

[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 200610073378.X

[51] Int. Cl.

*C08L 57/06 (2006.01)*

*C08F 8/42 (2006.01)*

*C08L 33/00 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 100410318C

[22] 申请日 1999.10.8

[21] 申请号 200610073378.X

分案原申请号 99814274.3

[30] 优先权

[32] 1998.10.8 [33] JP [31] 285799/98

[32] 1998.10.8 [33] JP [31] 285797/98

[32] 1998.10.8 [33] JP [31] 285798/98

[32] 1998.10.20 [33] JP [31] 298295/98

[32] 1998.10.21 [33] JP [31] 299472/98

[73] 专利权人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 藤田雅幸 长谷川伸洋 中川佳树

[56] 参考文献

JP9-272714A 1997.10.21

US4788254A 1988.11.29

审查员 朱 颖

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 顾 敏

权利要求书 2 页 说明书 91 页

[54] 发明名称

可固化的组合物

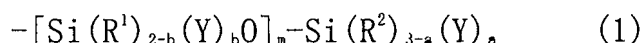
[57] 摘要

本发明提供一种可固化组合物，包含如下两种组分：数均分子量为 500-1,000,000 的丙烯酸类聚合物或甲基丙烯酸类聚合物，其每分子平均带有至少一个交联性官能团，所述交联性官能团选自交联性甲硅烷基、链烯基、羟基、可聚合的碳-碳双键和环氧基团，和数均分子量为 500-15000 的高分子增塑剂。

1. 可固化组合物，包含如下两种组分：

(A3)数均分子量为 500-1,000,000 的丙烯酸类聚合物或甲基丙烯酸类聚合物，其每分子平均带有至少一个交联性官能团，所述交联性官能团选自交联性甲硅烷基、链烯基、羟基、可聚合的碳-碳双键和环氧基团，

其中所述交联性甲硅烷基由下述通式(1)表示：



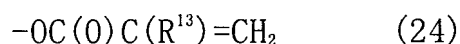
其中， $R^1$  和  $R^2$  相同或不同，而且每个都表示含有 1-20 个碳原子的烷基、含有 6-20 个碳原子的芳基、含有 7-20 个碳原子的芳烷基或由式  $(R')_3\text{SiO-}$  所示的三有机甲硅烷氧基，其中  $R'$  表示含有 1-20 个碳原子的单价烃基，多个  $R'$  基团可以相同或不同，当存在两个或多个  $R^1$  或  $R^2$  基团时，所述多个基团可以相同或不同； $Y$  表示羟基或可水解的基团，当存在两个或多个  $Y$  基团时，它们可以相同或不同； $a$  表示 0、1、2 或 3 的整数； $b$  表示 0、1 或 2 的整数； $m$  表示 0-19 的整数；条件是满足  $a + mb \geq 1$  的关系；

所述链烯基由如下通式(23)表示：



其中， $R^{11}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的烃基；和

所述可聚合碳-碳双键由如下通式(24)表示：



其中  $R^{13}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团；和

(D)数均分子量为 500-15000 的高分子增塑剂，所述高分子增塑剂选自丙烯酸类聚合物增塑剂、甲基丙烯酸类聚合物增塑剂、聚酯增塑剂和聚醚增塑剂，以 100 重量份丙烯酸类聚合物或甲基丙烯酸类聚合物(A3)计，所述高分子增塑剂(D)的加入量为 5-150 重量份。

2. 如权利要求 1 所述的可固化组合物，其中丙烯酸类聚合物或甲基丙烯酸类聚合物(A3)的分子量分布值小于 1.8。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的可固化组合物，其中丙烯酸类聚合物或甲基丙烯酸类聚合物(A3)具有用活性自由基聚合技术制得的主链。

4. 如权利要求 3 所述的可固化组合物，其中丙烯酸类聚合物或甲基丙烯酸类聚合物(A3)具有用原子转移自由基聚合技术制得的主链。

5. 如权利要求 4 所述的可固化组合物, 其中原子转移自由基聚合技术是用其中心金属属于元素周期表中第 7、8、9、10 或 11 族的过渡金属复合物作为催化剂来进行的。

6. 如权利要求 5 所述的可固化组合物, 其中过渡金属复合物是铜、镍、钕或铁的复合物。

7. 如权利要求 6 所述的可固化组合物, 其中过渡金属复合物是铜的复合物。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的可固化组合物, 其中高分子增塑剂(D)的数均分子量为 800-10000。

9. 如权利要求 8 所述的可固化组合物, 其中高分子增塑剂(D)的数均分子量为 1000-8000。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的可固化组合物, 其中高分子增塑剂(D)的分子量分布值小于 1.8。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的可固化组合物, 其中高分子增塑剂(D)为丙烯酸类聚合物或甲基丙烯酸类聚合物。

12. 如权利要求 11 所述的可固化组合物, 其中高分子增塑剂(D)为丙烯酸类聚合物。

13. 如权利要求 10 所述的可固化组合物, 其中高分子增塑剂(D)是用活性自由基聚合技术制得的。

14. 如权利要求 11 所述的可固化组合物, 其中高分子增塑剂(D)是用活性自由基聚合技术制得的。

15. 如权利要求 13 所述的可固化组合物, 其中高分子增塑剂(D)是用原子转移自由基聚合技术制得的。

16. 如权利要求 14 所述的可固化组合物, 其中高分子增塑剂(D)是用原子转移自由基聚合技术制得的。

## 可固化的组合物

本申请是国际申请号为 PCT/JP99/05557，中国国家申请号为 99814274.3，申请日为 1999 年 10 月 8 日，发明名称为“可固化的组合物”申请的分案申请。

### 技术领域

本发明涉及可固化的组合物，更具体地涉及包含具有交联官能团如交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物。

### 背景技术

用自由基聚合反应制备的乙烯基聚合物与用离子聚合或缩聚反应制备的聚合物相比，迄今可利用的仅有极少具有官能团的聚合物，特别是在分子链末端具有这种官能团的乙烯基聚合物。这些乙烯基聚合物中，(甲基)丙烯酸聚合物具有聚醚聚合物、烃聚合物或聚酯聚合物所没有的某些特性，例如，高度的耐候性和透明性，所述侧链上具有链烯基或交联性甲硅烷基的(甲基)丙烯酸聚合物已用在耐候性涂层中。同时，丙烯酸聚合物聚合反应的控制受副反应的困扰，例如，在分子链末端引入官能团极其困难。

如果有可能通过便利的方法制备以链烯基为末端的乙烯基聚合物，就可得到比具有交联侧链的产物物理性能优越的固化产物。从这点出发，至今很多人作出了确立这种技术的努力，但是，实际上已证明难以在商业规模上制造这样的聚合物。作为举例说明，日本公开公报 247403/89 和日本公开公报 255415/93 公开了用含链烯基的二硫化物作为链转移剂来合成以链烯基为末端的(甲基)丙烯酸聚合物的方法。

日本公开公报 262808/93 公开了一种制备以链烯基为末端的(甲基)丙烯酸聚合物的方法，包括用含羟基的二硫化物合成两端均有羟基的乙烯基聚合物，然后利用羟基官能团的反应性将末端羟基转化为链烯基。

日本公开公报 211922/93 公开了一种制备以甲硅烷基为末端的(甲基)丙烯酸聚合物的方法，包括用含羟基的聚硫化物合成两端均有羟基的乙烯基聚合物，然后利用羟基官能团的反应性将末端羟基转化为甲硅烷基。

然而，用这些方法难以将官能团确切地引入分子链的两端从而得到性能满意的固化产物。为了将官能团确切地引入分子链的两端，必须使用大量链转移剂，这在工艺方面是不利的。而且，由于在这些方法中反应涉及标准自由基聚合反应，因此产物聚合物的分子量和分子量分布(重均分子量与数均分子量之比)不易控制。

关于上述常规技术, 本发明者早已完成了涉及末端具有各种交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物、这些聚合物的制备方法、可固化的组合物及用途的发明[例如, 日本公开公报 080249/99、日本公开公报 080250/99、日本公开公报 005815/99、日本公开公报 116617/99、日本公开公报 116606/99、日本公开公报 080571/99、日本公开公报 080570/99、日本公开公报 130931/99、日本公开公报 100433/99、日本公开公报 116763/99、日本公开公报 272714/97、日本公开公报 272715/97 等]。

例如, 具有含连接于硅原子上的羟基或可水解基团并能形成硅氧烷键的含硅交联基团(下文有时称作“交联性甲硅烷基”)的乙烯基聚合物或从其得到固化产物具有极佳的耐热性和耐候性, 因此可由于各种领域, 如建筑用弹性密封剂和复合玻璃密封剂、涂料、密封材料或元件等。

但是, 从这种具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物可得到的固化产物在硬度和表面粘合性(也称作粘性或残余粘性)之间有矛盾; 即要求低硬度(即有弹性)的产物在其表面上显示较大的残余粘性, 并有易于污染的倾向。例如, 用作建筑密封剂时, 残余粘性将尘土吸在表面上, 影响了建筑物的外观。因此, 本发明的第一个方面, 作为其目的, 是降低从具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物可得到的固化产物的表面粘合性(残余粘性)。

同时, 用具有交联官能团如交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物作为可固化成分可得到的固化产物具有满意的耐热性和耐候性, 当其上面施加涂层时显示很好的可涂覆性。但是, 当为了降低配方的粘性而使用分子量较低的公知增塑剂(例如邻苯二甲酸酯)时, 热或雨水从固化的产物中逐渐洗脱增塑剂, 使产物原来的物理性质难以长期维持。另外的缺点是, 当施加称作“醇酸涂料”的一种涂料时, 涂料难以干燥和固化。

因此, 作为目的, 本发明的第二个方面是降低用具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物作为可固化成分可得到的固化产物的表面粘性(残余粘性), 从而使其上面沉积的灰尘最少, 而维持固化产物满意的机械性质, 同时, 改善产物对醇酸涂料的可涂覆性。作为目的, 本发明的第三个方面是从含交联官能团的乙烯基聚合物得到的固化产物在延长的时间内维持耐热性和耐候性, 同时, 改善固化产物对醇酸涂料的可涂覆性。

同时, 为了通过降低固化产物的模数而赋予其挠性, 一般必须增加聚合物的分子量, 但这必定增加聚合物的粘度, 从而损害其可加工性。另一个方式包括降低交联性甲硅烷基的引入率来代替增加聚合物的分子量, 但是, 这样增加了非交联部

分,使固化速度降低并减少了固化产物的凝胶部分,从而显示对除挠性外其他物理性质的不良效应。因此,为了降低粘度而保持挠性,通常是加入一种增塑剂。

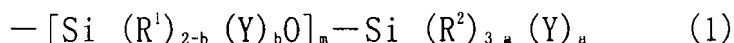
这样的增塑剂可以提到的有芳族羧酸酯、脂族羧酸酯、磷酸酯、二元醇类、环氧增塑剂和氯化石蜡。但是,这些增塑剂具有迁移性,它们在用作密封剂或粘合剂时,易于引起诸如在密封接头上或其周围产生污垢、对粘合产生不良影响和因增塑剂在固化延长过程中的挤出而降低挠性。因此,本发明的第4方面,目的是在配料阶段或可固化组合物的施用阶段改善易加工性,对固化产物赋予挠性,并抑制增塑剂迁移的不良影响。

作为减少乙烯基聚合物的交联性甲硅烷基含量而不减少交联性甲硅烷基的引入量、从而通过降低模量赋予固化产物挠性的方法,日本公开公报34067/86和日本公开公报9268/89等公开了如下技术:加入每分子具有一个硅烷醇基团的化合物和/或能与水分反应得到每分子含有一个硅烷醇基团的化合物(下文有时统称为“含硅烷醇化合物”)。

但是,如日本公开公报34067/86描述的每分子含至少一个活性硅官能团的有机乙烯基聚合物是通过采用链转移剂的标准的自由基聚合反应来制备的,因此具有高粘度,以及具有如下缺点,即为了获得挠性而同时保持高凝胶部分则必须使用大量不饱和有机硅单体和增加含硅烷醇化合物的量。因此,作为其目的,本发明的第5个方面是提供一种可固化的组合物,它尽管粘度低,但得到的固化产物凝胶部分高、残余粘性低、模量低、延伸度高、挠性好。

## 发明的概述

因此,本发明的第一个方面涉及可固化组合物,它包含如下两种组分:  
(A1)每分子平均带有至少一个交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物,该交联性甲硅烷基由下述通式(1)表示:



其中  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  相同或不同,而且每个都表示含有1—20个碳原子的烷基、含有6—20个碳原子的芳基、含有7—20个碳原子的芳烷基或由式  $(\text{R}')_3\text{SiO}-$  所示三有机基甲硅烷氧基,其中  $\text{R}'$  表示含有1—20个碳原子的单价烃基,多个  $\text{R}'$  可以相同或不同,当存在两个或多个  $\text{R}^1$  或  $\text{R}^2$  基团时,它们可以相同或不同, $\text{Y}$  表示羟基或可水解的基团,当分别存在两个或多个  $\text{Y}$  基团时,它们可以相同或不同, $a$  表示0、1、2或3的整数, $b$  表示0、1或2的整数, $m$  表示0—19的整数,

条件是满足  $a + mb \geq 1$  的关系；及

(B)可光致固化的物质。

本发明的第二个方面涉及可固化组合物，它包含：(A2)每分子平均带有至少一个上述通式(1)表示的交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物；及

(C)空气氧化可固化的物质。

本发明的第三个方面涉及可固化组合物，它包含：(A3)平均带有不少于 1.1 个交联性官能团的乙烯基聚合物；及

(D)高分子增塑剂。

本发明的第四个方面涉及可固化组合物，它包含：(A4)每分子平均带有不少于 1.1 个上述通式(1)表示的交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物；及

(E)活性增塑剂，该活性增塑剂包含每分子平均带有多于一个上述通式(1)表示的交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物。

最后，本发明的第五个方面涉及可固化组合物，它包含：(A5)平均带有至少一个上述通式(1)表示的交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(但条件是， $R^1$  和  $R^2$  可以相同或不同，各表示含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基)，该乙烯基聚合物的主链由活性聚合反应而得到；及

(F)每分子具有一个硅烷醇基团的化合物和/或能与水分反应得到每分子含有一个硅烷醇基团的化合物。下面对本发明进行详细描述。

## 发明的详细描述

### 《方面的第一个方面》

现在详细描述本发明的第一个方面的可固化组合物。

按照本发明的第一个方面的可固化的组合物包含(A1)具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物和(B)可光致固化的物质。

[A1)乙烯基聚合物]

(A1)平均带有至少一个上述通式(1)所示的交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物用作(A1)组分，通过硅氧烷键合而交联。

### 〈主链〉

对构成乙烯基聚合物(A1)主链的乙烯基单体没有特别的限制，而可以是各

种单体。例如能够提到的是：(甲基)丙烯酸类单体，如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸十八醇酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-氨基乙酯、 $\gamma$ -(异丁烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(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 2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟癸基乙酯和(甲基)丙烯酸 2-全氟十六烷基乙酯；苯乙烯类单体，例如苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、氯代苯乙烯和苯乙烯磺酸及其盐；含氟的乙烯基单体，例如全氟乙烯、全氟丙烯和 1,1-二氟乙烯；含硅的乙烯基单体，例如乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷；马来酸酐、马来酸、马来酸单烷基酯和二烷基酯；富马酸、富马酸单烷基酯和二烷基酯；马来酰亚胺单体，例如马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺和环己基马来酰亚胺；含腈的乙烯基单体，例如丙烯腈和异丁烯腈；含酰胺的乙烯基单体，例如丙烯酰胺和异丁烯酰胺；乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和肉桂酸乙烯酯；链烯，例如乙烯、丙烯等；共轭二烯，例如丁二烯、异戊二烯等；氯乙烯、1,1-二氯乙烯、烯丙基氯和烯丙醇。这些单体可以单独使用或多个用于共聚。

从产品的物理性能考虑，其中优选的是苯乙烯单体和(甲基)丙烯酸单体，更优选的是丙烯酸酯单体和(甲基)丙烯酸酯单体，还要优选的是丙烯酸酯单体，特别优选的是丙烯酸丁酯。在本发明的实践中，这些优选的单体可与其他单体共聚，甚至以嵌段共聚物的形式共聚，在这种情况下这些优选的单体比例



较佳为 40% (重量)。在上面所用的命名法中, 例如 (甲基) 丙烯酸表示丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸。

乙烯基聚合物 (A1) 的分子量分布无特别限制, 但用凝胶渗透色谱法测得的重均分子量与数均分子量之比一般小于 1.8, 较佳为不大于 1.7, 更佳为不大于 1.6, 还要更佳为不大于 1.5, 特别好的为不大于 1.4, 最佳为不大于 1.3。在本发明实践中的 GPC 测定中, 该测定通常用聚苯乙烯凝胶柱进行, 以氯仿为移动相。数均分子量等可在聚苯乙烯等价基础上进行测定。

乙烯基聚合物 (A1) 的数均分子量无特别限制, 但较佳在 500-1,000,000 范围内, 更佳在 1,000-100,000。

#### 〈主链的合成方法〉

乙烯基聚合物 (A1) 的合成方法无特别限制, 但优选受控自由基聚合技术, 更优选活性自由基聚合技术, 特别优选原子转移自由基聚合技术。这些聚合技术详述如下。

#### 受控自由基聚合

自由基聚合方法可分成两种: “一般自由基聚合方法”, 其中只是采用偶氮化合物或过氧化物作为聚合引发剂将带有特定官能团的单体和乙烯基单体进行共聚; 和 “受控自由基聚合方法”, 该方法能将特定官能团引入特定部位, 如分子链末端。

“一般自由基聚合方法” 是一种便利的方法。但是, 用此方法, 带有特定官能团的单体只能以无规方式进入产物聚合物, 为了合成高官能度的聚合物, 必须使用大量的此单体。当该单体的用量小时, 没有引入此官能团的聚合物分子的比例增加。另一个缺点是, 因为反应是自由基聚合反应, 所以分子量分布宽以至于只能得到高粘度的聚合物。

“受控自由基聚合方法” 可分成两种: “链转移剂技术”, 其中用带有特定官能团的链转移剂进行聚合反应制备在分子链末端带有官能团的乙烯基聚合物; 和 “活性自由基聚合技术”, 其中聚合反应的进行伴随着不被终止反应所干扰而持续生长的链终端, 从而得到大致与设计分子量相当的聚合物。

“链转移剂技术” 能给出高官能度的聚合物, 但相对于引发剂来说, 带有特定官能团的链转移剂必须大量使用, 结果产生包括处理成本在内的经济上的

问题。该技术的另一个缺点是，如所述的“一般自由基聚合方法”那样，它也是自由基聚合方法，所以只能获得分子量分布宽、粘度高的聚合物。

与上述聚合技术不同，“活性自由基聚合技术”的优点在于：尽管它也是一种一般被认为因高速聚合和极易被自由基-自由基偶合等终止而难以控制的自由基聚合反应方法，但它不易发生终止反应，从而得到分子量分布窄 ( $M_w/M_n = \text{约 } 1.1-1.5$ ) 的聚合物，其优点还在于：通过调节单体引发剂加入比率，也可任意控制分子量。

因此，“活性自由基聚合技术”能给出分子量分布窄、粘度低的聚合物，并能在几乎是预定的部位引入带有特定官能团的单体，是制备带有所述官能团的乙烯基聚合物的更佳的方法。

从狭义上来说，“活性自由基聚合”指的是分子生长而其生长末端保持活性的聚合。但是，一般来说，该术语还用来广泛地覆盖假活性聚合反应，其中聚合物在活性末端分子和无活性末端分子处于平衡的状态下生长，本说明书中所用的该术语还有后者的广泛意义。

近年来，很多研究团体对“活性自由基聚合”进行了活跃的研究。例如，该技术包括如 J. Am. Chem. Soc., 116, 7943 (1994) 所述的使用钴-卟啉配合物的方法；如 Macromolecules, 27, 7228 (1994) 所述，使用诸如氮氧化物自由基封端剂 (capping agent) 的方法；及使用有机卤化物作为引发剂和过渡金属配合物作为催化剂的原子转移自由基聚合 (ATRP) 方法。

在种种“活性自由基聚合方法”中，用有机卤化物或磺酰卤作为引发剂、用过渡金属配合物作为催化剂进行乙烯基单体聚合的“原子转移自由基聚合方法”是制备所述带有特定官能团的乙烯基聚合物特别优选的，因为除了所述“活性自由基聚合”的优点之外，它还能给出末端带有卤原子等的聚合物，对于官能团交换反应较为有益，并在引发剂和催化剂设计上提供宽的自由度。关于此原子转移自由基聚合方法，可参考 Matyjaszewski 等：J. Am. Chem. Soc., 117, 5614 (1995)；Macromolecules, 28, 7901 (1995)；Science, 271, 866 (1996)；WO 96/3042；WO 97/18247，WO 98/01480/ WO 98/40415，Sawamoto 等：Macromolecules, 28, 1721 (1995)；日本公开公报 208616/96 和日本公开公报 41117/96。

本发明的实践中，从那些自由基聚合技术中选择的技术并无限制，但以原子转移自由基聚合为佳。

下面将详细描述活性自由基聚合。但是，现在先解释使用链转移剂的聚合反应制备下面将描述的乙烯基聚合物(A1)的聚合反应，这是受控自由基聚合的一个变化的方式。利用链转移剂(调聚物)的自由基聚合技术无特别限制，但对于制备带有适于本发明的末端结构的乙烯基聚合物来说，可提到下面两种可供选择的技术。

这些技术包括如日本公开公报 132706/92 所述的用卤代烃作为链转移剂的制备卤素末端聚合物的方法，如日本公开公报 271306/86、日本专利 2594402 和日本公开公报 47782/89 所述的用含羟基硫醇、含羟基聚硫化物等作为链转移剂的制备羟基末端聚合物的方法。

现在解释活性自由基聚合技术。

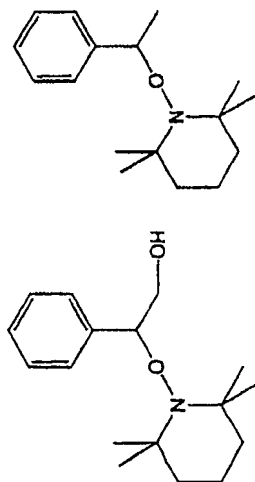
首先，描述使用自由基封端剂(capping agent)如氮氧化物的技术。该聚合反应中，用通常稳定的硝酰自由基( $=N-O\cdot$ )作为自由基封端剂。对这样的化合物不作限制，但以选自环羟胺的硝酰自由基为佳，如 2,2,6,6-取代的-1-哌啶氧自由基和 2,2,5,5-取代的-1-吡咯烷氧自由基。适合作取代基的为含 4 个以下碳原子的烷基，如甲基和乙基。具体的硝酰自由基化合物包括(但不限于)2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧自由基(TEMPO)、2,2,6,6-四乙基-1-哌啶氧自由基、2,2,6,6-四甲基-4-氧代-1-哌啶氧自由基、2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷氧自由基、1,1,3,3-四甲基-2-异二氢氮茛氧自由基和 N,N-二叔丁基氨基氧自由基。诸如 galvinoxyl 自由基的稳定自由基可用来代替硝酰自由基。

上述自由基封端剂与自由基发生剂合用。可推测自由基封端剂和自由基发生剂的反应产物起聚合引发剂的作用，使可加成聚合的单体进行聚合。两种试剂的混合比无特别限制，但较合适的是每分子自由基封端剂使用 0.1-10 摩尔自由基引发剂。

虽然各种化合物可用作自由基发生剂，但以能在聚合温度产生自由基的过氧化物为佳。这样的过氧化物包括(但不限于)二酰基过氧化物如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰，二烷基过氧化物如过氧化二枯基和过氧化二叔丁基，过氧化二碳酸酯如过氧化二碳酸二异丙酯和过氧化二碳酸二(4-叔丁基环己酯)，过酸烷酯如过氧辛酸叔丁酯和过氧苯甲酸叔丁酯等。特别是优选过氧化苯甲酰。还可使用另一种自由基发生剂代替过氧化物，例如产生自由基的偶氮化合物如偶氮二异丁腈。

如 *Macromolecules*, 1995, 28, 2993 所报道的，如下所示烷氧基胺化合

物可用作引发剂，代替自由基封端剂和自由基发生剂的合用。



如上面两个结构式所示，当烷氧基胺化合物用作引发剂及该化合物具有羟基等官能团时，可获得以官能团为末端的聚合物。将此化合物用于本发明的方法，则得到以官能团为末端的乙烯基聚合物。采用诸如氮氧化物的自由基封端剂的聚合反应中所用的单体如上所述，聚合条件(如溶剂和聚合温度)不受限制，但可以与下面描述的原子转移自由基聚合中所用的相同。

### 原子转移自由基聚合

下面描述原子转移自由基聚合技术，该技术作为活性自由基聚合技术更佳。

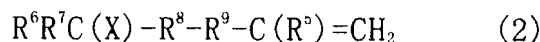
此原子转移自由基聚合中，使用有机卤化物，特别使用具有高活性碳—卤键的有机卤化物(如 $\alpha$ 位具有卤原子的羰基化合物，或苄基位置上具有卤素的化合物)或磺酰卤化合物等作为引发剂。

具体例子有： $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ (上面的结构式中， $C_6H_5$ 代表苯基， $X$ 为氯、溴或碘原子)， $R^3-C(H)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(H)(X)-C(O)R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-C(O)R^4$ (上面的结构式中， $R^3$ 和 $R^4$ 各代表氢原子或含 $\leq 20$ 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基， $X$ 为氯、溴或碘原子)， $R^3-C_6H_4-SO_2X$ (上面的结构式中， $R^3$ 代表氢原子或含 $\leq 20$ 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基， $X$ 为氯、溴或碘原子)，等等。

具有作为聚合引发剂官能团外的官能团的有机卤或磺酰卤化合物也可用作原子转移自由基聚合的引发剂。这种情况下，形成一种乙烯基聚合物，其主链的一个末端具有所述官能团，另一个末端具有用于原子转移自由基聚合的生

长的末端结构。这样的官能团可提到的有链烯基、交联型甲硅烷基、羟基、环氧基、氨基、酰氨基等。

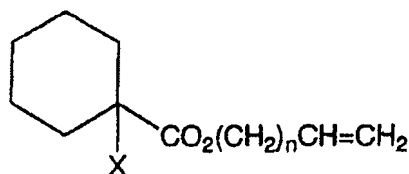
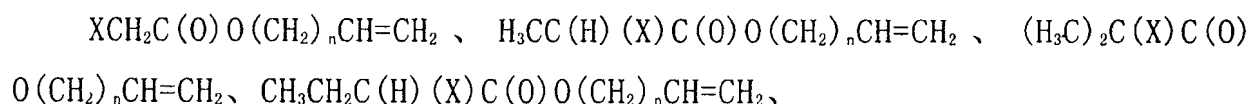
含链烯基的有机卤化物包括(但不限于)具有如下通式(2)所示结构的化合物:



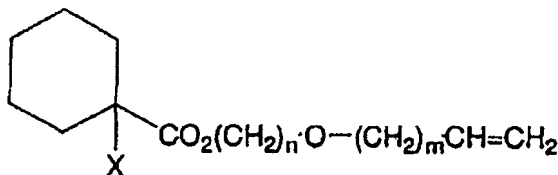
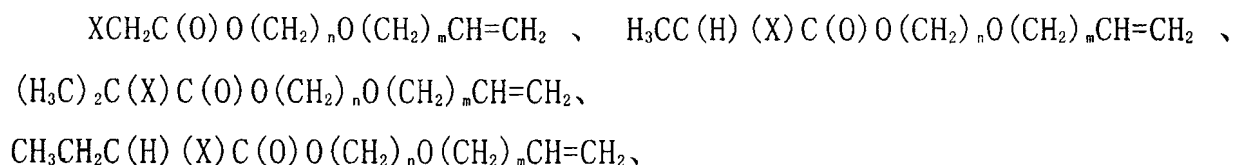
其中  $R^5$  为氢原子或甲基;  $R^6$  和  $R^7$  各代表氢原子或含  $\leq 20$  个碳原子的单价烷基、芳基或芳烷基, 或在各自的游离端相互连接;  $R^8$  为  $-C(O)O-$ (酯基)、 $-C(O)-$ (酮基)或 *o*-, *m*-或 *p*-亚苯基;  $R^9$  为直接的键或可任意地含有一个或几个醚键的含 1-20 个碳原子的二价有机基团;  $X$  为氯、溴或碘原子。

作为  $R^6$  和  $R^7$  取代基的具体例子可提到的有氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、戊基、己基等。 $R^6$  和  $R^7$  可在各自的游离端相互连接, 形成环状结构。

通式(2)代表的含链烯基的有机卤化物的具体例子如下:



(上面的结构式中,  $X$  为氯、溴或碘原子,  $n$  为 0-20 的整数);



(上面的结构式中,  $X$  为氯、溴或碘原子,  $n$  为 1-20 的整数,  $m$  为 0-20 的整数);

*o*-, *m*-, *p*- $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $H_3CC(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$  (上面的结构式中,  $X$  为氯、溴或碘原子,  $n$  为 0-20 的整数);

