂和助剂的多剂型固化性组合物,所述主剂包含具有反应性硅基的有机聚合物,所述助剂包含水。

[0011] 解决课题的方法

[0012] 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,通过在主剂中组合使用聚氧化烯类聚合物和(甲基)丙烯酸酯类聚合物且配合特定的化合物作为具有反应性硅基的有机聚合物、并且在包含水的助剂中配合具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物和/或增塑剂及无机填充剂,可以解决上述课题,从而完成了本发明。

[0013] 即,本发明涉及一种多剂型固化性组合物,其包含A剂和B剂,其中,A剂含有:具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、以及选自二烷氧基二烷基硅烷、二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯中的至少1种化合物(C),B剂含有:无机填充剂(E)、水(F)、以及选自具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、以及增塑剂(D)中的至少1种化合物,A剂或B剂中的任一者或两者含有硅烷醇缩合催化剂(G),上述反应性硅基由下述通式(1)表示。

[0014]
$$-\text{SiR}^1_{3-a}\text{X}_a \quad (1)$$

[0015] (式中, R^1 表示取代或非取代的碳原子数1~20的烃基。 X 表示羟基或水解性基团。 a 为2或3。)

- [0016] 优选A剂含有二烷氧基二芳基硅烷作为化合物(C)。
- [0017] 优选A剂含有二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯作为化合物(C)。
- [0018] 优选(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)在全部单体中含有烷基的碳原子数为1~3的(甲基)丙烯酸烷基酯40重量%以上。
- [0019] 优选A剂进一步含有含氨基硅烷偶联剂(H)。
- [0020] 优选上述多剂型固化性组合物为由A剂和B剂构成的双剂型的固化性组合物。
- [0021] 另外,本发明也涉及使上述多剂型固化性组合物固化而得到的固化物。
- [0022] 发明的效果
- [0023] 根据本发明,可以提供能够改善对塑料基材的粘接性的包含主剂和助剂的多剂型固化性组合物,所述主剂包含具有反应性硅基的有机聚合物,所述助剂包含水。
- [0024] 根据本发明的优选方式,能够兼顾将主剂和助剂混合而成的混合物的排出性、和将该混合物涂布于基材而成的涂膜的形状保持性。

具体实施方式

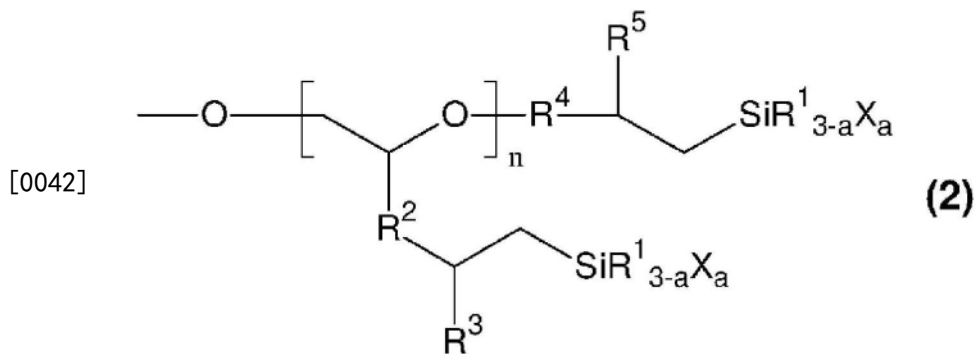
- [0025] 以下,对本发明的实施方式具体地进行说明,但本发明并不限于这些实施方式。
- [0026] 本实施方式为至少包含A剂和B剂的多剂型固化性组合物。
- [0027] A剂至少含有:具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、以及选自二烷氧基二烷基硅烷、二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯中的至少1种化合物(C)。
- [0028] B剂至少含有:无机填充剂(E)、水(F)、以及选自具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、以及增塑剂(D)中的至少1种化合物。
- [0029] 而且,A剂或B剂中的任一者或两者含有硅烷醇缩合催化剂(G)。
- [0030] 需要说明的是,本实施方式的固化性组合物不含有环氧树脂。
- [0031] <<具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)>>
- [0032] <反应性硅基>
- [0033] 聚氧化烯类聚合物(A)具有以下述通式(1)表示的反应性硅基。
- [0034]
$$-\text{SiR}^1_{3-a}\text{X}_a \quad (1)$$
- [0035] (式中, R^1 表示取代或非取代的碳原子数1~20的烃基。 X 表示羟基或水解性基团。 a 表示2或3。)
- [0036] R^1 的烃基的碳原子数优选为1~10、更优选为1~5、进一步优选为1~3。作为 R^1 的具体例,可以列举例如:甲基、乙基、氯甲基、甲氧基甲基、N,N-二乙基氨基甲基。优选为甲基、乙基、氯甲基、甲氧基甲基,更优选为甲基、甲氧基甲基。
- [0037] 作为 X ,可以列举例如: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,从水解性稳定且易于处理的方面出发,更优选为烷氧基,特别优选为甲氧基、乙氧基。
- [0038] 作为聚氧化烯类聚合物(A)所具有的反应性硅基,具体可以列举:三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、三(2-丙基氧基)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,但并不限于此。其中,甲基二甲氧基甲硅烷基、三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、(氯甲基)二甲氧基甲硅烷基、(甲氧基甲基)二甲氧基甲硅烷基、(甲氧基甲基)二乙氧基甲硅烷基、(N,N-二乙基氨基甲基)二甲氧基甲硅烷基显示出高活性,可得到具有良好的机械物性的固化物,因此是优选的,从可得到高刚性的固化物的方面出发,更优选为三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基,进一步优选为三甲氧基甲硅烷基。

[0039] 聚氧化烯类聚合物(A)可以在1个末端部位具有平均1个以下的反应性硅基,也可以在1个末端部位具有平均多于1个的反应性硅基。这里,在1个末端部位具有平均多于1个的反应性硅基是指在聚氧化烯类聚合物(A)中包含在1个末端部位具有2个以上反应性硅基的聚氧化烯。

[0040] 具有2个以上的反应性硅基的末端部位例如可以以下述通式(2)表示。

[0041] [化学式1]



[0043] (式中, R^2 、 R^4 分别独立地表示二价的碳原子数1~6的键合基团,与和 R^2 、 R^4 相邻的各碳原子键合的原子为碳、氧、氮中的任意原子。 R^3 、 R^5 各自独立地表示氢、或碳原子数1~10的烃基。 n 为1~10的整数。 R^1 、 X 、 a 如在上述式(1)中所述。)

[0044] 作为 R^2 、 R^4 ,可以为二价的碳原子数1~6的有机基团,可以为任选包含氧原子的烃基。该烃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。作为 R^2 的具体例,可以列举例如: $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$,优选为 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 。作为 R^4 的具体例,可以列举例如: $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$,优选为 $-\text{CH}_2-$ 。

[0045] 作为 R^3 、 R^5 的烃基的碳原子数,优选为1~5、更优选为1~3、进一步优选为1~2。作为 R^3 、 R^5 的具体例,可以列举例如:氢原子、甲基、乙基,优选为氢原子、甲基,更优选为氢原子。

[0046] 对于通式(2)表示的末端部位而言,根据特别优选的方式, R^2 为 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$, R^4 为 $-\text{CH}_2-$, R^3 及 R^5 分别为氢原子。 n 优选为1~5的整数、更优选为1~3的整数,进一步优选为1或2。其中, n 并不限于1个值,可以混合存在多个值。

[0047] 聚氧化烯类聚合物(A)可以在1个末端部位具有平均1.0个以下的反应性硅基。在该情况下,上述平均数优选为0.4个以上、更优选为0.5个以上、进一步优选为0.6个以上。

