



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114630870 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 15

(21) 申请号 202080076091.0

C08L 83/07 (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.12

C08K 9/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08K 3/36 (2006.01)

申请公布号 CN 114630870 A

C08K 5/55 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.06.14

C08K 3/32 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08K 3/30 (2006.01)

2019-197901 2019.10.30 JP

C08K 3/28 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2022.04.29

JP 2014221892 A, 2014.11.27

(86) PCT国际申请的申请数据

JP S6220577 A, 1987.01.29

PCT/JP2020/038514 2020.10.12

JP 2014114434 A, 2014.06.26

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 103483853 A, 2014.01.01

W02021/085103 JA 2021.05.06

CN 109312165 A, 2019.02.05

(73) 专利权人 三键有限公司

CN 106715593 A, 2017.05.24

地址 日本东京都

CN 101426859 A, 2009.05.06

(72) 发明人 桥本卓宏 曾我哲德

CN 108137900 A, 2018.06.08

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

JP 2003313421 A, 2003.11.06

公司 11227

JP 2018193542 A, 2018.12.06

专利代理师 赵青

JP 2013023683 A, 2013.02.04

JP 2008284080 A, 2008.11.27

(51) Int. Cl.

CN 107429064 A, 2017.12.01

JP 2006028311 A, 2006.02.02

审查员 马俊魁

C08L 101/02 (2006.01)

C08L 33/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

树脂组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种涂布性、作业性优异的固化性树脂组合物等。具体而言,涉及一种树脂组合物等,包含:选自(A)具有2个以上烯基的聚合物和(B)具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷中的1种以上的基础聚合物;(C)用烷基硅烷进行了表面处理的二氧化硅粉末;以及(D)含有选自硼、磷、硫和氮中的1种以上的元素的化合物。

1. 一种树脂组合物, 包含如下成分:

选自 (A) 具有 2 个以上烯基的聚合物和 (B) 具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷中的 1 种以上的基础聚合物,

(C) 用辛基硅烷进行了表面处理的气相二氧化硅粉末, 以及

(D) 硼酸酯,

所述 (C) 成分与所述 (D) 成分的质量比为 9:1~1:9。

2. 根据权利要求 1 所述的树脂组合物, 其中, 所述 (D) 成分选自硼酸三甲酯、硼酸三乙酯和硼酸三丁酯。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物, 其中, 所述 (A) 成分为具有 2 个以上烯基的乙烯基系聚合物 (A-1) 或具有 2 个以上烯基的聚有机硅氧烷 (A-2)。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的树脂组合物, 其中, 所述 (C) 成分与所述 (D) 成分的质量比为 8:2~2:8。

5. 一种固化性树脂组合物, 包含权利要求 1~4 中任一项所述的树脂组合物、交联剂和固化催化剂。

6. 一种固化物, 是使权利要求 5 所述的固化性树脂组合物固化而成的。

7. 一种粘接剂, 包含权利要求 5 所述的固化性树脂组合物。

8. 一种密封剂, 包含权利要求 5 所述的固化性树脂组合物。

9. 一种树脂组合物的制造方法, 将如下成分进行混合, 所述成分为:

选自 (A) 具有 2 个以上烯基的聚合物和 (B) 具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷中的 1 种以上的基础聚合物,

(C) 用辛基硅烷进行了表面处理的气相二氧化硅粉末, 以及

(D) 硼酸酯,

所述 (C) 成分与所述 (D) 成分的质量比为 9:1~1:9。

10. 一种固化物的制造方法, 包含如下工序:

将如下成分混合来制造树脂组合物的工序,

在所述树脂组合物中混合交联剂和固化催化剂的工序, 以及

将所述树脂组合物固化来制造固化物的工序;

所述成分为:

选自 (A) 具有 2 个以上烯基的聚合物和 (B) 具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷中的 1 种以上的基础聚合物,

(C) 用辛基硅烷进行了表面处理的气相二氧化硅粉末, 以及

(D) 硼酸酯;

所述 (C) 成分与所述 (D) 成分的质量比为 9:1~1:9,

在将所述树脂组合物固化来制造固化物的工序中, 当 (A) 成分为基础聚合物时, 在固化温度为 30~300℃ 的条件下进行, 当 (B) 成分为基础聚合物时, 在水蒸气的存在下且固化温度为 10~50℃ 的条件下进行。

树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种涂布性、作业性优异的树脂组合物。

背景技术

[0002] 粘接剂、密封剂、涂覆剂等一般进行粘度、触变性的调节来使涂布时的作业性变得良好。其中,提高触变性而能够涂布于垂直面,调整流动性以防止树脂流入到所需以外的范围而引起不良情况,这些内容在使用粘接剂、密封剂的方面是必不可少的技术。作为提高该触变性的一般方法,采用在粘接剂、密封剂中添加填充剂的方法,将与基础粘结剂树脂相容性差的化合物添加到粘接剂、密封剂中而引起跟基础树脂的化学性排斥而表现出触变性的方法等各种方法(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2015-010131号公报

发明内容

[0006] 然而,以往的加入填充剂的方法中,伴随着填充剂含量的增加而使粘度上升,存在填充剂的含量超过一定量时点胶机的排出困难的问题、丝网印刷中成为堵塞的原因等导致作业性明显降低的问题。另外,添加与基础粘结剂树脂相容性差的化合物来提高触变性的方法中,存在涂布后的树脂随着时间经过而发生渗出而导致固化不良等问题。

[0007] 本发明人等为了实现上述目的而进行了深入研究,结果发现了通过抑制粘度的上升、有效地赋予触变性而得到涂布性、作业性优异的树脂组合物的方法,从而完成了本发明。应予说明,触变性也被称为摇变性、触变特性,触变性越好,涂布涂料时这样的高剪切速度状态下为低粘度,但涂布后这样的低剪切速度状态下为高粘度,涂布后的涂料不会向下方流淌(流挂),从而可以完成适当的涂布。

[0008] 本申请发明可以为以下的(1)~(13)中的任一者。将(1)~(13)中记载的具体的各要素适当组合的技术方案也在本申请发明的范围内。

[0009] (1)一种树脂组合物,包含如下成分:

[0010] 选自(A)具有2个以上烯基的聚合物和(B)具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷中的1种以上的基础聚合物,