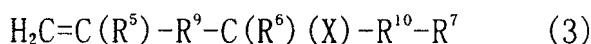
*o*-, *m*-, *p*- $XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=CH_2$ 、*o*-, *m*-, *p*- $H_3CC(H)(X)-C_6H_4-O-$

$(\text{CH}_2)_n - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}=\text{CH}_2$ 、o、m、p-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}=\text{CH}_2$  (上面的结构式中, X 为氯、溴或碘原子, n 为 1-20 的整数, m 为 0-20 的整数);

o、m、p-  $\text{XCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}=\text{CH}_2$ 、o、m、p-  $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}=\text{CH}_2$ 、o、m、p-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}=\text{CH}_2$  (上面的结构式中, X 为氯、溴或碘原子, n 为 0-20 的整数);

o、m、p-  $\text{XCH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}=\text{CH}_2$ 、o、m、p-  $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}=\text{CH}_2$ 、o、m、p-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_m - \text{CH}=\text{CH}_2$  (上面的结构式中, X 为氯、溴或碘原子, n 为 1-20 的整数, m 为 0-20 的整数)。

作为含链烯基的有机卤化物, 还可提到的有如下通式(3)所示化合物:



其中,  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^9$  和 X 定义如上,  $\text{R}^{10}$  表示直接的键、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$  (酯基)、 $-\text{C}(\text{O})-$  (酮基) 或 o-、m- 或 p- 亚苯基。

$\text{R}^8$  为直接的键或含 1-20 个碳原子的二价有机基团 (该基团可任意地含有一个或几个醚键), 当它为直接的键时, 乙烯基连接在卤原子所连接的碳原子上, 因此, 化合物是一个烯丙基卤。这种情况下, 碳-卤键被相邻的乙烯基活化, 因此  $\text{R}^{10}$  不必总是  $\text{C}(\text{O})\text{O}$  或亚苯基; 因此,  $\text{R}^{10}$  可以是直接的键。当  $\text{R}^9$  不是直接的键时,  $\text{R}^{10}$  以  $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 、 $\text{C}(\text{O})$  或亚苯基为宜, 以便活化石-卤键。

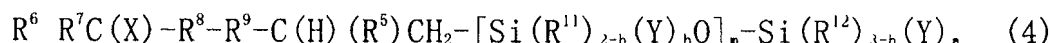
式(3)化合物的具体例子如下:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$  和  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$

(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; R 为含  $\leq 20$  个碳原子的烷基、芳基或芳烷基), 等等。

含链烯基磺酰基卤化物的具体例子如下:

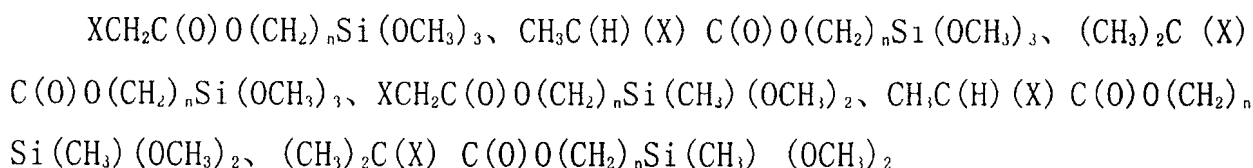
o-, m-, p-  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$  和 o-, m-, p-  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$  (上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; n 为 0-20 的整数)。

上述含交联性甲硅烷基的有机卤化物包括 (但不限于) 具有如下通式(4)所示化合物:

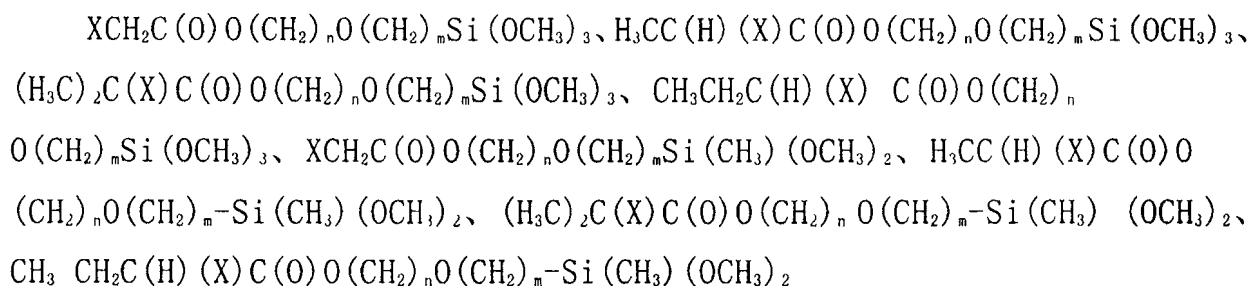


其中,  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  和  $X$  如上所述;  $R^{11}$  和  $R^{12}$  各代表含含  $\leq 20$  个碳原子的烷基、芳基或芳烷基或式  $(R')_3SiO$  的三有机基硅氧基(其中  $R'$  为含 1~20 个碳原子的一价烃基, 三个  $R'$  基可相同或不同), 当存在两个或两个以上  $R^{11}$  和/或  $R^{12}$  时, 它们可相同或不同;  $Y$  代表羟基或可水解的基团, 当存在两个或两个以上  $Y$  基团时, 它们可相同或不同;  $a$  代表整数 0、1、2 或 3,  $b$  代表整数 0、1 或 2,  $m$  为整数 0-19, 条件为应满足  $a+mb \geq 1$  的关系。

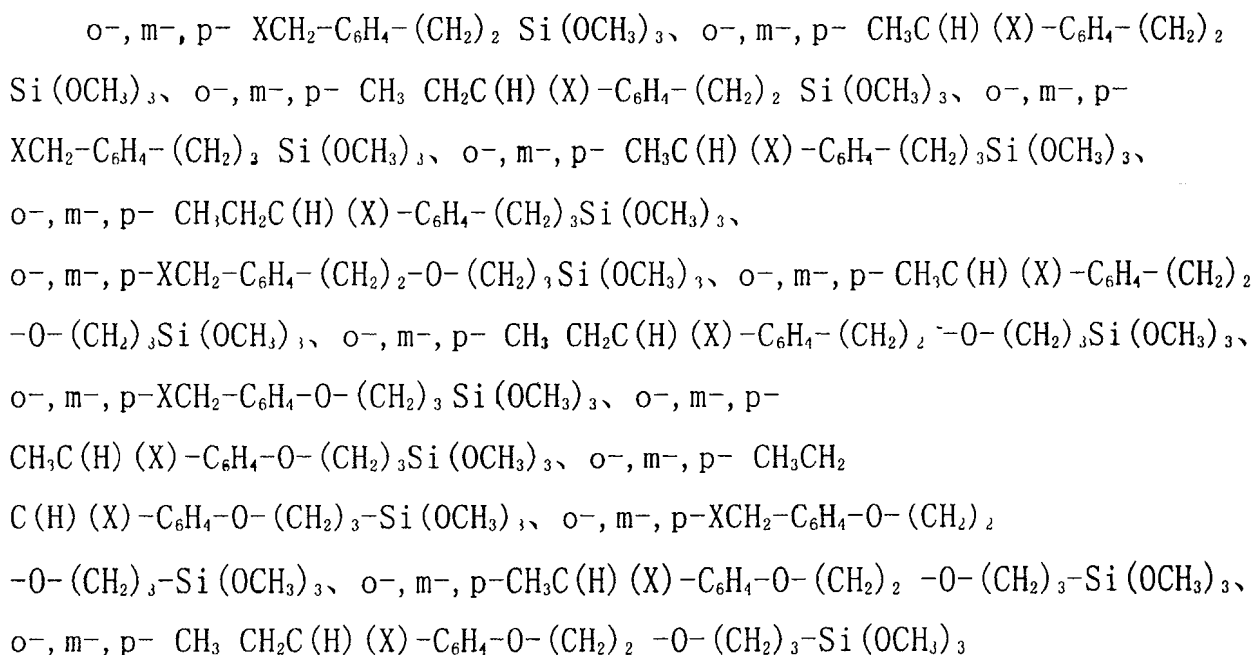
通式(4)化合物的具体例子为:



(上述结构式中,  $X$  代表氯、溴或碘原子;  $n$  为 0-20 的整数);

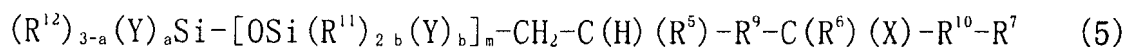


(上述结构式中,  $X$  代表氯、溴或碘原子;  $n$  代表 1-20 的整数;  $m$  代表 0-20 的整数);



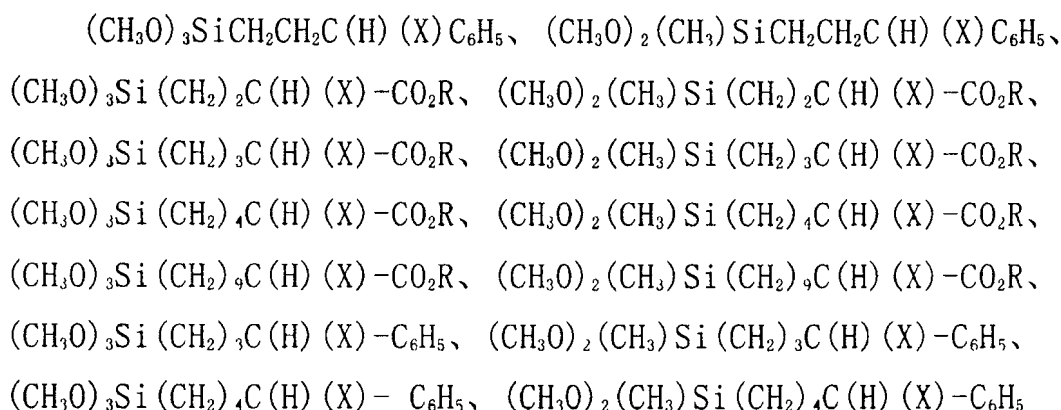
(所示结构式中,  $X$  代表氯、溴或碘原子)等。

含交联性甲硅烷基的有机卤化物的例子可提到的还有具有通式(5)所示结构的化合物:



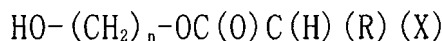
其中,  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$ 、 $X$  和  $Y$  定义如上。

这样的化合物的具体例子如下:



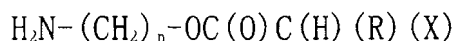
(上述结构式中,  $X$  代表氯、溴或碘原子;  $R$  为含  $\leq 20$  个碳原子的烷基、芳基或芳烷基), 等等。

含羟基的有机卤或磺酰卤化合物无特别限制, 但可以是下式所示化合物:



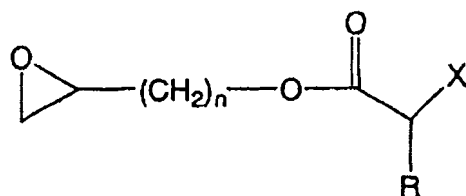
其中,  $X$  代表氯、溴或碘原子;  $R$  为含  $\leq 20$  个碳原子的烷基、芳基或芳烷基;  $n$  代表 1-20 的整数。

含氨基的有机卤或磺酰卤化合物无特别限制, 但可以是下式所示化合物:



其中,  $X$  代表氯、溴或碘原子;  $R$  为氢原子或含  $\leq 20$  个碳原子的烷基、芳基或芳烷基;  $n$  代表 1-20 的整数。

含环氧基的有机卤或磺酰卤化合物无特别限制, 但可以是下式所示化合物:

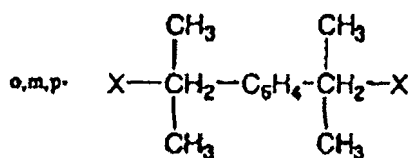
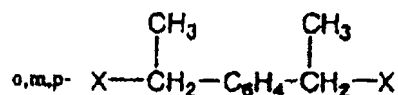
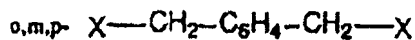


其中,  $X$  代表氯、溴或碘原子;  $R$  为氢原子或含  $\leq 20$  个碳原子的烷基、芳基或芳烷基;  $n$  代表 1-20 的整数。

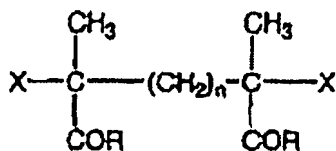
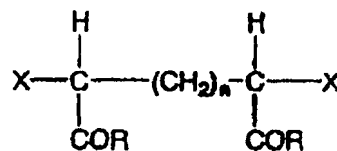
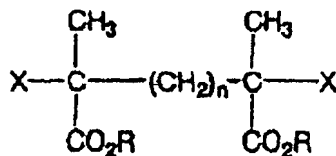
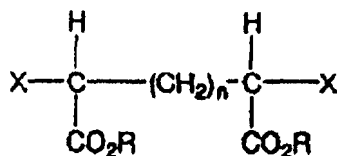
较佳为使用具有两个或两个以上引发点的有机卤或磺酰卤化合物作为引



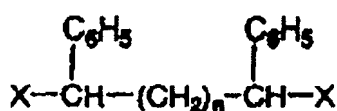
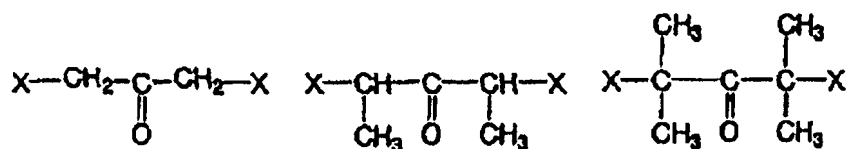
发剂物来制备每分子具有两个或两个以上本发明的末端结构的聚合物。具体例子为：



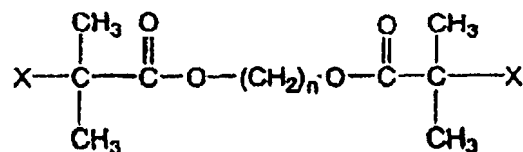
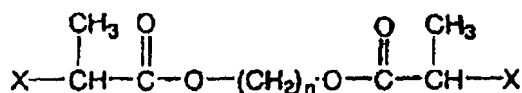
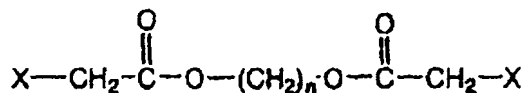
(上述结构式中,  $\text{C}_6\text{H}_4$  代表亚苯基; X 代表氯、溴或碘原子);



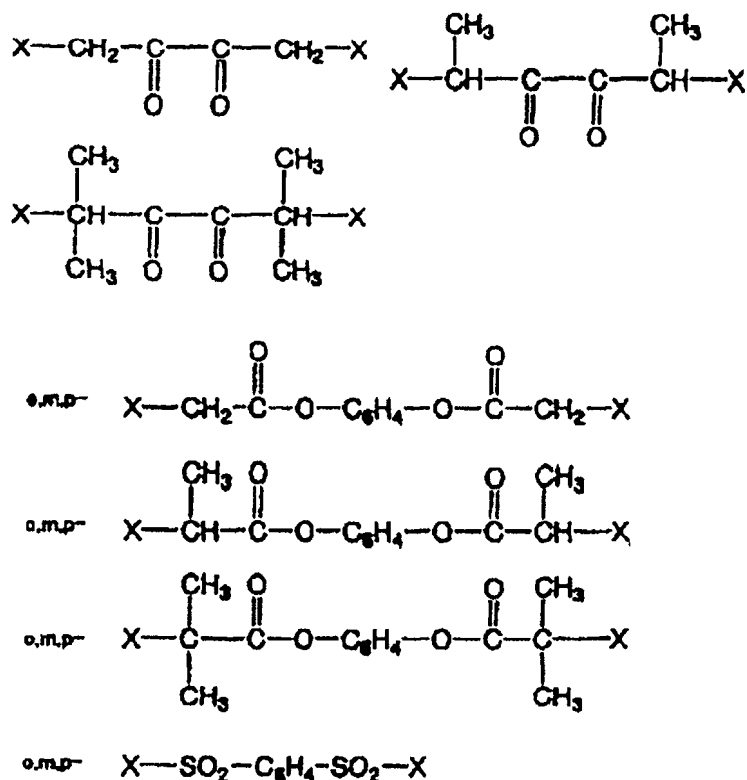
(上述结构式中, R 代表含  $\leq 20$  个碳原子的烷基、芳基或芳烷基; n 代表 0-20 的整数; X 代表氯、溴或碘原子);



(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; n 代表 0-20 的整数);



(上述结构式中, n 代表 0-20 的整数; X 代表氯、溴或碘原子);



(上述结构式中, X代表氯、溴或碘原子)。

本聚合反应中乙烯基单体无特别限制, 采用上文提到的任何单体都是有益的。

用作聚合催化剂的过渡金属络合物无特别限制, 但作为优选的实施例, 包括其中心金属属于元素周期表第 7、8、9、10 或 11 族的过渡金属络合物, 作为更优选的例子, 为零价铜、一价铜、二价钕、二价铁或二价镍。特别优选的是铜配合物。作为一价铜化合物的具体例子, 可提到氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、氰化亚铜、氧化亚铜和高氯酸亚铜。使用铜化合物时, 为了改善催化活性而加入配体, 如 2, 2'-联吡啶或其衍生物、1, 10-菲咯啉或其衍生物, 或多胺, 如四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺或六甲基三(2-氨基乙基)胺。二价氯化钕的三三苯膦复合物( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )也适用于作为催化剂。用钕化合物作催化剂时, 加烷氧基铝作为激活剂。二价铁的二三苯膦复合物( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、二价镍的二三苯膦复合物( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )和二价镍的二三丁基膦复合物( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ )也适用于作催化剂。

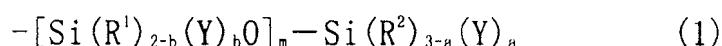
聚合可在无溶剂或在任何溶剂中进行。溶剂可以是烃溶剂, 如苯和甲苯; 醚溶剂, 如乙醚和四氢呋喃; 卤代烃溶剂, 如二氯甲烷和氯仿; 酮溶剂, 如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮; 醇溶剂, 如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正

丁醇和叔丁醇；腈溶剂，如乙腈、丙腈和苯腈；酯溶剂，如乙酸乙酯和乙酸丁酯；碳酸酯溶剂，如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯；等等。它们可单独使用或两种或两种以上混合使用。聚合可在 0℃—200℃ 的温度范围内进行，较佳为 50–150℃，尽管此范围不是关键性的。

### 〈交联性甲硅烷基〉

#### 交联性甲硅烷基

乙烯基聚合物(A1)的交联性甲硅烷基包括通式(1)所示化合物：



其中，R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 各代表 C<sub>1-20</sub> 烷基、C<sub>6-20</sub> 芳基或 C<sub>7-20</sub> 芳烷基或 (R')<sub>3</sub>SiO- 所示三有机硅氧基(其中各 R' 代表 C<sub>1-20</sub> 一价烃基，三个 R' 可以相同或不同)，当有多个 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 时，它们可以相同或不同；Y 代表羟基或可水解基团，当存在两个或两个以上 Y 基时，它们可以相同或不同；a 代表整数 0、1、2 或 3，b 代表整数 0、1 或 2，m 代表整数 0–19，条件为必须满足 a+mb≥1 的关系。

可水解基团可以是本领域已知的任何基团，包括氢、烷氧基、酰氧基、酮肟盐基(ketoximato)、氨基、酰氨基、氨氧基、巯基和链烯氧基。其中以烷氧基、酰氨基和氨氧基为佳。为了保证在温和条件下和易于控制地水解，特别好的是烷氧基。

每个硅原子可带有 1–3 个这样的可水解基团和/或羟基，(a+Σb) 较佳在 1–5 的范围内。交联性甲硅烷基中含有两个或两个以上可水解基团和/或羟基时，它们可以相同或不同。交联性甲硅烷基包含一个或一个以上硅原子，在硅原子以硅氧烷键连接的情况下，硅原子数目最多不超过 20 个。从实用观点出发，以通式(6)所示交联性甲硅烷基为佳：



其中，R<sup>12</sup>、Y 和 a 定义如上。

#### 交联性甲硅烷基的数目

通式(1)所示交联性甲硅烷基的数目为平均每个聚合物(A1)分子至少 1 个。如果交联性甲硅烷基的数目少于每分子 1 个，则得不到充分固化的产物。为了提供完全固化的产物，应当采用每分子聚合物中通式(1)所示交联性甲硅烷基

平均数目为 1.1-5, 较佳为 1.2-4, 更佳为 1.3-3。

### 交联性甲硅烷基的位置

当要求本发明的可固化组合物给出特别具有橡胶样性质的固化产物时, 较佳为所述至少一个交联性甲硅烷基存在于分子链末端, 因为这时对橡胶弹性具有相当承受力的交联点之间的分子量可以较大。更佳为所有交联性甲硅烷基均位于分子链末端。

制备分子链末端具有至少一个交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(特别是(甲基)丙烯酸聚合物)的技术在日本公开公报 91/14068、日本公开公报 92/55444 和日本公开公报 94/211922 中有描述。然而, 这些文献都是利用所述“链转移剂技术”的自由基聚合反应, 因此所得聚合物包含相当大比例的末端交联性甲硅烷基, 但具有如下缺点: 分子量分布值( $M_w/M_n$ )大, 为 2 或更多, 因此聚合物的粘度高。为了提供分子量分布值小从而粘度值低的乙烯基聚合物, 而该乙烯基聚合物具有相当大比例的末端交联性甲硅烷基, 较佳的是采用上文所提到的“活性自由基聚合技术”。

### <引入交联性甲硅烷基的方法>

将官能团引入乙烯基聚合物的技术包括(但不限于)如下方法:

[A]在氢化硅烷化催化剂存在下, 将具有交联性甲硅烷基的氢化硅烷化合物加成至具有至少一个链烯基的乙烯基聚合物。

[B]将具有至少一个羟基的乙烯基聚合物与具有交联性甲硅烷基和能与羟基反应的官能团(如异氰酸基)的化合物反应。

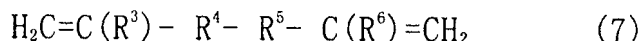
[C]在自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中, 使具有可聚合的链烯基和交联性甲硅烷基的化合物与预定的乙烯基单体反应。

[D]用含交联性甲硅烷基的链转移剂使乙烯基单体进行自由基聚合。

[E]将具有至少一个高度反应性的碳-卤键的乙烯基聚合物与稳定的含交联性甲硅烷基的碳负离子反应。

用于上述制备方法[A]的具有至少一个链烯基的乙烯基聚合物的制备方法包括(但不限于)如下方法[A-a]—[A-j]。

[A-a]使具有可聚合链烯基和可聚合性较差的链烯基的化合物(如式(7)所示化合物)与预定的乙烯基单体一起通过自由基聚合反应合成乙烯基聚合物。



其中  $\text{R}^3$  代表氢原子或甲基； $\text{R}^4$  代表  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$  或  $o-$ 、 $m-$  或  $p-$  亚苯基； $\text{R}^5$  代表直接的键或可具有一个或一个以上醚键的  $\text{C}_{1-20}$  二价有机基团； $\text{R}^6$  代表氢原子、 $\text{C}_{1-10}$  烷基、 $\text{C}_{6-10}$  芳基或  $\text{C}_{7-10}$  芳烷基。

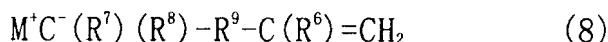
所述具有可聚合链烯基和可聚合性较差的链烯基的化合物反应的时间安排无特别限制，当希望所得交联产物有橡胶样性质时，该化合物较宜作为第二单体在聚合反应的终止阶段或乙烯基单体反应完成后进行反应。

[A-b]在用活性自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中，将具有至少 2 个可聚合性较差的链烯基的化合物(如 1,5-己二烯、1,7-辛二烯或 1,9-癸二烯)在聚合反应的终止阶段或乙烯基单体反应完成后进行反应。

下面的方法[A-c]—[A-j]可用于从具有至少一个高度反应性碳—卤键的乙烯基聚合物制备具有至少一个链烯基的乙烯基聚合物。上述具有至少一个高度反应性碳—卤键的乙烯基聚合物可用下面的方法[E-a]和[E-b]进行制备。

[A-c]将具有至少一个高度反应性碳—卤键的乙烯基聚合物与具有链烯基的有机金属化合物(典型地以有机锡化合物，如烯丙基三丁基锡、烯丙基三辛基锡等)反应，将卤素取代为含链烯基的取代基。

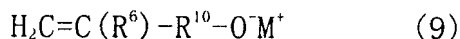
[A-d]将具有至少一个高度反应性碳—卤键的乙烯基聚合物与具有链烯基的稳定碳负离子反应，将卤素取代为链烯基，所述碳负离子可以例如通式(8)表示：



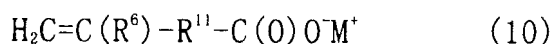
(其中， $\text{R}^6$  定义如上； $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  各代表稳定碳负离子  $\text{C}^-$  的吸电子基团或其中之一代表所述吸电子基团，另一个为氢、含 1-10 个碳原子的烷基或苯基； $\text{R}^9$  代表直接的键或可具有一个或一个以上醚键的  $\text{C}_{1-10}$  二价有机基团； $\text{M}^+$  代表碱金属离子或季铵离子)。作为  $\text{R}^7$  和  $\text{R}^8$  的吸电子基团，特别优选的为式  $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  或  $-\text{CN}$  所示基团。上式中， $\text{R}$  代表氢原子或含 1-10 个碳原子的烷基、含 6-10 个碳原子的芳基或含 7-10 个碳原子的芳烷基。

[A-e]使金属元素(如锌)或有机金属化合物作用于具有至少一个高度反应性碳—卤键的乙烯基聚合物以制备烯醇化物阴离子，然后将其与具有链烯基的亲电子化合物(如具有离去基团如卤素或乙酰基的含链烯基化合物、具有链烯基的羰基化合物、具有链烯基的异氰酸酯化合物或具有链烯基的酰卤)进行反应。

[A-f]将具有至少一个高度反应性碳—卤键的乙烯基聚合物与通式(9)所示含链烯基的氧负离子或通式(10)所示含链烯基的羧酸根阴离子反应,使含链烯基的取代基取代卤素。



(其中  $\text{R}^6$  和  $\text{M}^+$  定义如上;  $\text{R}^{10}$  代表可含一个或一个以上醚键的  $\text{C}_{1-20}$  二价有机基团)。



(其中  $\text{R}^6$  和  $\text{M}^+$  定义如上;  $\text{R}^{11}$  代表直接的键或可含一个或一个以上醚键的  $\text{C}_{1-20}$  二价有机基团)。

含至少一个链烯基的乙烯基聚合物也可从含至少一个羟基的乙烯基聚合物制得。具体的方法不受限制,但包括下面的方法[A-g]—[A-j]。具有至少一个羟基的乙烯基聚合物可用下文所述的方法[B-a]—[B-i]进行制备。

[A-g]使诸如氢氧化钠、甲醇钠等碱作用于具有至少一个羟基的乙烯基聚合物,然后将其与含链烯基的卤化物(如烯丙基氯)反应;

[A-h]使含链烯基的异氰酸酯化合物(如异氰酸烯丙酯等)与具有至少一个羟基的乙烯基聚合物反应;

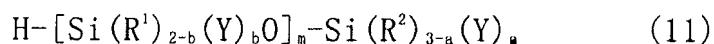
[A-i]在碱(如吡啶)存在下,将含链烯基的卤化物(如(甲基)丙烯酰氯)与具有至少一个羟基的乙烯基聚合物反应;

[A-j]在酸催化剂存在下,将含链烯基的羧酸(如丙烯酸)与具有至少一个羟基的乙烯基聚合物反应。

关于所述具有至少一个链烯基的乙烯基聚合物的合成,当链烯基的引入不直接涉及卤素(如方法[A-a]和[A-b]时),以使用活性自由基聚合技术为佳。上述方法中,方法[A-b]因较易控制而较可取。在各种活性自由基聚合中,以原子转移自由基聚合为佳。

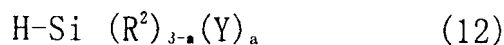
如方法[A-c]—[A-f]所述,通过具有至少一个高度反应性碳—卤键的乙烯基聚合物中卤素基团的转化引入链烯基时,较佳为使用具有至少一个高度反应性末端碳—卤键的乙烯基聚合物,该聚合物通过使用有机卤化物或磺酰卤为引发剂、过渡金属络合物为催化剂的自由基聚合(原子转移自由基聚合)而得到。考虑到易于控制,更佳的是方法[A-f]。

上述方法[A]中所用的具有交联性甲硅烷基的氢化硅烷无特别限制,但包括如下同时(11)所示化合物。



其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $a$ 、 $b$ 、 $m$  和  $Y$  定义如上。

从实用的观点来说, 这些化合物中以通式(12)所示化合物为佳。



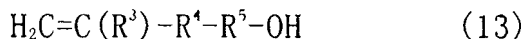
其中,  $R^2$ 、 $Y$  和  $a$  定义如上。

在所述合成方法[A]中将所述具有交联性甲硅烷基的氢化硅烷化合物加到所述聚合物的链烯基上时, 一般用过渡金属配合物作为氢化甲硅烷基化的催化剂。

上述过渡金属催化剂无特别限制, 但包括铂金属和固体铂在基质中, 如氧化铝、二氧化硅、碳黑等的分散体; 氯铂酸; 氯铂酸和醇、醛或酮的配合物; 铂-烯烃配合物和铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物; 及铂化合物之外的化合物, 如  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{RuCl}_3$ 、 $\text{IrCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2$  和  $\text{TiCl}_4$ 。这些催化剂可单独使用或其中两个或两个以上合用。