[0048] 另外,聚氧化烯类聚合物(A)可以在1个末端部位具有平均多于1.0个的反应性硅基。在该情况下,上述平均数更优选为1.1个以上、进一步优选为1.5个以上、更进一步优选为2.0个以上。另外,上述平均数优选为5个以下、更优选为3个以下。

[0049] 聚氧化烯类聚合物(A)可以在末端部位以外具有反应性硅基,仅在末端部位具有时易于得到高伸长率、且显示出低弹性模量的橡胶状固化物,因此优选。

[0050] 从固化物的强度的观点考虑,聚氧化烯类聚合物(A)所具有的反应性硅基的平均每1分子的平均个数优选为多于1.0个、更优选为1.2个以上、进一步优选为1.3个以上、更进一步优选为1.5个以上、特别优选为1.7个以上。上述平均个数可以为2.0个以下,也可以多于2.0个。从固化物的伸长率的观点考虑,优选为6.0个以下、更优选为5.5个以下、最优选为5.0个以下。

[0051] <主链结构>

[0052] 聚氧化烯类聚合物(A)的主链骨架没有特别限制,可以列举例如:聚氧乙烯、聚氧丙烯、聚氧丁烯、聚四氢呋喃(polyoxytetramethylene)、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。

[0053] 在GPC的聚苯乙烯换算分子量中,聚氧化烯类聚合物(A)的数均分子量优选为3000以上且100000以下、更优选为3000以上且50000以下、特别优选为3000以上且30000以下。

[0054] 作为聚氧化烯类聚合物(A)的分子量,也可以对于反应性硅基导入前的有机聚合物前体,通过基于JIS K 1557的羟值的测定方法和JIS K 0070中规定的碘值的测定方法的原理的滴定分析而直接测定末端基浓度,以考虑了有机聚合物的结构(根据使用的聚合引发剂所确定的支化度)而求出的末端基团换算分子量表示。也可以绘制通过有机聚合物前体的通常的GPC测定而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,将聚氧化烯类聚合物(A)的通过GPC求出的数均分子量换算为末端基团换算分子量,从而求出聚氧化烯类聚合物(A)的末端基团换算分子量。

[0055] 聚氧化烯类聚合物(A)的分子量分布(M_w/M_n)没有特别限定,优选狭窄,具体而言,优选小于2.0、更优选为1.6以下、进一步优选为1.5以下、特别优选为1.4以下。另外,从提高固化物的耐久性、伸长率等各种机械物性的观点考虑,优选为1.2以下。聚氧化烯类聚合物(A)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。

[0056] 另外,聚氧化烯类聚合物(A)的主链结构可以为直链状,也可以为支链状。

[0057] <聚氧化烯类聚合物(A)的合成方法>

[0058] 聚氧化烯类聚合物(A)的合成方法没有特别限定。对一例进行说明,首先,使环氧化合物与具有羟基的引发剂聚合而得到羟基末端聚合物。在使碱金属盐(例如甲醇钠)与该聚合物的羟基反应后,与具有碳-碳不饱和键的卤代烃化合物(例如烯丙基氯)进行反应,在聚合物末端导入碳-碳不饱和键。接着,通过使含有反应性硅基的氢硅烷化合物(例如,二甲氧基甲基硅烷、三甲氧基硅烷)反应,可以得到含有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)。

[0059] 作为优选的一个实施方式的在1个末端部位具有平均多于1.0个的反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)可以如下所述得到。如上述同样地使上述碱金属盐与上述羟基末端聚合物的羟基反应后,首先与具有碳-碳不饱和键的环氧化合物(例如,烯丙基缩水甘油醚)反应,接着与具有上述碳-碳不饱和键的卤代烃化合物(例如烯丙基氯)反应,从而在1个末端导入2个以上的碳-碳不饱和键。然后,只要与含有反应性硅基的氢硅烷化合物反应即可。

[0060] 另外,通过使用含有反应性硅基的巯基硅烷类来代替上述含有反应性硅基的氢硅烷化合物,也能够聚合物中导入反应性硅基。

[0061] 聚氧化烯类聚合物(A)的主链可以包含酯键、或通式(3)表示的酰胺链段。

[0062] $-\text{NR}^6-\text{C}(=\text{O})-$ (3)

[0063] (式中, R^6 表示碳原子数1~10的有机基团或氢原子)。

[0064] 由包含含有酯键或酰胺链段的聚氧化烯类聚合物(A)的固化性组合物得到的固化物有时因氢键的作用等而具有高的硬度及强度。但是,含有酰胺链段等的聚氧化烯类聚合物(A)可能因热等而裂解。另外,包含含有酰胺链段等的聚氧化烯类聚合物(A)的固化性组合物具有粘度增高的倾向。考虑到以上的优点和缺点,作为聚氧化烯类聚合物(A),可以使用含有酰胺链段等的聚氧化烯,也可以使用不含有酰胺链段等的聚氧化烯。

[0065] 作为上述通式(3)表示的酰胺链段,可以列举例如通过异氰酸酯基与羟基的反应、氨基与碳酸酯的反应、异氰酸酯基与氨基的反应、异氰酸酯基与巯基的反应等而形成的酰胺链段。另外,通过包含活性氢原子的上述酰胺链段与异氰酸酯基的反应而形成的酰胺链段也包含于通式(3)表示的酰胺链段。

[0066] 作为含有酰胺链段的聚氧化烯类聚合物(A)的制造方法的一例,可以举出如下方法:使多异氰酸酯化合物与末端具有含活性氢基团的聚氧化烯反应而合成了在末端具有异氰酸酯基的聚合物之后、或者与该合成同时,与同时具有能够与该异氰酸酯基反应的官能团(例如,羟基、羧基、巯基、伯氨基或仲氨基)和反应性硅基的化合物进行反应。另外,作为其它例子,可以举出使含有反应性硅基的异氰酸酯化合物与在末端具有含活性氢基团的聚氧化烯反应的方法。

[0067] 在聚氧化烯类聚合物(A)包含酰胺链段的情况下,聚氧化烯类聚合物(A)平均每1分子的酰胺链段的数量(平均值)优选为1~10、更优选为1.5~5、特别优选为2~3。在该数量小于1的情况下,有时固化性不足,相反,在大于10的情况下,聚氧化烯类聚合物(A)成为高粘度,可能难以处理。为了降低固化性组合物的粘度、改善操作性,聚氧化烯类聚合物(A)优选不包含酰胺链段。

[0068] $\ll$ 具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B) $\gg$

[0069] A剂含有具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A),并且含有具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)(以下也称为“(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)”)。由此,能够改善对塑料基材的粘接性。

[0070] 另外,(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)优选包含于A剂或B剂中的任一者或两者。另外,(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)优选配合于A剂。

[0071] 作为构成(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的主链的(甲基)丙烯酸酯类单体,没有特别限定,可以使用各种(甲基)丙烯酸酯类单体。具体可以列举:(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)丙烯酸叔丁基酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸(3-三甲氧基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸(3-二甲氧基甲基甲硅烷基)丙酯、(甲基)丙烯酸(2-三甲氧基甲硅烷基)乙酯、(甲基)丙烯酸(2-二甲氧基甲基甲硅烷基)乙酯、(甲基)丙烯酸三甲氧基甲硅烷基甲酯、(甲基)丙烯酸(二甲氧基甲基

甲硅烷基)甲酯、(甲基)丙烯酸环氧乙烷加合物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸全氟乙基酯、(甲基)丙烯酸三氟甲基酯、(甲基)丙烯酸双(三氟甲基)甲酯、(甲基)丙烯酸2-三氟甲基-2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯等(甲基)丙烯酸酯类单体。