[0011] (C)用烷基硅烷进行了表面处理的二氧化硅粉末,以及

[0012] (D)含有选自硼、磷、硫和氮中的1种以上的元素的化合物。

[0013] (2)根据上述(1)所述的树脂组合物,其中,上述(D)成分为酸或酸酯化合物。

[0014] (3)根据上述(1)所述的树脂组合物,其中,上述(D)成分选自硼酸、硼酸酯、磷酸、磷酸酯、硫酸和硝酸。

[0015] (4)根据上述(1)~(3)中任一项所述的树脂组合物,其中,上述(C)成分的二氧化硅粉末为气相二氧化硅粉末。

[0016] (5)根据上述(1)~(4)中任一项所述的树脂组合物,其中,上述(C)成分为用辛基硅烷进行了表面处理的二氧化硅粉末。

[0017] (6)根据上述(1)~(5)中任一项所述的树脂组合物,其中,上述(A)成分为具有2个以上烯基的乙烯基系聚合物(A-1)或具有2个以上烯基的聚有机硅氧烷(A-2)。

[0018] (7)根据上述(1)~(6)中任一项所述的树脂组合物,其中,上述(C)成分与上述(D)成分的质量比为9:1~1:9。

[0019] (8)一种固化性树脂组合物,包含上述(1)~(7)中任一项所述的树脂组合物、交联剂和固化催化剂。

[0020] (9)一种固化物,是使上述(8)所述的固化性树脂组合物固化而成的。

[0021] (10)一种粘接剂,包含上述(8)所述的固化性树脂组合物。

[0022] (11)一种密封剂,包含上述(8)所述的固化性树脂组合物。

[0023] (12)一种树脂组合物的制造方法,将如下成分进行混合,所述成分为:

[0024] 选自(A)具有2个以上烯基的聚合物和(B)具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷中的1种以上的基础聚合物,

[0025] (C)用烷基硅烷进行了表面处理的二氧化硅粉末,以及

[0026] (D)选自酸及其衍生物中的1种以上的化合物,所述酸含有选自硼、磷、硫和氮中的1种以上的元素。

[0027] (13)一种固化物的制造方法,包含如下工序:

[0028] 将如下成分混合来制造树脂组合物的工序,

[0029] 在上述树脂组合物中混合交联剂和固化催化剂的工序,以及

[0030] 将上述树脂组合物固化来制造固化物的工序;

[0031] 所述成分为:

[0032] 选自(A)具有2个以上烯基的聚合物和(B)具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷中的1种以上的基础聚合物,

[0033] (C)用烷基硅烷进行了表面处理的二氧化硅粉末,以及

[0034] (D)选自酸及其衍生物中的1种以上的化合物,所述酸含有选自硼、磷、硫和氮中的1种以上的元素;

[0035] 在将上述树脂组合物固化来制造固化物的工序中,当(A)成分为基础聚合物时,在固化温度为30~300℃的条件下进行,当(B)成分为基础聚合物时,在水蒸气的存在下且固化温度为10~50℃的条件下进行。

[0036] 本发明的树脂组合物由于能够在不提高粘度的情况下调节触变性,没有经时的渗出,涂布后的形状保持性优异,因此对涂布性、作业性的提高非常有用。

具体实施方式

[0037] 以下对本发明的详细内容进行说明。应予说明,以下例示的优选的方式、更优选的方式等无论“优选”、“更优选”等表达如何都可以适当地相互组合使用。另外,数值范围的记载为例示,无论“优选”、“更优选”等表达如何,也可以优选使用将各范围的上限与下限以及实施例的数值适当组合的范围。此外,“含有”或“包含”等术语也可以适当地换一种说法为“本质上为”、“仅由……构成”。

[0038] <树脂组合物>

[0039] 本发明的方式之一是一种树脂组合物,其包含如下成分:

[0040] 选自(A)具有2个以上烯基的聚合物和(B)具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷中的1种以上的基础聚合物,

[0041] (C)用烷基硅烷进行了表面处理的二氧化硅粉末,以及

[0042] (D)选自酸及其衍生物中的1种以上的化合物,所述酸含有选自硼、磷、硫和氮中的1种以上的元素。

[0043] [(A)成分]

[0044] 本发明中使用的上述(A)成分为基础聚合物,是发挥树脂组合物的特性的主要成分,具有作为粘结剂的特性时也被称为基础粘结剂。(A)成分为具有2个以上烯基的聚合物,可以在构成主链的聚合物分子的末端或分子链附属并键合2个以上的烯基的物质。

[0045] 构成(A)成分的聚合物的主链没有特别限定,可以使用各种主链。从通用性的观点考虑,优选聚合物的主链为乙烯基系共聚物或聚有机硅氧烷的情况,该情况下,上述(A)成分可以分别为具有2个以上烯基的乙烯基系共聚物(A-1)和具有2个以上烯基的聚有机硅氧烷(A-2)。构成上述主链的聚合物的数均分子量例如在500~1000000的范围、优选1000~100000为适当的。应予说明,只要没有特别说明,本说明书中数均分子量通过使用尺寸排除色谱(SEC)的标准聚苯乙烯换算法而算出。(A-1)成分的25℃的粘度例如优选为0.03Pa·s~1500Pa·s,更优选为0.05Pa·s~1000Pa·s,特别优选为0.3Pa·s~800Pa·s。只要没有特别说明,本说明书中的粘度的试验方法依据JIS Z 8803。(A)成分的烯基含量例如可以为0.01mmol/g~5mmol/g,优选0.05mmol/g~1mmol/g的范围为适当的。

[0046] 作为构成(A)成分的烯基,各自独立地为通式(I): $R^2R^3C=C(R^1)-$ 表示的具有至少1个双键的一价基团,式(I)中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地为氢或碳原子数1~20的有机基团。作为碳原子数1~20的有机基团,没有特别限定,优选为碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基,具体而言,可例示如下基团: $-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_2-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_4(CH_3)$ 、 $-C_6H_3(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_4(CH_3)$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_3(CH_3)_2$ (n为0以上、1以上、3以上或5以上的整数,各基团的合计碳原子数为20以下、18以下、15以下或10以下)。这些基团中,作为 R^1 ,更优选氢或甲基,作为 R^2 和 R^3 ,更优选氢。构成(A)成分的烯基的个数为2个以上,优选在聚合物分子的两末端各存在1个烯基。

[0047] 作为构成(A-1)成分的主链的共聚物的构成单元、即乙烯基系单体,没有特别限定,可以使用各种单体。如果进行例示,则作为该单体,可举出(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)丙烯酸苯甲酯、(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-氨基乙酯、 γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)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-全氟十六烷基乙酯等(甲基)丙烯酸系单体;苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐等苯乙烯系单体;全氟乙烯、全氟丙烯和偏氟乙烯等含有氟的乙烯基单体;乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷等含有硅的乙烯基系单体;马来酸酐、马来酸和马来酸的单烷基酯和二烷基酯;富马酸、和富马酸的单烷基酯和二烷基酯;马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺和环己基马来酰亚胺等马来酰亚胺系单体;丙烯腈、和甲基丙烯腈等含有腈基的乙烯基系单体;丙烯酰胺、和甲基丙烯酰胺等含有酰胺基的乙烯基系单体;乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和月桂酸乙烯酯等乙烯基酯类;乙烯和丙烯等烯类;丁二烯和异戊二烯等共轭二烯类;氯乙烯、偏氯乙烯、烯丙基氯和烯丙醇等。这些可以单独使用,也可以使多种共聚。其中,从产物的物性等出发,优选苯乙烯系单体和(甲基)丙烯酸系单体。更优选为丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体,特别优选为丙烯酸酯单体,最优选为丙烯酸丁酯。本发明中,也可以使上述单体与其它单体共聚、进而嵌段共聚,此时,优选上述单体以质量比计例如含有40%以上,优选含有50%以上,更优选含有60%以上,进一步优选含有70%以上。应予说明,上述表达形式中例如(甲基)丙烯酸表示丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