用于上述合法方法[B]和进而用于上述方法[A-g]—[A-j]的具有至少一个羟基的所述乙烯基聚合物的合成方法无特别限制, 但包括如下方法[B-a]—[B-i]。

[B-a]在通过自由基聚合合成乙烯基聚合物中, 将具有可聚合链烯基和羟基的化合物(如通式(13)所示化合物)与预定的乙烯基单体反应。



(其中,  $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  和  $\text{R}^5$  定义如上)。

所述具有可聚合链烯基和羟基的化合物的反应的时间安排无特别限制, 但在希望活性自由基聚合可得到的交联产物具有橡胶样性质时, 较佳为将此化合物作为第二种单体在聚合的终末阶段或在预定的乙烯基单体反应完成后进行反应。

[B-b]在通过活性自由基聚合合成乙烯基聚合物中, 将诸如 10-十一烯醇、5-己烯醇或烯丙醇等链烯醇化合物在聚合的终末阶段或在预定的单体反应完成后进行反应。

[B-c]如日本公开公报 93/262808 所述乙烯基单体的自由基聚合方法, 包括大量使用含羟基链转移剂, 如含羟基聚硫化物。

[B-d]乙烯基单体的自由基聚合方法, 包括如日本公开公报 94/239912 和日本公开公报 96/283310 所述, 使用过氧化氢或含羟基引发剂。

[B-e]乙烯基单体的自由基聚合方法, 包括如日本公开公报 96/116312 所

述, 使用过量醇。

[B-f]如日本公开公报 92/132706 所述方法, 包括将含至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物的卤素水解或将其与含羟基化合物反应, 在聚合物末端引入羟基。

[B-g]将含至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物与含羟基的稳定碳负离子(例如, 如下通式(14)所示)反应, 以含羟基取代基取代卤素。



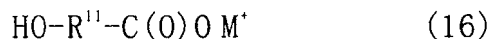
(其中,  $R^7$ 、 $R^8$  和  $R^9$  定义如上)。作为  $R^7$  和  $R^8$  的吸电子基团, 以 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$  和 $-CN$ 为佳, 其中  $R$  定义如上。

[B-h]使金属元素(如锌)或有机金属化合物与含至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物反应以制备烯醇化物阴离子, 然后将其与醛或酮反应。

[B-i]使具有至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物与含羟基的氧负离子(如通式(15)所示)或含羟基的羧酸盐阴离子(如通式(16)所示)反应, 以含羟基取代基取代卤素。



(其中,  $R^{10}$  和  $M^+$  定义如上)。



(其中,  $R^{11}$  和  $M^+$  定义如上)。

关于所述具有至少一个羟基的乙烯基聚合物的合成, 当如上述方法[B-a]—[B-e]所述羟基的引入不直接涉及卤素时, 以活性自由基聚合技术为佳。从易于控制考虑, 以方法[B-b]为佳。在各种活性自由基聚合中, 以原子转移自由基聚合为佳。

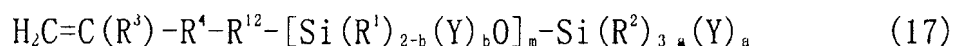
如上述方法[B-f]—[B-i]所述, 拟将具有至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物的卤素转化引入羟基时, 较佳为使用有机卤化物或磺酰卤为引发剂、过渡金属配合物为催化剂的自由基聚合(原子转移自由基聚合)得到的末端具有至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物。从易于控制考虑, 以方法[B-i]为佳。

上述制备方法[B]中使用的同时具有交联性甲硅烷基和能与羟基反应的异氰酸基或其他官能团的化合物无特别限制, 但包括 $\gamma$ -异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷和 $\gamma$ -异氰酸基丙基三乙氧基硅烷。它们可单独使用或可两个或两个以上合用。



在进行上述制备方法[B]时,可使用现有技术中已知的氨基甲酸乙酯形成反应催化剂。

上述制备方法[C]中使用的同时具有可聚合链烯基和交联性甲硅烷基的化合物无特别限制,但包括如下通式(17)所示化合物,如(甲基)丙烯酸三甲氧基甲硅烷基丙酯和(甲基)丙烯酸甲基二甲氧基甲硅烷基丙酯:



其中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{Y}$ 、 $a$ 、 $b$  和  $m$  定义如上;  $\text{R}^{12}$  表示直接的键或可任选地含有一个或一个以上醚键的  $\text{C}_{1-20}$  二价有机基团。它们可单独使用或可两个或两个以上合用。

上述制备方法[C]中所述同时具有可聚合链烯基和交联性甲硅烷基的化合物的反应安排无特别限制,但在希望活性自由基聚合可得到的交联产物具有橡胶样性质时,较佳为将此化合物作为第二种单体在聚合的终末阶段或在预定的乙烯基单体反应完成后进行反应。

所述合成方法[D]中所用的具有交联性甲硅烷基的链转移剂无特别限制,但包括如日本公开公报 91/14068 和日本公开公报 92/55444 所揭示的含交联性甲硅烷基的巯基化合物和具有交联性甲硅烷基的氢化硅烷化合物。

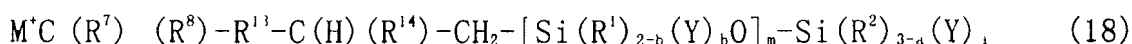
乙烯基单体的自由基聚合反应中,通过将通式(17)所示同时具有可聚合链烯基和交联性甲硅烷基的化合物与含交联性甲硅烷基链转移剂和预定的乙烯基单体一起反应,可按需要控制引入的交联性甲硅烷基的量。此外,为提高引入交联性甲硅烷基的比率,也可合用具有交联性甲硅烷基的自由基引发剂。

上述合成方法[E]中及进而在上述方法[A-c]—[A-f]和[B-f]—[B-i]中所用的具有至少一个高活性碳—卤键的乙烯基聚合物的合成方法无特别限制,但包括如下方法[E-a]和[E-b]。

[E-a]自由基聚合方法,特别如日本公开公报 92/132706 所述,包括用卤化物(如四氯化碳、二氯乙烷、四溴化碳、二溴甲烷等)作为链转移剂(链转移剂技术)。

[E-b]原子自由基聚合方法,包括用有机卤化物或磺酰卤化合物作为引发剂和过渡金属配合物作为催化剂。

所述合成方法[E]中所用的含交联性甲硅烷基的稳定碳负离子无特别限制,但包括如下通式(18)所示化合物。



其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、Y、a、b 和 m 分别定义如上;  $R^{13}$  代表直接的键或可任选地含有一个或一个以上醚键的 1-20 个碳原子的二价有机基团;  $R^{14}$  代表氢原子、含 1-10 个碳原子的烷基、含 6-10 个碳原子的芳基或含 7-10 个碳原子的芳烷基;  $R^7$  和  $R^8$  各代表吸电子基团, 较佳为  $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  或  $-\text{CN}$ , 其中 R 具有前面同样的定义。

当要求本发明第一方面的可固化组合物特别得到具有橡胶样性质的固化产物时, 较佳为至少一个交联性甲硅烷基存在于分子链末端, 因为这样交联点之间的分子质量大, 这被认为与橡胶弹性有关。更佳为所有交联性甲硅烷基均位于分子链的末端。

日本公开公报 91/14068、日本公开公报 92/55444 和日本公开公报 94/211922 描述了制备分子链末端具有至少一个交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(特别如(甲基)丙烯酸聚合物)的技术。但是, 这些均是利用所述“链转移剂技术”的自由基聚合方法, 因此所得的聚合物以相当高的比例在分子链末端具有交联性甲硅烷基, 但是, 其缺点为分子量分布值( $M_w/M_n$ )大到 2 或更大, 因而聚合物的粘度高。因此, 为了提供分子量分布值小从而聚合物的粘度低的乙烯基以及分子链末端交联性甲硅烷基的比例高的聚合物, 较佳为采用前文提到的“活性自由基聚合技术”。

因此, 用于合成所述具有至少一个交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物的具有至少一个羟基、卤素或链烯基的乙烯基聚合物较佳为在分子链的末端具有这样的官能团。

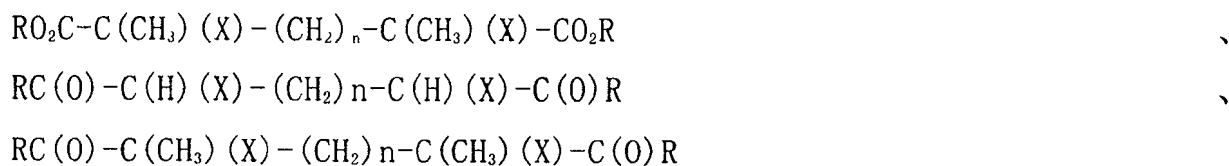
为了用“活性自由基聚合”方法的优选变种即“原子转移自由基聚合技术”制备具有至少一个所述交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物, 所用的引发剂较佳为具有两个或两个以上引发点的有机卤化物或磺酰卤化合物。所得的分子链末端具有至少一个高活性碳-卤键的乙烯基聚合物可被容易地转化为相应的在分子链末端具有至少一个所述交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物。

具有两个或两个以上引发点的有机卤化物或磺酰卤化合物无特别限制, 但包括如下化合物:

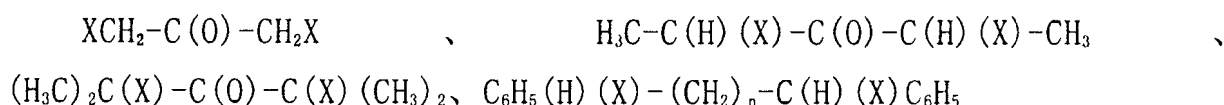
o-, m-或 p- $\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{X}$ 、o-, m-或 p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、o-, m-或 p- $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$

(所述结构式中,  $\text{C}_6\text{H}_4$  代表亚苯基; X 代表氯、溴或碘原子),

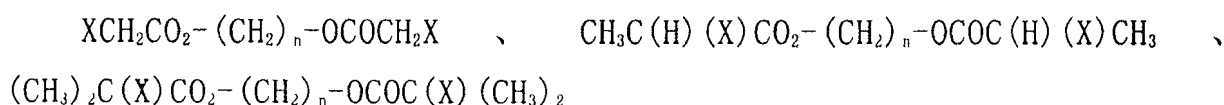
$\text{RO}_2\text{C}-\text{C}(\text{H})(\text{X})-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、



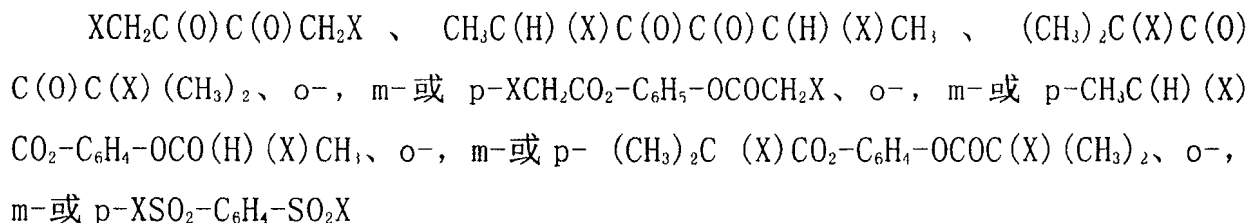
(上述结构式中, R 代表含有 $\leq 20$ 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基; n 代表 0-20 的整数; X 代表氯、溴或碘原子),



(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子; n 代表 0-20 的整数),



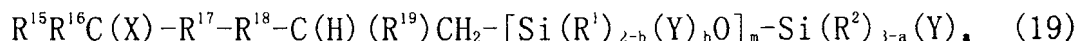
(上述结构式中, n 代表 1-20 的整数),



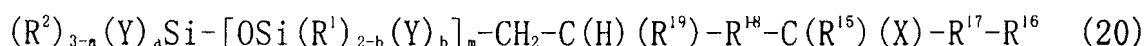
(上述结构式中, X 代表氯、溴或碘原子)。这些化合物可单独使用或两个或两个以上合用。

为了制备在分子链两端均具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物, 不仅可使用上面提到的按所述原子转移自由基聚合技术用具有两个引发点的有机卤化物或磺酰卤化合物作为引发剂的方法, 而且可使用含交联性甲硅烷基的有机卤化物的方法(合成方法[F]), 两者均有益处。

上述具有交联性甲硅烷基的有机卤化物无特别限制, 但包括如下通式(19)和(20)所示化合物。



(其中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、a、b、m、X 和 Y 定义如上;  $\text{R}^{15}$  和  $\text{R}^{16}$  可以相同或不同地各代表氢原子、含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基;  $\text{R}^{15}$  和  $\text{R}^{16}$  可在各自的游离端互相连接;  $\text{R}^{17}$  代表  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$  或  $\text{o-}$ ,  $\text{m-}$  或  $\text{p-}$  亚苯基;  $\text{R}^{18}$  代表直接的键或可任选地含一个或一个以上醚键的 1-10 个碳原子的二价有机基团;  $\text{R}^{19}$  代表氢原子、含 1-10 个碳原子的烷基、含 6-10 个碳原子的芳基或含 7-10 个碳原子的芳烷基)。



(其中,  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、a、b、m、X 和 Y 定义如上)。

用上述具有交联性甲硅烷基的有机卤化物作为引发剂进行“原子转移自由基聚合”反应时, 得到一端具有交联性甲硅烷基、另一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物。将该乙烯基聚合物的末端卤原子转化为含交联性甲硅烷基的取代基, 例如用上面描述的技术, 可得到分子链的两端均具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物。

通过用所述两端具有至少两个相同或不同的可取代卤原子的官能团的化合物使所述乙烯基聚合物的卤原子进行相互偶联, 也可产生两端均具有交联性甲硅烷基的上述乙烯基聚合物。

上述两端具有至少两个相同或不同的可取代卤原子的官能团的化合物无特别限制, 但包括多元醇、多胺、聚羧酸、聚硫醇及其盐; 碱金属硫化物等。

在所述“原子转移自由基聚合”中用含链烯基的有机卤化物作为引发剂时, 得到分子链一端具有链烯基、另一端具有卤原子的乙烯基聚合物。用前面描述的技术将该乙烯基聚合物的末端卤原子转化为含链烯基的取代基, 可得到分子链两端均为链烯基的乙烯基聚合物。将这些链烯基转化为交联性甲硅烷基, 例如用前面描述的技术, 可得到分子链两端均为交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物。

虽然通过随意组合上文描述的方法, 可得到分子链末端具有至少一个所述交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物, 但可提及下面的方法 A 和 B 作为典型方法。

#### 合成方法 A

此方法包括任选步骤:

(1) 用原子转移自由基聚合技术将乙烯基单体聚合, 以合成卤素末端乙烯基聚合物;

(2) 将上述步骤(1)中所得的卤素末端乙烯基聚合物与含链烯基氧负离子反应, 进行卤素取代, 从而合成链烯基末端乙烯基聚合物;

(3) 将通式(1)所示具有交联性甲硅烷基的氢化硅烷化合物加成在上述步骤(2)中所得的链烯基末端乙烯基聚合物的末端链烯基上, 以转化为含所述交联性甲硅烷基的取代基。

#### 合成方法 B

- (1)用所述活性自由基聚合技术将乙烯基单体聚合，以制备乙烯基聚合物；
- (2)将该聚合物进一步与具有至少两个难聚合(低可聚合性)的链烯基的化合物反应，以合成链烯基末端乙烯基聚合物；
- (3)将通式(1)所示具有交联性甲硅烷基的氢化硅烷化合物加成在上述步骤(2)中所得的链烯基末端乙烯基聚合物的末端链烯基上，以转化为含所述交联性甲硅烷基的取代基。

[用作(B)组分的光固化物质]

用作本发明第一方面的(B)组分的光固化物质是这样一种物质，它暴露于光中时，短时间内分子结构中发生化学变化，从而发生物理变化，如固化。本发明第一方面的光固化物质(B)暴露于光下可固化，代表性的例子是室温下置于阳光照射内环境(近窗户)一天即能固化的物质。作为此类化合物，很多有机单体、低聚物、树脂及包含其中任何一种的组合物是已知的。举例可提到的有不饱和丙烯酸化合物、聚肉桂酸乙烯酯化合物和叠氮基树脂。

上述不饱和丙烯酸化合物包括具有如下通式(21)所示不饱和基团的单体，相应的低聚物及其混合物。



其中  $\text{R}^6$  定义如前。

更具体地说，不饱和丙烯酸化合物包括低分子量醇如乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、新戊醇等的(甲基)丙烯酸酯；用环氧乙烷或环氧丙烷修饰双酚 A、异氰脲酸等酸或所述低分子量醇可得到的醇的(甲基)丙烯酸酯；以下聚醚多元醇的(甲基)丙烯酸酯，这些多元醇为含有聚醚作为其主链并具有末端羟基的聚醚多元醇，在具有聚醚作为其主链的多元醇中乙烯基单体的自由基聚合可得到的聚合物多元醇，含有聚酯作为其主链并具有末端羟基的聚酯多元醇，或具有乙烯基或(甲基)丙烯酸聚合物组成的主链并在所述主链中具有羟基的多元醇；双酚 A 或酚醛环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应可得到的环氧丙烯酸酯低聚物；分子链内具有氨基甲酸酯键和(甲基)丙烯酸酯基的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物，例如可通过多元醇、聚异氰酸酯和含羟基(甲基)丙烯酸酯的反应而得到。

聚肉桂酸乙烯酯化合物是含肉桂酰基作为光活性基团的光敏树脂，包括聚肉桂酸乙烯醇酯和聚肉桂酸乙烯酯的很多衍生物。

叠氮基树脂已知是含叠氮基作为光活性基团的光敏树脂，一般不仅包括添加叠氮化物作为光敏剂的橡胶光敏液体，而且包括“Photosensitive Resin” (Printing Societ Press, 1972年3月17日，93页及其后，106-117页及其后)中描述的树脂。这些树脂可各自单独使用或混合使用，或需要时与所加的敏化剂一起使用。

从易于控制的观点来看，作为(B)组分提到的光固化物质中以不饱和丙烯酸化合物为佳。

以100重量份所述具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(A1)为基准，光固化物质(B)以0.01-20重量份的比例加入为宜。加入量低于0.01重量份时，加入的效果小。如果超过20重量份，物理性质易受到不良影响。有时，加入敏化剂(如酮和硝基化合物)和/或促进剂(如胺)，效果增强。

#### [任选的组分]

本发明的第一方面的可固化组合物中，有时需要固化催化剂或固化剂。此外，根据所需要的物理性质，可配入各种辅助剂。

#### <固化催化剂/固化剂>

在各种已知的缩合催化剂存在或不存在下，含交联性甲硅烷基的聚合物发生硅氧烷的键合而发生交联和固化。关于固化产物的性质，通过明智地设计聚合物的分子量和主链结构可不受限制地制备从橡胶样产物到树脂样产物的范围广泛的产物。

可使用的缩合催化剂包括各种已知的硅醇缩合催化剂，例如四价锡化合物，如二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二乙基己酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二(马来酸甲酯)二丁基锡、二(马来酸乙酯)二丁基锡、二(马来酸丁酯)二丁基锡、二(马来酸异辛酯)二丁基锡、二(马来酸十三烷酯)二丁基锡、二(马来酸苄酯)二丁基锡、马来酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、二硬脂酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡、二(马来酸乙酯)二辛基锡和二(马来酸异辛酯)二辛基锡；钛酸酯，如钛酸四丁酯和钛酸四丙酯；有机铝化合物，如三(乙酰丙酮)铝、三(乙酰乙酸乙酯)铝和乙酰乙酸乙酯二异丙氧基铝；螯合化合物，如四乙酰基丙酮锆和四乙酰基丙酮钛；辛酸铅；胺化合物，如丁胺、辛胺、月桂胺、二丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、油

胺、环己胺、苄胺、二乙基氨基丙胺、二甲苯基二胺、三亚乙基二胺、胍、二苯基胍、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、吗啉、N-甲基吗啉、2-乙基-4-甲基咪唑和 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烯-7(DBU)，或这些胺化合物与羧酸盐；从过量多胺和多元酸得到的低分子量聚酰胺树脂；过量多胺和环氧化合物的反应产物；含氨基硅烷偶联剂，如 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷和 N-( $\beta$ -氨基乙基)-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷；还有其他酸性和碱性硅烷醇缩合催化剂。

这些催化剂可单独使用或两种或两种以上合用。相对于 100 重量份具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(A1)来说，缩合催化剂的配方量较佳为约 0.1-20 重量份，更佳为 1-10 重量份。当硅烷醇缩合催化剂的配方量低于上述范围时，固化速度可能降低，固化反应不能进行完全。另一方面，当硅烷醇缩合催化剂的配方量超过上述范围时，易发生固化时局部发热和发泡，不能得到满意的固化产物。此外，组合物的储存期大大缩短，施工性能受到不良影响。

为了增强缩合催化剂的活性，在本发明第一方面的可固化组合物中，可配方加入如下通式(22)所示含非硅烷醇基团的硅化合物。



(其中  $R^{49}$  和  $R^{50}$  各自独立地代表含 1-20 个碳原子的取代或未取代的烃基；a 代表 0、1、2 和 3 之一)。

上述硅化合物无特别限制，但较佳为  $R^{49}$  为含 6-20 个碳原子的芳基的通式(22)所示化合物，例如，苯基三甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基二甲基甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷或三苯基甲氧基硅烷，因为这些化合物极能促进组合物的固化反应。从易获得和价格的观点来看，特别以二苯基二甲氧基硅烷和二苯基二乙氧基硅烷为最佳。

以 100 重量份所述具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(A1)为基准，所述硅化合物的配方量较佳为 0.01-20 重量份，更佳为 0.1-10 重量份。所述硅化合物的配方量低于上述范围时，对固化反应的促进效应有降低的倾向。另一方面，硅化合物的配方量超过上述范围时，固化产物的硬度和拉伸强度有降低的倾向。

#### <胶粘性赋予剂>

本发明的组合物可添补硅烷偶联剂和/或硅烷偶联剂外的胶粘性赋予剂。作为硅烷偶联剂的例子，可提到含异氰酸基的硅烷，如 $\gamma$ -异氰酸基丙基三甲氧

基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷等；含氨基硅烷，如 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -(2-氨基乙基)氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -(2-氨基乙基)氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、 $\gamma$ -脲基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、N-乙烯基苄基- $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷等；含巯基硅烷，如 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基甲基二乙氧基硅烷等；含环氧基硅烷，如 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、 $\beta$ -(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷等；羧基硅烷，如 $\beta$ -羧乙基三乙氧基硅烷、 $\beta$ -羧乙基苯基二(2-甲氧基乙氧基)硅烷、N- $\beta$ -(羧甲基)氨基乙基- $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷等；含乙烯基不饱和基团的硅烷，如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -丙烯酰氧基丙基甲基三乙氧基硅烷等；含卤硅烷，如 $\gamma$ -氯丙基三甲氧基硅烷等；及异氰脲酸酯硅烷，如三(三甲氧基甲硅烷基)异氰脲酸酯等。此外，也可使用这些化合物的修饰产物，如氨基修饰的甲硅烷基聚合物、甲硅烷基化的氨基聚合物、不饱和氨基硅烷复合物、苯基氨基长链烷基硅烷、氨基甲硅烷基化的硅氧烷、甲硅烷基化的聚酯等。

本发明的实践中，以 100 重量份所述具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(A1)为基准，硅烷偶联剂一般以 0.1-20 重量份的比例使用。较佳的比例为 0.5-10 重量份。至于这样加到本发明可固化组合物中的硅烷偶联剂的效果，当该组合物施加到各种粘合体即玻璃、铝、不锈钢、锌、铜、灰浆等无机基质或聚氯乙烯、聚丙烯酸、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯及其他树脂等有机基质中时，无论在不底涂或有底涂的情况下均出现明显的改善粘性的效果。当在不底涂条件下使用时，对各种粘合体的改善粘性效果是特别显著的。

除硅烷偶联剂外的具体例子无特别限制，但包括环氧树脂、酚醛树脂、硫黄、钛酸烷酯和芳族多异氰酸酯。

上述粘性赋予剂可各自单独使用或作为两种或两种以上的混合物加以使用。加入这些粘性赋予剂的任何一种有助于各自粘合体的粘性。



### 〈填充剂〉

根据需要,可在本发明的可固化组合物中掺入各种填充剂。作为这样的填充剂,可提及各种加强填充剂,如木粉填料、纸浆、棉屑、石棉、玻璃纤维、碳纤维、云母片粉、核桃壳粉、稻壳粉、石墨、硅藻土、粘土、热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、结晶二氧化硅、熔凝硅石、白云石、硅酸酐、无水硅酸和炭黑;诸如碳酸钙、碳酸镁、硅藻土、煅烧粘土、粘土、滑石、二氧化钛、膨润土、有机膨润土、氧化铁、铝细粉、火石粉、氧化锌、活化锌白、锌粉和 shirasu balloons 等填充剂;石棉纤维、玻璃纤维和长丝等纤维填充剂,等等。这些填充剂中,较佳的为沉淀二氧化硅、熔凝硅石、结晶二氧化硅、热解法二氧化硅、白云石、炭黑、碳酸钙、二氧化钛和滑石。为了用这些填充剂得到高强度固化产物,可主要用选自热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、硅酸酐、无水硅酸、炭黑、表面处理的碳酸钙细粉、结晶二氧化硅、熔凝硅石、煅烧粘土、粘土、活化锌白等的填充剂。当需要低强度、高延展率的固化产物时,可主要用选自氧化钛、碳酸钙、滑石、氧化铁、氧化锌、shirasu balloons 等的填充剂。这些填充剂可单独使用或混合使用。使用时,填充剂的加入量无特别限制,但按乙烯基聚合物(A1)100份计,较佳为10-1000份,更佳为50-300份。

### 〈增塑剂〉

根据需要,本发明的可固化组合物中可掺入各种增塑剂。增塑剂无特别限制,但根据所需要的物理性质或外观特性,可单独使用或两种或两种以上合用如下物质:苯二甲酸酯类,如苯二甲酸二丁酯、苯二甲酸二庚酯、苯二甲酸二(2-乙基己)酯和苯二甲酸丁酯苄酯;非芳族二元酸酯,如己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯、癸二酸二丁酯和琥珀酸异癸酯;脂肪族酯类,如油酸丁酯和乙酰蓖麻酸甲酯;聚亚烷基二醇酯类,如二苯甲酸二甘醇酯、二苯甲酸三甘醇酯和季戊四醇酯类;磷酸酯类,如磷酸三甲苯酯和磷酸三丁酯;苯三酸酯类;氯化石蜡类;烃油类,如烷基二苯基类和部分氢化三联苯;操作油类;聚醚类,如聚乙二醇和聚丙二醇;环氧增塑剂类,如环氧化豆油和环氧硬脂酸苄酯;及聚酯增塑剂类。但是,这些增塑剂的加入并非总是必需的。也可在聚合物制备阶段掺入这些增塑剂。

### 〈固态改性剂〉

本发明的可固化组合物可任选地补充固态改性剂，以控制固化产物的拉伸性能。

固态改性剂无特别限制，但包括烷基烷氧基硅烷，如甲基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷和正丙基三甲氧基硅烷；烷基异丙氧基硅烷，如二甲基二异丙氧基硅烷、甲基三异丙氧基硅烷和 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二异丙氧基硅烷；含官能团的烷氧基硅烷，如 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-( $\square$ -氨基乙基)氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷和 $\gamma$ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷；有机硅清漆；及聚硅氧烷。通过使用这些固态改性剂，可在固化本发明的组合物时提高或降低硬度或提高延展率。这些固态改性剂可单独使用或两种或两种以上合用。

### 〈触变剂(抗流挂剂)〉

根据需要，本发明的可固化组合物可补充触变剂(抗流挂剂)，以防止流挂和改善施工性能。

抗流挂剂无特别限制，但包括聚酰胺蜡类；氢化蓖麻油衍生物；及金属皂类，如硬脂酸钙、硬脂酸铝和硬脂酸钡。这些触变剂(抗流挂剂)可单独使用或两种或两种以上合用。

### 其他添加剂

为了调节可固化组合物或固化产物的各种物理性质，本发明的可固化组合物可根据需要补充各种添加剂。作为典型的添加剂，可提到的有阻燃剂、固化性调节剂、老化抑制剂、自由基终止剂、紫外线吸收剂、金属离子灭活剂、臭氧降解抑制剂、光稳定剂、磷类氧化物分解剂、润滑剂、颜料、起泡剂和光固化树脂。各种添加剂可单独使用或两种或两种以上合用。

这些添加剂的例子在日本公开公报 92/69659、日本公开公报 95/108928、日本公开公报 88/254149 和日本公开公报 88/22904 的说明书中进行了描述。

本发明的可固化组合物可制成一组分系统，即将全部组分预先混合和密封，并在使用或安装后整个在原处被大气中的水分固化，或制成二组分系统，即，固化剂包括固化催化剂、填充剂、增塑剂、水等，在使用前将聚合物组合