[0072] (甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)具有以上述所示的通式(1)表示的反应性硅基。(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)所具有的反应性硅基可以与聚氧化烯类聚合物(A)所具有的反应性硅基相同,也可以不同。

[0073] 作为(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)所具有的反应性硅基,具体可以列举:三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基、三(2-丙烯基氧基)甲硅烷基、三乙酰氧基甲硅烷基等,但并不限于此。其中,从可得到杨氏模量高的固化物的方面出发,更优选为三甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基,进一步优选为三甲氧基甲硅烷基。

[0074] 在(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)中导入反应性硅基的方法没有特别限定,可以举出例如:将具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类单体进行共聚的方法、在作为链转移剂的具有反应性硅基的巯基硅烷化合物的存在下进行聚合的方法等。

[0075] 作为具有反应性硅基的巯基硅烷化合物,可以列举例如:3-巯基丙基二甲氧基甲基硅烷、3-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。

[0076] (甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的反应性硅基当量没有特别限定,优选为0.1mmol/g以上、更优选为0.5mmol/g以上、进一步优选为0.6mmol/g以上。上述反应性硅基当量优选为2.0mmol/g以下,从抑制固化物的伸长率降低的观点考虑,更优选为1.0mmol/g以下。

[0077] 关于(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B),在全部单体中含有烷基的碳原子数为1~3的(甲基)丙烯酸烷基酯40重量%以上时成为高强度,因此优选。

[0078] (甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的数均分子量没有特别限定,以基于GPC测定的聚苯乙烯换算分子量计,优选为500以上且50000以下、更优选为500以上且30000以下、特别优选为1000以上且10000以下。

[0079] 在日本特开昭59-122541号公报、日本特开昭63-112642号公报、日本特开平6-172631号公报、日本特开平11-116763号公报等中提出了将(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)和聚氧化烯类聚合物(A)混合的方法。此外,也可以利用在具有反应性硅基的聚氧丙烯类聚合物的存在下进行(甲基)丙烯酸酯类单体的聚合的方法。

[0080] 聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的重量比(A):(B)优选为95:5~50:50,即优选为(A)的比例在50重量%以上且95重量%以下。在该范围内时,可以得到显示出柔软性和高剪切粘接强度的固化物。此外,从兼顾高强度和柔软性的观点考虑,(A):(B)优选为80:20~50:50、更优选为70:30~50:50。

[0081] <<化合物(C)>>

[0082] 化合物(C)为选自二烷氧基二烷基硅烷、二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯中的至少1种化合物。化合物(C)包含于A剂。由此,能够改善本实施方式的多剂型固化性组合物对于塑料基材的粘接性。

[0083] 上述二烷氧基二烷基硅烷是在硅原子上键合有2个烷氧基和2个烷基的水解性的

化合物。

[0084] 上述烷氧基的碳原子数没有特别限定,例如,优选为1~5、更优选为1~3。特别优选为甲氧基、乙氧基。

[0085] 上述烷基的碳原子数也没有特别限定,例如,优选为1~10、更优选为1~5、进一步优选为1~3。该烷基可以具有卤素基、烷氧基等取代基,也可以不具有。其中,优选不具有氨基、异氰酸酯基、巯基、环氧基、乙烯基、(甲基)丙烯酰基等反应性取代基。

[0086] 作为上述烷基的具体例,可以列举:甲基、乙基、氯甲基、甲氧基甲基等。优选为甲基。

[0087] 作为上述二烷氧基二烷基硅烷的具体例,可以列举:二甲氧基二甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、二异丙基二甲氧基硅烷、二正丁基二甲氧基硅烷、叔丁基异丙基二甲氧基硅烷、正辛基甲基二甲氧基硅烷等。其中,特别优选为二甲氧基二甲基硅烷。

[0088] 上述二烷氧基二芳基硅烷是在硅原子上键合有2个烷氧基和2个芳基的水解性的化合物。

[0089] 上述烷氧基的碳原子数没有特别限定,例如,优选为1~5、更优选为1~3。特别优选为甲氧基、乙氧基。

[0090] 上述芳基的碳原子数没有特别限定,例如,优选为6~10、更优选为6~8、进一步优选为6。该芳基可以具有烷基、卤素基、烷氧基等取代基,也可以不具有。其中,优选不具有氨基、异氰酸酯基、巯基、环氧基、乙烯基、(甲基)丙烯酰基等反应性取代基。

[0091] 作为该芳基的具体例,可以列举:苯基、萘基、甲基苯基、十二烷基苯基、氯苯基、甲氧基苯基等。优选为苯基。

[0092] 作为上述二烷氧基二芳基硅烷的具体例,可以举出:二甲氧基二苯基硅烷、二乙氧基二苯基硅烷等。特别优选为二甲氧基二苯基硅烷。

[0093] 上述烷基磺酸酯是作为增塑剂而已知的化合物。具体可以举出烷基磺酸苯基酯。作为该化合物的市售品,可以举出LANXESS公司制的Mesamol(注册商标)。

[0094] 从改善对于塑料基材的粘接性的效果的观点考虑,作为化合物(C),优选至少使用二烷氧基二芳基硅烷。此时,可以仅使用至少1种二烷氧基二芳基硅烷,也可以将二烷氧基二芳基硅烷与二烷氧基二烷基硅烷和/或烷基磺酸酯组合使用。

[0095] 特别优选组合使用二烷氧基二芳基硅烷和烷基磺酸酯作为化合物(C)。通过该组合使用,具有如下优点:改善对于塑料基材的粘接性的效果良好,而且能够兼顾将主剂与助剂混合而成的混合物的排出性、和将该混合物涂布于基材而成的涂膜的形状保持性。

[0096] 在使用二烷氧基二芳基硅烷和/或二烷氧基二烷基硅烷作为化合物(C)的情况下,从改善对于塑料基材的粘接性的效果的观点考虑,其用量相对于聚氧化烯类聚合物(A)和(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份优选为0.1重量份以上且20重量份以下、更优选为0.3重量份以上且15重量份以下、进一步优选为0.5重量份以上且10重量份以下、特别优选为1重量份以上且5重量份以下。

[0097] 在使用烷基磺酸酯作为化合物(C)的情况下,从改善对于塑料基材的粘接性的效果的观点考虑,其用量相对于聚氧化烯类聚合物(A)和(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份优选为1重量份以上且120重量份以下、更优选为5重量份以上且100重量份以下、进一步优选为10重量份以上且50重量份以下、特别优选为1重量份以上且30重量份以下。

[0098] <<增塑剂(D)>>

[0099] 增塑剂(D)优选配合于B剂。可以仅配合于B剂,也可以分别配合于A剂和B剂。在配合增塑剂(D)时,能够使固化性组合物低粘度化,易于操作。特别是通过配合于B剂,能够容易地实现A剂与B剂的混合。其中,作为化合物(C)而在上述说明的烷基磺酸酯不包含于该增塑剂(D)。

[0100] 但是,也可以不将增塑剂(D)配合于B剂,而代之以将聚氧化烯类聚合物(A)和/或(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)配合于B剂。通过该方式,也能够容易地实现A剂与B剂的混合。另外,也可以将增塑剂(D)和聚氧化烯类聚合物(A)和/或(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)配合于B剂。

[0101] 优选将(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、和聚氧化烯类聚合物(A)和/或增塑剂(D)配合于B剂。

