



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 370 009**

51 Int. Cl.:
C08L 71/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07792813 .3**

96 Fecha de presentación : **21.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2055741**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2009**

54 Título: **Composición endurecible.**

30 Prioridad: **22.08.2006 JP 2006-225201**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.12.2011

73 Titular/es: **ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED**
Shin-Marunouchi Building 1-5-1
Marunouchi Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405, JP

72 Inventor/es: **Yasuda, Teruhiko;**
Sunayama, Yoshitaka y
Enna, Genichirou

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 370 009 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición endurecible

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición endurecible.

10 Antecedentes de la técnica

Hasta el momento, se ha conocido un polímero que tiene al menos un grupo que contiene átomos de silicio que contiene un átomo de silicio que tiene un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable unido al mismo, y que puede reticularse formando un enlace de siloxano.

15 Como catalizador de endurecimiento para endurecer un polímero tal, se conocen diversos y, por ejemplo, el Documento de Patente 1 describe el uso de un compuesto metálico orgánico tal como dilaurato de dibutil estaño, octilato de estaño u octilato de plomo.

20 Además, el Documento de Patente 2 describe el uso de un ácido carboxílico y una amina o un derivado de amina en combinación.

Documento de Patente 1: JP-A-63-112642

Documento de Patente 2: Patente Japonesa Nº 3.122.775

25

Descripción de la invención**Problemas a resolver por la invención**

30 Sin embargo, existen los problemas de que un compuesto metálico orgánico que contiene estaño o plomo es caro y que un producto endurecido obtenido usando un compuesto de estaño orgánico como un catalizador de endurecimiento, probablemente experimente hinchamiento superficial cuando se repite un ciclo de humidificación y calentamiento y, por lo tanto, tiene una mala durabilidad.

35 Por otro lado, cuando se usan un ácido carboxílico y una amina o un derivado de amina en lugar del compuesto metálico, existe un problema de que la velocidad de endurecimiento de un polímero es lenta.

40 La presente invención se ha realizado en las circunstancias anteriores y tiene el objeto de proporcionar una composición endurecible que tenga una velocidad de endurecimiento alta y proporciona un producto endurecido que tiene buena durabilidad.

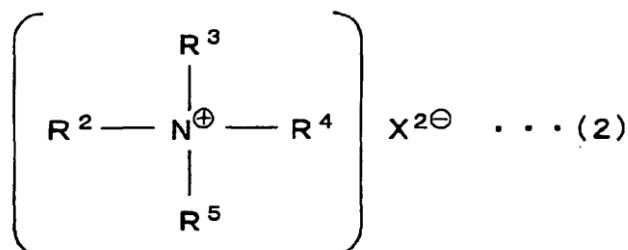
Medio para resolver los problemas

45 Para resolver los problemas anteriores, la composición endurecible de la presente invención comprende un polímero de oxialquileno (A) que tiene un grupo silicio reactivo, representado por la siguiente fórmula (1), y una sal de amonio cuaternario (B)



50 en la que R^1 es un grupo orgánico monovalente C_{1-20} que puede tener un sustituyente, X^1 es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y a es un número entero de 1 a 3; siempre que cuando están presentes múltiples R^1 , pueden ser iguales o diferentes entre sí y cuando están presentes múltiples X^1 , pueden ser iguales o diferentes entre sí.

55 La sal de amonio cuaternario (B) es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (2):

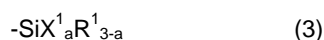


en la que cada uno de R² a R⁵ es independientemente un grupo hidrocarburo C₁₋₂₅ saturado o insaturado, ramificado o lineal, y X² es un ión de ácido orgánico, un ión de ácido inorgánico o un grupo hidroxilo.

5 En la fórmula (2), al menos 1 y como máximo 3 grupos entre R² y R⁵ son preferiblemente grupos hidrocarburo C₆₋₂₅ saturados o insaturados, lineales o ramificados, y al menos 1 grupo del resto de grupos es preferiblemente un grupo hidrocarburo C₁₋₅ saturado, lineal o ramificado.

10 La sal de amonio cuaternario (B) está contenida preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en masa por 100 partes en masa del polímero de oxialquileno (A).

15 El polímero de oxialquileno (A) es preferiblemente un polímero obtenido por una reacción de uretanización de un polímero (pP) que tiene una cadena de polioxialquileno y grupos hidroxilo, con un compuesto de isocianato (U) que tiene un grupo representado por la siguiente fórmula (3) y grupos isocianato y la relación del número total de grupos isocianato en el compuesto de isocianato (U) con el número total de grupos hidroxilo en el polímero (pP) (una relación molar de grupos isocianato/grupos hidroxilo), en la reacción de uretanización es preferiblemente de 0,80 a 1,10:



20 en la que R¹ es un grupo orgánico monovalente C₁₋₂₀ que puede tener un sustituyente, X¹ es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y a es un número entero de 1 a 3; siempre que cuando están presentes múltiples R¹, pueden ser iguales o diferentes entre sí y cuando están presentes múltiples X¹, pueden ser iguales o diferentes entre sí.