物混合。

#### [用途]

本发明的组合物有广谱的用途，尽管并非限制，有例如密封剂，如建筑弹性密封剂、复合玻璃密封剂、电/电子元件材料密封剂如太阳电池背部密封剂等，电绝缘材料如导体/电缆绝缘护皮等，粘合剂，自粘剂、弹性粘合剂，涂料，粉末涂料，涂料添加剂，泡沫，电/电子铸封料，膜，垫衬，封装化合物，各种模塑化合物，防锈剂，用于金属丝增强玻璃或层压玻璃边缘(切割边缘)的防水密封剂等。

#### 《本发明的第二方面》

现在详细描述按照本发明第二方面的可固化组合物。

按照本发明第二方面的可固化组合物包含(A2)具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物和(C)空气氧化可固化的物质。用作组分(A2)的乙烯基聚合物与至此描述的乙烯基聚合物(A1)相同。

#### [作为(C)组分的空气氧化可固化的物质]

本发明的第二个方面作为(C)组分的空气氧化可固化的物质是包含能被大气中的氧交联和固化的不饱和基团的化合物。用于本发明第二个方面的空气氧化可固化的物质(C)是与空气接触即固化的物质，更具体地说是具有与空气中的氧气反应而固化的性质的物质。典型的空气氧化可固化的物质可在例如室温内部环境下放置一天即固化。

空气氧化可固化的物质包括干性油，如桐油、亚麻子油等；将这种干性油进行改性可得到的各种醇酸树脂、经干性油改性的丙烯酸树脂、环氧树脂或硅氧烷树脂；C<sub>5-8</sub>二烯的聚合物或共聚物如1,2-聚丁二烯、1,4-聚丁二烯等，及所述聚合物或共聚物的各种改性产物，如马来酸、清油改性的产物等。这些物质中，以桐油、液体二烯聚合物及其改性产物为佳。

作为所述液体二烯聚合物，可提到丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯等二烯化合物聚合或共聚所得的液体聚合物；NBR、SBR和所述二烯化合物与可共聚单体如丙烯腈、苯乙烯等共聚所得的其他聚合物，其中的比例为二烯单体为主要份额，以及它们的各种改性产物(马来酸、清油改性等)。这些聚合

物可单独使用或两种或两种以上合用。这些液体二烯化合物中，特别优选的是液体聚丁二烯。

空气氧化可固化的物质可单独使用或两种或两种以上合用。这些空气氧化可固化的物质与促进氧化固化反应的催化剂或金属干燥剂合用有时可获得增强效应。作为所述催化剂或金属干燥剂的例子，可提到的有各种金属盐，如环烷酸钴、环烷酸铅、环烷酸锆、辛酸钴、辛酸锆等，以及胺化合物。

在 100 重量份具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(A2)中以 0.01-20 重量份的比例加入空气氧化可固化的物质(C)为宜。加入量低于 0.01 重量份时，加入效应小。超过 20 重量份，对物理性质的效应受到不良影响。

本发明第二个方面的可固化组合物可添加类似于关于本发明第一个方面所提到的各种任选的组分。

本发明第二个方面的可固化组合物可制成一组分系统，以使所有组分预先混合和密封，在施用后使其被大气中的水分原位固化，或制成二组分系统，以使包含固化催化剂、填充剂、增塑剂、水等的固化剂与聚合物组合物在施用前混合。

虽然没有限制，但发现本发明第二方面的可固化组合物有很宽的用途，例如，密封剂如建筑弹性密封剂、复合玻璃密封剂、电/电子元件材料密封剂如太阳电池背部密封剂等，电绝缘材料如导体/电缆绝缘护皮等，粘合剂，自粘剂、弹性粘合剂，涂料，粉末涂料，涂料添加剂，泡沫，电/电子铸封料，膜，垫衬，封装化合物，各种模塑化合物，防锈剂，用于金属丝增强玻璃或层压玻璃边缘(切割边缘)的防水密封剂等。

### 《本发明的第三方面》

现在详细描述按照本发明第三方面的可固化组合物。

按照本发明第三方面的可固化组合物包含(A3)含交联性官能团的乙烯基聚合物和(D)高分子增塑剂。

[作为(A3)组分的乙烯基聚合物]

乙烯基聚合物(A3)的主链和制备它的方法与关于乙烯基聚合物(A1)所述相同。

### 〈交联性官能团〉

乙烯基聚合物(A3)的交联性官能团无特别限制,但较佳为交联性甲硅烷基、链烯基、羟基、氨基、可聚合的碳-碳双键或环氧基。这些交联性官能团可按照预定的用途/目的加以选择使用。

### 交联性官能团的数目

交联性官能团应以平均每分子聚合物(A3)至少一个的数目存在。交联性官能团少于每分子一个时,可能得不到足够固化的产物。得到满意的固化产物的每分子交联性官能团的平均数目一般为 1.1-5 个,较佳为 1.2-4 个,更佳为 1.3-3 个。

### 交联性官能团的位置

当要求按照本发明第三方面的可固化组合物给出特别具有橡胶样性质的固化产物时,较佳为分子链末端存在至少一个交联性官能团,因为可使交联点之间的分子质量(被认为与橡胶弹性有关)大。更佳为所有交联性官能团均位于分子链末端。

制备分子链末端具有至少一个交联性官能团的乙烯基聚合物(特别诸如(甲基)丙烯酸聚合物)的技术在日本公开公报 91/14068、日本公开公报 92/55444 和日本公开公报 94/211922 上有描述。但是,由于这些方法无一例外地是利用所述“链转移剂技术”的自由基聚合方法,所得聚合物在分子链末端具有高比例的交联性官能团,但其缺点是分子量分布值( $M_w/M_n$ )大到 2 或更大,因而聚合物的粘度高。为了提供分子量分布值小、从而粘度值低的乙烯基聚合物,且其分子链末端交联性官能团的比例高,较佳为采用前文所述“活性自由基聚合技术”。

这些官能团解释如下。交联性甲硅烷基较佳为关于本发明第一方面所描述的那些。

### 链烯基

本发明的链烯基无特别限制,但较佳为如下通式(23)所示基团:



(其中,  $\text{R}^{11}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的烃基)。

关于上述通式(23),  $R^{11}$  为氢原子或含 1-20 个碳原子的烃基, 例如:

$-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)_2$ 、  
 $-C(CH_3)_2-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-C_6H_5(CH_3)$ 、 $-C_6H_5(CH_3)_2$ 、  
 $-(CH_2)_n-C_6H_5$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)$  和  $-(CH_2)_n-C_6H_5(CH_3)_2$

( $n$  为整数 0 或 0 以上; 每个基团的碳原子总数最大为 20)。

这些基团中, 较佳为氢原子。

此外, 虽非必须, 但较佳为聚合物(A3)的链烯基不因共轭于其碳-碳双键的羰基、链烯基或芳环而处于活化状态。

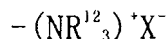
链烯基和主链之间的连接方式无特别限制, 但较佳为通过碳-碳键、酯键、碳酸酯键、氨基连接或氨基甲酸酯键相互连接。

### 氨基

本发明中的氨基无特别限制, 但可以下式所示基团为例:



(其中  $R^{12}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团; 两个  $R^{12}$  基团可以相同或不同, 可在各自的游离端互相连接形成环状结构)。也可以是下式所示铵盐:

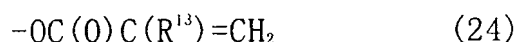


(其中  $R^{12}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团; 两个  $R^{12}$  基团可以相同或不同, 可在各自的游离端互相连接形成环状结构;  $X$  代表相对的阴离子)。

上式中,  $R^{12}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团。更特别地, 可以是例如氢原子、含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基。两个  $R^{12}$  基团可以相同或不同。这些基团可以在各自的游离端互相连接形成环状结构。

### 可聚合的碳-碳双键

具有可聚合碳-碳双键的基团较佳为如下通式(24)所示基团:



(其中  $R^{13}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团), 上式所示基团更佳为其中  $R^{13}$  代表氢原子或甲基的基团。

关于上述通式(24),  $R^{13}$  无特别限制, 但包括如下基团:

-H、-CH<sub>3</sub>、-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CH<sub>3</sub> (n 代表 2-19 的整数)、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>2</sub>OH 和 -CN。  
 较佳为 -H 或 -CH<sub>3</sub>。

#### <引入交联性官能团的方法>

下面描述在聚合物中引入交联性官能团的方法，但此方法不是排除性的选择。

要了解的是，通过末端官能团转化引入交联性甲硅烷基、链烯基或羟基时，可有益地利用前文所述方法。

#### 环氧基团

按本发明所述的具有环氧基团的乙烯基聚合物可用例如包含如下步骤的方法进行制备：

- (1) 用活性自由基聚合技术聚合乙烯基单体，以获得乙烯基聚合物；
- (2) 将此聚合物与具有环氧基和烯键式不饱和基的化合物反应。

另一个方法包括在原子转移自由基聚合的终止阶段将丙烯醇进行反应，利用羟基和卤素基团进行环氧环化。

#### 氨基

制备在主链的至少一端具有氨基的乙烯基聚合物的方法包括如下步骤：

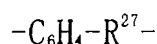
- (1) 制备在主链的至少一端具有卤素的乙烯基聚合物，以得到乙烯基聚合物；
- (2) 将含氨基化合物与该聚合物反应，将末端卤素转变为含氨基的取代基。

上述含氨基的取代基无特别限制，但可以是例如通式(25)所示基团：

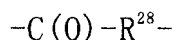


(其中 R<sup>26</sup> 代表可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的 C<sub>1-20</sub> 二价有机基团；R<sup>12</sup> 代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团且两个 R<sup>12</sup> 基团可以相同或不同，可在各自的游离端互相连接形成环状结构)。

关于如上通式(25)，R<sup>26</sup> 为可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的 C<sub>1-20</sub> 二价有机基团，例如，含 1-20 个碳原子的亚烷基、含 6-20 个碳原子的亚芳基或含 7-20 个碳原子的亚芳烷基，较佳为下式所示基团：



(其中  $C_6H_4$  代表亚苯基;  $R^{27}$  代表直接的键或含 1-14 个碳原子且任选地含一个或一个以上醚键或酯键的二价有机基团)或下式所示基团:



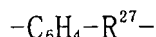
( $R^{28}$  代表直接的键或含 1-19 个碳原子且任选地含一个或一个以上醚键或酯键的二价有机基团)。

通过转化乙烯基聚合物末端卤素可将氨基引入乙烯基聚合物的末端。该取代方法无特别限制,但从易于控制的观点出发,较佳为采用以含氨基化合物作为亲核试剂的亲核取代反应。作为这种亲核试剂,可提到的有同时具有羟基和氨基的化合物,例如,如下通式(26)所示化合物

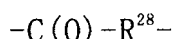


(其中  $R^{26}$  代表可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的  $C_{1-20}$  二价有机基团; $R^{12}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团且两个  $R^{12}$  基团可以相同或不同,可在各自的游离端互相连接形成环状结构)。

关于上述通式(26), $R^{26}$  为可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的  $C_{1-20}$  二价有机基团,例如,含 1-20 个碳原子的亚烷基、含 6-20 个碳原子的亚芳基或含 7-20 个碳原子的亚芳烷基。这些化合物中较佳的同时具有羟基和氨基的化合物为氨基酚化合物,其中  $R^{26}$  代表:



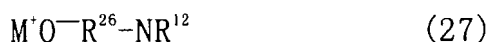
(其中  $C_6H_4$  代表亚苯基; $R^{27}$  代表直接的键或任选地含一个或一个以上醚键或酯键的  $C_{1-14}$  二价有机基团)和下式所示氨基酸化合物:



(其中, $R^{28}$  代表直接的键或任选地含一个或一个以上醚键或酯键的  $C_{1-19}$  二价有机基团)。

具体的这些化合物可提到乙醇胺; o, m, p-氨基苯酚; o, m, p- $NH_2-C_6H_4-CO_2H$ ; 甘氨酸、丙氨酸和氨基丁酸。

同时具有氨基和氧负离子的化合物也可用作亲核试剂。这样的化合物无特别限制,但包括如下通式(27)所示化合物:



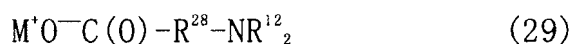
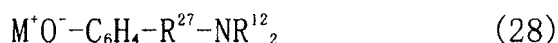
(其中  $R^{26}$  代表可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的  $C_{1-20}$  二价有机基团; $R^{12}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的一价有机基团且两个  $R^{12}$  基团可以相同或不同,可在各自的游离端互相连接形成环状结构; $M^+$  代表碱金属离子或季铵离



子)。

关于上述通式(27),  $M^+$ 代表与氧负离子相反的阳离子, 是碱金属离子或季铵离子。作为碱金属离子的具体例子, 可提到的有锂离子、钠离子和钾离子。优选钠离子或钾离子。作为季铵离子, 可提到的有四甲基铵离子、四乙基铵离子、三甲基苄基铵离子、三甲基十二烷基铵离子、四丁基铵离子和二甲基哌啶鎓离子。

上述同时具有氨基和氧负离子的化合物中, 以通式(28)所示氨基酚的盐和通式(29)所示氨基酸的盐为佳, 因为易于控制取代反应, 从易于得到的角度来看也是如此。



(其中  $C_6H_4$  代表亚苯基;  $R^2$  代表直接的键或可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的  $C_{1-14}$  二价有机基团;  $R^3$  代表直接的键或可任选地含有一个或一个以上醚键或酯键的  $C_{1-19}$  二价有机基团;  $R^{12}$  代表氢原子或  $C_{1-20}$  一价有机基团且两个  $R^{12}$  基团可以相同或不同, 可在各自的游离端互相连接形成环状结构;  $M^+$  定义如上)。

通式(27) — (29)所示含氧负离子化合物可各自通过通式(26)所示化合物与碱化合物反应而得到。

作为碱化合物, 可选择采用各自化合物。可提到的有例如, 甲醇钠、甲醇钾、甲醇锂、乙醇钠、乙醇钾、乙醇锂、叔丁醇钠、叔丁醇钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾、氢化钠、氢化钾、甲基锂、乙基锂、正丁基锂、叔丁基锂、二异丙基氮化锂和六甲基二硅氮化锂。所述碱的用量无特别限制, 但根据所述前体, 可以是 0.5-5 当量, 较佳为 0.8-1.2 当量。

上述前体与碱化合物的反应中所用的溶剂可提到烃类溶剂, 如苯和甲苯; 醚类溶剂, 如乙醚和四氢呋喃; 卤代烃类溶剂, 如二氯甲烷和氯仿; 酮类溶剂, 如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮; 醇类溶剂, 如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和叔丁醇; 腈类溶剂, 如乙腈、丙腈和苄腈; 酯类溶剂, 如乙酸乙酯和乙酸丁酯; 碳酸酯溶剂, 如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯; 酰胺类溶剂, 如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺; 亚砷类溶剂, 如二甲亚砷; 等等。这些溶剂可单独使用或两种或两种以上混合使用。

含氧负离子的化合物(其中  $M^+$  为季铵离子)可通过制备具有  $M^+$  碱金属离子

的化合物并将此化合物与季铵卤化物反应而得到。作为季铵卤化物的例子，可提到的有卤化四甲基铵、卤化四乙基铵、卤化三甲基苄基铵、卤化三甲基十二烷基铵和卤化四丁基铵。

聚合物末端卤取代(转化)反应可使用各种溶剂。作为溶剂，可提到的有烃类溶剂，如苯和甲苯；醚类溶剂，如乙醚和四氢呋喃；卤代烃类溶剂，如二氯甲烷和氯仿；酮类溶剂，如丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮；醇类溶剂，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇和叔丁醇；腈类溶剂，如乙腈、丙腈和苄腈；酯类溶剂，如乙酸乙酯和乙酸丁酯；碳酸酯溶剂，如碳酸亚乙酯和碳酸亚苄酯；酰胺类溶剂，如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺；亚砷类溶剂，如二甲亚砷；等等。这些溶剂可单独使用或两种或两种以上合用。

反应可在 0-150℃ 范围内进行。含氨基化合物的用量无特别限制，但相对于聚合物的末端卤而言，可以是 1-5 当量，较佳为 1-1.2 当量。

为了加速亲核取代反应，可在反应混合物中加入碱化合物。这样的碱化合物不但包括已提到的化合物，而且包括烷基胺类，如三甲胺、三乙胺、三丁胺等；多胺，如四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺等；吡啶化合物，如吡啶和甲基吡啶。

当用于亲核取代反应的含氨基化合物的氨基可影响亲核取代反应时，氨基最好用适当的取代基保护起来。取代基包括苄氧基羰基、叔丁氧基羰基和 9-芴基甲氧基羰基。

还可以提到的一个方法包括将乙烯基聚合物的卤素末端与叠氮化物阴离子反应，及将其用例如 LAH 还原。

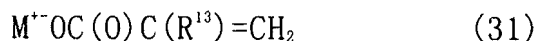
### 可聚合的碳—碳双键

在乙烯基聚合物中引入可聚合的碳—碳双键的技术包括(但不限于)如下方法。

①用具有可自由基聚合的碳—碳双键的化合物取代乙烯基聚合物的卤素基团。具体例子有将如下通式(30)所示乙烯基聚合物与如下通式(31)所示化合物反应。

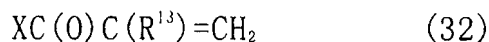


(其中  $\text{R}^{29}$  和  $\text{R}^{30}$  各代表结合于乙烯基单体的烯键式不饱和基团上的基团；X 代表氯、溴或碘原子)。



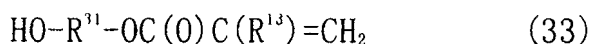
[其中,  $R^{13}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团;  $M^+$  代表碱金属离子或季铵离子]

②将含羟基乙烯基聚合物与如下通式(32)所示化合物反应:



[其中,  $R^{13}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团; X 代表氯或溴原子或羟基]

③将含羟基乙烯基聚合物与与二异氰酸酯化合物反应, 使剩下的异氰酸基团与如下通式(33)所示化合物反应。



[其中,  $R^{13}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团;  $R^{11}$  代表氢原子或含 2-20 个碳原子的二价有机基团]

现将上述方法分别详述如下。

现将上述方法①详述如下。

(1)将如下通式(30)所示乙烯基聚合物如下通式(31)所示化合物反应



(其中  $R^{29}$  和  $R^{30}$  各代表结合于乙烯基单体的烯键式不饱和基团上的基团; X 代表氯、溴或碘原子)。



[其中,  $R^{13}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团;  $M^+$  代表碱金属离子或季铵离子]。

具有通式(30)所示末端结构的乙烯基聚合物可用上述利用有机卤化物或磺酰卤化合物作为引发剂、过渡金属配合物作为催化剂聚合乙烯基单体的技术, 或上述利用卤化合物作为链转移剂的聚合乙烯基单体的技术加以制备, 较佳为前一种方法。

通式(31)所示化合物无特别限制。作为  $R^{13}$  的具体例子, 可提到的有-H、 $CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$  (n 代表 2-19 的整数)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$  等, 较佳为-H 或  $-CH_3$ 。

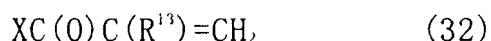
$M^+$  代表与氧负离子相反的阳离子, 是碱金属离子如锂离子、钠离子和钾离子和季铵离子。作为季铵离子, 可提到的有四甲基铵离子、四乙基铵离子、四苄基季铵离子、三甲基十二烷基季铵离子、四丁基铵离子和二甲基哌啶 离子。

较佳为钠离子或钾离子。

相对于通式(30)所示卤素基团的通式(31)所示氧负离子的用量较佳为 1-5 当量,更佳为 1.0-1.2 当量。进行此反应所用的溶剂无特别限制,但由于反应是亲核取代反应,因而较佳为极性溶剂,如四氢呋喃、二噁烷、乙醚、丙酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲替磷酰三胺、乙腈等。反应温度无特别限制,但反应一般在 0-150℃进行,较佳为在室温至 100℃进行,以保持聚合物端基。

现将上述方法②详述如下。

②将含羟基乙烯基聚合物与如下通式(32)所示化合物反应:

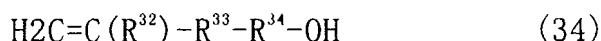


[其中,  $\text{R}^{13}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团; X 代表氯或溴原子或羟基]

通式(32)所示化合物无特别限制。作为  $\text{R}^{13}$  的具体例子,可提到的有-H、 $\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  (n 代表 2-19 的整数)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$  等,较佳为-H 或  $-\text{CH}_3$ 。

具有羟基的乙烯基聚合物(较佳为在其末端)可用上述利用有机卤化物或磺酰卤化合物作为引发剂、过渡金属配合物作为催化剂聚合乙烯基单体的技术,或上述利用含羟基化合物作为链转移剂的聚合乙烯基单体的技术加以制备,较佳为前一种方法。可用于制备含羟基乙烯基聚合物的具体技术无特别限制,但除了上面提到的方法外还包括如下方法。

(a)将以下通式(34)所示同时具有可聚合的链烯基和羟基的化合物作为活性自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中的第二单体进行反应:



(其中,  $\text{R}^{32}$  代表含 1-20 个碳原子的有机基团,较佳为氢原子或甲基,在分子内可相同或不同;  $\text{R}^{33}$  代表  $-\text{C(O)O-}$  (酯基)或 o-, m-或 p-亚苯基;  $\text{R}^{34}$  代表直接的键或可任选地含一个或一个以上醚键的含 1-20 个碳原子的二价有机基团)。  $\text{R}^{33}$  代表酯基的化合物为(甲基)丙烯酸酯化合物,  $\text{R}^{33}$  代表亚苯基的化合物为苯乙烯化合物。

希望表现橡胶样性质时,每分子中同时含可聚合的链烯基和羟基的化合物进行反应的安排是,较佳在聚合反应的最后阶段或预定的乙烯基单体的反应完成后,将此化合物作为第二单体进行反应。

(b)在用活性自由基聚合反应合成乙烯基聚合物中的聚合反应最后阶段或预定的乙烯基单体的反应完成后,将具有难聚合的链烯基和羟基的化合物作为第二单体进行反应。

这样的化合物无特别限制,但包括通式(35)所示化合物:

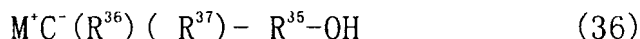


(其中,  $\text{R}^{32}$  定义如上,  $\text{R}^{35}$  代表可任选地含一个或一个以上醚键的  $\text{C}_{1-20}$  二价有机基团。)

上述通式(35)所示化合物无特别限制,但从实用性角度来看,以诸如 10-十一烯醇、5-己烯醇和烯丙醇为佳。

(c)日本公开公报 92/132706 所公开的方法,包括将用原子转移自由基聚合反应或得到的具有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物(由通式(30)表示)的卤素水解或使卤素与含羟基化合物反应而引入末端羟基。

(d)将用原子转移自由基聚合反应得到的通式(30)所示具有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物与诸如通式(36)所示稳定的含羟基碳负离子反应,从而取代卤素:



其中  $\text{R}^{35}$  定义如上;  $\text{R}^{36}$  和  $\text{R}^{37}$  各代表稳定碳负离子的吸电子基团,或其中之一代表吸电子基团,另一个代表氢原子、含 1-10 个碳原子的烷基或苯基。作为  $\text{R}^{36}$  和/或  $\text{R}^{37}$  吸电子基团,可提到的有  $-\text{CO}_2\text{R}$ (酯基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (酮基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (酰胺基)、 $-\text{COSR}$ (硫酯基)、 $-\text{CN}$ (腈基)和  $-\text{NO}_2$ (硝基)。取代基 R 是含 1-20 个碳原子的烷基、6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基,较佳为含 1-10 个碳原子的烷基或苯基。特别好的为  $\text{R}^{36}$  和  $\text{R}^{37}$  为  $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$  和  $-\text{CN}$ 。

(e)将用原子转移自由基聚合反应得到的通式(30)所示具有至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物与金属元素(如锌)或有机金属化合物反应,然后将所得的烯醇化物阴离子与醛或酮反应。

(f)将具有至少一个末端卤原子(较佳为通式(30)所示卤)的乙烯基聚合物与如下通式(37)所示含羟基氧负离子等或通式(38)所示含羟基羧酸根阴离子等反应,从而以含羟基取代基取代卤素:



其中  $\text{R}^{35}$  和  $\text{M}^+$  定义如上;

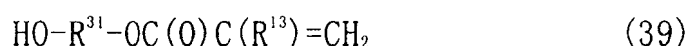


其中  $R^{35}$  和  $M^+$  定义如上。

在本发明的实践中，引入羟基时不直接涉及卤素时，如方法(a)和(b)，以方法(b)为较佳，因为较容易控制。在通过具有至少一个碳—卤键的乙烯基聚合物的卤素转化引入羟基的情况下，如方法(c)－(f)，以方法(f)为较佳，因为较容易控制。

现在描述方法③。

③将含羟基乙烯基聚合物与二异氰酸酯化合物反应，使剩下的异氰酸基与通式(39)所示化合物反应



[其中， $R^{13}$  代表氢原子或含 1-20 个碳原子的有机基团； $R^{31}$  代表含 2-20 个碳原子的二价有机基团]

通式(39)所示化合物无特别限制。作为  $R^{13}$  的具体例子，可提到的有-H、 $CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$  (n 代表 2-19 的整数)、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CN$  等，较佳为-H 或  $-CH_3$ 。具体化合物可提到甲基丙烯酸 2-羟基丙酯。

羟基末端乙烯基聚合物如上所述。

所用的二异氰酸酯化合物无特别限制，可以是迄今所知的任何异氰酸酯，如甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、六甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、m-苯二亚甲基二异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等。它们可以单独使用或两种或两种以上合用。封端异氰酸酯也可使用。

为确保耐候性改善的多官能团异氰酸酯化合物(b)较佳为使用无芳族环的二异氰酸酯化合物，如己二异氰酸酯和氢化二苯基甲烷二异氰酸酯。

[高分子增塑剂作为(D)组分]

用于本发明第三方面的高分子增塑剂(D)数均分子量为 500-15000。加入此高分子增塑剂，不仅可固化组合物的粘度和滑动性及从所述组合物可得到的固化产物的机械性能(如抗拉强度和延展率)可任意控制，而且与分子中不含聚合物成分的低分子增塑剂的使用相比，开始的物理性质可长时间保持，施加在固化产物上的醇酸涂层的干燥性质(即可涂布性)也可得到改善。要了解的是，本发明的第三方面的高分子增塑剂不是具有上述通式(1)所示基团的增塑剂。

如上所述,所述高分子增塑剂的数均分子量为 500-15000, 较佳范围为 800-10000, 更佳范围为 1000-8000。分子量太低时,因热和雨水引起增塑剂流失,开始的物理性质不能长时间保持,固化产物的醇酸涂层的可涂布性不能得到改善。另一方面,分子量太高时,粘度增加,施工性能受损。

作为所述高分子增塑剂的例子,可提到通过用各种技术将乙烯基单体聚合可得到的乙烯基聚合物;可从二元酸(如癸二酸、己二酸、壬二酸、苯二甲酸等)和二元醇(如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、双丙甘醇等)得到的聚酯增塑剂;聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚类,及将这些聚醚多元醇的羟基转变为酯、醚或其它基团可得到的衍生物;聚苯乙烯类,如聚苯乙烯、聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)等;聚丁二烯、聚丁烯、聚异丁烯、丁二烯-丙烯腈、聚氯丁二烯和氯化石蜡。

高分子增塑剂中,较佳的是与含交联性官能团的聚合物(A3)适配的增塑剂。从适配性、耐候性和耐热性的角度出发,特别以乙烯基聚合物为佳。在所述乙烯基聚合物中,较佳为(甲基)丙烯酸聚合物,以丙烯酸聚合物特别优选。合成这些聚合物的模式较佳为活性自由基聚合,因为该方法导致狭窄的分子量分布和低粘度,特别优选的是原子转移自由基聚合技术。

高分子增塑剂(D)的分子量分布无特别限制,但较佳为足够窄,即低于 1.8。更佳为不大于 1.7,更佳为不大于 1.6,更佳为不大于 1.5,更佳为不大于 1.4,最佳为不大于 1.3。

上述高分子增塑剂可单独使用或两种或两种以上合用。需要时,可将这些增塑剂在不影响物理性质范围内与低分子增塑剂合用。

以作为(A3)组分的具有至少一个交联性官能团的乙烯基聚合物的量为 100 重量份计,高分子增塑剂(D)的用量为 5-150 重量份,较佳为 10-120 重量份,更佳为 20-100 重量份。用量低于 5 重量份时,不出现增塑剂的预期效应。如果用量超过 150 重量份,则固化产物的机械强度不能达到所需的高度。