[0048] 本发明的乙烯基系聚合物(构成(A-1)成分的主链的聚合物)的数均分子量在500以上且小于1000000的范围,进一步优选为1000以上且小于100000。如果分子量为500以上,则固化物中的氢硅键的存在量适当,因此容易表现出乙烯基系聚合物本来的特性,另外,如果小于1000000,不会出现难以进行点胶涂布等难以处理的情况。

[0049] 乙烯基系聚合物可以通过各种聚合法而得到,其方法没有特别限定,从单体的通用性、控制的容易性的观点考虑,优选自由基聚合法。在自由基聚合中还优选受控自由基聚合,更优选活性自由基聚合,特别优选原子转移自由基聚合。

[0050] 本发明的(A-1)成分所具有的烯基优选与后述交联剂进行氢化硅烷化反应,优选为通式(II): $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^4)-$ 表示的烯基。

[0051] 上述(II)式中, R^4 为氢或碳原子数1~20的有机基团。作为碳原子数1~20的有机基团,没有特别限定,优选碳原子数1~20的烷基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数7~20的芳烷基,具体而言,可例示如下基团。 $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ (n 为0以上、1以上、3以上或5以上的整数,各基团的合计碳原子数为20以下、18以下、15以下或10以下),其中,作为 R^4 ,更优选氢或甲基。

[0052] (A-1)成分的25℃的粘度优选为0.03Pa·s以上且小于1500Pa·s,更优选为0.05Pa·s以上且小于1000Pa·s,特别优选为0.3Pa·s以上且小于800Pa·s。

[0053] 上述(A-1)成分的烯基含量为0.01mmol/g~5mmol/g,更优选0.05mmol/g~1mmol/g的范围。通过在上述范围内,能够得到反应性和柔软性优异的树脂组合物。

[0054] 特别优选的(A-1)成分为两末端具有乙烯基($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)的(甲基)丙烯酸共聚物,作为这样的(A-1)成分的市售品,可举出株式会社钟化制的XMAP SA100A、XMAP OR100A

等。

[0055] 作为上述(A-2)成分的具有烯基的聚有机硅氧烷,没有特别限定,可以使用各种物质。具有烯基的聚有机硅氧烷的分子结构实质上为直线状,一部分也可以为支链结构。例如可举出分子链两末端乙烯基封端聚二甲基硅氧烷;分子链末端乙烯基封端二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物;分子链两末端乙烯基封端二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物;分子链单末端被乙烯基封端、另一分子链单末端被三甲氧基封端的聚二甲基硅氧烷;分子链单末端被乙烯基封端、另一分子链单末端被三甲基硅氧基封端的聚二甲基硅氧烷;分子链两末端三甲基硅氧基封端二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物。其中,由于具有通用性且固化性优异,因此优选分子链两末端乙烯基封端聚二甲基硅氧烷。它们可以仅单独使用1种,或者也可以并用2种以上。其中,(A-2)成分不能是具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷(B成分)。

[0056] 本发明的(A-2)成分所具有的烯基优选与后述交联剂进行氢化硅烷化反应,可以为上述(A)和(A-1)中例示的烯基,优选为键合于作为主链的聚有机硅氧烷的Si的乙烯基($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$)。

[0057] (A-2)成分的25℃的粘度优选为 $0.03\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且小于 $1500\text{Pa}\cdot\text{s}$,更优选为 $0.05\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且小于 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$,特别优选为 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且小于 $800\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0058] 本发明的(A-2)成分中的聚有机硅氧烷的数均分子量在500以上且小于1000000的范围,进一步优选为1000以上且小于100000。如果分子量为500以上,固化物中的氢硅键的存在量适当,因此容易表现出乙烯基系聚合物本来的特性,另外,如果小于1000000,不会出现难以进行点胶涂布等难以处理的情况。

[0059] 上述(A-2)成分的烯基含量为 $0.01\text{mmol/g}\sim 5\text{mmol/g}$,更优选 $0.05\text{mmol/g}\sim 1\text{mmol/g}$ 的范围。通过在上述范围内,能够得到反应性和柔软性优异的树脂组合物。

[0060] (A)成分中将烯基导入到主链的聚合物中的方法可以适当使用公知的方法,以将烯基导入到乙烯基系聚合物中的方法为例时,可举出以下的方法。

[0061] (1)在利用自由基聚合、优选活性自由基聚合来合成乙烯基系聚合物时,将一分子中同时具有聚合性低的烯基和聚合性较高的烯基的化合物作为第2单体而进行反应的方法。

[0062] (2)在利用活性自由基聚合来合成乙烯基系聚合物时,在聚合反应的末期或规定单体的反应结束后,使例如1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯等这样具有至少2个聚合性低的烯基的化合物反应的方法。

[0063] (3)使例如烯丙基三丁基锡、烯丙基三辛基锡等有机锡这样具有烯基的各种有机金属化合物与具有至少1个反应性高的碳卤键的乙烯基系聚合物反应来取代卤素的方法。

[0064] (4)使具有烯基的稳定化碳负离子与具有至少1个反应性高的碳卤键的乙烯基系聚合物反应来取代卤素的方法。

[0065] (5)使例如锌这样的金属单质或有机金属化合物与具有至少1个反应性高的碳卤键的乙烯基系聚合物作用来制备烯醇阴离子,自此之后,与具有卤素、乙酰基这样的离去基团的含烯基化合物、具有烯基的羰基化合物、具有烯基的异氰酸酯化合物、具有烯基的酰卤等具有烯基的亲电子化合物反应的方法。

[0066] (6)使具有烯基的氧阴离子或羧酸根阴离子与具有至少1个反应性高的碳卤键的

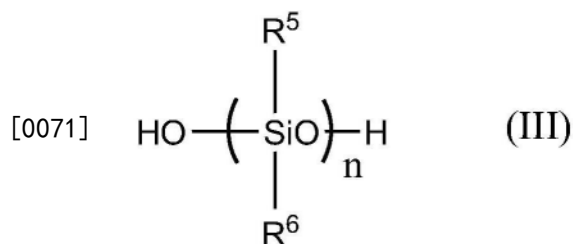
乙烯基系聚合物反应来取代卤素的方法。

[0067] (7)使含有烯基的卤化物、含有烯基的异氰酸酯化合物、含有烯基的羧酸或含有烯基的酰卤与具有至少1个羟基的乙烯基系聚合物的羟基进行反应的方法,或者使二异氰酸酯与上述羟基反应、进而使含有羟基和烯基的化合物反应的方法。