[0102] 作为增塑剂(D),没有特别限定,可以列举例如:邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯、邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、及邻苯二甲酸丁基苄基酯等邻苯二甲酸酯化合物;双(2-乙基己基)-1,4-苯二甲酸酯等对苯二甲酸酯化合物;1,2-环己烷二羧酸二异壬酯等非邻苯二甲酸酯化合物;己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二丁酯、丁二酸二异癸酯、及乙酰柠檬酸三丁酯等脂肪族多元羧酸酯化合物;油酸丁酯、及乙酰蓖麻醇酸甲酯等不饱和脂肪酸酯化合物;磷酸酯化合物;偏苯三酸酯化合物;氯化石蜡;烷基联苯、及部分氢化三联苯等烃类油;操作油;环氧化大豆油、环氧化亚麻籽油、双(2-乙基己基)-4,5-环氧环己烷-1,2-二羧酸酯(E-PS)、环氧硬脂酸辛酯、环氧硬脂酸丁酯及环氧硬脂酸苄酯等环氧增塑剂等。

[0103] 作为增塑剂(D),也可以使用高分子增塑剂。作为高分子增塑剂的具体例,可以列举:乙烯基类聚合物;聚酯类增塑剂;数均分子量500以上的聚乙二醇、聚丙二醇等聚醚多元醇、将这些聚醚多元醇的羟基转变为酯基、醚基等的衍生物等聚醚类增塑剂;聚苯乙烯类;聚丁二烯、聚丁烯、聚异丁烯、丁二烯-丙烯腈、聚氯乙烯等。

[0104] 其中,优选为高分子增塑剂,更优选为聚醚类增塑剂,特别优选为聚丙二醇。

[0105] 作为增塑剂(D),可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0106] 增塑剂(D)的总配合量相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份优选为5~150重量份、更优选为10~120重量份、特别优选为20~100重量份。

[0107] <<无机填充剂(E)>>

[0108] 无机填充剂(E)至少配合于B剂。可以仅配合于B剂,也可以分别配合于A剂和B剂。可以通过无机填充剂(E)的配合来提高固化物的强度,通过配合于B剂,也有助于B剂的稳定性的提高。

[0109] 作为无机填充剂(E),没有特别限定,可以列举:重质碳酸钙、胶质碳酸钙、碳酸镁、硅藻土、粘土、滑石、氧化钛、气相法二氧化硅、湿式二氧化硅、结晶性二氧化硅、熔融二氧化硅、无水硅酸、含水硅酸、氧化铝、炭黑、三氧化二铁、铝微粉末、氧化锌、活性锌华、玻璃纤维及长丝。其中,优选为碳酸钙、气相法二氧化硅、湿式二氧化硅、氧化钛。

[0110] 作为无机填充剂(E),可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0111] 无机填充剂(E)的总配合量相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚

合物(B)的合计100重量份优选为1~300重量份、更优选为10~250重量份。

[0112] 从提高B剂的稳定性的观点考虑,在B剂的总量中,B剂中包含的无机填充剂(E)所占的比例优选为10重量%以上。上述比例更优选为15重量%以上、进一步优选为20重量%以上。上述比例的上限优选为60重量%以下、更优选为50重量%以下、进一步优选为40重量%以下。

[0113] <<水(F)>>

[0114] 水(F)配合于B剂。通过配合水(F),可在将A剂与B剂混合时促进聚氧化烯类聚合物(A)及(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的反应性硅基的水解反应,使初期强度的显现变得良好。另外,由于水(F)配合于B剂,因此能够避免包含聚氧化烯类聚合物(A)及(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的A剂的储藏稳定性变差。

[0115] 从改善对于塑料基材的粘接性的效果的观点考虑,水(F)的添加量相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份优选为0.1重量份以上且10重量份以下、更优选为0.1重量份以上且5重量份以下、进一步优选为0.1重量份以上且3重量份以下、特别优选为0.1重量份以上且2重量份以下。

[0116] 另外,在B剂的总量中,水(F)所占的比例优选为0.5~30重量%。在该范围内时,能够容易地实现A剂与B剂的混合。更优选为1~20重量%、进一步优选为3~15重量%。

[0117] <<硅烷醇缩合催化剂(G)>>

[0118] 硅烷醇缩合催化剂(G)可以促进聚氧化烯类聚合物(A)及(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的反应性硅基的缩合反应。硅烷醇缩合催化剂(G)可以配合于A剂或B剂中的任一者或两者,优选配合于A剂。通过将硅烷醇缩合催化剂(G)配合于A剂而不是B剂,能够抑制硅烷醇缩合催化剂(G)的水解,可以得到将A剂与B剂混合后的初期强度的显现变得良好的优点。

[0119] 作为硅烷醇缩合催化剂(G),可以列举例如:有机锡化合物、羧酸金属盐、胺化合物、羧酸、烷氧基金属等。

[0120] 作为有机锡化合物的具体例,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、二辛基双(乙酰丙酮基)锡、二辛基锡二月桂酸酯、二辛基锡二硬脂酸酯、二辛基锡二乙酸酯、二辛基氧化锡等,另外,也可以举出二丁基氧化锡与硅酸盐化合物的反应产物、二辛基氧化锡与硅酸盐化合物的反应产物、二丁基氧化锡与邻苯二甲酸酯的反应产物等。

[0121] 作为羧酸金属盐的具体例,可以列举:羧酸锡、羧酸铋、羧酸钛、羧酸锆、羧酸铁等。作为羧酸金属盐,可以将下述的羧酸和各种金属进行组合。

[0122] 作为胺化合物的具体例,可以列举:辛胺、2-乙基己胺、月桂胺、硬脂胺等胺类;吡啶、1,8-二氮杂双环[5,4,0]十一碳-7-烯(DBU)、1,5-二氮杂双环[4,3,0]壬-5-烯(DBN)等含氮杂环式化合物;胍、苯基胍、二苯基胍等胍类;丁基双胍、1-邻甲苯基双胍、1-苯基双胍等双胍类;含氨基硅烷偶联剂;酮亚胺化合物等。

[0123] 作为羧酸的具体例,可以列举:醋酸、丙酸、酪酸、2-乙基己酸、月桂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、新癸酸、叔碳酸等。

[0124] 作为烷氧基金属的具体例,可以列举:钛酸四丁酯四(乙酰丙酮基)钛(テトラブチルチタネートチタンテトラキス(アセチルアセトナート))、二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛等钛化合物、铝三(乙酰丙酮基)、二异丙氧基铝乙酰乙酸乙酯等铝化合物类、四(乙酰丙酮)

锆等锆化合物类。

[0125] 从反应性硅基的缩合反应促进的观点考虑,相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份,硅烷醇缩合催化剂(G)的用量优选为0.001重量份以上且20重量份以下、更优选为0.01重量份以上且15重量份以下、进一步优选为0.01重量份以上且10重量份以下。

[0126] <<含氨基硅烷偶联剂(H)>>

[0127] A剂优选进一步含有含氨基硅烷偶联剂(H)。通过配合含氨基硅烷偶联剂(H),可以进一步改善对于塑料基材的粘接性。

[0128] 上述含氨基硅烷偶联剂(H)是指在1分子中具有氨基和水解性甲硅烷基这两者的化合物。

[0129] 上述氨基可以为伯氨基、仲氨基或叔氨基中的任一种,优选为伯氨基或仲氨基。

[0130] 上述水解性甲硅烷基是指在硅原子上具有1~3个水解性基团的甲硅烷基。从改善粘接性的观点考虑,优选为具有2个或3个水解性基团的甲硅烷基,更优选为具有3个水解性基团的甲硅烷基。作为水解性基团,关于(A)成分中的X,可以使用上述的基团。其中,优选为烷氧基,特别优选为甲氧基或乙氧基。