按照交联性官能团的种类,本发明第三部份的可固化组合物要求加入固化催化剂和固化剂。而且,按照所需要的物理性能,可配入各种添加剂。

<固化催化剂/固化剂>

在交联性甲硅烷基的情况下

含交联性甲硅烷基的聚合物在有或无已知的缩合催化剂存在下,经过硅氧

烷键合而交联和固化。关于固化产物的性质，按照聚合物的分子量和骨架结构可任意地获得从橡胶样到树脂样的广谱产物。作为这样的缩合催化剂，可提到前文所述的催化剂。

这些催化剂可单独使用或两个或两个以上合用。以作为(A3)组分的具有至少一个交联性官能团的乙烯基聚合物的量为100重量份计，缩合催化剂的配方量较佳为约0.1-20重量份，更佳为1-10重量份。当硅醇缩合催化剂的配方量低于上述范围时，固化速度可能减慢，从而固化反应不能进行完全。另一方面，当硅醇缩合催化剂的配方量超过上述范围时，固化时易发生局部加热和发泡，不能得到满意的固化产物。此外，因为组合物的储存期缩短，加工性能受到不良影响。

为了增强缩合催化剂的活性，本发明的可固化组合物中可配入如下通式(40)所示无硅醇基团的硅化合物：



(其中， $R^{49}$ 和 $R^{50}$ 各代表取代或未取代的 $C_{1-20}$ 烃基；a代表0、1、2或3)。

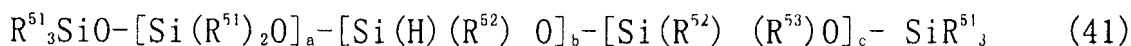
上述硅化合物无特别限制，但较佳为通式(40)所示化合物，其中 $R^{49}$ 为含6-20个碳原子的芳基，例如，苯基三甲氧基硅烷、苯基甲基二甲氧基硅烷、苯基二甲基甲氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷和三苯基甲氧基硅烷，因为这些化合物对组合物的固化反应具有促进效应。从实用性和成本出发，最优选的是二苯基二甲氧基硅烷和二苯基二乙氧基硅烷。

以具有至少一个交联性官能团的乙烯基聚合物(A3)为100重量份计，所述硅化合物的配方量较佳为约0.01-20重量份，更佳为0.1-10重量份。配方量低于上述范围时，对固化反应的促进效应降低。另一方面，当硅化合物配方量超过上述范围时，固化产物的硬度和抗拉强度有降低的倾向。

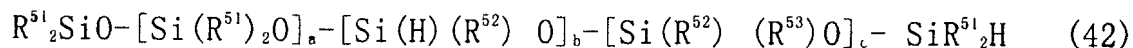
#### 在链烯基的情况下

对于经链烯基的交联来说，较佳(并非必需)通过用含氢化甲硅烷基的化合物作为固化剂合用氢化硅烷化催化剂的氢化硅烷化反应来进行交联反应。

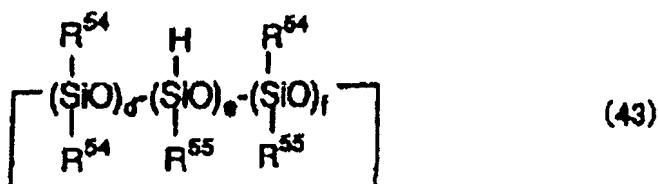
含氢化甲硅烷基的化合物无特别限制，只要是能通过交联反应使含链烯基聚合物固化的氢化甲硅烷基化合物即可，可使用各种化合物。例如，可使用通式(41)或(42)所示线性聚硅氧烷：





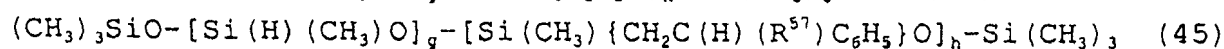
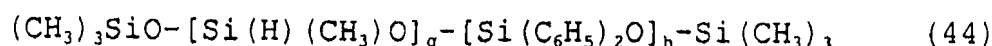


(上述结构式中,  $R^{51}$  和  $R^{52}$  各代表含 1-6 个碳原子的烷基或苯基;  $R^{53}$  代表含  $\leq 10$  个碳原子的烷基或芳烷基;  $a$  代表整数  $0 \leq a \leq 100$ ;  $b$  代表整数  $2 \leq b \leq 100$ ;  $c$  代表整数  $0 \leq c \leq 100$ ), 及通式 (43) 所示环状硅氧烷

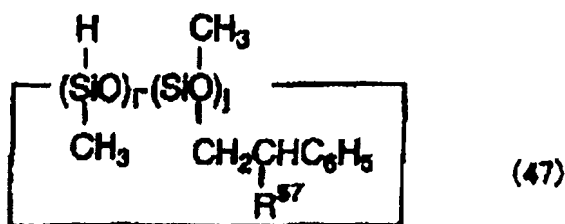
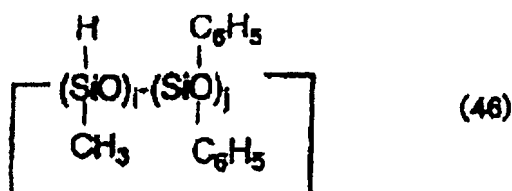


(其中,  $R^{54}$  和  $R^{55}$  各代表含 1-6 个碳原子的烷基或苯基;  $R^{56}$  代表含  $\leq 10$  个碳原子的烷基或芳烷基;  $d$  代表整数  $0 \leq d \leq 8$ ;  $e$  代表整数  $2 \leq e \leq 10$ ;  $f$  代表整数  $0 \leq f \leq 8$ ; 并满足  $3 \leq d+e+f \leq 10$  的关系)。

这些化合物可单独使用或两种或两种以上合用。这些硅氧烷中, 从与(甲基)丙烯酸聚合物适配的角度来看, 较佳的化合物为如下通式 (44) 或 (45) 所示含苯基线性硅氧烷和通式 (46) 或 (47) 所示环状硅氧烷:



(上述结构式中,  $R^{57}$  代表氢原子或甲基;  $g$  代表整数  $2 \leq g \leq 100$ ;  $h$  代表整数  $0 \leq h \leq 100$ ;  $C_6H_5$  代表苯基)



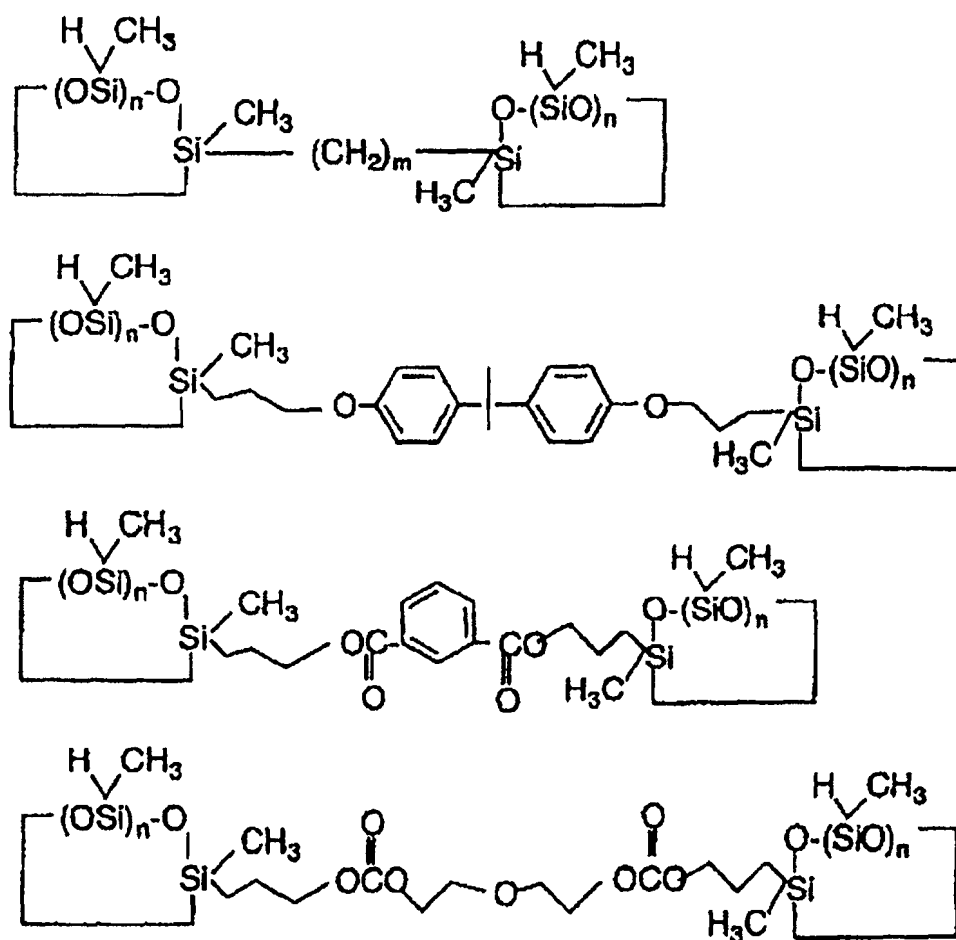
(上述结构式中,  $R^{57}$  代表氢原子或甲基;  $i$  代表整数  $2 \leq i \leq 10$ ;  $j$  代表整数  $0 \leq j \leq 8$ ; 条件为  $3 \leq i+j \leq 10$ ;  $C_6H_5$  代表苯基)。

也可用作含氢化甲硅烷基的化合物是从通式 (41) - (47) 之一所示含氢化甲硅烷基化合物与每分子含两个或两个以上链烯基的低分子化合物的加成反应制得的化合物, 反应的方式为反应后部分氢化甲硅烷基官能团保留下来。所述含两个或两个以上链烯基的化合物可使用各种化合物。例如, 可提到烃类化

合物, 如 1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯、1,9-癸二烯等; 醚类化合物, 如 0,0'-二烯丙基双酚 A、3,3'-二烯丙基双酚 A 等; 酯类化合物, 如邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、苯三酸三烯丙酯、苯四酸四烯丙酯等; 及碳酸酯化合物, 如二烯丙基碳酸二甘醇酯, 等等。

在氢化硅烷化催化剂存在下, 将所述含链烯基化合物缓缓滴加到过量通式 (41) - (47) 所述含氢化甲硅烷基化合物中, 可获得目的化合物。

从起始化合物的易得到、过量硅氧烷易除去和与 (A) 组分聚合物适配的观点出发, 特别优选的如下化合物。



(n 代表 2-4 的整数; m 代表 5-10 的整数)。

聚合物和固化剂可以任意比例混合, 但从固化性的观点出发, 链烯基与氢化甲硅烷基的摩尔比较佳为 5-0.2, 更佳为 2.5-0.4。若摩尔比超过 5, 则固化不充分, 仅仅得到低强度粘性固化产物。若摩尔比小于 0.2, 固化后很多活性甲硅烷基未起反应, 引起裂痕和空隙, 不能提供均匀强度的固化产物。

聚合物和固化剂混合和加热时, 固化反应进行, 为了加速此反应, 可加入氢化硅烷化催化剂。这样用的氢化硅烷化催化剂无特别限制, 但包括自由基引

发剂(如有机过氧化物或偶氮化合物)和过渡金属催化剂。

自由基引发剂无特别限制,但包括二烷基过氧化物,如过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-3-己炔、过氧化二枯基、过氧化叔丁基枯基和 $\alpha, \alpha'$ -二(叔丁基过氧)异丙基苯;二酰基过氧化物,如过氧化苯甲酰、对氯苯甲酰过氧化物、间氯苯甲酰过氧化物、2,4-二氯苯甲酰过氧化物和过氧化月桂酰;过酸酯,如过苯甲酸叔丁酯;过氧二碳酸酯,如过氧二碳酸二异丙酯和过氧二碳酸二-2-乙基己酯;过氧缩酮类,如1,1-二(叔丁基过氧)环己烷和1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷。

过渡金属催化剂无特别限制,但包括元素铂,分散在诸如氧化铝、二氧化硅和炭黑基质上的固体铂,氯铂酸,氯铂酸和醇、醛、酮等铂-烯烃复合物、铂(0)-二乙烯基四甲基二硅氧烷的复合物。作为铂化合物之外的催化剂离子,可提到 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ 等。这些催化剂可单独使用或两种或两种以上合用。催化剂的用量无特别限制,但建议每摩尔乙烯基聚合物(A3)链烯基催化剂的量在 $10^{-1}$ — $10^{-8}$ 摩尔范围内,较好为在 $10^{-3}$ — $10^{-6}$ 摩尔范围。少于 $10^{-8}$ 摩尔时,可能固化程度不足。由于此氢化硅烷化催化剂价格昂贵,建议此催化剂的用量不超过 $10^{-1}$ 摩尔。

固化温度无特别限制,但一般在 $0^\circ\text{C}$ — $100^\circ\text{C}$ ,较佳为 $30^\circ\text{C}$ — $150^\circ\text{C}$ ,更佳为 $80^\circ\text{C}$ — $150^\circ\text{C}$ 。

### 在羟基的情况下

用能与羟基官能团反应的具有两个或两个以上官能团的化合物作为固化剂,可均匀地固化含羟基聚合物。固化剂包括分子中具有两个或两个以上异氰酸基的多异氰酸酯,羟甲基化蜜胺及其烷基醚或氨基塑料树脂如其低缩合产物,多羧酸及其卤化物。用这些固化剂制备固化产物时,可使用各自适合的固化催化剂。

### 在氨基的情况下

用能与氨基官能团反应的具有两个或两个以上官能团的化合物作为固化剂,可均匀地固化含氨基聚合物。固化剂的例子可提到分子中具有两个或两个以上异氰酸基的多异氰酸酯,羟甲基化蜜胺及其烷基醚或氨基塑料树脂如其低

缩合产物，多羧酸及其卤化物。用这些固化剂制备固化产物时，可使用各自适合的固化催化剂。

#### 在环氧基的情况下

用于含环氧基聚合物的固化剂无特别限制，但包括脂族胺类、脂环族胺类、芳族胺类；酸酐；聚酰胺；咪唑类；氨基二酰亚胺类；脲；蜜胺及其衍生物；聚胺盐；酚醛树脂；聚硫醇，聚硫化物；及光或 UV 固化剂，如芳族重氮盐、二烯丙基碘 盐、三烯丙基钨 盐、三烯丙基硒盐，等等。

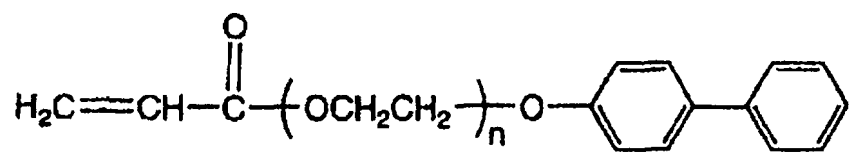
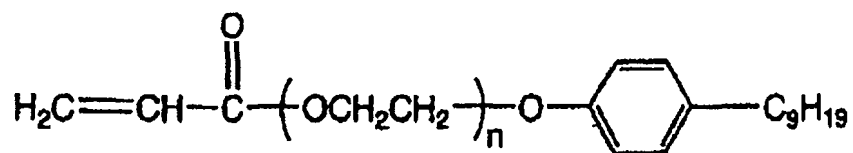
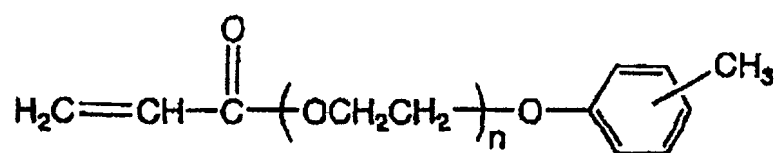
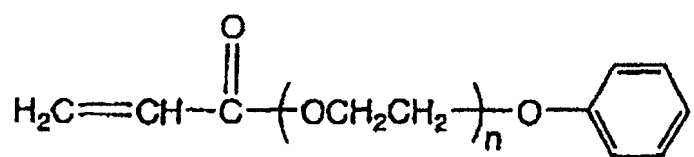
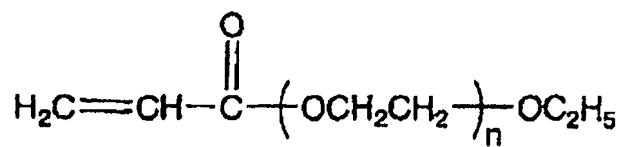
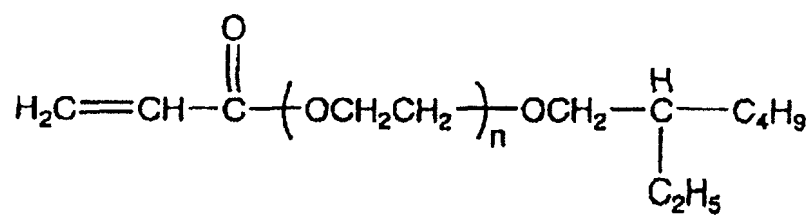
#### 在可聚合碳—碳双键的情况下

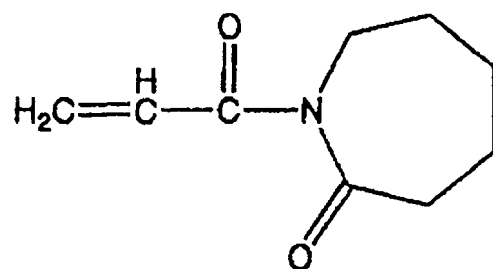
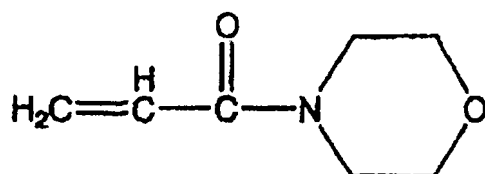
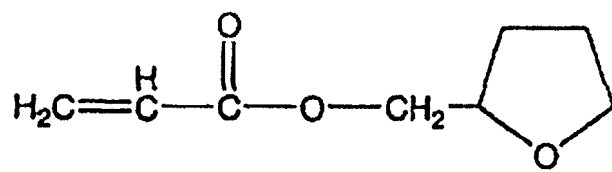
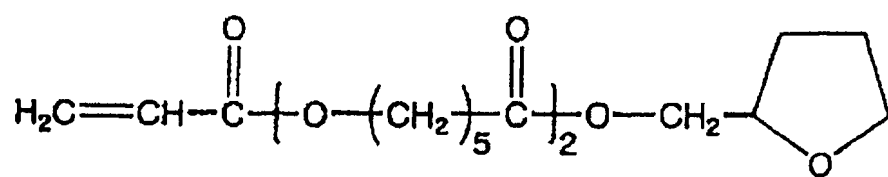
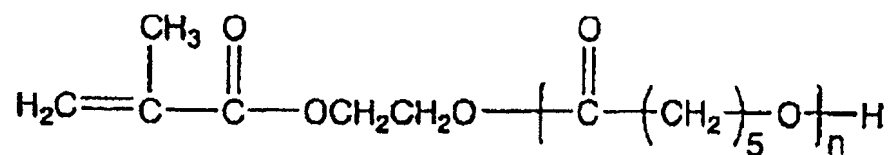
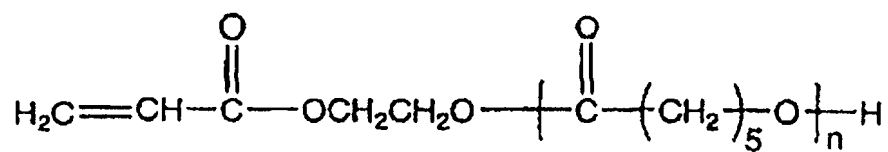
具有可聚合碳—碳双键的聚合物可通过将所述可聚合碳—碳双键聚合而交联。交联方法包括光化辐射固化和热固化。光辐射可固化组合物中，光聚合引发剂较佳为光辐射引发剂或光负离子(photoanion)引发剂。热可固化组合物中，热聚合引发剂较佳为选自偶氮引发剂、过氧化物、过硫酸和氧化还原引发剂。

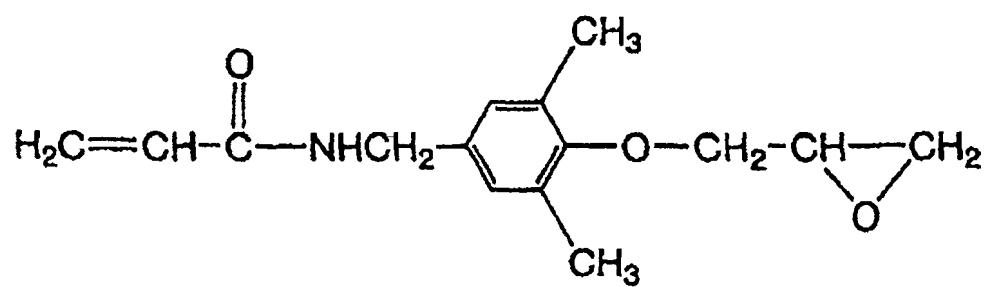
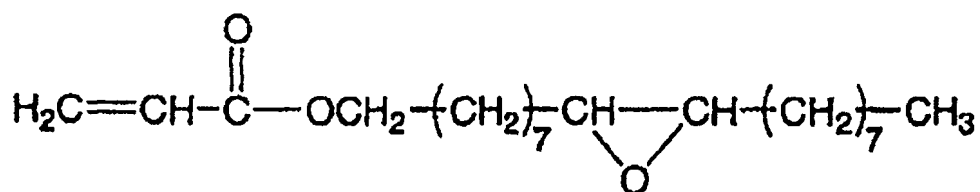
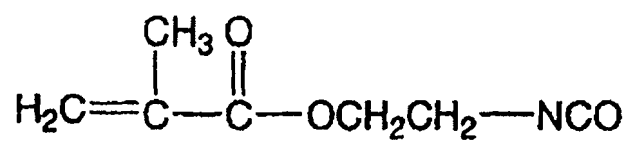
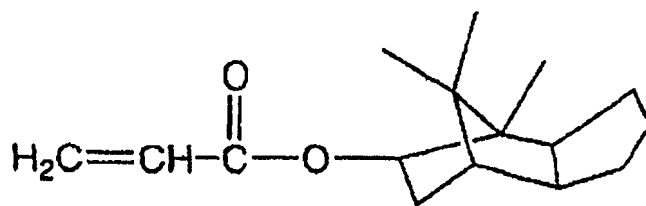
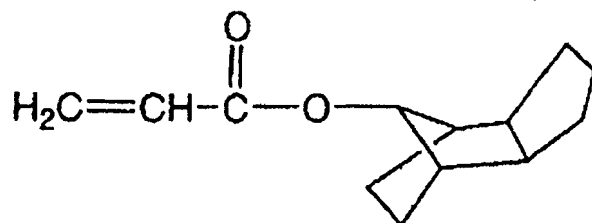
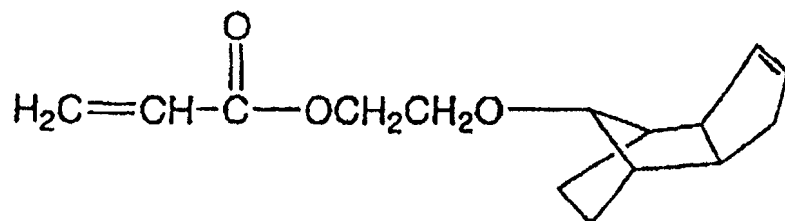
现在对这些交联反应作详细描述。

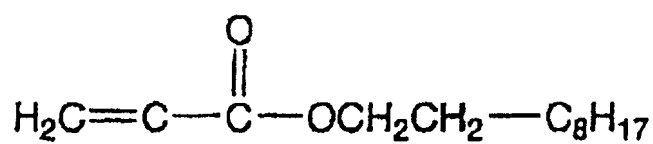
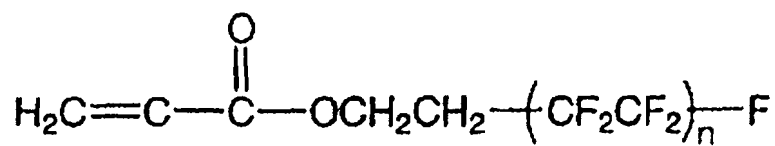
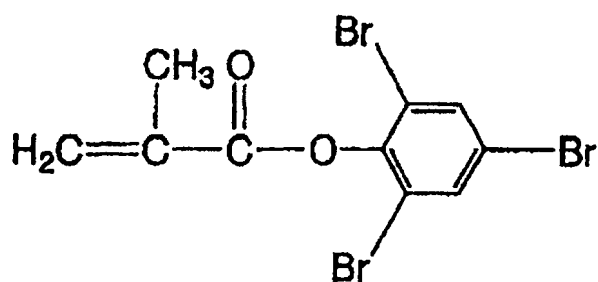
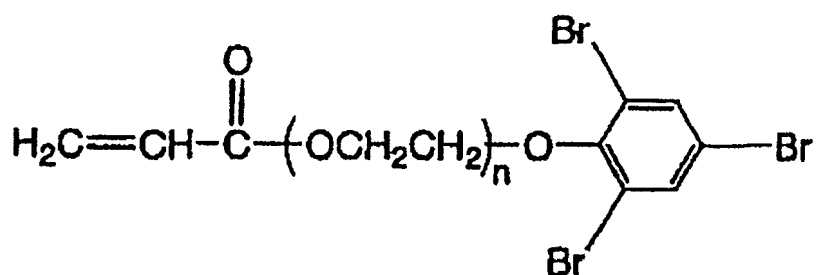
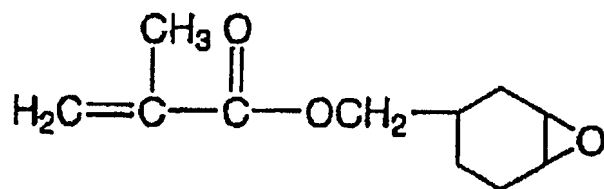
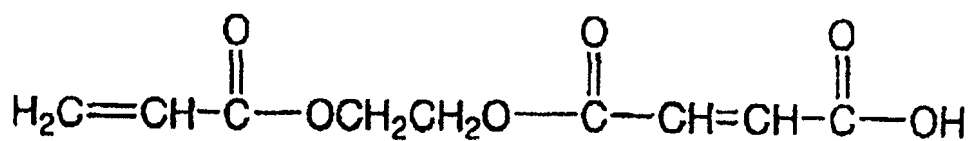
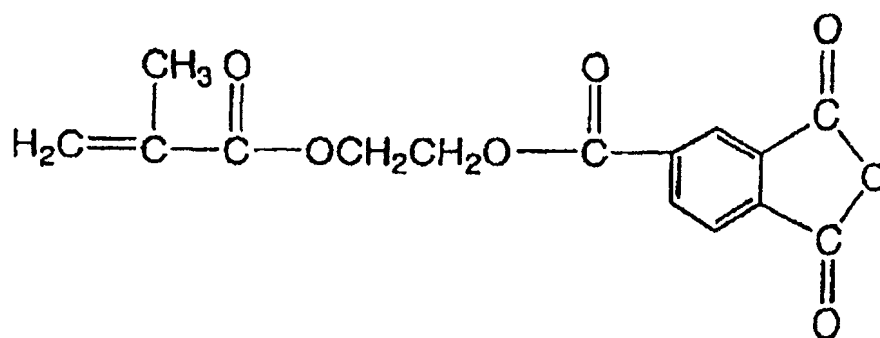
为了引起具有可聚合碳—碳双键的聚合物发生交联，按照目的，也可配入其他可聚合单体和/或低聚物，以及各种添加剂。作为这样的可聚合单体和/或低聚物，较佳为使用具有可自由基聚合基团的单体和/或低聚物或具有负离子可聚合基团的单体和/或低聚物。作为可自由基聚合基团，可提到的有丙烯酸官能团，如(甲基)丙烯酰基、苯乙烯基、丙烯腈、乙烯基酯、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、共轭二烯、乙烯基酮和氯乙烯基团等。其中优选具有(甲基)丙烯酰基的基团。可负离子聚合的基团包括(甲基)丙烯酰胺、苯乙烯基、丙烯腈、N-乙烯基吡咯烷酮、丙烯酰胺、共轭二烯和乙烯基酮基团等。其中优选具有丙烯酸的基团。

作为单体的例子，可提到的有(甲基)丙烯酸酯单体、环丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯单体、丙烯腈、丙烯酰胺单体、共轭二烯单体和乙烯基酮单体等。(甲基)丙烯酸酯单体包括(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯，及如下结构式所示化合物：











苯乙烯单体包括苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等；丙烯酰胺单体包括丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺等；共轭二烯单体包括丁二烯、异戊二烯等；乙烯基酮包括甲基乙烯基酮，等等。

多官能团单体包括聚丙氧基二丙烯酸新戊二醇酯、聚乙氧基二丙烯酸三羟甲基丙烷酯、聚乙氧基二丙烯酸双酚 F 酯、聚乙氧基二丙烯酸双酚 A 酯、双季戊四醇聚己氧基六丙烯酸酯、异氰脲酸三(羟乙基)酯聚己氧基三丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、2-(2-丙烯酰氧基-1,1-二甲基)-5-乙基-5-丙烯酰氧基-1,3-二噁烷、四溴双酚 A 二乙氧基二丙烯酸酯、二甲基丙烯酸硫化 4,4'-二巯基二苯酯、聚四甘醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯和二三羟甲基丙烷四丙烯酸酯等。