[0068] 其中,从更容易控制的方面考虑,优选(2)、(6)、(7)的方法。

[0069] [(B)成分]

[0070] 本发明中使用的(B)成分为具有键合于硅原子的羟基的聚有机硅氧烷。其中,(B)成分为与上述(A)成分不同的成分。其中,优选下述的通式(III)表示的两末端基为羟基的、即被羟基封端的聚有机硅氧烷作为(B)成分。



[0072] (式(III)中, R^5 和 R^6 可以相同或不同,表示取代或非取代的一价烃基,优选为碳原子数12以下的烃基,更优选为碳原子数1~10、1~8或2~6的烷基,更优选可以为甲基、乙基、丙基等烷基,环己基等环烷基,乙烯基、烯丙基等烯基,苯基、甲苯基等芳基。 R^5 和 R^6 也可以为基团的氢原子被卤素原子等部分取代的取代烃基。

[0073] 式(III)中, n 例如为5以上,优选为10~100,更优选为15~50的整数。)

[0074] (B)成分的25℃的粘度优选为 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 以上且小于 $1000\text{mm}^2/\text{s}$,进一步优选为 $20\text{mm}^2/\text{s}$ 以上且小于 $500\text{mm}^2/\text{s}$,最优选 $30\text{mm}^2/\text{s}$ ~ $100\text{mm}^2/\text{s}$ 。如果为 $10\text{mm}^2/\text{s}$ 以上且小于 $1000\text{mm}^2/\text{s}$,则能够抑制作为树脂组合物的经时的粘度变化。

[0075] (B)成分的数均分子量例如为500~1000000的范围,优选1000~100000为适当的。

[0076] 作为(B)成分的市售品,可举出信越化学工业株式会社制的X-21-5841、KF-9701、Dow Corning Toray株式会社制的BY16-873、Momentive公司制的XC96-723等。

[0077] 上述(A)成分和/或(B)成分的基础聚合物可以为(A)成分或(B)成分中的任一者,或者包含两者。

[0078] [(C)成分]

[0079] 本发明中使用的(C)成分为用烷基硅烷进行了表面处理的二氧化硅粉末。本发明的(C)成分可以通过与后述的(D)成分并用而表现出明显的触变性。

[0080] 作为上述烷基硅烷,可举出通式(IV): $\text{Si}(\text{R}^7)_4$ 表示的烷基硅烷化合物。从在上述(A)成分和上述(B)成分中的分散性优异、表现出与上述(D)成分的高触变性的效果的观点考虑,该通式(IV)中, R^7 可以相同或不同,优选为碳原子数3~15的烷基,进一步优选为碳原子数5~10的烷基,最优选为碳原子数8~10的烷基。作为上述通式(IV)的 R^7 的具体例,可举出丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、异戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基,优选辛基。

[0081] (C)成分的二氧化硅粉末优选为气相二氧化硅粉末。气相二氧化硅粉末是指由利用火焰水解法所得到的二氧化硅构成,形成正球状粒子,多个粒子凝聚并融合为念珠状,形成体积较大的凝聚体。

[0082] (C)成分的用烷基硅烷进行了表面处理的二氧化硅粉末的一次粒子的平均粒径优选为1nm以上且小于300nm,进一步优选3nm以上且小于100nm,最优选为5nm以上且小于50nm。应予说明,本发明中所说的一次粒子的平均粒径可以利用离心沉降透光法、激光衍射法、由透射式电子显微镜进行测量的方法等一般方法来测定而算出,只要没有特别限定,本说明书中所说的一次粒子的平均粒径是依据JIS H 7804:2005、使用透射式电子显微镜测定各一次粒子的二维投影图像的长径和短径、由其平均值而求出的数值。

[0083] (C)成分的用烷基硅烷进行了表面处理的二氧化硅粉末的BET比表面积优选小于 $300\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选小于 $250\text{m}^2/\text{g}$ 。应予说明,作为BET比表面积的下限值,从与上述(A)成分和上述(B)成分的填充率的观点考虑,例如为 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上、优选 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上为适当的。

[0084] 从防止树脂组合物中的(C)成分的经时沉降的观点考虑,(C)成分的进行了表面处理的二氧化硅粉末的表观比重优选为 $1\text{g}/\text{l}$ 以上且小于 $100\text{g}/\text{l}$,更优选为 $10\text{g}/\text{l}$ 以上且小于 $80\text{g}/\text{l}$ 。应予说明,本说明书中所说的表观比重为依据DIN ISO 787-11、通过充分进行振实后的表观密度的测定而测定的值。

[0085] (C)成分相对于(A)成分和/或(B)成分的基础聚合物100质量份,优选包含0.01~100质量份,进一步优选包含0.1~50质量份,最优选包含0.5~30质量份。通过为0.01~100质量份,能够在保持基础聚合物的特性的同时控制粘度特性。

[0086] 作为(C)成分的市售品,可举出AEROSILR805(Evonik公司制)、CAB-0-SILTS-530(CABOT公司制)等。

[0087] [(D)成分]

[0088] 作为可以在本发明中使用的(D)成分,为含有选自硼、磷、硫和氮中的1种以上的元素的化合物。(D)成分是抑制由(C)成分所致的粘度上升、增大触变性赋予效果的主要成分。(D)成分可以是含有上述元素的酸、以及该酸的酯(酸酯化合物)、该酸的盐等该酸的衍生物。作为(D)成分,例如,可举出硼酸、硼酸酯、磷酸、磷酸酯、硫酸、硫酸酯、硝酸、硝酸酯等。其中,从固化性、保存稳定性的观点考虑,优选硼酸、硼酸酯、磷酸、磷酸酯,从触变性赋予效果的观点考虑,优选硼酸酯、磷酸酯,特别优选硼酸酯。

[0089] 作为硼酸酯,可以使用任意的硼酸酯,本发明中更优选为分子中具有1个硼酸酯的以下通式(V)表示的化合物。

[0090] $\text{B}-(\text{OR}^8)_3$ (V)

[0091] 这里,式(V)中, R^8 为氢、或选自可以具有取代基的碳原子数1~6的烷基、芳基、羰基、乙酰基中的官能团,3个 R^8 中可以全部相同或不同。作为该化合物,可以举出硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丁酯等硼酸三烷基酯化合物,从树脂组合物的保存稳定性的观点考虑,硼酸三丁酯为适当的。