[0131] 作为含氨基硅烷偶联剂(H)的具体例,没有特别限定,可以列举: γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨基丙基三异丙氧基硅烷、 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 -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -(2-氨基乙基)氨基丙基三异丙氧基硅烷、 γ -(6-氨基己基)氨基丙基三甲氧基硅烷、3-(N-乙基氨基)-2-甲基丙基三甲氧基硅烷、2-氨基乙基氨基甲基三甲氧基硅烷、N-环己基氨基甲基三乙氧基硅烷、N-环己基氨基甲基二乙氧基甲基硅烷、 γ -酰胺丙基三甲氧基硅烷、 γ -酰胺丙基三乙氧基硅烷、N-苄基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基氨基甲基三甲氧基硅烷、N-苄基- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-乙基苄基- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N,N'-双[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺、N-环己基氨基甲基三乙氧基硅烷、N-环己基氨基甲基二乙氧基甲基硅烷、N-苄基氨基甲基三甲氧基硅烷等。

[0132] 相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份,含氨基硅烷偶联剂(H)的用量优选为0.1重量份以上且20重量份以下、更优选为0.3重量份以上且15重量份以下、进一步优选为0.5重量份以上且10重量份以下、特别优选为1重量份以上且5重量份以下。

[0133] <<其它添加剂>>

[0134] 本实施方式的固化性组合物中除了聚氧化烯类聚合物(A)、(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、化合物(C)、增塑剂(D)、无机填充剂(E)、水(F)、硅烷醇缩合催化剂(G)、作为任意成分的含氨基硅烷偶联剂(H)以外,还可以添加有机填充剂、增粘剂、脱水剂、流变控制剂、抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、增粘树脂、其它树脂作为添加剂。

[0135] 另外,以固化性组合物或固化物的各物性的调整为目的,本实施方式的固化性组合物中可以根据需要添加各种添加剂。作为这样的添加物的例子,可以列举例如:溶剂、稀释剂、光固化性物质、氧固化性物质、表面性质改良剂、硅酸盐、固化性调整剂、自由基抑制

剂、金属钝化剂、臭氧劣化防止剂、磷类过氧化物分解剂、润滑剂、颜料、防霉剂、阻燃剂、发泡剂等。

[0136] <增粘剂>

[0137] 固化性组合物中可以添加增粘剂。

[0138] 作为增粘剂,可以添加含氨基硅烷偶联剂(H)以外的硅烷偶联剂、硅烷偶联剂的反应产物。

[0139] 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氨基硅烷类; γ -异氰酸酯丙基三甲氧基硅烷、 γ -异氰酸酯丙基三乙氧基硅烷、 γ -异氰酸酯丙基甲基二甲氧基硅烷、 α -异氰酸酯甲基三甲氧基硅烷、 α -异氰酸酯甲基二甲氧基硅烷等含异氰酸酯基硅烷类; γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等含巯基硅烷类; γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷等含环氧基硅烷类等。

[0140] 上述增粘剂可以仅使用1种,也可以混合使用2种以上。另外,也可以使用各种硅烷偶联剂的反应产物。

[0141] 相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份,增粘剂的用量优选为0.1~20重量份、更优选为0.5~10重量份。

[0142] <脱水剂>

[0143] 固化性组合物中可以添加脱水剂。为了改善A剂的稳定性,脱水剂优选配合于A剂。

[0144] 这里,脱水剂优选为能够与水反应的化合物,更优选为能够与水反应的硅化合物(其中,不包括属于(C)成分或(H)成分的化合物),特别优选为三烷氧基硅烷化合物。

[0145] 作为上述脱水剂的具体例,没有特别限定,可以列举:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷等含有乙烯基的硅烷类等。脱水剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0146] 相对于聚氧化烯类聚合物(A)和(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份,脱水剂的用量优选为0.1~20重量份、更优选为0.5~10重量份、进一步优选为1~5重量份。

[0147] <流变控制剂>

[0148] 固化性组合物中可以根据需要为了防止流挂、使操作性良好而添加流变控制剂。作为流变控制剂,没有特别限定,可以列举例如:脂肪酸酰胺蜡类、氢化蓖麻油衍生物类;硬脂酸钙、硬脂酸铝、硬脂酸钡等金属皂类等。这些流变控制剂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0149] 相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份,流变控制剂的用量优选为0.1~20重量份。

[0150] <抗氧化剂>

[0151] 固化性组合物中可以使用抗氧化剂(防老化剂)。使用抗氧化剂时,能够提高固化物的耐候性。作为抗氧化剂,可以示例出受阻酚类、单酚类、双酚类、多酚类。抗氧化剂的具体例记载于日本特开平4-283259号公报、日本特开平9-194731号公报。

[0152] 相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份,

抗氧化剂的用量优选为0.1~10重量份、更优选为0.2~5重量份。

[0153] <光稳定剂>

[0154] 固化性组合物中可以使用光稳定剂。使用光稳定剂时,能够防止固化物的光氧化劣化。作为光稳定剂,可以示例出苯并三唑类、受阻胺类、苯甲酸酯类化合物等,特别优选为受阻胺类。

[0155] 相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份,光稳定剂的用量优选为0.1~10重量份、更优选为0.2~5重量份。

[0156] <紫外线吸收剂>

[0157] 固化性组合物中可以使用紫外线吸收剂。使用紫外线吸收剂时,能够提高固化物的表面耐候性。作为紫外线吸收剂,可以示例出二苯甲酮类、苯并三唑类、水杨酸酯类、取代甲苯(置換トリル)类及金属螯合物类化合物等,特别优选为苯并三唑类,可以列举市售名Tinuvin P、Tinuvin 213、Tinuvin 234、Tinuvin 326、Tinuvin 327、Tinuvin 328、Tinuvin 329、Tinuvin 571(以上为BASF公司制)。

[0158] 相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份,紫外线吸收剂的用量优选为0.1~10重量份、更优选为0.2~5重量份。

[0159] <增粘树脂>

[0160] 出于提高对基材的粘接性、密合性的目的、或其它需要,固化性组合物中可以添加增粘树脂。作为增粘树脂,没有特别限制,可以使用通常使用的增粘树脂。

[0161] 作为具体例,可以列举:萜烯类树脂、芳香族改性萜烯树脂、氢化萜烯树脂、萜烯-酚醛树脂、酚醛树脂、改性酚醛树脂、二甲苯-酚醛树脂、环戊二烯-酚醛树脂、香豆酮-茛树脂、松香类树脂、松香酯树脂、氢化松香酯树脂、二甲苯树脂、低分子量聚苯乙烯类树脂、苯乙烯共聚物树脂、苯乙烯类嵌段共聚物及其氢化物、石油树脂(例如,C5烃树脂、C9烃树脂、C5C9烃共聚树脂等)、水化石油树脂、DCPD树脂等。这些树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0162] 相对于聚氧化烯类聚合物(A)与(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)的合计100重量份,增粘树脂的用量优选为2~100重量份、更优选为5~50重量份、进一步优选为5~30重量份。

[0163] <<固化性组合物>>

[0164] 本实施方式的固化性组合物优选制备成由A剂和B剂构成且在使用前将A剂和B剂混合的多剂型,所述A剂含有:聚氧化烯类聚合物(A)、丙烯酸酯类聚合物(B)、及化合物(C)等,所述B剂含有:无机填充剂(E)、水(F)、以及选自聚氧化烯类聚合物(A)、(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)及增塑剂(D)中的至少1种等。