低聚物包括环氧丙烯酸酯树脂，如双酚 A 环氧丙烯酸酯树脂、可溶可熔酚醛环氧丙烯酸酯树脂、甲酚—可溶酚醛环氧丙烯酸酯树脂等，COOH-改性的环氧丙烯酸酯树脂，由含羟基(甲基)丙烯酸酯[如(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯或三丙烯酸季戊四醇酯]与得自多元醇(如聚丁二醇、乙二醇—己二酸聚酯二醇、 $\gamma$ -己内酯改性的聚酯二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚碳酸酯二醇、羟基端接的氢化聚异戊二烯、羟基端接的聚丁二醇、羟基端接的聚异丁烯等)的聚氨酯树脂和有机异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等)反应得到的丙烯酸聚氨酯树脂，通过酯键给所述多元醇引入(甲基)丙烯酰基而合成的树脂，及聚酯丙烯酸酯树脂。

参考所用的聚合引发剂和固化条件对这些单体和低聚物进行选择。

含丙烯酸官能团的单体和/或低聚物的数均分子量以不大于 2000 为宜，从相容性的观点来看，更佳为不大于 1000。

具有可聚合碳—碳双键聚合物的交联宜借助光化辐射(如紫外光和电子束)来进行。

对于光化辐射，配方中宜加入光聚合引发剂。

可用于本发明的光聚合引发剂无特别限制，但较佳为光辐射引发剂或光阴离子引发剂，更佳为光辐射引发剂。例如，可用乙酰苯、丙酰苯、二苯酮、苍耳醇(xanthol)、芴、苯甲醛、蒽醌、三苯胺、咔唑、3-甲基乙酰苯、4-甲基乙酰苯、3-戊基乙酰苯、4-甲氧基乙酰苯、3-溴乙酰苯、4-烯丙基乙酰苯、对二乙酰基苯、3-甲氧基二苯酮、4-甲基二苯酮、4-氯二苯酮、4,4'-二甲氧基

二苯酮、4-氯-4'-苄基二苯酮、3-氯咕吨酮、3,9-二氯咕吨酮、3-氯-8-壬基咕吨酮、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻丁基醚、二(4-二甲基氨基苯基)酮、苄基甲氧基缩酮和2-氯硫代咕吨酮。这些引发剂可单独使用或与其他化合物合用。具体例子可提到与胺(如二乙醇甲胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等)合用,所述合用进一步包括碘盐,如氯化二苯基碘,及与色素(如亚甲蓝)和胺合用。

在光谱的近红外(IR)区吸收的阳离子染料可用作近红外光聚合引发剂。如日本公开公报 111402/92 和日本公开公报 194619/93 所述,这样的近红外光吸收的阳离子染料宜使用在 650-1500nm 范围内受激的近红外吸收阳离子染料-硼酸盐阴离子复合物,更有益的是合用硼类敏化剂。

光聚合引发剂的加入量只需刚够使系统光功能化即可,并无特别限制,但较佳为 0.001-10 重量份(以组合物的聚合物组分为 100 重量份计)。

本发明的光化辐射可固化组合物的固化方式无特别限制,但根据特定光聚合引发剂的性质,可选择高压汞灯、低压汞灯、电子束辐射仪、卤素灯、发光二极管和半导体激光作为光源。

所述含可聚合碳-碳双键聚合物的交联以借助热进行为佳。

关于光化辐射交联,处方中宜加入热聚合引发剂。本发明中可用的热聚合引发剂无特别限制,但包括偶氮化合物、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂。

合适的偶氮引发剂包括(但不限于)2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(VAZO 33)、二盐酸 2,2'-偶氮二(2-氨基丙烷)(VAZO 50)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)(VAZO 52)、2,2'-偶氮二(异丁腈)(VAZO 64)、2,2'-偶氮二-2-甲基丁腈(VAZO 67)、1,1-偶氮二(1-环己腈)(VAZO 88)(均可购自 Dupont Chemical)、2,2'-偶氮二(2-环丙基丙腈)和 2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)(V-601)(可购自 Wako Pure Chemical Ind.)。

合适的过氧化物引发剂包括(但不限于)过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、过氧化癸酰、过氧化二碳酸联十六烷酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基)环己酯(Perkadox 165)(可购自 Akzo Nobel)、过氧化二碳酸二(2-乙基)己酯、过氧化新戊酸叔丁酯(Lupersol 11)(可购自 Elf Atochem)、己酸叔丁基过氧化-2-乙酯(Trigonox 21-C50)可购自 Akzo Nobel)和过氧化二枯基。

合适的过硫酸盐引发剂包括(但不限于)过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵。

合适的氧化还原引发剂包括(但不限于)将所述过硫酸盐引发剂与还原剂(如焦亚硫酸氢钠、和亚硫酸氢钠)、有机过氧化物—叔胺系统(如过氧化苯甲酰—二甲基苯胺)和有机过氧化物—过渡金属系统(如过氧化枯烯—环烷酸钴)合用。

其他引发剂包括(但不限于)频哪醇类, 如四苯基-1, 1, 2, 2-乙二醇。

较佳的热辐射引发剂可选自偶氮引发剂和过氧化物引发剂。更佳为 2, 2'-偶氮二(异丁酸甲酯)、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化二碳酸二(4-叔丁基)环己酯及其混合物。

用于本发明的热聚合引发剂应以催化有效量加入, 这并无特别限制, 但以至少一个端位含丙烯酸官能团的聚合物和所述其他单体和低聚物的混合物的量为 100 重量份计, 典型的约为 0.01-5 重量份, 较佳为约 0.025-2 重量份。使用引发剂混合物时, 混合物中引发剂的总量相当于各该引发剂单独使用的量。

本发明的可热固化组合物的固化方法无特别限制。固化温度根据所加的热引发剂、聚合物(A3)和加入的具体化合物而定, 但从实际出发, 较佳为 50-250 °C, 更佳为 70-200 °C。固化时间根据聚合引发剂、单体、溶剂、反应温度和其他变量而定, 通常为 1 分钟至 10 小时。

另外, 处方可同时配入与本发明第一方面所述同样的赋予粘性剂、填充剂、固态改性剂、触变剂(抗流性剂)和其他添加剂。

按本发明第三方面的可固化组合物可制备成一组分系统, 使所有组分预先混合和密封, 施用后被大气水分整个原位固化; 或二组分系统, 使包含固化催化剂、填充剂、增塑剂、水等的固化剂和聚合物在施用前混合。

按本发明第三方面的可固化组合物有广谱的用途, 例如, 建筑弹性密封剂、复合材料—玻璃密封剂、电/电子材料(如太阳电池背部密封剂)等, 电绝缘材料如导体/电缆绝缘套等, 粘合剂自粘剂, 弹性粘合剂, 涂料, 粉末涂料, 涂料添加剂, 薄膜, 垫料, 浇注化合物, 各种模塑化合物, 金属丝强化玻璃或层压玻璃边缘(切割边缘)用的防锈、防水密封剂等。

#### 《本发明的第四方面》

现在描述本发明第四发明的可固化组合物。

本发明第四方面的可固化组合物包含(A4)具有交联性甲硅烷基的乙烯基

聚合物和(E)活性增塑剂(通常也称作“活性稀释剂”)。

[(A4)组分乙烯基聚合物]

本发明第四发明的(A4)组分是平均每分子具有至少 1.1 个如前通式(1)所示交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物,其交联和固化通过硅氧烷键合进行。(A4)组分中表示交联性甲硅烷基的通式(1)与关于本发明的第一方面所述(A1)组分中表示交联性甲硅烷基的通式(1)相同。

每分子中通式(1)所示交联性甲硅烷基的平均数目少于 1.1 时,不能得到足够固化的产物。提供足够固化的产物所必需的每分子中通式(1)所示交联性甲硅烷基的平均数目通常为 1.1-5,较佳为 1.2-4,更佳为 1.3-3。构成聚合物主链的单体无特别限制,只要是乙烯基单体即可,包括在本发明第一方面所提到的。

从物理性质的角度来看,平均具有至少 1.1 个如定义 of 交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物较佳为用(甲基)丙烯酸单体合成的(甲基)丙烯酸聚合物,其比例不少于 40 重量%。更佳为在所述各种单体中用丙烯酸单体合成的丙烯酸聚合物,其比例不少于 30 重量%。

平均具有至少 1.1 个所述交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物的数均分子量无特别限制,但较佳为 500-100000。分子量低于 500 时,乙烯基聚合物的内在性质难以证明,高于 100000,则有时难以处理。

平均具有至少 1.1 个所述交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物的分子量分布,即重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)之比(Mw/Mn)无特别限制。但是,为了有利于将可固化组合物的粘度控制于低水平而保证足够的物理性质,以窄的分子量分布为佳。分子量分布值较佳为低于 1.8,更佳为不大于 1.7,更佳为不大于 1.6,更佳为不大于 1.5,更佳为不大于 1.4,更佳为不大于 1.3。最普通的是,用凝胶渗透色谱法(GPC)测定分子量分布。以氯仿或 THF 为移动相,聚苯乙烯凝胶柱为柱,以聚苯乙烯等价物为基准,可进行数均分子量的测定。

平均具有至少 1.1 个所述交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物的的合成方法无特别限制,但包括前面关于本发明的第一方面所述各种方法。其中,以利用活性自由基聚合技术的合成方法为佳,以利用原子转移活性自由基聚合技术的合成方法为更佳。典型的制备方法,可提到关于(A1)组分所述合成方法 A 和 B 同样的方法。

要求本发明的第四方面的可固化组合物给出特别是具有橡胶样性质的固化产物时，较佳为所述交联性甲硅烷基存在于分子链末端，其量为平均不少于1.1，交联点之间的分子质量(据认为与橡胶的弹性有关)可以较大。更佳为，所有交联性甲硅烷基均位于分子链末端。

#### [(E)组分的活性增塑剂]

用作本发明第四方面的(E)组分的活性增塑剂主要由每分子平均具有不多于一个排他性地在分子链的一端的通式(1)所示交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物组成，即所述乙烯基聚合物仅在一端而不在另外一端具有所述通式(1)所示交联性甲硅烷基。加入这种活性增塑剂(E)，不仅可固化组合物在配制阶段和施用阶段的加工性能可得到改善，而且可赋予固化产物好的柔韧性且抑制增塑剂迁移的副作用。

本发明第四方面的组分(E)中交联性甲硅烷基的数目定义为“平均不大于1”，此定义将无交联性甲硅烷基的杂质考虑在内。例如，即使用后文所述方法制备含一个交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物，仍然难以避免产生不含交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物副产物。另外，难以从作为聚合物的活性增塑剂选择性地消除不含交联性甲硅烷基的组分(不象消除低分子化合物那样)。因此，活性增塑剂中交联性甲硅烷基的数目平均不大于1。另外，分析鉴定本发明第四方面的组分(E)时，有时可发现活性增塑剂中交联性甲硅烷基的数目仅仅为平均值，从而本发明中用平均值表示交联性甲硅烷基。

本发明第四方面的活性增塑剂(E)仅在分子链的一端具有交联性甲硅烷基，因而不像乙烯基聚合物(A4)，它基本上不能自身形成交联。但是，当随着(A4)组分固化时，具有交联性甲硅烷基的分子链的一端与(A4)组分的交联性甲硅烷基反应，结果，活性增塑剂(E)被结合在固化产物中。但是，组分(E)具有不参与交联的分子链末端，因此起增塑剂的作用。因为组分(E)通过交联被带入固化产物，因此基本上不能被提取到环境中，例如水、油、溶剂或空气，从而减少了因常规增塑剂常出现增塑剂迁移倾向而引起的物理性能老化和环境污染。

合宜的活性增塑剂(E)的交联性甲硅烷基与组分(A4)的甲硅烷基相同。

由于乙烯基单体构成所述活性增塑剂(E)的主链，可用于所述组分(A1)的任何乙烯基单体均可使用，它们可单独使用或两种或两种以上合用。但是，因

为组分(E)应为仅在分子链一端具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物,所以含交联性甲硅烷基的单体不能使用,除非拟在分子链一端引入交联性甲硅烷基时。

活性增塑剂(E)较佳为在所述各种单体中使用不少于40重量%的(甲基)丙烯酸单体进行合成所得的(甲基)丙烯酸聚合物。而且,所述活性增塑剂较佳为在所述各种单体中使用不少于30重量%的丙烯酸单体进行合成所得的丙烯酸聚合物。

上述活性增塑剂(E)较佳为在可固化组合物的配方或施用阶段为液体的增塑剂,而且较佳为粘度低于具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(A4)。此外,当这些组分混合时,较佳为达到均匀状态或微观相分离状态。

上述活性增塑剂(E)的数均分子量较佳为500-1500,更佳为800-10000,最佳为1000-8000。当(E)的分子量低于500时,活性增塑剂的预期效应未能表现出来。当其超过15000时,较低粘度效应未能表现出来。活性增塑剂(E)的分子量分布无特别限制,但由于粘度降低效应最好应足够窄,即较佳为小于1.8。该分布值更佳为小于1.7,更佳为小于1.6,更佳为小于1.5,更佳为小于1.4,更佳为小于1.3。

通式(1)所示平均不多于一个交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(E)可用各种方法进行制备。虽无限制,但可提到下面的方法(G)-(K)。

(G) 将具有交联性甲硅烷基的氢化硅烷加成到仅在分子链一端具有一个链烯基的乙烯基聚合物上。

本制备方法(G)类似于组分(A1)的制备方法(A),但区别在于使用仅在分子链一端具有一个链烯基的乙烯基聚合物。仅在分子链一端具有一个链烯基的乙烯基聚合物可用下文要描述的任选的方法(G-a)-(G-j)进行制备,然而这些方法并非排他性的选择。

(H) 将仅在分子链一端具有一个羟基的乙烯基聚合物与同时具有交联性甲硅烷基和能与羟基反应的官能团(如异氰酸基)的化合物反应。

上述制备方法(H)类似于组分(A1)的制备方法(B),但区别在于使用仅在分子链一端具有一个羟基的乙烯基聚合物作为基质聚合物。仅在分子链一端具有一个羟基的乙烯基聚合物可用下文要描述的方法(H-a)-(H-f)进行制备,然而这些方法并非可利用的排他性的选择。

(I) 用具有一个引发点的引发剂的活性自由基聚合技术合成乙烯基聚合

物，该方法包括在预定的乙烯基单体聚合反应终止阶段或反应完成后将同时具有可聚合链烯基和交联性甲硅烷基的化合物进行反应。

作为用于上述制备方法 (I) 的同时具有可聚合链烯基和交联性甲硅烷基的化合物，可提到的有上述通式 (17) 所示化合物。用于活性自由基聚合反应的具有一个引发点的引发剂在后面进行描述。

(J) 用含交联性甲硅烷基的链转移剂使乙烯基单体进行自由基聚合。

用于上述合成方法 (J) 的含交联性甲硅烷基的链转移剂无特别限制，只要能仅在分子链的一个末端引入交联性甲硅烷基即可。例如，可提到的有日本公告公报 14068/91 所公开的含交联性甲硅烷基的硫醇，如 3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等，以及日本公告公报 55444/92 所公开的含交联性甲硅烷基的氢化硅烷。此外，也可使用具有交联性甲硅烷基的自由基引发剂。

(K) 将仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物与稳定的含交联性甲硅烷基的碳负离子反应。

除了用仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物作为聚合物外，上述制备方法 (K) 与组分 (A1) 的制备方法 (E) 相似。这样的仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物可用下文描述的方法 (K-a) 进行制备。

下面描述拟用于上述制备方法 (G) 的在分子链一端具有链烯基的乙烯基聚合物的制备方法 (G-a) - (G-j)。

下面的方法 (G-a) - (G-b) 是通过使用具有一个引发点的引发剂的活性自由基聚合技术直接合成仅在一个分子末端具有链烯基的乙烯基聚合物的例示方法。用于此活性自由基聚合技术的具有一个引发点的引发剂将在下面进行描述。

(G-a) 通过使用具有一个引发点的引发剂的活性自由基聚合技术直接合成乙烯基聚合物的方法，该方法包括在预定的乙烯基单体聚合反应终止阶段或反应完成后将兼具可聚合链烯基和难聚合的链烯基的化合物进行反应。

用于上述制备方法 (G-a) 的兼具可聚合链烯基和难聚合的链烯基的化合物可有上述通式 (7) 所示化合物。

(G-b) 在使用具有一个引发点的引发剂的活性自由基聚合技术直接合成乙烯基聚合物的方法中，在预定的乙烯基单体聚合反应终止阶段或反应完成后将具有至少两个难聚合的链烯基的化合物进行反应。

上述具有至少两个难聚合的链烯基的化合物无特别限制,但包括 1,5-己二烯、1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯。

下面的方法 (G-c) - (G-f) 是将仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物的卤原子转化为链烯基的例示方法。

关于链烯基取代仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物的卤素的方法,可采用相应于制备组分(A1)的所述方法 (A-c) - (A-f)。现将仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物的相应 (A-c) - (A-f) 分别指定为方法 (G-c) - (G-f)。通过这些方法 (G-c) - (G-f), 可获得仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物。其中, 通过下文所述方法 (K-a), 可获得平均每分子仅在分子链一端具有不少于 1.1 个高活性碳-卤键的聚合物, 但是并不限于此。

下面的方法 (G-g) - (G-j) 是将仅在分子链一端具有羟基的乙烯基聚合物的羟基转化为链烯基的例示方法。

将仅在分子链一端具有羟基的乙烯基聚合物的羟基转化为链烯基的方法可与制备组分(A1)的所述方法 (A-g) - (A-j) 相比。用被指定为方法 (G-g) - (G-j) 的仅在分子链一端具有羟基的乙烯基聚合物的方法 (A-g) - (A-j), 可通过方法 (G-g) - (G-j) 的任一种得到仅在分子链一端具有链烯基的乙烯基聚合物。上述仅在分子链一端具有羟基的乙烯基聚合物可通过方法 (H-a) - (H-f) 中的任一种进行制备。

参见所述仅在分子链一端具有链烯基的乙烯基聚合物的合成方法, 当链烯基的引入不象方法 (G-a) - (G-b) 那样直接涉及卤素时, 以使用活性自由基聚合技术为宜。在上述方法中, 方法 (G-b) 因比较容易控制而被优选。在各种活性自由基聚合中, 以原子转移自由基聚合为佳。

如方法 (G-c) - (G-f) 所述, 通过转化具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物的卤素基团而引入链烯基时, 较佳为使用仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物, 它是通过使用下文所述具有高活性碳-卤键的有机卤化物或磺酰卤作为引发剂、过渡金属配合物作为催化剂的自由基聚合(原子转移自由基聚合)反应得到的。由于容易控制, 更佳为使用方法 (G-f)。

用于上述制备方法 [H] 和制备方法 [G-g] - [G-j] 的在分子链一端具有羟基的乙烯基聚合物的制备方法 (H-a) - (H-f) 描述如下。

下面的方法 (H-a) - (H-f) 是通过使用具有一个引发点的引发剂的活性



自由基聚合技术直接合成在分子链一端具有羟基的乙烯基聚合物的例示方法。用于此活性自由基聚合技术的具有一个引发点的引发剂将在后面描述。

(H-a) 使用具有一个引发点的引发剂的活性自由基聚合技术合成乙烯基聚合物的方法, 包括在预定的乙烯基单体聚合反应终止阶段或反应完成后将兼具可聚合链烯基和羟基的化合物进行反应。

用于上述方法 (H-a) 中的兼具可聚合链烯基和羟基的化合物可有上述通式 (13) 所示化合物。

(H-b) 使用具有一个引发点的引发剂的活性自由基聚合技术合成乙烯基聚合物的方法, 其中, 在预定的乙烯基单体聚合反应终止阶段或反应完成后将诸如 10-十一烯醇、5-己烯醇或烯丙醇的链烯醇进行反应。

下面的方法 (H-c) 是使用含羟基链转移剂或引发剂的自由基聚合方法。

(H-c) 此方法包括使用含羟基链转移剂(如巯基乙醇)或含羟基偶氮引发剂将所述单体进行自由基聚合。

下面的方法 (H-d) - (H-f) 是将仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物的卤素转化为羟基的例示方法。

仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物可用下文所述方法 (K-a) 进行制备。

(H-d) 将仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物与含羟基的稳定碳负离子(如上述通式 (14) 所示) 反应, 从而用所述含羟基取代基取代所述卤素。

(H-e) 使金属元素(如锌)或有机金属化合物作用于在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物, 以制备烯醇化物阴离子, 并将该烯醇化物阴离子与醛或酮反应。

(H-f) 将仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物与含羟基氧负离子(如通式 (15) 所示) 或含羟基羧酸盐阴离子(如通式 (16) 所示) 反应, 使含羟基取代基取代卤素。

参见上述将仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物的卤素转化为羟基的技术, 当羟基的引入不象方法 (H-a) - (H-c) 那样直接涉及卤素时, 以使用活性自由基聚合技术为宜。因易于控制, 以方法 (H-b) 为佳。在各种自由基聚合中, 以原子转移自由基聚合为佳。

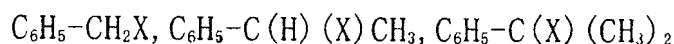
当合成方法包括如方法 (H-d) - (H-f) 所述的通过转化高活性碳-卤键引

入羟基时, 较佳为使用以下文所述有机卤化物或磺酰卤化合物为引发剂、过渡金属配合物为催化剂的自由基聚合(原子转移自由基聚合)反应所得的仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物。较佳的方法为(H-f), 因易于控制。

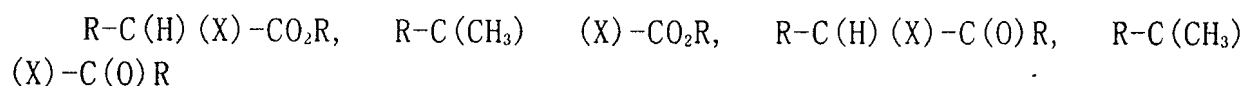
现在详细描述用于上述制备方法(K)和方法(G-c)-(G-f)和(H-d)-(H-f)的仅在分子链一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物的制备方法(K-a)。

(K-a) 此方法包括通过使用具有一个高活性碳-卤键的引发剂的原子转移自由基聚合反应聚合乙烯基单体。

可用于上述方法(K-a)的引发剂包括具有高活性碳-卤键的有机卤化物和磺酰卤化合物, 如下面的结构式所示:



(其中,  $\text{C}_6\text{H}_5$  代表苯基; X 代表氯、溴或碘原子)



(其中, R 代表氢原子或含 $\leq 20$ 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基, 且多个 R 基团可相同或不同; X 代表氯、溴或碘原子)



(其中, R 代表氢原子或含 $\leq 20$ 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基; X 代表氯、溴或碘原子)

它们可单独使用或两种或两种以上合用。

用于上述活性聚合反应的具有一个引发点的引发剂因聚合方式而异。在原子转移自由基聚合情况下, 使用具有一个高活性碳-卤键的有机卤化物或磺酰卤化合物(如上述关于(K-a)所述)作为引发剂。在使用诸如氮氧化物等自由基封端剂的活性自由基聚合技术中或在利用钴-卟啉配合物等的活性自由基聚合技术中, 可用过氧化物(如过氧化苯甲酰)或偶氮化合物(如偶氮二异丁腈或偶氮二异戊腈)作为引发剂。

仅在分子链一端具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物也可以是在分子链一端具有交联性甲硅烷基而在分子链另一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物, 它可用相应于制备组分(A1)的方法(F)的使用具有交联性甲硅烷基的有机卤化物的方法制得, 无论是该化合物本身, 或所述卤素转化为除交联性甲硅烷

基外的基团。

同样，仅在分子链一端具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物也可以这样制备：通过使用具有链烯基的有机卤化物的方法制备在分子链一端具有链烯基而在分子链另一端具有高活性碳-卤键的乙烯基聚合物，然后用上述技术将链烯基转化为交联性甲硅烷基。

如前所述，经所述方法〔I〕或方法〔G-a〕、〔G-b〕、〔H-a〕、〔H-b〕等制得的仅在分子链一端具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物，其交联性甲硅烷基不必存在于严格意义上的末端，而可能仅位于末端附近。但是，这种聚合物的添加效应基本上与严格地在末端具有所述基团的聚合物的添加效应并无不同。因此，这种聚合物包含在用作本发明第四方面的活性增塑剂(E)主要组分的仅在分子链一端具有通式(1)所示交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物的概念中。

上述活性增塑剂(E)的仅在分子链一端具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物可用前面所述方法的任意组合加以制备，但作为典型的制备技术，可有相应于前面关于组分(A1)所述方法A和B。

以平均具有不少于1.1个通式(1)所示交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(A4)为100重量份计，活性增塑剂(E)的添加量为5-150重量份，较佳为10-120重量份，更佳为20-100重量份。添加量在5重量份以下时，增塑剂的预期效应表现不出来。如果超过150重量份，固化产物的机械强度不充分。

本发明的第四方面的可固化组合物可补充类似于本发明第一方面所提到的各种任选的组分。

本发明的第四方面的可固化组合物可制成一组分系统，以至于全部组分预先混合和密封，并在使用或安装后整个在原处被大气中的水分固化，或制成二组分系统，以至于固化剂包括固化催化剂、填充剂、增塑剂、水等，在使用前将聚合物组合物混合。

本发明的第四方面的可固化组合物有广谱的用途，例如密封剂，如建筑弹性密封剂、复合玻璃密封剂、电/电子元件材料密封剂如太阳能电池背部密封剂等，电绝缘材料如导体/电缆绝缘护皮等，粘合剂，自粘剂、弹性粘合剂，涂料，粉末涂料，涂料添加剂，泡沫，电/电子铸封料，薄膜，垫衬，封装化合物，各种模塑化合物，防锈剂，用于金属丝增强玻璃或层压玻璃边缘(切割边缘)的防水密封剂等。

### 《本发明的第五方面》

现在描述本发明第五方面的可固化组合物。

本发明第五方面的可固化组合物包含 (A5) 具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物, 和 (F) 含硅烷醇的化合物。

#### 〔(A5) 组分乙烯基聚合物〕

本发明第五方面的 (A5) 组分是具有活性自由基聚合制成的主链和平均每分子至少一个通式 (1) 所示交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物, 它本身通过硅氧烷键交联和固化。

除了  $R^1$  和  $R^2$  可以相同或不同地各代表含 1-20 个碳原子的烷基、含 6-20 个碳原子的芳基或含 7-20 个碳原子的芳烷基外, 代表交联性甲硅烷基 (A5) 的通式 (1) 与本发明的第一方面中代表交联性甲硅烷基 (A1) 的通式 (1) 相同。

每分子聚合物应包含至少一个通式 (1) 的交联性甲硅烷基。当平均每分子的交联性甲硅烷基数目少于 1 时, 不能得到充分固化的产物。提供充分固化产物所需要的每分子通式 (1) 交联性甲硅烷基数目一般是 1.1-5, 较佳为 1.2-4, 更佳为 1.3-3。

构成其主链的单体无特别限制, 只要是乙烯基单体即可, 包括关于本发明的第一方面所提到的单体化合物。

从物理性质的角度来看, 具有平均不少于 1.1 个上述交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物较佳为用在各种单体中其比例不少于 40 重量%的(甲基)丙烯酸单体合成的(甲基)丙烯酸聚合物。更佳为用在各种单体中其比例不少于 30 重量%的丙烯酸单体合成的丙烯酸聚合物。

具有平均不少于 1.1 个所述交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物的数均分子量无特别限制, 但较佳为 500-100000。分子量低于 500 时, 乙烯基聚合物的内在特性几乎不能证明, 高于 100000 时, 有时难以操作。

具有平均不少于 1.1 个所述交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物的分子量分布 (即数均分子量 ( $M_w$ ) 与重均分子量 ( $M_n$ ) 之比 ( $M_w/M_n$ ) 无特别限制。但是, 为了控制可固化组合物的粘度足够低而有利于操作, 同时确保必须的固化物理性质, 以窄的分子量分布为佳。分子量分布值较佳为低于 1.8, 更佳为不大于 1.7, 更佳为不大于 1.6, 更佳为不大于 1.5, 更佳为不大于 1.4, 更佳为不大于 1.3。

分子量分布测定最通用的是凝胶渗透色谱法(GPC)。用聚苯乙烯凝胶柱,以氯仿或 THF 作移动相,在聚苯乙烯等效(equivalent)基础上可测定数均分子量等。

用作本发明的第五方面的组分(A5)的乙烯基聚合物用活性聚合反应进行制备。与自由基聚合反应等不同,该聚合技术在引入交联性甲硅烷基上提供精确的控制。因为作为活性聚合的特征,交联性甲硅烷基可以很高的随机性引入聚合的末端或末端区域,不仅模量的减少、而且凝胶组分的增加均易做到。而且,因为自由基聚合的“活性”方式,作为聚合物粘度主要决定因素的分子量分布可降低至聚合物和可固化组合物粘度有效降低的程度。

但是,模量的降低有一限度,它只是用主链可用活性聚合反应合成的具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(A5)才能实现。本发明的第五方面的特征为:将主链可用活性聚合反应合成的至少在其一端具有交联性甲硅烷基的乙烯基聚合物(A5)与下文所述含硅烷醇化合物(F)合用,从而与用常规自由基聚合技术合成的乙烯基聚合物相比,模量降低效应增大。

上面所述活性聚合技术包括阴离子聚合、活性阳离子聚合和活性自由基聚合技术,任何这些技术均可在本发明的第五方面不加限制地采用。向乙烯基聚合物引入所述交联性甲硅烷基的方法无特别限制,各种技术均可采用。