[0092] 作为磷酸酯,可举出酸式磷酸乙酯、酸式磷酸丁酯、酸式磷酸丁氧基乙酯、酸式磷酸油酯、酸式磷酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯酸式磷酸酯、磷酸二丁酯等,但不限定于此。

[0093] (D)成分相对于(A)成分和/或(B)成分的基础聚合物100质量份,优选包含0.05~20质量份,进一步优选包含0.1~12质量份,最优选包含0.2~7质量份。通过为0.05~20质量份,能够在对作为树脂组合物的特性没有影响的情况下保持触变性。

[0094] 为了抑制粘度上升并仅提高触变性,树脂组合物中的(C)成分与(D)成分的质量比

例如为(C)成分:(D)成分=15:1~1:15,优选为9:1~1:9,更优选为8:2~2:8,最优选为7:3~3:7。

[0095] [任意成分]

[0096] 本发明的树脂组合物除了上述(A)~(D)成分以外,也可以在不损害本发明的目的的范围包含填充材料、抗氧化剂、光稳定剂、保存稳定剂、消泡剂、偶联剂、流平剂、分散剂、pH调节剂、溶剂、密合赋予剂、增塑剂、颜料、阻燃剂和表面活性剂等与上述(A)~(D)成分不同的任意成分。通过它们的添加而得到涂布性、成膜性、保存稳定性等优异的树脂组合物。

[0097] 对于本发明,为了改良固化物的弹性模量、树脂强度、流动性等,也可以添加不妨碍保存稳定性的程度的填充材料。具体而言,可举出有机粉体、无机粉体、金属粉体等。作为无机粉体的填充材料,可举出玻璃、氧化铝、云母、陶瓷、有机硅橡胶粉体、碳酸钙、氮化铝、碳粉、高岭土、干燥粘土矿物、干燥硅藻土等。无机粉体的配合量相对于上述(A)成分和/或上述(B)成分的基础聚合物100质量份,优选为0.1~100质量份左右。如果为100质量份以下,则作为树脂组合物而得到充分的流动性,得到良好的作业性。

[0098] 作为有机粉体的填充材料,例如,可举出聚乙烯、聚丙烯、尼龙、交联丙烯酸、交联聚苯乙烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚碳酸酯。有机粉体的配合量相对于(A)成分和/或上述(B)成分的基础聚合物100质量份,优选为0.1~100质量份左右。如果大于0.1质量份,则效果也不会变小,如果为100质量份以下,则作为树脂组合物而得到充分的流动性,得到良好的作业性。

[0099] 作为金属粉体的填充材料,例如,可举出金、铂、银、铜、铟、钼、镍、氧化铝、锡、铁、铝、不锈钢等。金属粉体的配合量相对于(A)成分和/或上述(B)成分的基础聚合物100质量份,优选为0.1~100质量份左右,更优选为1~50质量份。

[0100] 作为抗氧化剂,例如,可举出β-萘醌、2-甲氧基-1,4-萘醌、甲基对苯二酚、对苯二酚、对苯二酚单甲基醚、单叔丁基对苯二酚、2,5-二叔丁基对苯二酚、对苯醌、2,5-二苯基对苯醌、2,5-二叔丁基对苯醌等醌系化合物;吩噻嗪、2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、儿茶酚、叔丁基儿茶酚、2-丁基-4-羟基苯甲醚、2,6-二叔丁基对甲酚、2-叔丁基-6-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯基丙烯酸酯、2-(1-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)乙基)-4,6-二叔戊基苯基丙烯酸酯、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、3,9-双(2-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧杂螺(5,5)十一烷、季戊四醇四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、硫代二亚乙基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯、N,N'-己烷-1,6-二基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰胺)、苯丙酸、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基C7-C9侧链烷基酯、2,4-二甲基-6-(1-甲基十五烷基)苯酚、((3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)甲基)膦酸二乙酯、3,3',3'',5,5',5''-六叔丁基-a,a',a''-(均三甲苯-2,4,6-三基)三对甲酚、双((3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)甲基)膦酸二乙酯钙、4,6-双(辛硫基甲基)邻甲酚、亚乙基双(氧亚乙基)双(3-(5-叔丁基-4-羟基间甲苯基)丙酸酯)、六亚甲基双(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、1,3,5-三((4-叔丁基-3-羟基-2,6-

二甲苯基)甲基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、N-苯基苯胺与2,4,6-三甲基戊烯的反应产物、2,6-二叔丁基-4-(4,6-二辛硫基-1,3,5-三嗪-2-基氨基)苯酚、苦味酸、柠檬酸等酚类;三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、三(2-((2,4,8,10-四叔丁基二苯并(d,f)(1,3,2)二氧杂磷-6-基)氧基)乙基)胺、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、亚磷酸双(2,4-双(1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基)乙酯、四(2,4-二叔丁基苯基)(1,1-双苯基)-4,4'-二基双亚膦酸酯、6-(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙氧基)-2,4,8,10-四叔丁基二苯并(d,f)(1,3,2)二氧杂磷等磷系化合物;吩噻嗪等胺系化合物;内酯系化合物;维生素E系化合物等。其中,优选酚系化合物。

[0101] 作为光稳定剂,例如,可举出双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、1-(2-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)乙基)-4-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶、1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基-甲基丙烯酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)((3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)甲基)丁基丙二酸酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-1(辛氧基)-4-哌啶基)酯、1,1-二甲基乙基过氧化氢与辛烷的反应产物、N,N',N'',N'''-四-(4,6-双-(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺、二丁基胺和1,3,5-三嗪和N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,6-六亚甲基二胺与N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁基胺的缩聚物、聚((6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基)((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基)六亚甲基((2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基))、琥珀酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物、2,2,4,4-四甲基-20-(β-月桂基氧基羰基)乙基-7-氧杂-3,20-二氮杂二螺(5,1,11,2)二十一烷-21-酮、β-丙氨酸、N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-十二烷基酯/十四烷基酯、N-乙酰基-3-十二烷基-1-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)吡咯烷-2,5-二酮、2,2,4,4-四甲基-7-氧杂-3,20-二氮杂二螺(5,1,11,2)二十一烷-21-酮、2,2,4,4-四甲基-21-氧杂-3,20-二氮杂二螺(5,1,11,2)-二十一烷-20-丙酸十二烷基酯/十四烷基酯、丙二酸((4-甲氧基苯基)-亚甲基)-双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇的高级脂肪酸酯、1,3-苯二甲酰胺、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)等受阻胺系;辛苯酮等二苯甲酮系化合物;2-(2H-苯并三唑-2-基)-4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯酚、2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-(3,4,5,6-四氢邻苯二甲酰亚胺-甲基)-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)苯并三唑、甲基3-(3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯与聚乙二醇的反应产物、2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基苯酚等苯并三唑系化合物;2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等苯甲酸酯系化合物;2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-((己基)氧基)苯酚等三嗪系化合物等。特别优选为受阻胺系化合物。