[0165] 本实施方式的固化性组合物可以在室温下固化,也可以进行加热固化。加热温度没有特别限定,优选为40℃以上、更优选为60℃以上、进一步优选为80℃以上。但是,如果达到100℃以上,则B剂中的水蒸发而成为产生空孔的原因,因此加热温度优选低于100℃。

[0166] 本实施方式的固化性组合物能够对塑料、金属、复合材等各种被粘附物显示出良好的粘接性,特别是能够改善对由塑料构成的被粘附物的粘接性,因此可以适宜地作为塑料基材粘接用途而使用。这里,塑料基材的粘接可以是塑料基材彼此的粘接,也可以是塑料基材与其它基材的粘接。

[0167] 作为该塑料,没有特别限定,可以列举例如:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚(ABS)树

脂;聚碳酸酯(PC)树脂;PC/ABS等聚碳酸酯合金树脂;聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂等聚酯树脂;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)树脂;聚苯乙烯(PS)树脂;聚酰亚胺(PI)树脂;聚乙烯、聚丙烯、聚异戊二烯、聚丁二烯、聚甲基戊烯等聚烯烃(P0)树脂;环烯烃树脂;多异氰酸酯树脂;环氧树脂等。

[0168] 另外,在作为对于聚丙烯等非极性材料、聚苯硫醚等具有刚直的分子链的工程塑料的粘接剂而使用的情况下,为了提高对于这些被粘附物的粘接性、获得稳定的粘接强度,可以通过公知的方法预先对被粘附物进行表面处理。可以使用例如喷砂处理、火焰处理、电晕放电、电弧放电、等离子体处理等表面处理技术。从对被粘附物的损伤少、可获得稳定的粘接性的方面出发,优选为等离子体处理。这些表面处理在成型时使用,用于去除残存于被粘附物表面的脱模剂也是有效的。

[0169] 优选的方式的固化性组合物可具有通过在将被粘附物接合后进行长时间的固化(养成)工序而表现出目标物性、且强度的升高快的特性。因此,上述固化性组合物可以适宜地用于在连续地实施的在线生产方式中进行被粘附物的接合。

[0170] 作为用于使固化性组合物表现出最终目标物性的最终的固化(养成)工序的条件,没有特别限定,例如,作为温度可以举出5~90℃,作为时间可以举出24小时~1周等。

[0171] <<用途>>

[0172] 固化性组合物适于作为粘接剂组合物的用途,可以用于将建筑物/船舶/火车/道路等的密封材料、公共汽车、拖车、电车等的面板进行接合的粘接剂、粘合剂、防水材料等。本固化性组合物也适于将铝-钢、钢-复合材料、铝-复合材料等异种材料进行接合的用途。在异种材料的接合中,为了防止腐蚀,优选用密封剂包覆接合部。作为密封剂,可以使用本申请中示出的具有反应性硅基的聚合物。作为使用固化性组合物的用途,优选用作在车辆面板等汽车部件、卡车、公共汽车等大型车辆部件、列车车辆用部件、飞机部件、船舶用部件、电机部件、各种机械部件等中使用的粘接剂。

[0173] (公开项目)

[0174] 以下的项目分别为优选的实施方式的公开。

[0175] (项目1)

[0176] 一种多剂型固化性组合物,其包含A剂和B剂,其中,

[0177] A剂含有:具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、以及选自二烷氧基二烷基硅烷、二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯中的至少1种化合物(C),

[0178] B剂含有:无机填充剂(E)、水(F)、以及选自具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)、以及增塑剂(D)中的至少1种化合物,

[0179] A剂或B剂中的任一者或两者含有硅烷醇缩合催化剂(G),

[0180] 上述反应性硅基由下述通式(1)表示。

[0181]
$$-\text{SiR}^1_{3-a}\text{X}_a \quad (1)$$

[0182] (式中,R¹表示取代或非取代的碳原子数1~20的烷基,X表示羟基或水解性基团,a为2或3。)

[0183] (项目2)

[0184] 根据项目1所述的多剂型固化性组合物,其中,A剂含有二烷氧基二芳基硅烷作为

化合物(C)。

[0185] (项目3)

[0186] 根据项目1所述的多剂型固化性组合物,其中,A剂含有二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯作为化合物(C)。

[0187] (项目4)

[0188] 根据项目1~3中任一项所述的多剂型固化性组合物,其中,(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)在全部单体中含有烷基的碳原子数为1~3的(甲基)丙烯酸烷基酯40重量%以上。

[0189] (项目5)

[0190] 根据项目1~4中任一项所述的多剂型固化性组合物,其中,A剂进一步含有含氨基硅烷偶联剂(H)。

[0191] (项目6)

[0192] 根据项目1~5中任一项所述的多剂型固化性组合物,其为由A剂和B剂构成的双剂型的固化性组合物。

[0193] (项目7)

[0194] 一种固化物,其是使项目1~6中任一项所述的多剂型固化性组合物固化而得到的。

[0195] 实施例

[0196] 以下,列举实施例对本发明具体地进行说明,但本实施例并不对本发明构成限定。

[0197] 实施例中的数均分子量为在以下的条件下测得的GPC分子量。

[0198] 送液系统:东曹株式会社制HLC-8120GPC

[0199] 柱:东曹株式会社制TSK-GEL H型

[0200] 溶剂:THF

[0201] 分子量:聚苯乙烯换算

[0202] 测定温度:40°C

[0203] 实施例中的末端基换算分子量是通过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(由使用的聚合引发剂确定的支化度)而求出的分子量。

[0204] 实施例所示的聚合物的平均每1个末端中的碳-碳不饱和键的平均导入数通过以下的计算式计算。

[0205] (平均导入数)=[根据碘值求得的聚合物的不饱和基团浓度(mol/g)-根据碘值求得的前体聚合物的不饱和基团浓度(mol/g)]/[根据羟值求得的前体聚合物的羟基浓度(mol/g)]。

[0206] 实施例所示的聚合物(A)的平均每1个末端中的甲硅烷基的平均导入数通过NMR测定计算。

[0207] (合成例1)

[0208] 以数均分子量为约2000的聚氧丙二醇作为引发剂,利用六氟基钴酸锌甘醇二甲醚络合物催化剂进行环氧丙烷的聚合,得到了在两末端具有羟基的数均分子量28500(末端基换算分子量17700)、分子量分布 $M_w/M_n=1.21$ 的聚氧丙烯。

[0209] 以28%甲醇溶液的形式添加了相对于得到的羟基末端聚氧丙烯的羟基为1.0摩尔

当量的甲醇钠,通过真空脱挥将甲醇蒸馏去除之后,添加相对于羟基末端聚氧丙烯的羟基为1.0摩尔当量的烯丙基缩水甘油醚,在130°C下进行了2小时反应。然后,添加0.28摩尔当量的甲醇钠的甲醇溶液,将甲醇去除,进一步添加1.79摩尔当量的烯丙基氯,将末端的羟基转变为烯丙基。相对于得到的未纯化的烯丙基末端聚氧丙烯100重量份混合正己烷300重量份和水300重量份并搅拌之后,通过离心分离将水去除,然后,在得到的己烷溶液中进一步混合水300重量份并搅拌,再次通过离心分离将水去除,然后,通过减压脱挥去除了己烷。由此,得到了具有带有2个以上碳-碳不饱和键的末端结构的聚氧丙烯。可知该聚合物在1个末端部位导入了平均2.0个碳-碳不饱和键。