但是,从单体普遍性和易于控制的角度出发,较佳为包括直接向主链引入交联性甲硅烷基的活性自由基聚合技术以及包括以一个或一个以上反应步骤合成具有能转化为交联性甲硅烷基的特定官能团并将该特定官能团转化为交联性甲硅烷基的技术。特别以原子转移自由基聚合为佳。活性自由基聚合技术的优点在于:尽管它也是一种自由基聚合反应的方法,该方法一般因其高速聚合和自由基-自由基偶联所致的高度终止倾向等而被认为几乎不能控制,但是,活性自由基聚合技术并不容易发生终止反应,因此聚合物的分子量分布窄( $M_w/M_n=1.1-1.5$ ),其优点还在于通过调节单体-引发剂负荷比可自由地控制分子量。

因为能得到分子量分布窄并且粘度低的聚合物,并能在或多或少预定的位置引入具有给定官能团的单体,因此对于制备所述具有特定官能团的乙烯基聚合物来说,活性自由基聚合是一个更好的方法。

作为制备组分(A5)的特定技术,可提到除了用活性聚合方式外的相应于本发明第一方面所描述的各种方法。典型的方法是相应于关于组分(A1)所述的上述合成方法 A 和 B。

当特别要求从本发明第五方面的可固化组合物可得到的固化产物具有橡胶样性质时，至少一个交联性甲硅烷基以存在于分子链末端为佳，因为被认为与橡胶特性有关的交联点之间的分子质量可以较大。更佳为聚合物在分子链的两端具有交联性甲硅烷基。更佳为，所有交联性甲硅烷基存在于分子链末端。

〔组分(F)的含硅烷醇化合物〕

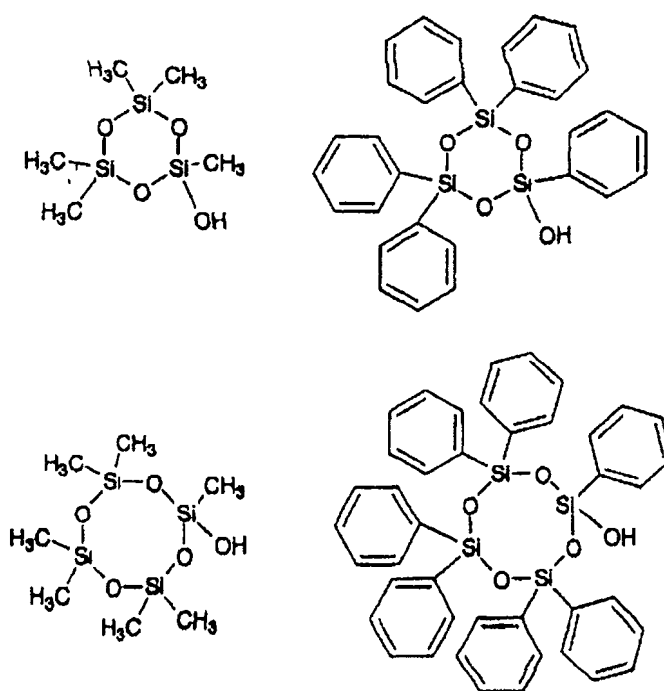
本发明第五方面上下文中的“含硅烷醇化合物”是分子内具有一个硅烷醇基团的化合物(I)和/或能与水分反应得到分子内具有一个硅烷醇基团的化合物的化合物(II)。无论这些化合物单独使用或合用均可。

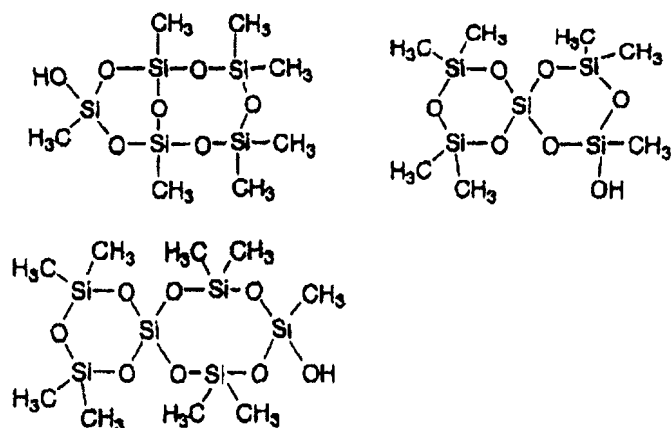
分子内具有一个硅烷醇基团的化合物(I)即本发明中所用的组分(F)之一无特别限制，但包括如下所示化合物：

可用式  $(R'')_3\text{SiOH}$  表示的化合物(其中， $R''$ 可以相同或不同，各表示取代或未取代的烷基或芳基)，如

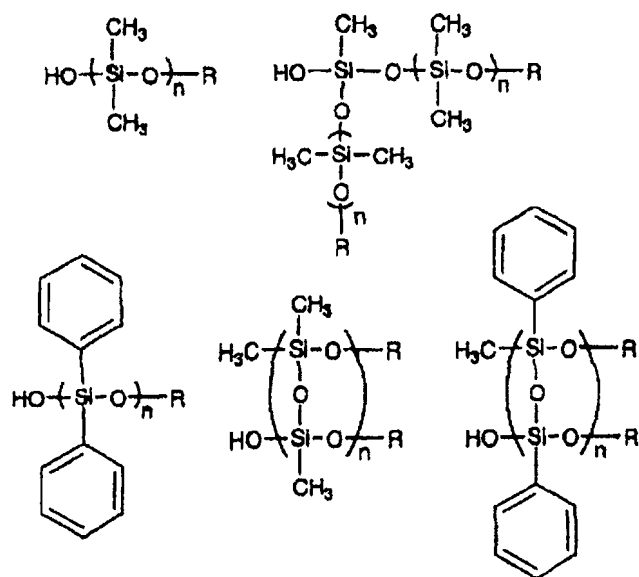
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{SiOH}$ ,  $(n\text{-Bu})_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{sec-Bu})_3\text{SiOH}$ ,  $(t\text{-Bu})_3\text{SiOH}$ ,  $(t\text{-Bu})\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{OH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OH}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  
(上述结构式中， $\text{C}_6\text{H}_5$ 代表苯基； $\text{C}_{10}\text{H}_7$ 代表萘基)；

含硅烷醇的环状聚硅氧烷化合物，如

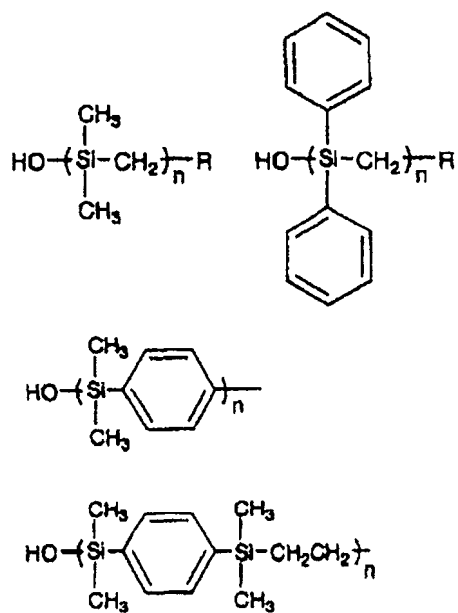




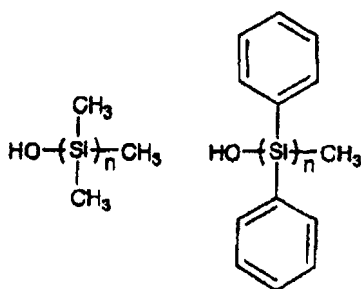
含硅烷醇的线性聚硅氧烷化合物，如



其主链为含硅和碳原子的聚合物并各在分子链末端具有硅烷醇基团的化合物；

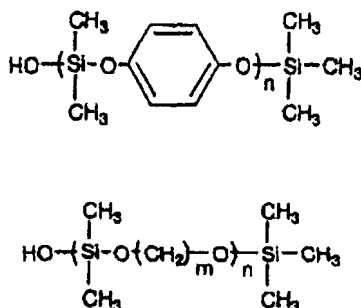


其主链为聚硅烷且各在分子链末端具有硅烷醇基团的化合物；



和

其主链为含硅、碳和氧原子的聚合物且各在分子链末端具有硅烷醇基团的化合物，如



这些化合物中，较佳为如下通式(48)所示化合物。



(其中  $R^{26}$  代表含 1-20 个碳原子的烃基，多个  $R^{26}$  基团可以相同或不同)

$R^{26}$  基团较佳为甲基、乙基、乙烯基、叔丁基或苯基，更佳为甲基。

从易得到和加入的效果出发，这些化合物中以低分子量化合物为佳，如  $(CH_3)_3SiOH$ 。

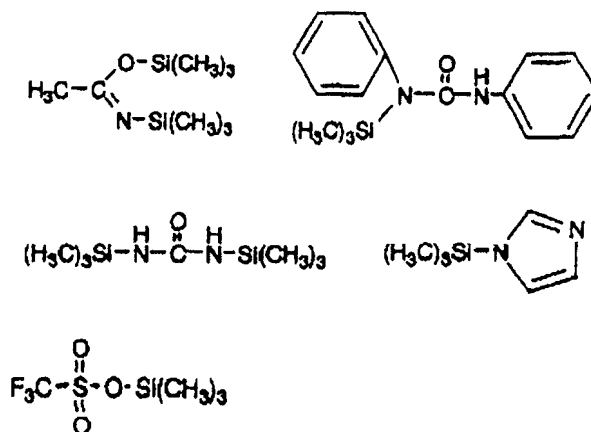
上述具有一个硅烷醇基团的化合物，即化合物(I)，似乎与乙烯基聚合物(A5)的交联性甲硅烷基或交联时形成的硅氧烷键反应，减少交联数，从而赋予固化产物柔韧性。

能与水分反应得到分子内具有一个硅烷醇基团的化合物的化合物(II)，一种组分(F)，无特别限制，但较佳为能与水分反应得到上述通式(48)所示含硅烷醇化合物(作为水解产物)。此化合物包括(但不限于)下面的化合物及下文所述通式(49)所示化合物。

因此，使用如下化合物有益：N, O-二(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、N-(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、二(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺、N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺、二(三甲基甲硅烷基)脲、N-(叔丁基二甲基甲硅烷基)N-甲基

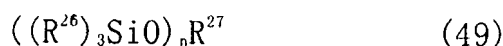


三氟乙酰胺、(N,N-二甲基氨基)三甲基硅烷、(N,N-二乙基氨基)三甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、N-(三甲基甲硅烷基)咪唑、三氟甲烷磺酸三甲基甲硅烷基酯、三甲基甲硅烷基苯酚醚、三甲基甲硅烷基-n-辛醇、三甲基甲硅烷基-2-乙基己醇、三(三甲基甲硅烷基)甘油、三(三甲基甲硅烷基)三羟甲基丙烷、三(三甲基甲硅烷基)季戊四醇、四(三甲基甲硅烷基)季戊四醇、



从水解产物的硅烷醇含量出发，特别优选的是  $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ 。

能与水分反应得到每分子具有一个硅烷醇基团的化合物的较佳化合物(II)，所述的组分(F)之一，不仅包括上述化合物，而且包括如下通式(49)所示化合物。



(其中， $\text{R}^{26}$  意义同上； $n$  代表正数； $\text{R}^{27}$  代表除去部分或全部活泼氢的来自含活泼氢化合物的基团)

$\text{R}^{28}$  较佳为甲基、乙基、乙烯基、叔丁基或苯基，更佳为甲基。

$(\text{R}^{26})_3\text{Si}$  基团较佳为三甲基甲硅烷基；所有三个  $\text{R}^{26}$  均为甲基。此外， $n$  较佳为 1-5。

产生  $\text{R}^{27}$  的含活泼氢化合物无特别限制，但包括醇类，如甲醇、乙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正辛醇、2-乙基己醇、苄醇、乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、聚丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等；酚类，如苯酚、甲酚、双酚 A、氢醌等；羧酸类，如甲酸、乙酸、丙酸、月桂酸、棕榈酸、硬脂酸、山萘酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、山梨酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、马来酸、苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸等；氨；胺，如甲胺、二甲胺、

乙胺、二乙胺、正丁胺、咪唑等；酰胺类，如乙酰胺、苯甲酰胺等；脲类化合物，如尿素、N,N'-二苯基脲等；酮类，如丙酮、乙酰基丙酮、2,4-庚二酮等。

将所述含活泼氢的化合物与兼具 $(R^{26})_3Si$ 基团( $R^{26}$ 意义同上)和卤素或能与活泼氢反应的其他基团的称作甲硅烷基化剂的化合物(如三甲基甲硅烷基氯或二甲基叔丁基氯)进行反应，可以得到通式(49)所示的能与水分反应得到分子内具有一个硅烷醇基团的化合物(II)。

通式(49)所示化合物包括(但不限于)烯丙氧基三甲基硅烷、N,O-二(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、N-(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、二(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺、N-甲基-N-三甲基甲硅烷基三氟乙酰胺、二(三甲基甲硅烷基)脲、N-(叔丁基二甲基甲硅烷基)-N-甲基三氟乙酰胺、(N,N-二甲基氨基)三甲基硅烷、(N,N-二乙基氨基)三甲基硅烷、六甲基二硅氮烷、1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、N-(三甲基甲硅烷基)咪唑、三氟甲烷磺酸三甲基甲硅烷基酯、三甲基甲硅烷基苯酚醚、三甲基甲硅烷基-n-辛醇、三甲基甲硅烷基-2-乙基己醇、三(三甲基甲硅烷基)甘油、三(三甲基甲硅烷基)三羟甲基丙烷、三(三甲基甲硅烷基)季戊四醇和四(三甲基甲硅烷基)季戊四醇。它们可独立使用或两种或两种以上合用。

此外，也可有益地使用可以通式 $((CR^{28})_3SiO)(R^{29}O)_s)_tZ$ (其中， $R^{28}$ 可以相同或不同地各代表取代或未取代的一价烃基或氢原子； $R^{29}$ 代表含1-8个碳原子的二价烃基；s和t代表正数，s为1-6， $s \times t$ 不小于5；Z代表一价至六价有机基团)表示的化合物，例如

$CH_3O(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ ,  $CH_2=CHCH_2(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ ,  $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_5Si(CH_3)_3$ ,  $(CH_3)_3SiO(CH_2CH(CH_3)O)_7Si(CH_3)_3$ 等。

它们可单独使用或两种或两种以上合用。

关于能与水分反应得到分子内具有一个硅烷醇基团的化合物的所述化合物(II)，较佳的活泼氢化合物为酚类、酰胺类和醇类，更佳为具有羟基的酚类和醇类，因为这些化合物对储存稳定性、耐候性和其他性质无不良影响。

上述化合物中，较佳的为N,O-二(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、N-(三甲基甲硅烷基)乙酰胺、三甲基甲硅烷基苯酚醚、三甲基甲硅烷基-n-辛醇、三甲基甲硅烷基-2-乙基己醇、三(三甲基甲硅烷基)甘油、三(三甲基甲硅烷基)三羟甲基丙烷、三(三甲基甲硅烷基)季戊四醇和四(三甲基甲硅烷基)季戊四醇。

能与水分反应得到分子内具有一个硅烷醇基团的化合物的所述化合物(II)

在储存中(固化中或固化后)与水分反应,得到每分子具有一个甲硅烷基的化合物。似乎这样得到的具有一个甲硅烷基的化合物与乙烯基聚合物(A5)的交联性甲硅烷基或其交联时形成的硅氧烷键反应,以减少交联数,从而赋予固化产物柔韧性。

含硅烷醇化合物作为组分(F)的加入量可按照所期望的固化产物的物理性质进行调节。

按乙烯基聚合物(A5)为 100 重量份计,含硅烷醇化合物作为组分(F)的加入量可为 0.1-50 重量份,较佳为 0.3-20 重量份,更佳为 0.5-10 重量份。低于 0.1 重量份时,体现不出加入(F)的效应。超过 50 重量份时,交联不充分,固化产物的强度和凝胶部分降低较大。

在乙烯基聚合物(A5)中加入上述含硅烷醇化合物(F)的时间选择无特别限制。因此,可在乙烯基聚合物(A5)制备阶段或可固化组合物制备阶段加入组分(F)。

本发明第五方面的可固化组合物可补充如关于本发明第一方面所述各种任选的组分。

本发明的第五方面的可固化组合物可制成一组分系统,以至于全部组分预先混合和密封,并在使用或安装后整个在原处被大气中的水分固化,或制成二组分系统,以至于固化剂包括固化催化剂、填充剂、增塑剂、水等,在使用前将聚合物组合物混合。

本发明的第五方面的可固化组合物有广谱的用途,例如密封剂,如建筑弹性密封剂、复合玻璃密封剂、电/电子元件材料密封剂如太阳能电池背部密封剂等,电绝缘材料如导体/电缆绝缘护皮等,粘合剂,自粘剂、弹性粘合剂,涂料,粉末涂料,涂料添加剂,泡沫,电/电子铸封料,膜,垫衬,封装化合物,各种模塑化合物,防锈剂,用于金属丝增强玻璃或层压玻璃边缘(切割边缘)的防水密封剂等。

#### 实施本发明的最佳方式

下面的实施例和比较例进一步详细阐述本发明,但是,要理解的是,这些实施例决不限本发明的范围。

下面的实施例和比较例中,所有“份”和“%”分别是“重量份”和“重量%”。

参见下面的实施例，“数均分子量”和“分子量分布(重均分子量与数均分子量之比)”是用基于聚苯乙烯标准的凝胶渗透色谱法(GPC)测得的值。用填充了交联性聚苯乙烯凝胶的柱作为 GPC 柱，用氯仿作为 GPC 溶剂。

#### 关于本发明第一方面的实施例

##### (制备例 1)

在装有回流冷凝器和搅拌器的 10 升可分离型烧瓶中装上 CuBr (28.0g, 0.195mol)。用氮气吹扫后，加入乙腈(559ml)，将混合物在 70℃油浴上搅拌 15 分钟。然后，加入丙烯酸丁酯(1.00kg)、2,5-二溴己二酸二乙酯(117g, 0.325mol)和五甲基二亚乙基三胺(下文简称为三胺)(1.70ml, 1.41g, 8.14mmol)，开始反应。在持续搅拌 70℃加热下，经 175 分钟连续滴加丙烯酸丁酯(4.00kg)。在滴加丙烯酸丁酯过程中再加入三胺(8.50ml, 7.06g, 40.7mol)。反应开始 370 分钟后，加入 1,7-辛二烯(1.57L, 1.17kg, 7.10mol)和三胺(20.4ml, 16.9g, 97.7mmol)，整个混合物在 70℃加热下搅拌 220 分钟。

将反应混合物用己烷稀释，流经活化氧化铝柱，减压蒸去挥发性物质，从中得到链烯基封端的聚合物(聚合物(1))。此聚合物(1)的数均分子量为 21300，分子量分布值为 1.3。

在装有冷凝器的 2 升可分离型烧瓶中装上聚合物(1)(0.73kg)、苯甲酸钾(25g)和 N,N-二甲基乙酰胺(0.7L)，将混合物于 70℃氮气下搅拌 12 小时。减压蒸去 N,N-二甲基乙酰胺，残渣用甲苯稀释，用活化氧化铝柱处理，除去甲苯不溶性物质(KBr 和过量苯甲酸钾)。然后减压蒸去滤液的挥发性部分，得到聚合物(2)。

在装有冷凝器的 2 升圆底烧瓶中装上聚合物(2)(0.73kg)、硅酸铝(150g, Kyowa Chemical 产品, Kyowaad 700 PEL)和甲苯(4.0L)，将混合物于 100℃氮气下搅拌 5 小时。然后滤去硅酸铝，减压蒸去滤液中的甲苯，得到聚合物(3)。

在 1 升的耐压反应瓶中装上聚合物(3)(390g)、二甲氧基甲基氢化硅烷(36.0ml, 0.292mol)、原甲酸甲酯(7.10ml, 0.065mol)和铂(0)-1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷复合物。然而，铂催化剂的用量为相应于聚合物的链烯基的  $10^{-2}$  摩尔当量。将此反应混合物于 100℃加热 400 分钟。然后减压蒸去混合物的挥发性部分，得到甲硅烷基封端的聚合物(聚合物(4))。此聚合物的数均分子量(GPC 法，聚苯乙烯当量)为 246000，分子量分布值为 1.5。用

<sup>1</sup>H NMR 分析测得每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 3.0。

### (制备例 2)

在装有回流冷凝器和搅拌器的 2 升可分离型烧瓶中装上 CuBr (22.4g, 0.156mol), 然后用氮气吹扫。加入乙腈 (112ml), 将混合物在 70℃ 油浴上搅拌 30 分钟。然后, 加入丙烯酸丁酯 (0.20kg)、2-溴丙酸甲酯 (86.9g, 0.520mol) 和五甲基二亚乙基三胺 (下文简称为三胺) (0.19ml, 0.18g, 1.04mmol), 开始反应。在持续搅拌 70℃ 加热下, 经 150 分钟连续滴加丙烯酸丁酯 (0.80kg)。在滴加丙烯酸丁酯过程中再加入三胺 (1.81ml, 1.71g, 9.88mol)。整个混合物在 70℃ 加热下搅拌 230 分钟。

将反应混合物用甲苯稀释, 流经活化氧化铝柱, 减压蒸去挥发性物质, 从中得到链烯基封端的聚合物 (聚合物 (5))。此聚合物 (5) 的数均分子量为 2600, 分子量分布值为 1.18。

在装有冷凝器的 2 升可分离型烧瓶中装上聚合物 (5) (0.937kg)、乙酸钾 (73.5g) 和 N,N-二甲基乙酰胺 (0.8L), 将混合物于 70℃ 氮气下搅拌 5 小时。减压蒸去 N,N-二甲基乙酰胺, 残渣用甲苯稀释, 用活化氧化铝柱处理, 除去甲苯不溶性物质 (KBr 和过量苯甲酸钾)。然后减压蒸去滤液的挥发性部分, 得到聚合物 (6)。

### (实施例 1)

将 100 份制备例 1 中得到的聚合物 (4)、3 份三丙烯酸季戊四醇酯 ( $(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ )、50 份作为增塑剂的聚合物 (6) 和 100 份作为填充剂的 Calfine 100 (Maruo Calcium 产品) 搅拌混合。然后加入 2 份  $\gamma$ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 1 份 Sn(IV) 催化剂 (二乙酰基丙酮化二丁锡), 搅拌, 将整个混合物脱气, 模塑, 得到约 2mm 厚片状固化产物和在玻璃片上的最大厚度约 5mm 的平凸形固化产物。固化的进行系将各产品在阳光室内环境 (近窗户) 放置 2 天, 再于 50℃ 放置 3 天。固化后, 用指触法测试片材的残余粘性 (表面粘性), 然后将其置于户外。固化后立即用氙耐气候-0-测量仪 (xenon weather-o-meter, Suga Testing Instruments 产品, SX120 型, 照度 180W, 黑板温度 63℃, 降水时间 18 分钟, 整个辐射时间为 2 小时) 通过玻璃照射平凸产品 500 小时。然后将样品进行人工剥离试验。结果见表 1。

## (实施例 2)

除了用三丙烯酸三羟甲基丙烷酯 ( $(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ ) 代替实施例 1 中所用的三丙烯酸季戊四醇酯外, 其他如实重复实施例 1 的步骤, 以制备固化产物。评价也与实施例 1 同样进行。结果见表 1。

## (比较例 1)

除了省去实施例 1 中所用的三丙烯酸季戊四醇酯外, 其他以与实施例 1 同样的方式制备和评价固化产物。结果见表 1。

表 1 使用光可固化物质(B)时的固化表面情况

	实施例 1	实施例 2	比较例 1
光可固化物质	三丙烯酸季戊四醇酯	三丙烯酸三羟甲基丙烷酯	-
残余粘性	○	○	△
人工剥离试验			
(开始)	○	○	○
(500 小时后)	○	○	△

表 1 中, 残余粘性: 不粘  $\leftarrow \bigcirc > \bigcirc > \triangle > \times \rightarrow$  粘

人工剥离试验: 内聚破坏 (CF)  $\leftarrow \bigcirc > \triangle > \times \rightarrow$  粘合破坏 (AF)

## 关于本发明第二方面的实施例

## (制备例 3)

在装有回流冷凝器和搅拌器的 10 升可分离型烧瓶中装上 CuBr (42.0g, 0.293mol), 接着用氮气吹扫。然后加入乙腈 (559ml), 将混合物在 70℃ 油浴上搅拌 45 分钟。然后, 加入丙烯酸丁酯 (1.00kg)、2,5-二溴己二酸二乙酯 (176g, 0.488mol) 和五甲基二亚乙基三胺 (下文简称为三胺) (2.00ml, 1.66g, 9.58mmol), 开始反应。在持续搅拌 70℃ 加热下, 经 190 分钟连续滴加丙烯酸丁酯 (4.00kg)。在滴加丙烯酸丁酯过程中再加入三胺 (6.00ml, 4.98g, 28.8mmol)。反应开始 310 分钟后, 加入 1,7-辛二烯 (1.44L, 1.07kg, 9.75mol) 和三胺 (20.5ml, 17.0g, 98.1mmol), 整个混合物在 70℃ 加热下搅拌 210 分钟。

将反应混合物用己烷稀释, 流经活化氧化铝柱, 减压蒸去挥发性物质, 从中得到链烯基封端的聚合物 (聚合物 (7))。此聚合物 (7) 的数均分子量为 14000,

分子量分布值为 1.3。

在装有冷凝器的 10 升可分离型烧瓶中装上聚合物 (7) (2.7kg)、苯甲酸钾(142g)和 N,N-二甲基乙酰胺(2.7L)，将混合物于 70℃氮气下搅拌 25 小时。减压蒸去 N,N-二甲基乙酰胺，残渣用甲苯稀释，用活化氧化铝柱处理，除去甲苯不溶性物质(KBr 和过量苯甲酸钾)。然后减压蒸去滤液的挥发性部分，得到聚合物 (8)。

在装有冷凝器的 2 升圆底烧瓶中装上聚合物 (8) (2.7kg)、硅酸铝(540g, Kyowa Chemical 产品, Kyowaad 700 PEL)和甲苯(2.7L)，将混合物于 100℃氮气下搅拌 5 小时。然后滤去硅酸铝，减压蒸去滤液中的甲苯，得到聚合物 (9)。

在 1 升的耐压反应瓶中装上聚合物 (9) (409g)、二甲氧基甲基氢化硅烷(27.0ml, 0.22mol)、原甲酸甲酯(8.0ml, 0.07mol)和铂(0)-1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷复合物。铂催化剂的用量为相应于聚合物的链烯基的  $10^{-1}$  摩尔当量。将此反应混合物于 100℃加热 1 小时。减压蒸去混合物的挥发性部分，得到甲硅烷基封端的聚合物(聚合物 (10))。此聚合物的数均分子量(GPC 法，聚苯乙烯当量)为 13900，分子量分布值为 1.4。用  $^1\text{H}$  NMR 分析测得每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 1.5。

### (实施例 3)

将 100 份制备例 3 中得到的聚合物 (10) 和 3 份桐油混合。然后于搅拌下加入 1 份 Sn(IV) 催化剂(二乙酰基丙酮化二丁锡)，将整个混合物减压脱气，模塑，得到约 2mm 厚片状固化产物。次日，用指触法测试片材的残余粘性。并且，将固化产物置于户外 1 个月。检查表面污垢程度。结果见表 2。

### (实施例 4)

除了用 5 份桐油代替 3 份外，用与实施例 3 同样的方式制备和评价固化产物。结果见表 2。

### (比较例 2)

除了省去配方中的桐油外，用与实施例 3 同样的方式制备和评价固化产物。结果见表 2。

表 2 使用空气氧化可固化物质(C)时的固化表面情况

	实施例 3	实施例 4	比较例 2
桐油(份)	3	5	0
残余粘性	◎	◎	△
污染, 1 个月后	◎	◎	○

表 1 中, 残余粘性: 不粘 ← ◎ > ○ > △ > × → 粘

污染: 清洁 ← ◎ > ○ > △ > × → 脏 (很多粘结物)

#### (实施例 5)

除了将样品置于室内环境 2 天再于 50℃放置 3 天进行固化外, 用与实施例 3 同样的方式制备固化产物。从片状固化产物冲出 No. 2 (1/3) 哑铃形试验片, 用 Shimadzu Corporation 的自动绘图仪进行拉伸试验 (测定条件: 23℃、200mm/分钟)。结果见表 3。

#### (实施例 6)

用与实施例 5 同样的固化条件制备类似于实施例 4 的固化产物, 并以实施例 5 同样的方式进行评价。结果见表 3。

#### (比较例 3)

用与实施例 5 同样的固化条件制备类似于比较例 2 的固化产物, 并以实施例 5 同样的方式进行评价。结果见表 3。

表 3 使用空气氧化可固化物质(C)时的抗拉性能

	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tmax (MPa)	Eb (%)
实施例 5	0.081	0.15	0.21	140
实施例 6	0.082	0.15	0.15	110
比较例 3	0.081	0.15	0.17	120

#### (实施例 7)



将实施例 3 中制备的固化片样品用各种醇酸树脂涂料涂覆，置于室内。预定时间后，用手指触摸涂层表面以评估固化程度。结果见表 4。

(实施例 8)