[0102] 本发明的树脂组合物中包含的任意成分的量例如相对于(A)成分和/或(B)成分的基础聚合物100质量份,例如为0.05~100质量份、优选0.1~50质量份、更优选0.2~20质量份为适当的。

[0103] <固化性树脂组合物>

[0104] 本发明的上述树脂组合物可以进一步适当添加交联剂、催化剂和偶联剂等固化性成分而以固化性树脂组合物的形式存在。可以通过使该固化性树脂组合物以任意条件进行固化来得到该固化性树脂组合物的固化物。本发明的固化性树脂组合物除了将全部成分混合而成的一液型的固化性树脂组合物以外,也可以作为将几种成分分别制备且保存、在使用时进行混合的二液型的固化性树脂组合物的套组而使用。

[0105] 使用包含(A)成分作为基础聚合物的树脂组合物时,可以包含1分子中具有1个以上的氢化硅烷基的化合物作为交联剂。氢化硅烷基是指具有SiH键的基团。作为交联剂,只要能够与(A)成分通过氢化硅烷化反应而进行固化,就没有特别限制,可举出聚硅氧烷等,优选为有机氢聚硅氧烷,可举出由直链状、支链状、环状或网状的分子构成的分子中含有氢化硅烷基的有机硅等。另外,从树脂强度和固化性的观点考虑,优选1分子中具有2个以上氢化硅烷基的化合物。

[0106] 对于交联剂的25℃的粘度,从与上述(A)成分的相容性的观点考虑,优选为1mPa·s以上且小于10Pa·s,进一步优选为5mPa·s以上且小于5Pa·s,特别优选为7mPa·s以上且小于1Pa·s。另外,对于上述交联剂的SiH值,从树脂组合物的固化性的观点考虑,优选为10以上且小于1000g/mol,更优选为50以上且小于700g/mol,最优选为100以上且小于500g/mol。这里,SiH值是指1分子中的SiH基的浓度(g/mol)。

[0107] 交联剂的键合于硅原子的氢原子以外的取代基优选碳原子数1~20的烷基、苯基,也可以为除此以外的其它基团。

[0108] 作为交联剂的市售品,没有特别限定,可举出CR-300、CR-500(株式会社钟化制)、HMS-013、HMS-151、HMS-301(Azmax株式会社制)、SH1107 Fluid(Dow Corning Toray株式会社制)等。

[0109] 对于交联剂的添加量,交联剂中的氢化硅烷基相对于上述(A)成分中包含的1个烯基通常优选为0.5当量~1.5当量的量。进一步优选为0.8当量~1.2当量的量。大于0.5当量的情况下,交联密度不会变得过小,少于1.5当量的情况下,不会因脱氢反应而产生发泡的问题,或者对耐热性造成影响。另外,对于上述(A)成分与上述(C)成分的混合比例,从固化性的观点考虑,相对于(A)成分的1摩尔烯基的(C)成分的氢化硅烷基的摩尔比优选在0.2~5的范围,进一步优选为0.4~2.5。摩尔比小于5时能够具有充分的固化性,如果为0.2以上,则得到固化后的固化物不产生裂缝、空隙的均匀且具有强度的固化物。

[0110] 使用(A)成分的情况下,优选使用加成反应型的固化催化剂作为催化剂。作为该加成反应型的固化催化剂,优选包含氢化硅烷化催化剂。作为氢化硅烷化催化剂,只要能够催化氢化硅烷化反应,就没有特别限制,可以使用任意的催化剂,例如,可举出有机过氧化物、偶氮化合物等自由基引发剂和过渡金属催化剂。其中,由于反应性高,因而优选过渡金属催化剂。

[0111] 对于过渡金属催化剂,具体例示时,可举出铂单质,在氧化铝、二氧化硅、炭黑等载体中担载铂固体的催化剂;氯化铂酸;氯化铂酸与醇、醛、酮等的配合物;铂-烯烃配合物; $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$ 等铂-乙烷基硅氧烷配合物; $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ 等铂-膦配合物; $\text{Pt}(\text{P}(\text{OPh})_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{P}(\text{OBu})_3)_4$ 等铂-亚磷酸盐配合物; $\text{Pt}(\text{acac})_2$ 。应予说明,上述各式中,Me表示甲基,Bu表示丁基,Vi表示乙烯基,Ph表示苯基,acac表示乙

酰丙酮, n, m 表示整数。另外, 也可举出 Ashby 等的美国专利第 3159601 号说明书和美国专利第 3159662 号说明书中记载的铂-烃复合物; 以及 Lamoreaux 等的美国专利第 3220972 号说明书中记载的铂醇化物催化剂。作为从固化性的观点考虑而优选的催化剂, 可举出氯化铂酸、铂的单质、在氧化铝、二氧化硅、炭黑等载体中担载固体铂的催化剂; 氯化铂酸与醇、醛、酮等的配合物; $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$ 等铂-烯烃配合物; 铂二乙基四甲基二硅氧烷配合物; $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_x$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_y$ 等铂-乙基硅氧烷配合物; $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ 等铂-亚磷酸盐配合物。其中, 从活性优异的观点考虑, 优选氯化铂酸、铂-烯烃配合物和铂-乙基硅氧烷配合物等。

[0112] 此外, 作为铂化合物以外的催化剂的例子, 可举出 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等。这些催化剂可以单独使用, 也可以并用 2 种以上。

[0113] 作为催化剂的量, 没有特别限制, 使用 (A) 成分时, 优选相对于 (A) 成分的 1 mol 烯烃在 1×10^{-8} mol 以上且小于 1×10^{-1} mol 的范围使用, 进一步优选在 1×10^{-6} mol 以上且小于 1×10^{-2} mol 的范围使用。另外, 使用氢化硅烷化催化剂作为催化剂时, 氢化硅烷化催化剂一般价格昂贵且具有腐蚀性, 有时会产生大量氢气而使固化物发泡, 因此优选小于 1×10^{-1} mol。固化性树脂组合物中存在的催化剂的绝对量相对于 (A) 成分 100 质量份例如为 0.01~1 质量份, 优选为 0.020~0.5 质量份, 更优选为 0.03~0.1 质量份。催化剂的形态可以为固体或液体中的任一者, 例如, 以醇溶液的形态、优选以甲醇、乙醇、丙醇等溶液的形态、更优选以异丙醇溶液的形态使用为适当的。