[0210] 相对于得到的在1个末端部位具有平均2.0个碳-碳不饱和键的聚氧丙烯100重量份加入二乙基二硅氧烷铂络合物(以铂换算计为3重量%的异丙醇溶液)72ppm,一边搅拌,一边缓慢滴加三甲氧基硅烷2.2重量份。使该混合溶液在90°C下反应2小时后,将未反应的三甲氧基硅烷在减压下进行蒸馏去除,由此得到了在1个末端部位包含平均1.6个三甲氧基甲硅烷基、平均每1分子的三甲氧基甲硅烷基为平均3.2个、数均分子量为28500的直链状的含有反应性硅基的聚氧丙烯聚合物(A-1)。

[0211] (合成例2)

[0212] 以数均分子量为约3000的聚氧化丙烯三醇作为引发剂,利用六氟基钴酸锌甘醇二甲醚络合物催化剂进行环氧丙烷的聚合,得到了数均分子量26200(末端基换算分子量17440)的聚氧化丙烯三醇。

[0213] 接着,添加相对于该羟基末端聚氧化丙烯三醇的羟基为1.2倍当量的NaOMe的甲醇溶液,将甲醇蒸馏去除,进一步添加1.5倍当量的3-氯-1-丙烯,将末端的羟基转变为烯丙基。

[0214] 接着,相对于得到的烯丙基末端聚氧丙烯聚合物100重量份加入二乙基二硅氧烷铂络合物(以铂换算计为3重量%的异丙醇溶液)72ppm,一边搅拌,一边缓慢滴加三甲氧基硅烷1.26重量份,在90°C下反应2小时后,将未反应的三甲氧基硅烷在减压下进行蒸馏去除,由此得到了末端为三甲氧基甲硅烷基、平均每1分子的硅基为平均1.8个、数均分子量26200的支链状的含有反应性硅基的聚氧丙烯聚合物(A-2)。

[0215] (合成例3)

[0216] 向具备搅拌机的四颈烧瓶中加入异丁醇42.9重量份,在氮气氛围中升温至105°C。向其中用5小时滴加了将甲基丙烯酸甲酯65.0重量份、丙烯酸2-乙基己酯25.0重量份、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷10.0重量份、3-巯基丙基三甲氧基硅烷7.2重量份及2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)1.8重量份溶解于异丁醇16.4重量份而成的混合溶液。进一步加入将2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)0.7重量份溶解于异丁醇6.3重量份而成的混合溶液,在105°C下进行2小时聚合,得到了平均每1分子的硅基为平均1.6个、数均分子量为2300的含有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B-1)的异丁醇溶液(固体成分60%)。固体成分的反应性硅基当量为0.72mmol/g。

[0217] (实施例1)

[0218] 将合成例1中得到的含有反应性硅基的聚氧丙烯聚合物(A-1)60重量份和合成例3中得到的(甲基)丙烯酸酯类共聚物(B-1)的异丁醇溶液混合,使得固体成分为40重量份,然后,将异丁醇加热脱挥。使用行星式搅拌机在得到的混合物中混合作为稳定剂的NOCRAC CD

(抗氧化剂、大内新兴化学工业株式会社制) 1重量份、ADK STAB AO-60 (抗氧化剂、ADEKA公司制) 1重量份、作为化合物(C)的Mesamol (烷基磺酸苯基酯、ADEKA公司制) 11.6重量份、作为填充剂的CCR-S10 (胶体碳酸钙、白石工业株式会社制) 42.4重量份、Asahi Thermal (炭黑、ASAHI CARBON公司制) 0.05重量份、作为流变控制剂的Crayvallac SL (脂肪酸酰胺蜡、ARKEMA公司制) 3重量份,在120°C下进行了1小时减压加热脱水。将得到的组合物冷却,将作为脱水剂的A-171 (乙烯基三甲氧基硅烷、Momentive公司制) 3重量份、作为增粘剂的KBM-603 (N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、信越化学工业株式会社制) 3重量份、作为化合物(C)的Z6447 (二甲氧基二苯基硅烷、Dow-Toray公司制) 2重量份、作为硅烷醇缩合催化剂(G)的NEOSTANN U-810 (二辛基锡二月桂酸酯、日东化成株式会社制) 0.3重量份进行混合,得到了A剂。

[0219] 接着,使用行星式搅拌机将作为增塑剂(D)的Acclaim12200 (数均分子量14600的聚丙二醇、Covestro AG公司制) 10.3重量份、作为无机填充剂(E)的CCR-S10 (胶体碳酸钙、白石工业株式会社制) 3.2重量份、AEROSIL R-202 (疏水性气相法二氧化硅、NIPPON AEROSIL公司制) 0.6重量份、R-820 (氧化钛、石原产业株式会社制) 2重量份、水(F) 1.5重量份进行混合,得到了B剂。

[0220] (混合方法)

[0221] 将实施例1中制备的A剂和B剂以A剂:B剂=9.5:1(重量比)或10:

[0222] 1(体积比)填充于双液混合用盒(cartridge)(NORDSON公司制)。使用元件直径10mm、元件数为24级的静态混合器将A剂和B剂混合,得到了混合物。

[0223] (粘接性)

[0224] 用庚烷对作为被粘附物使用的PC/ABS合金(Sumitomo Bakelite公司制、商品名:ROA)进行了脱脂。将上述混合物涂布于一个被粘附物之后,立即以粘接面积25mm×12.5mm、厚度0.5mm的方式贴合另一个被粘附物。以该贴合的时间作为开始时间,在23°C、50%RH条件下放置7天后,将试验速度设为10mm/min测定剪断粘接强度,并且观察破坏状态。对于破坏状态而言,将凝聚破坏(在粘接剂部分发生破坏)作为CF,将界面破坏(在粘接剂与被粘附物的界面发生剥离)作为AF,通过肉眼观察进行了确认。在两者混合存在的情况下,记录各自的比例。例如,在凝聚破坏率为50%、界面破坏率为50%的情况下,记载为C50A50。将结果示于表1。

[0225] (实施例2-8、比较例1-4)

[0226] 除了变更为表1所示的配合以外,与实施例1同样地制作A剂及B剂,进行了评价。将结果示于表1。

[0227] (参考例1)

[0228] 除了变更为表1所示的比例以外,与实施例1同样地制作A剂,作为单剂型固化性组合物进行了评价。将结果示于表1。

[0229]

[表1]