按实施例 7 对实施例 4 中所得的固化片进行评估。结果见表 4。

(比较例 4)

按实施例 7 对比较例 2 中所得的固化片进行评估。结果见表 4。

表 4 使用空气氧化可固化物质(C)时醇酸树脂涂料的可涂布性

涂料	实施例 7	实施例 8	比较例 4
Schakelverf	○/○	○/○	○/○
Rubbol AZ	○△/○	○△/○	△/○△
Sigmasolid 半光漆	○△/○	○△/○	△/○△

表 4 表示 1 天后的评估/7 天后的评估

○：完全固化；△：粘；×：未固化

所用的醇酸树脂涂料为：Schakelverf：Sigma 产品；Rubbol AZ：Akzo 产品；Sigmasolid 半光漆：Sigma 产品。

关于本发明第三方面的实施例

(制备例 4)

在装有回流冷凝器和搅拌器的 10 升可分离型烧瓶中装上 CuBr (42.0g, 0.293mol)，接着用氮气吹扫。然后加入乙腈(559ml)，将混合物在 70℃油浴上搅拌 45 分钟。然后，加入丙烯酸丁酯(1.00kg)、2,5-二溴己二酸二乙酯(176g, 0.488mol)和五甲基二亚乙基三胺〔下文简称为三胺〕(4.00 毫升 3.32g, 19.2mmol)，开始反应。在持续搅拌 70℃加热下，经 190 分钟连续滴加丙烯酸丁酯(4.00kg)。在滴加丙烯酸丁酯过程中再加入三胺(4.00ml, 3.32g, 0.0192mol)。反应开始 310 分钟后，加入 1,7-辛二烯(1.44L, 1.07kg, 9.75mol)

和三胺(20.5ml, 17.0g, 98.1mmol), 整个混合物在 70℃加热下搅拌 210 分钟。

将反应混合物用己烷稀释, 流经活化氧化铝柱, 减压蒸去挥发性物质, 从中得到链烯基封端的聚合物(聚合物(11))。此聚合物(11)的数均分子量为 14000, 分子量分布值为 1.3。

在装有冷凝器的 10 升可分离型烧瓶中装上聚合物(11) (2.7kg)、苯甲酸钾(142g)和 N,N-二甲基乙酰胺(2.7L), 将混合物于 70℃氮气下搅拌 25 小时。减压蒸去 N,N-二甲基乙酰胺, 残渣用甲苯稀释, 用活化氧化铝柱处理, 除去甲苯不溶性物质(KBr 和过量苯甲酸钾)。然后减压蒸去滤液的挥发性部分, 得到聚合物(12)。

在装有冷凝器的 2 升圆底烧瓶中装上聚合物(12) (2.7kg)、硅酸铝(540g, Kyowa Chemical 产品, Kyowaad 700 PEL)和甲苯(2.7L), 将混合物于 100℃氮气下搅拌 5 小时。然后滤去硅酸铝, 减压蒸去滤液中的甲苯, 得到聚合物(13)。

在 1 升的耐压反应瓶中装上聚合物(13) (760g)、二甲氧基甲基氢化硅烷(46.3ml, 0.38mol)、原甲酸甲酯(13.7ml, 0.13mol)和铂(0)-1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二乙烯基二硅氧烷复合物。铂催化剂的用量为相应于聚合物的链烯基的  $10^{-3}$  摩尔当量。将此反应混合物于 100℃加热 1 小时。减压蒸去混合物的挥发性部分, 得到甲硅烷基封端的聚合物(聚合物(14))。此聚合物的数均分子量(GPC 法, 聚苯乙烯当量)为 15000, 分子量分布值为 1.4。用  $^1\text{H}$  NMR 分析测得每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 2.0。

#### (制备例 5)

在装有回流冷凝器和搅拌器的 2 升可分离型烧瓶中装上 CuBr(22.4g, 0.156mol), 然后用氮气吹扫。加入乙腈(112ml), 将混合物在 70℃油浴上搅拌 30 分钟。然后, 加入丙烯酸丁酯(0.20kg)、2-溴丙酸甲酯(86.9g, 0.520mol)和五甲基二亚乙基三胺(下文简称为三胺) (0.19ml, 0.18g, 1.04mmol), 开始反应。在持续搅拌 70℃加热下, 经 150 分钟连续滴加丙烯酸丁酯(0.80kg)。在滴加丙烯酸丁酯过程中再加入三胺(1.81ml, 1.71g, 9.88mol)。整个混合物在 70℃加热下搅拌 230 分钟。

将反应混合物用甲苯稀释, 流经活化氧化铝柱, 减压蒸去挥发性物质, 从中得到链烯基封端的聚合物(聚合物(15))。此聚合物(15)的数均分子量为 2600, 分子量分布值为 1.18。

在装有冷凝器的 2 升可分离型烧瓶中装上聚合物〔15〕(0.937kg)、乙酸钾(73.5g)和 N,N-二甲基乙酰胺(0.8L),将混合物于 70℃氮气下搅拌 5 小时。减压蒸去 N,N-二甲基乙酰胺,残渣用甲苯稀释,用活化氧化铝柱处理,除去甲苯不溶性物质(KBr 和过量苯甲酸钾)。然后减压蒸去滤液的挥发性部分,得到聚合物〔16〕。

#### (实施例 9)

将 100 份制备例 4 中得到的聚合物〔14〕和一种高分子增塑剂 50 份混合,然后于搅拌下加入 1 份 Sn(IV)催化剂(二乙酰基丙酮化二丁锡),将整个混合物减压脱气,模塑,得到约 2mm 厚片状固化产物。固化的进行系将产品在室内环境放置 2 天,再于 50℃放置 3 天。从片状固化产物冲出 No.2 (1/3)哑铃形试验片,用 Shimadzu Corporation 的自动绘图仪进行拉伸试验(测定条件:23℃、200mm/分钟)。用 E 型粘度计(EHD3° 锥形  $\phi$  28)于 23℃进行粘度测定。结果见表 5。

#### (比较例 5)

用各种低分子增塑剂代替实施例 9 中所用的高分子增塑剂,按与实施例 9 同样的方式制备固化产物并作拉伸试验。按与实施例 9 同样的方式进行粘度测定。结果见表 5。

表 5 中,聚己二酸酯聚合物增塑剂是 Asahi Electric Works, Ltd. 的产品,聚丁烯增塑剂是 Idemitsu Petrochemical Co., Ltd. 的产品,烷基苯增塑剂是 Nippon Petrochemicals Co., Ltd. 的产品。

表 5 用高分子增塑剂(D)时组合物的粘性和初始拉伸性

	增塑剂		增塑剂的	粘度	M50	Tmax	Eb
			分子量	(Pa·s)			(%)
实 施 例 9	丙烯酸	聚合物〔16〕	2600	37	0.05	0.14	180
	聚己二酸酯	PN-280	3100	31	0.07	0.15	100
		PN-606	2700	28	0.08	0.20	130
		PN-260	2800	25	0.07	0.14	100
		PN-170	1800	16	0.06	0.14	120

比较例 5	苯二甲酸酯	DIO	390	6	0.05	0.07	70
		DOTP	394	6	0.05	0.07	70
	己二酸酯	DOA	370	3	0.05	0.07	70
		DINA	398	18	0.05	0.07	70
	苯三酸酯	TOTM	546	10	0.06	0.11	100
	癸二酸酯	DOS	426	3	0.06	0.07	70
	聚丁烯	聚丁烯 35H	720	44	0.07	0.14	100
	烷基苯	Alkene 100P	330	9	0.04	0.07	90
		Alkene 200P	325	7	0.05	0.15	140
	磷酸酯	磷酸三甲苯酯	368	8	0.07	0.08	60
参比值(空白)			-	58	0.16	0.26	90

## (实施例 10)

将实施例 9 中制成的一些固化片样品(哑铃形样品)放置在 150℃干燥器中,保持固定。预定时间后,取出样品,用与实施例 9 同样的方式进行拉伸试验。结果见表 6。

## (比较例 6)

将比较例 5 中制成的一些固化片样品(哑铃形样品)象实施例 10 一样放置在 150℃干燥器中,保持固定。预定时间后,取出样品,用与实施例 10 同样的方式进行拉伸试验。结果见表 6。

表 6 高分子增塑剂(D)对耐热性(拉伸性)的影响

	增塑剂		开始	1 周后	4 周后
实施例 10	聚合物[16]	M50 (MPa)	0.05	0.06	0.04
		Tb (MPa)	0.14	0.24	0.20
		Eb (%)	180	230	230
	PN-280	M50 (MPa)	0.07	0.10	0.19
		Tb (MPa)	0.15	0.20	0.34
		Eb (%)	100	100	90
	DOP	M50 (MPa)	0.05	0.13	0.19
		Tb (MPa)	0.07	0.22	0.38
		Eb (%)	70	90	90
	DINA	M50 (MPa)	0.05	0.13	0.17

实 施 例 6		Tb (MPa)	0.07	0.29	0.36
		Eb (%)	70	110	100
	TOTM	M50 (MPa)	0.06	0.05	0.09
		Tb (MPa)	0.11	0.12	0.15
		Eb (%)	100	120	90
	聚丁烯 35H	M50 (MPa)	0.07	0.08	0.13
		Tb (MPa)	0.14	0.22	0.26
		Eb (%)	100	120	100
	Alkene 100P	M50 (MPa)	0.07	0.08	0.13
		Tb (MPa)	0.14	0.22	0.26
		Eb (%)	100	120	100
	Alkene 100P	M50 (MPa)	0.04	0.15	0.21
		Tb (MPa)	0.07	0.28	0.38
		Eb (%)	90	100	90
	Alkene 200P	M50 (MPa)	0.05	0.12	0.18
		Tb (MPa)	0.15	0.28	0.37
		Eb (%)	140	130	100
对 比 值	空白	M50 (MPa)	0.16	0.15	0.18
		Tb (MPa)	0.26	0.29	0.41
		Eb (%)	90	100	110

(实施例 11)

将实施例 9 中制成的一些固化片样品(哑铃形样品)放置在阳光耐气候-0-测量仪(sunshine weather-o-meter, Suga Testing Instruments 产品, WEL-SUN-DC 型, 黑板温度 63℃, 降水时间 18 分钟/辐射时间 2 小时)中。预定时间后, 取出样品, 用与实施例 9 同样的方式进行拉伸试验。结果见表 7。

(比较例 7)

将比较例 5 中制成的一些固化片样品(哑铃形样品)放置在阳光耐气候-0-测量仪(sunshine weather-o-meter, Suga Testing Instruments 产品, WEL-SUN-DC 型, 黑板温度 63℃, 降水时间 18 分钟/辐射时间 2 小时)中。预定时间后, 取出样品, 用与实施例 11 同样的方式进行拉伸试验。结果见表 7。

表 7 高分子增塑剂(D)对耐候性(拉伸性)的影响

	增塑剂		开始	500 小时后
实 施	聚合物[16]	M50 (MPa)	0.05	0.05
		Tb (MPa)	0.14	0.15
		Eb (%)	180	170

例 11	PN-280	M50 (MPa)	0.07	0.08
		Tb (MPa)	0.15	0.15
		Eb (%)	100	90
比 较 例 7	DOP	M50 (MPa)	0.05	0.07
		Tb (MPa)	0.07	0.08
		Eb (%)	70	60
	DINA	M50 (MPa)	0.05	-
		Tb (MPa)	0.07	0.05
		Eb (%)	70	40
	TOTM	M50 (MPa)	0.06	-
		Tb (MPa)	0.11	0.04
		Eb (%)	100	30
	聚丁烯 35H	M50 (MPa)	0.07	0.08
		Tb (MPa)	0.14	0.14
		Eb (%)	100	80
	Alkene 100P	M50 (MPa)	0.04	0.06
		Tb (MPa)	0.07	0.09
		Eb (%)	90	80
	Alkene 200P	M50 (MPa)	0.05	-
		Tb (MPa)	0.15	0.05
		Eb (%)	140	20
参 比 值	空白	M50 (MPa)	0.16	0.16
		Tb (MPa)	0.26	0.27
		Eb (%)	90	90

## (实施例 12)

将实施例 9 中制备的一些固化片样品(哑铃形样品)用各种醇酸树脂涂料涂覆, 置于室内。预定时间后, 用手指触摸涂层表面以评估固化程度。结果见表 8。

## (比较例 8)

将比较例 5 中制备的一些固化片样品(哑铃形样品)用各种醇酸树脂涂料涂覆, 置于室内。象实施例 12 一样, 在预定时间后用手指触摸涂层表面以评估固化程度。结果见表 8。

表 8 高分子增塑剂(D)对醇酸树脂涂料涂布性的影响

	实施例 12		比较例 8		
	增塑剂	聚合物[16]	PN-280	聚丁烯 35H	DOP DOA
涂料					
Schakelverf		○/○	○/○	○/○	×/× ×/△

Rubbol AZ	△/○/△	△/△	×/△	×/×	×/△
Sigmasolid 半光漆	△/○/△	△/△	○△/○	×/×	×/×

表 8 表示 1 天后的评估/7 天后的评估

○：完全固化；△：粘；×：未固化

所用的醇酸树脂涂料为：Schakelverf：Sigma 产品；Rubbol AZ：Akzo 产品；Sigmasolid 半光漆：Sigma 产品。

#### 关于本发明第四方面的实施例

##### (制备例 6)

在装有回流冷凝器和搅拌器的 10 升可分离型烧瓶中装上 CuBr (42.0g, 0.293mol)。用氮气吹扫后，加入乙腈 (559ml)，将混合物在 70℃ 油浴上搅拌 45 分钟。然后，加入丙烯酸丁酯 (1.00kg)、2,5-二溴己二酸二乙酯 (176g, 0.488mol) 和五甲基二亚乙基三胺（下文简称为三胺）(2.00ml, 1.66g, 9.58mmol)，开始反应。在持续搅拌 70℃ 加热下，经 190 分钟连续滴加丙烯酸丁酯 (4.00kg)。在滴加丙烯酸丁酯过程中再加入三胺 (6.00ml, 4.98g, 288mmol)。反应开始 310 分钟后，加入 1,7-辛二烯 (1.44L, 1.07g, 9.75mol) 和三胺 (20.5ml, 17.0g, 98.1mmol)，整个混合物在 70℃ 加热下搅拌 210 分钟。

将反应混合物用己烷稀释，流经活化氧化铝柱，减压蒸去挥发性物质，从中得到链烯基封端的聚合物(聚合物 (17))。此聚合物 (17) 的数均分子量为 14000，分子量分布值为 1.3。

在装有冷凝器的 10 升可分离型烧瓶中装上聚合物 (17) (2.7kg)、苯甲酸钾 (142g) 和 N,N-二甲基乙酰胺 (2.7L)，将混合物于 70℃ 氮气下搅拌 25 小时。减压蒸去 N,N-二甲基乙酰胺，残渣用甲苯稀释，用活化氧化铝柱处理，除去甲苯不溶性物质 (KBr 和过量苯甲酸钾)。然后减压蒸去滤液的挥发性部分，得到聚合物 (18)。

在装有冷凝器的 2 升圆底烧瓶中装上聚合物 (18) (2.7kg)、硅酸铝 (540g, Kyowa Chemical 产品, Kyowaad 700 PEL) 和甲苯 (2.7L)，将混合物于 100℃ 氮气下搅拌 5 小时。然后滤去硅酸铝，减压蒸去滤液中的甲苯，得到聚合物 (19)。

在 1 升的耐压反应瓶中装上聚合物 (19) (409g)、二甲氧基甲基氢化硅烷 (27.0ml, 0.22mol)、原甲酸甲酯 (8.0ml, 0.07mmol) 和铂 (0)-1,1,3,3-四甲基

-1,3-二乙烯基二硅氧烷复合物。然而,铂催化剂的用量为相应于聚合物的链烯基的  $10^{-3}$  摩尔当量。将此反应混合物于  $100^{\circ}\text{C}$  加热 1 小时。然后减压蒸去混合物的挥发性部分,得到甲硅烷基封端的聚合物(聚合物(20))。此聚合物的数均分子量(GPC法,聚苯乙烯当量)为 13900,分子量分布值为 1.4。用  $^1\text{H NMR}$  分析测得每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 1.5。

#### (制备例 7) 溴基封端的聚丙烯酸丁酯的合成实施例

在装有回流冷凝器和搅拌器的 2 升可分离型烧瓶中装上  $\text{CuBr}$  (5.54g, 38.6mmol)。用氮气吹扫后,加入乙腈(73.8ml),将混合物在  $70^{\circ}\text{C}$  油浴上搅拌 30 分钟。然后,加入丙烯酸丁酯(132g)、2-溴丙酸甲酯(14.4ml, 0.129mol)和五甲基二亚乙基三胺(4.69ml, 0.022mol),开始反应。在持续搅拌  $70^{\circ}\text{C}$  加热下,经 90 分钟连续滴加丙烯酸丁酯(528g)。将整个混合物搅拌加热 80 分钟。

将反应混合物用甲苯稀释,流经活化氧化铝柱,减压蒸去挥发性物质,从中得到在分子链一端具有 Br 基团的聚丙烯酸丁酯(聚合物(21))。此聚合物(21)的数均分子量为 5800,分子量分布值为 1.14。

#### (制备例 8) 在分子链一端具有链烯基的聚丙烯酸丁酯的合成实施例

在装有冷凝器的 500ml 烧瓶中装上制备例 2 中所得的聚合物(21) (150g)、戊烯酸钾(8.29g)和  $\text{N,N}$ -二甲基乙酰胺(150ml),将混合物于  $70^{\circ}\text{C}$  搅拌 6 小时。减压蒸去  $\text{N,N}$ -二甲基乙酰胺,残渣用甲苯稀释,用活化氧化铝柱处理。蒸馏除去甲苯,得到聚合物。

将上述聚合物(20)、硅酸铝(4.0g, Kyowa Chemical 产品, Kyowaad 700 PEL)和甲苯(20ml)装入反应瓶,在氮气下  $100^{\circ}\text{C}$  搅拌 1 小时。然后滤去硅酸铝,滤液浓缩,得到在分子链一端具有链烯基的聚丙烯酸丁酯(聚合物(22))。此聚合物的数均分子量为 5800,分子量分布为 1.13,粘度为  $11\text{ Pa}\cdot\text{s}$  (E 型粘度计,  $23^{\circ}\text{C}$ )。

#### (制备例 9) 在分子链一端具有甲硅烷基的聚丙烯酸丁酯的合成实施例

在 30ml 的耐压反应瓶中装上制备例 7 中所得的聚合物(22) (9.4g)、二甲氧基甲基氢化硅烷(0.58ml, 4.7mmol)、原甲酸甲酯(0.17ml, 1.6mmol)和铂(0)-1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷复合物。铂催化剂的用量为相应



于聚合物的链烯基的  $10^{-4}$  摩尔当量。将此反应混合物于  $100^{\circ}\text{C}$  加热 1 小时。然后, 再加入二甲氧基甲基氢化硅烷(0.58ml, 4.7mmol)和铂(0)-1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二乙烯基二硅氧烷复合物(相应于聚合物的链烯基的  $2 \times 10^{-4}$  摩尔当量), 整个混合物于  $100^{\circ}\text{C}$  加热 1 小时。将此混合物浓缩, 得到在分子链一端具有甲硅烷基的聚丙烯酸丁酯(聚合物(23))。此聚合物的数均分子量为 6100, 分子量分布值为 1.18。每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 1.0。粘度为  $13 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (E 型粘度计,  $23^{\circ}\text{C}$ )。

#### (实施例 13)

将 100 份制备例 6 中得到的聚合物(20)和 50 份作为活性增塑剂的聚合物(23)混合, 然后于搅拌下加入 1 份  $\text{Sn(IV)}$  催化剂(二乙酰基丙酮化二丁锡), 将整个混合物减压脱气, 模塑, 得到约 2mm 厚片状固化产物。固化的进行系将样品在室内环境放置 1 天, 再于  $50^{\circ}\text{C}$  放置 1 天。然后, 测定凝胶组分。还测定 100 份聚合物(20)和 50 份聚合物(23)的混合物的粘度(E 型粘度计,  $23^{\circ}\text{C}$ )。结果见表 9。

#### (比较例 9)

除了用不具有甲硅烷基的非活性增塑剂(聚合物(22))代替实施例 13 中所用的活性增塑剂(23))之外, 按实施例 13 同样的方式制备和评估固化产物。还测定 100 份聚合物(20)和 50 份聚合物(22)的混合物的粘度(E 型粘度计,  $23^{\circ}\text{C}$ )。结果见表 9。

#### (参考例 1)

除了从处方中省略实施例 13 中所用的活性增塑剂(聚合物(23))外, 按实施例 13 同样的方式制备和评估固化产物。还单独测定(20)的粘度(E 型粘度计,  $23^{\circ}\text{C}$ )。结果见表 9。

表 9 使用活性增塑剂(E)时固化产物的凝胶组分和组合物粘度

	凝胶组分(%)	粘度( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
实施例 13	70	44
比较例 9	50	42

---

参考例 1	80	67
-------	----	----

(实施例 14)

除了将样品置于室内环境 2 天再于 50℃放置 3 天进行固化外，用与实施例 13 同样的方式制备固化产物。从片状固化产物冲出 No. 2 (1/3)哑铃形试验片，用 Shimadzu Corporation 的自动绘图仪进行拉伸试验(测定条件：23℃、200mm/分钟)。结果见表 10。

(比较例 10)

除了用与实施例 14 同样的方式进行固化和如实施例 14 所述将固化产物进行拉伸试验外，用与比较例 9 同样的方式制备固化产物。结果见表 10。

表 10 使用活性增塑剂(E)时固化产物的拉伸性能

	M50 (MPa)	M100 (MPa)	T <sub>max</sub> (MPa)	E <sub>b</sub> (%)
实施例 14	0.017	0.031	0.108	280
比较例 9	0.038	0.071	0.103	150

关于本发明第五方面的实施例

(制备例 10)

在装有回流冷凝器和搅拌器的 10 升可分离型烧瓶中装上 CuBr (28.0g, 0.195mol)。用氮气吹扫后, 加入乙腈(559ml), 将混合物在 70℃油浴上搅拌 15 分钟。然后, 加入丙烯酸丁酯(1.00kg)、2,5-二溴己二酸二乙酯(117g, 0.325mol)和五甲基二亚乙基三胺(下文简称为三胺)(1.70ml, 1.41g, 8.14mmol), 开始反应。在持续搅拌 70℃加热下, 经 175 分钟连续滴加丙烯酸丁酯(4.00kg)。在滴加丙烯酸丁酯过程中再加入三胺(8.50ml, 7.06g, 40.7mol)。反应开始 370 分钟后, 加入 1,7-辛二烯(1.57L, 1.17kg, 7.10mol)和三胺(20.4ml, 16.9g, 97.7mmol), 整个混合物在 70℃加热下搅拌 220 分钟。

将反应混合物用己烷稀释, 流经活化氧化铝柱, 减压蒸去挥发性物质, 从中得到链烯基封端的聚合物(聚合物(24))。此聚合物(24)的数均分子量为 21300, 分子量分布值为 1.3。

在装有冷凝器的 2 升可分离型烧瓶中装上聚合物(24)(0.73kg)、苯甲酸钾(25g)和 N,N-二甲基乙酰胺(0.7L), 将混合物于 70℃氮气下搅拌 12 小时。减压蒸去 N,N-二甲基乙酰胺, 残渣用甲苯稀释, 用活化氧化铝柱处理, 除去甲苯不溶性物质(KBr 和过量苯甲酸钾)。然后减压蒸去滤液的挥发性部分, 得到聚合物(25)。

在装有冷凝器的 2 升圆底烧瓶中装上聚合物(25)(0.73kg)、硅酸铝(150g, Kyowa Chemical 产品, Kyowaad 700 PEL)和甲苯(4.0L), 将混合物于 100℃氮气下搅拌 5 小时。然后滤去硅酸铝, 减压蒸去滤液中的甲苯, 得到聚合物(26)。

在 1 升的耐压反应瓶中装上聚合物(26)(390g)、二甲氧基甲基氢化硅烷(36.0ml, 0.292mol)、原甲酸甲酯(7.10ml, 0.065mmol)和铂(0)-1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙基二硅氧烷复合物。然而, 铂催化剂的用量为相应于聚合物的链烯基的  $10^{-2}$  摩尔当量。将此反应混合物于 100℃加热 400 分钟。然后减压

蒸去混合物的挥发性部分, 得到甲硅烷基封端的聚合物(聚合物〔27〕)。此聚合物的数均分子量(GPC 法, 聚苯乙烯当量)为 246000, 分子量分布值为 1.5。用  $^1\text{H}$  NMR 分析测得每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 3.0。

(制备例 11)

在 1 升的耐压反应瓶中装上制备例 10 中所得的聚合物(26)(300g)、二甲氧基甲基氢化硅烷(18.0ml, 0.146mmol)、原甲酸甲酯(4.97ml, 0.045mol)和铂(0)-1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-二乙烯基二硅氧烷复合物。铂催化剂的用量为相应于聚合物的链烯基的  $10^{-2}$  摩尔当量。将此反应混合物于  $100^\circ\text{C}$  加热 250 分钟。然后, 减压蒸去混合物的挥发成分, 得到甲硅烷基封端的聚合物(聚合物〔28〕)。此聚合物的数均分子量(GPC 法, 聚苯乙烯当量)为 246000, 分子量分布值为 1.5。用  $^1\text{H}$  NMR 分析测得每分子聚合物中引入的甲硅烷基的平均数为 1.2。

(实施例 15)

将 100 份制备例 10 中得到的聚合物〔27〕和 1 份含硅烷醇化合物  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$  混合, 然后加入 4 份  $\text{Sn(II)}$  催化剂(二辛酸亚锡)和月桂胺的混合物(混合比=3:1)。搅拌和真空脱气后, 制成 2mm 厚固化片。固化的进行系将样品在室内环境放置 2 天, 再于  $50^\circ\text{C}$  放置 3 天。从片状固化产物冲出 No. 2 (1/3) 哑铃形试验片, 用 Shimadzu Corporation 的自动绘图仪进行拉伸试验(测定条件:  $23^\circ\text{C}$ 、200mm/分钟)。结果见表 11。

(实施例 16)

除了用 1 份  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_7\text{SiMe}_3$  代替实施例 15 中所用的一份含硅烷醇化合物  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$  外, 用与实施例 15 同样的方式制备固化产物和进行拉伸试验。结果见表 11。

(实施例 17)

除了用 1 份  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSiMe}_3$  代替实施例 15 中所用的一份含硅烷醇化合物  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$  外, 用与实施例 15 同样的方式制备固化产物和进行拉伸试验。结果见表 11。

(实施例 18)

除了用 1 份  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OSiMe}_3$  代替实施例 15 中所用的一份含硅烷醇化合物  $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_6\text{H}_5$  外, 用与实施例 15 同样的方式制备固化产物和进行拉伸试验。结果见表 11。

(比较例 11)

除了省略实施例 15 中所用的含硅烷醇化合物外, 用与实施例 15 同样的方式制备固化产物和进行拉伸试验。结果见表 11。

(比较例 12)

除了采用制备例 11 中所得的聚合物 (28) 外, 用与比较例 11 同样的方式制备固化产物和进行拉伸试验。结果见表 11。

所有上述实施例和比较例中, 均用指触法检验固化产物的表面条件, 及评估表面粘性(残余粘性)。结果见表 11。

表 11 使用含硅烷醇化合物(F)时固化产物的抗拉性能和表面情况

	加入量 (份)	M50 (MPa)	M100 (MPa)	Tmax (MPa)	Eb (%)	残余 粘性
实施例 15	1.0	0.043	0.074	0.23	280	○
实施例 16	1.0	0.035	0.058	0.16	260	○
实施例 17	1.0	0.058	0.10	0.29	260	○
实施例 18	1.0	0.065	0.11	0.29	230	○
比较例 11	0	0.11	0.20	0.32	150	○
比较例 12	0	0.056	0.092	0.13	140	×

表 1 中, 残余粘性: 不粘←○>△>×→粘

#### 工业实用性

本发明第一方面的可固化组合物(组分如上所述)通过使用具有交联性甲基硅烷基的乙烯基聚合物作为可固化组分来降低可得到的固化产物的表面粘性(残余粘性)。

本发明第二方面的可固化组合物(其组分如上所述)通过使用具有交联性

甲硅烷基的乙烯基聚合物作为可固化组分使可得到的固化产物的表面粘性(残余粘性)降低,从而降低粘尘的倾向,及使醇酸涂料的涂布性得到改善,而且很好地保持满意的机械性能。

本发明第三方面的可固化组合物(组分如上所述)用具有交联性官能团的乙烯基聚合物赋予可得到的固化产物以长时间的耐热性和耐候性,并有利于用醇酸涂料涂覆固化产物。

本发明第四方面的可固化组合物(其组分如上所述)不仅在配方和施用阶段因粘性降低而改善加工性能,而且赋予固化产物柔韧性,并将因增塑剂迁移而产生的不良影响降到最低限度。

本发明第五方面的可固化组合物(其组分如上所述)粘度低,形成具有高凝胶组分、表面粘性低、模量低和延伸性高的柔韧性固化产物。