[0114] 使用包含 (B) 成分作为基础聚合物的树脂组合物而得到固化性树脂组合物时, 优选进一步包含多官能的具有水解性甲硅烷基的化合物。此外, 为了使该化合物与 (B) 成分进行缩合反应, 将有机锡配合物、胺化合物、由钛或锆的第 IVB 族元素构成的有机配合物作为缩合反应催化剂使用为适当的。根据水解基团的种类而存在脱醇型、脱肟型、脱乙酸型、脱酮型等缩合反应催化剂。

[0115] 上述多官能的具有水解性甲硅烷基的化合物只要是在 1 分子中具有 2~3 个水解性甲硅烷基的化合物, 就没有限定, 优选为硅烷系偶联剂。作为水解甲硅烷基的种类, 可以举出乙酰氧基甲硅烷基、辛酰氧基甲硅烷基、苯甲酰氧基甲硅烷基等酰氧基甲硅烷基、二甲基酮肟甲硅烷基、甲基乙基酮肟甲硅烷基、二乙基酮肟甲硅烷基等酮肟甲硅烷基; 甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基、丙氧基等烷氧基甲硅烷基、异丙烯氧基甲硅烷基、1-乙基-2-甲基乙烯基氧基甲硅烷基等烯氧基甲硅烷基; 二甲基氨基甲硅烷基、二乙基氨基甲硅烷基、丁基氨基甲硅烷基、环己基氨基甲硅烷基等氨基甲硅烷基; 二甲基氨氧基甲硅烷基、二乙基氨氧基甲硅烷基等氨氧基甲硅烷基; 和 N-甲基乙酰胺甲硅烷基、N-乙基乙酰胺甲硅烷基、N-甲基苯甲酰胺甲硅烷基等酰胺甲硅烷基等, 但不限于此。从对人体、环境的考虑出发, 优选甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基和丙氧基甲硅烷基。

[0116] 举出上述缩合反应催化剂的具体例时, 有机锡配合物中有双三乙氧基硅酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、2-乙基己酸丁基锡、辛酸亚锡、环烷酸锡、油酸锡和丁酸锡等。另外, 钛系催化剂中有钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、钛酸丁酯二聚体、钛酸四辛酯、乙酰丙酮钛、钛酸辛二醇酯、四乙酰丙酮合钛、乙酰乙酸乙酯合钛、多羟基硬脂酸钛、乳酸钛和三乙醇胺钛等。锆系催化剂中有四正丙氧基锆、四正丁氧基锆、四

乙酰丙酮合锆、单丁氧基乙酰丙酮双(乙酰乙酸乙酯)合锆、二丁氧基双(乙酰乙酸乙酯)合锆、四乙酰丙酮合锆和三丁氧基硬脂酸锆等。但是,并不特别限定于此。另外,交联剂的结构中具有胺的化合物也可以作为催化剂使用。举出该胺化合物的具体例时,有3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、N-2-(氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷和3-氨基丙基三乙氧基硅烷等。

[0117] 对于具有水解性甲硅烷基的化合物和缩合反应催化剂的添加量,相对于(B)成分100质量份,具有水解性甲硅烷基的化合物为0.1~25质量份,优选为1~20质量份,缩合反应催化剂为0.001~1质量份,优选为0.01~0.5质量份。

[0118] <用途>

[0119] 本发明的树脂组合物作为用于在密封剂、粘接剂等中使用的固化性树脂组合物的材料的一部分使用。本发明的固化性树脂组合物可以作为密封剂、粘接剂和涂覆剂等利用。使本发明的固化性树脂组合物固化而成的固化物可以作为上述密封材料固化所形成的密封层、密封部利用,作为上述粘接剂固化所形成的粘接层或粘接部利用,或者作为上述涂覆剂固化所形成的涂覆层或涂覆部利用。

[0120] <涂布方法>

[0121] 作为将本发明的树脂组合物和固化性树脂组合物涂布于被覆体的方法,可使用公知的密封剂、粘接剂等涂布方法。例如,可以使用利用自动涂布机的点胶、喷涂、喷墨、丝网印刷、凹版印刷、浸渍、旋涂等方法。应予说明,从涂布性的观点考虑,本发明的树脂组合物和固化性树脂组合物在25℃下为液体是适当的。

[0122] <固化方法和固化物>

[0123] 本发明的固化性树脂组合物可以通过利用加热、水分等的公知方法使其固化而得到固化物。作为固化物的制造方法,具体而言,可以例示如下固化物的制造方法,其包含:

[0124] 将上述(A)~(D)成分和根据需要的上述任意成分混合来制造树脂组合物的工序,

[0125] 在上述树脂组合物中混合交联剂和固化催化剂的工序,以及

[0126] 将(A)成分作为基础聚合物时,在使固化温度为30~300℃的条件下,将(B)成分作为基础聚合物时,在水蒸气的存在下并使固化温度为10~50℃的条件下,将上述树脂组合物固化来制造固化物的工序。

[0127] 将使用了本发明的(A)成分的固化性树脂组合物进行加热固化时,作为固化温度,没有特别限定,优选为30~300℃,更优选为50~200℃,进一步优选为60~150℃。固化时间没有特别限定,在60~150℃的情况下,优选为20分钟以上且小于5小时,进一步优选为40分钟以上3小时以内。

[0128] 将使用了本发明的上述(B)成分的固化性树脂组合物利用水蒸气进行湿气固化时,作为固化温度,没有特别限定,优选为10℃~50℃,优选为15℃~30℃。另外,相对湿度优选为40%RH以上,固化时间优选为1小时以上且小于2周。

[0129] <树脂组合物的制造方法>

[0130] 本发明的树脂组合物通过将各成分混合来制造。各成分的混合顺序没有特别限定,可以利用混合器使(C)成分在(A)成分和/或(B)成分中分散后,添加(D)成分,也可以在

(A)成分和/或(B)成分中添加(D)成分,用混合器搅拌后,添加(C)成分,使其分散。

[0131] 本发明的树脂组合物中可以进一步加入交联剂、催化剂等固化性成分而制成固化性树脂组合物。具体而言,固化性树脂组合物按照以下步骤来制造。

[0132] 使用(A)成分的情况:

[0133] 添加(A)~(D)成分(其中,(B)成分为任意)后,利用混合器进行搅拌,添加交联剂、催化剂等固化性成分,进行搅拌。

[0134] 使用(B)成分的情况:

[0135] 添加(A)~(D)成分(其中,(A)成分为任意)后,添加交联剂、催化剂等固化性成分,减压搅拌。

[0136] 实施例

[0137] 以下举出实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明不仅限于这些实施例。

[0138] [实施例1~7、比较例1~7]

[0139] 为了制备所期望的树脂组合物而准备下述成分。

[0140] (A-1)成分:XMAP OR100A(钟化制):两末端各具有1个乙烯基作为烯基的丙烯酸共聚物,粘度(25℃)700Pa·s

[0141] (A-2)成分:XF40-A1987(信越化学工业株式会社制):两末端各具有1个乙烯基作为烯基的聚有机硅氧烷,粘度(25℃)13Pa·s,烯基(乙烯基)含量0.13mmol/g