组成 (重量份)		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	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	参考例1
A剂	聚氧化烯类聚合物(A)	60			60					60		60	100	60
	A-1													
	A-2		60											
	(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		40
	稳定剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ADK STAB AO-60 ⁽²⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	化合物(C): 烷基磺酸酯	11.6	11.6			11.6	12.1						10	
	Mesamoll [®]													
	DINP ⁽⁴⁾		11.6											
	增塑剂				11.6			11.6	9	11.5	11.6	11.6		11.5
	ACTCOL P-23 ⁽⁶⁾													
	填充剂	42.4	42.4	42.4	42.4	42.4	42	42.4	45	42	42.4	42.4	34.4	42
	CCR-S10 ⁽⁶⁾	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Asahi Thermal ⁽⁷⁾													
B剂	流变控制剂	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Greynallac SL [®]													
	硅烷偶联剂	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	A-171 ⁽⁹⁾	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	KBM-603 ⁽¹⁰⁾	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	化合物(C): 二甲氧基二苯基硅烷	2	2	2	2			2	2					
	Z6447 ⁽¹¹⁾													
	化合物(C): Z6329 ⁽¹²⁾					1.7								
	二甲氧基二甲基硅烷													
	甲基三甲氧基硅烷													
	Z6366 ⁽¹³⁾													
	苯基三甲氧基硅烷													
	Z6124 ⁽¹⁴⁾										2			
	硅烷醇缩合催化剂(G)													
	NEOSTANN U-810 ⁽¹⁵⁾	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	A剂的总重量份	167.35	167.35	167.35	167.35	167.05	165.45	167.35	167.35	164.85	167.35	167.35	155.75	
	增塑剂(D)	10.3	10.3	10.3	10.3	10.3	10.0		10.0	10.0	10.3	10.3	10.3	
	聚氧化烯类聚合物(A)							10.3	30					
	A-1													
	(甲基)丙烯酸酯类													
	共聚物(B)								20					
	CCR-S10 ⁽⁶⁾	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.1	3.2	16.5	3.1	3.2	3.2	3.2	
	无机填充剂(E)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6		0.6	0.6	0.6	0.6	
	AEROSIL R-202 ⁽¹⁷⁾													
	R-820 ⁽¹⁸⁾	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	Greynallac SL [®]								1.5					
	流变控制剂													
	水(F)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	
	B剂的总重量份	17.6	17.6	17.6	17.6	17.6	17.2	17.6	82.0	17.2	17.6	17.6	17.6	
	A剂:B剂(重量比)	9.5:1	9.5:1	9.5:1	9.5:1	9.5:1	9.6:1	9.5:1	2:1	9.6:1	9.5:1	9.5:1	8.8:1	
	粘接性	4.5 MPa CF	3.8 MPa C90A10	4.2 MPa CF	4.5 MPa CF	4.3 MPa CF	4.5 MPa C90A20	4.5 MPa CF	4.5 MPa C90A80	3.0 MPa AF	3.5 MPa AF	4.0 MPa C20A80	0.5 MPa AF	4.4 MPa CF
PC/ABS														

- [0230] 将表1中的各成分示于以下。
- [0231] (1): 抗氧化剂(大内新兴化学工业株式会社)
- [0232] (2): 抗氧化剂(ADEKA公司)
- [0233] (3): 烷基磺酸苯基酯(ADEKA公司)
- [0234] (4): 邻苯二甲酸二异壬酯(J-PLUS公司)

- [0235] (5): 聚丙二醇 (三井化学株式会社)
[0236] (6): 胶体碳酸钙 (白石工业株式会社)
[0237] (7): 炭黑 (ASAHI CARBON公司)
[0238] (8): 脂肪酸酰胺蜡 (ARKEMA)
[0239] (9): 乙烯基三甲氧基硅烷 (Momentive公司)
[0240] (10): N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业株式会社)
[0241] (11): 二甲氧基二苯基硅烷 (Dow-Toray公司)
[0242] (12): 二甲氧基二甲基硅烷 (Dow-Toray公司)
[0243] (13): 甲基三甲氧基硅烷 (Dow-Toray公司)
[0244] (14): 苯基三甲氧基硅烷 (Dow-Toray公司)
[0245] (15): 二辛基锡二月桂酸酯 (日东化成株式会社)
[0246] (16): 聚丙二醇 (Covestro AG)
[0247] (17): 疏水性气相法二氧化硅 (NIPPON AEROSIL公司)
[0248] (18): 氧化钛 (石原产业株式会社)

[0249] 如表1的参考例1所示,将包含具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)及具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类共聚物(B)的A剂作为单剂型固化性组合物用于塑料基材的粘接时,破坏状态成为凝聚破坏(CF),粘接性良好,相比之下,如比较例1所示,将与参考例1相同的A剂中组合有包含水的助剂的双剂型的固化性组合物用于该粘接时,成为界面破坏(AF)。由此可知,与单剂型的固化性组合物相比,使用了包含水的助剂的双剂型的固化性组合物的情况下,对于塑料基材的粘接性降低。

[0250] 如实施例1~8所示可知,与不含化合物(C)的比较例1~3及不含(甲基)丙烯酸酯类共聚物(B)的比较例4的双剂型固化性组合物相比,含有具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)、具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类共聚物(B)、以及选自二烷氧基二烷基硅烷、二烷氧基二芳基硅烷及烷基磺酸酯中的至少1种化合物(C)的双剂型的固化性组合物对于塑料基材的粘接性良好。

[0251] (粘度评价)

[0252] 使用直径20mm的平行圆板作为夹具,将间隙设定为0.3mm,在23℃下用7分钟使剪切速度从 1×10^{-3} (1/sec) 上升至100 (1/sec),一边改变剪切速度一边进行了粘度测定。装置使用了TA INSTRUMENTS公司制流变仪(DHR-2)。粘度读取了在剪切速度 5×10^{-3} (1/sec) 及100 (1/sec) 下的值。

[0253] 粘度比是根据 $[5 \times 10^{-3}$ (1/sec) 下的粘度/100 (1/sec) 下的粘度] 计算出的值。将结果示于表2。

[0254] [表2]

[0255]

组成 (重量份)		实施例1	实施例3	实施例4	实施例6
A剂	聚氧化烯类聚合物(A)	A-1	60	60	60
	(甲基)丙烯酸酯类聚合物(B)	B-1	40	40	40
	稳定剂	NOCRAC CD ⁽¹⁾	1	1	1
		ADK STAB AO-60 ⁽²⁾	1	1	1
	化合物(C): 烷基磺酸酯	Mesamoll ⁽³⁾	11.6		12.1
	增塑剂	DINP ⁽⁴⁾		11.6	
		ACTCOL P-23 ⁽⁵⁾		11.6	
	填充剂	CCR-S10 ⁽⁶⁾	42.4	42.4	42
		Asahi Thermal ⁽⁷⁾	0.05	0.05	0.05
	触变性赋予剂	Crayvallac SL ⁽⁸⁾	3	3	3
	硅烷偶联剂	A-171 ⁽⁹⁾	3	3	3
		KBM-603 ⁽¹⁰⁾	3	3	3
	化合物(C): 二甲氧基二苯基硅烷	Z6447 ⁽¹¹⁾	2	2	
	硅烷醇缩合催化剂(G)	NEOSTANN U-810 ⁽¹²⁾	0.3	0.3	0.3
A剂的总重量份		167.35	167.35	167.35	165.45
A剂的粘度		0.005(1/sec)下的粘度(Pa·s)	16190	5960	3980
		100(1/sec)下的粘度(Pa·s)	115	115	130
		粘度比[0.005/100]	141	52	31

[0256] 将表2中的各成分示于以下。

[0257] (1): 抗氧化剂 (大内新兴化学工业株式会社)

[0258] (2): 抗氧化剂 (ADEKA公司)

[0259] (3): 烷基磺酸苯基酯 (ADEKA公司)

[0260] (4): 邻苯二甲酸二异壬酯 (J-PLUS公司)

[0261] (5): 聚丙二醇 (三井化学株式会社)

[0262] (6): 胶体碳酸钙 (白石工业株式会社)

[0263] (7): 炭黑 (ASAHI CARBON公司)

[0264] (8): 脂肪酸酰胺蜡 (ARKEMA)

[0265] (9): 乙烯基三甲氧基硅烷 (Momentive公司)

[0266] (10): N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷 (信越化学工业株式会社)

[0267] (11): 二甲氧基二苯基硅烷 (Dow-Toray公司)

[0268] (12): 二辛基锡二月桂酸酯 (日东化成株式会社)

[0269] 如表2所示可知,与实施例3、4及6的A剂相比,除了具有反应性硅基的聚氧化烯类聚合物(A)及具有反应性硅基的(甲基)丙烯酸酯类共聚物(B)以外还含有烷基磺酸酯和二甲氧基二芳基硅烷这两者作为化合物(C)的实施例1的A剂的粘度比更高。由此可知,对于实施例1的双剂型固化性组合物而言,将主剂和助剂混合而成的混合物的排出性和将该混合物涂布于基材而成的涂膜的形状保持性良好。