[0142] (B)成分:KF-9701(信越化学工业株式会社制):两末端硅醇二甲基硅油,粘度(25℃)60mm²/s

[0143] (C)成分:AEROSIL-R805(Evonik公司制):用辛基硅烷进行了表面处理的气相二氧化硅粉末,一次粒子的平均粒径12nm,BET比表面积150m²/g,表观比重60g/l

[0144] (C' 1)成分:AEROSIL R972(日本AEROSIL株式会社制):用二甲基硅烷基进行了表面处理的气相二氧化硅粉末,一次粒子的平均粒径16nm,BET比表面积110m²/g,表观比重50g/l

[0145] (C' 2)成分:AEROSIL 200(日本AEROSIL株式会社制):未处理的气相二氧化硅粉末,一次粒子的平均粒径12nm,BET比表面积200m²/g,表观比重50g/l

[0146] (C' 3)成分:AEROXIDE-T805(日本AEROSIL株式会社制)用辛基硅烷进行了表面处理的钛粉,一次粒子的平均粒径21nm,BET比表面积45m²/g,表观比重200g/l

[0147] (D-1)成分:硼酸三丁酯(试剂)

[0148] (D-2)成分:磷酸(试剂)

[0149] (D-3)成分:硫酸(试剂)

[0150] (D-4)成分:硝酸(试剂)

[0151] (D' -1)成分:甲基丙烯酸(三菱丽阳株式会社制)

[0152] (D' -2)成分:乙酸(试剂)

[0153] 下述表1、表2中示出的成分以外的各成分如下。任一者的添加量都为相对于(A)成分或(B)成分的基础聚合物100质量份的添加量。

[0154] 使用(A)成分的情况

[0155] • CR-500(交联剂)含有氢化硅烷基的化合物(株式会社钟化制)16质量份(相对于A成分为1.0当量)SiH值:253g/mol

[0156] • Pt—VTS—3.0IPA (过渡金属催化剂) 铂二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物的异丙醇溶液 (Umicore Precious Metals Japan株式会社制) 0.03质量份

[0157] 使用(B)成分的情况

[0158] • 3—(2—氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷 (缩合反应催化剂, Z—6020Dow Corning Toray株式会社制) 9质量份

[0159] • 双三乙氧基硅酸二丁基锡 (缩合反应催化剂, Neostann U—303日东化成株式会社制) 0.2质量份

[0160] 在搅拌容器中称量上述(A)成分或上述(B)成分, 在搅拌容器中称量上述(C)成分, 搅拌30分钟。称量上述(D)成分, 搅拌10分钟。此外, 称量投入交联剂、催化剂, 得到各固化性树脂组合物。详细的制备量按照表1和表2, 数值全部以质量份进行记载。

[0161] [粘度]

[0162] 利用锥板式粘度计基于下述的测定条件来测定固化性树脂组合物的粘度 (Pa • s)。基于下述的基准进行评价, 将结果示于表1。

[0163] 剪切速度: 1.0s^{-1}

[0164] 测定时间: 3min

[0165] 温度条件: 25℃

[0166] 树脂量: 0.5mL

[0167] 通过该粘度的测定, 可以在试样的触变性中评价试样涂布时的高剪切速度状态下是否为低粘度。

[0168] [流挂性评价]

[0169] 流挂性是指从将涂料等涂布于被涂布面起经过规定时间后该涂布的涂料在垂直方向移动多少的测定结果。通过流挂性的测定, 可以在试样的触变性中评价在试样涂布后的低剪切速度状态下是否为高粘度。具体而言, 在距SUS304的试验片 (厚度 $1.0 \times$ 短边 $25 \times$ 长边 100mm) 的短边 10mm 的位置画标线, 使用点胶机在标线上涂布 $\Phi = 2.5\text{mm}$ 的各树脂的珠。将试验片垂直立起, 经时 (10分钟, 30分钟, 60分钟) 对树脂从标线移动的距离进行测定。试验在25℃下进行。

[0170] <评价基准>

[0171] ◎ (优秀): 经过60分钟后的移动距离小于 3mm

[0172] ○ (良): 经过60分钟后的移动距离小于 5mm

[0173] △ (可): 经过30分钟后的移动距离小于 5mm

[0174] × (不可): 经过10分钟后的移动距离为 5mm 以上

[0175] 应予说明, 流挂性的测定时, 关于涂布性和作业性, 还对涂布的容易性和与其相伴的作业的容易性进行评价。

[0176] 表1

[0177]

		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
(A-1)	XMAP OR100A	100	100	100			100	100	100
(A-2)	XF40-A1987				100				
(B)	KF-9701					100			
(C)	R805	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4	7.4
(D)	硼酸三丁酯	3.7	1.8	12	3.7	3.7			
	磷酸						3.7		
	硫酸							0.6	
	硝酸								0.6
粘度 Pa·s		780	982	194	944	59	1290	1250	1025
流挂性	10min	0	0	0	0	0	1	1	1.5
	30min	0.2	1.2	1.5	0.5	0.2	1.5	1	3.5
	60min	0.2	3	3.2	0.7	0.4	3.1	3.5	5.3
流挂性(综合评价)		⊙	○	○	⊙	⊙	○	○	△

[0178] 表2

[0179]

		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
(A-1)	XMAP OR100A	100	100	100	100	100	100	100
(A-2)	XF40-A1987							
(B)	KF-9701							
(C)	R805				7.4	7.4		7.4
(C')	R972	7.4						
	200		7.4					
	T805			7.4				
(D)	硼酸三丁酯	3.7	3.7	3.7			3.7	
(D')	甲基丙烯酸				3.7			
	乙酸					3.7		
粘度 Pa·s		522	1	221	604	561	179	1228
流挂性	10min	5	12	15	5.2	5	17	5
	30min	11	26	23	5.7	5.5	29	7
	60min	20	38	30	6	6	41	10
流挂性(综合评价)		×	×	×	×	×	×	×

[0180] 根据表1可知：实施例1~7、特别是实施例1~5、其中实施例3和5的粘度足够低，可以理解为容易涂布的状态。另外，实际的流挂性的测定时也容易涂布，能够良好地进行作业。此外，对于流挂性，无论实施例1~7的粘度的值如何，都具有良好的流挂性。另一方面，表2中记载的使用(C')成分、(D')成分的树脂组合物在流挂性方面没有得到令人满意的结果。另外，如比较例7那样不含有(D)成分的粘度即便高也得到流挂性较差的结果。

[0181] 产业上的可利用性

[0182] 本发明的树脂组合物无论粘度如何，都能够有效地赋予触变性，因此作业性良好，能够在各种涂布方法中开展，因而非常有用。