25 Contiene preferiblemente además un polímero acrílico (C) que tiene un grupo silicio reactivo representado por la siguiente fórmula (4) y una unidad monomérica de (met)acrilato de alquil éster:



30 en la que R⁴¹ es un grupo orgánico monovalente C₁₋₂₀ que puede tener un sustituyente, X⁴¹ es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y b es un número entero de 1 a 3; siempre que cuando están presentes múltiples R⁴¹, pueden ser iguales o diferentes entre sí y cuando están presentes múltiples X⁴¹, pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Efecto de la invención

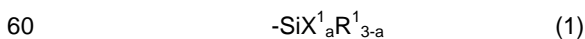
35 De acuerdo con la presente invención, es posible obtener una composición endurecible que tenga una alta velocidad de endurecimiento y proporcione un producto endurecido que tenga buena durabilidad. Aquí, "durabilidad" en la presente invención significa una naturaleza por la que puede evitarse el hinchamiento superficial cuando el producto endurecido se somete a un ciclo de humidificación y calentamiento de forma repetida.

40 Mejor modo para realizar la invención

Polímero de oxialquileno (a)

45 El polímero de oxialquileno (A) (denominado en este documento en lo sucesivo en ocasiones componente (A)) a usar en la presente invención es un polímero que tiene una cadena de polioxialquileno. Los ejemplos específicos de la cadena de polioxialquileno pueden ser, preferiblemente, una cadena de polioxietileno, una cadena de polioxipropileno, una cadena de polioxibutileno, una cadena de polioxihexileno, una cadena de polioxitetrametileno y "una cadena molecular compuesta de un producto copolimerizado de al menos dos éteres cíclicos". La cadena principal de polímero de oxialquileno (A) puede ser una cadena molecular compuesta de uno de ellos o puede ser una cadena molecular compuesta de una combinación de una pluralidad de ellos. Particularmente, el polímero de oxialquileno (A) es preferiblemente uno que tiene solamente una cadena de polioxipropileno sustancialmente como su cadena principal.

55 El polímero de oxialquileno (A) tiene un grupo silicio reactivo representado por la siguiente fórmula (1) como un sustituyente en su cadena lateral o en su extremo terminal. El grupo silicio reactivo está contenido más preferiblemente como un sustituyente en el extremo terminal. El grupo silicio reactivo puede unirse directamente a la cadena de polioxialquileno o puede unirse mediante otro grupo orgánico. En la fórmula (1), "a" es un número entero de 1 a 3.

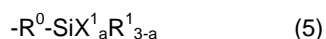


65 En la fórmula (1), R¹ es un grupo orgánico monovalente C₁₋₂₀ que puede tener un sustituyente. R¹ es preferiblemente un grupo alquilo que tiene como máximo 8 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo metilo. Cuando están presentes múltiples R¹ en la misma molécula, tales múltiples R¹ pueden ser iguales o diferentes entre sí.

En la fórmula (1), X¹ es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable. Aquí, un grupo hidrolizable significa un

sustituyente que está unido directamente a un átomo de silicio y es capaz de formar un enlace de siloxano por una reacción de hidrólisis y/o una reacción de condensación. El grupo hidrolizable puede ser, por ejemplo, un átomo halógeno, un grupo alcoxi, un grupo aciloxi o un grupo alqueniloxi. Cuando el grupo hidrolizable tiene átomos de carbono, el número de átomos de carbono es preferiblemente como máximo 6, más preferiblemente como máximo 4. X^1 es particularmente preferiblemente un grupo alcoxi que tiene como máximo 4 átomos de carbono o un grupo alqueniloxi que tiene como máximo 4 átomos de carbono. Más específicamente, X^1 es particularmente preferiblemente un grupo metoxi o un grupo etoxi. Cuando están presentes múltiples X^1 en la misma molécula, tales múltiples X^1 pueden ser iguales o diferentes entre sí.

El grupo silicio reactivo representado por la fórmula (1) se une preferiblemente a la cadena de polioxialquileno mediante un grupo orgánico divalente. En tal caso, el polímero de oxialquileno (A) se convierte en uno que tiene un grupo representado por la siguiente fórmula (5):



En la fórmula (5), R^1 , X^1 y a , incluyendo sus modos preferidos, tienen los mismos significados que en la fórmula (1). Aquí, R^0 es un grupo orgánico divalente. R^0 es preferiblemente un grupo alquileno C_{1-10} que puede tener un enlace éter, un enlace uretano, un enlace éster o un enlace carbonato.

Como el polímero de oxialquileno (A), es posible usar uno que tenga un grupo silicio reactivo representado por la fórmula (1), en el que 1, 2 ó 3 X^1 están unidos a un átomo de silicio.

Cuando al menos 2 X^1 están unidos a un átomo de silicio, dichos X^1 pueden ser iguales o diferentes entre sí. Además, cuando el polímero de oxialquileno (A) tiene múltiples grupos silicio reactivos de fórmula (1), pueden ser todos iguales, o al menos pueden contenerse 2 tipos diferentes de grupos.

El polímero de oxialquileno (A) preferiblemente tiene de 1 a 8, más preferiblemente de 1,1 a 5, más preferiblemente de 1,1 a 3, grupos silicio reactivos representados por la fórmula (1) por molécula del polímero. Cuando el número de los grupos silicio reactivos es como máximo 8, el alargamiento de un cuerpo endurecido obtenido endureciendo la composición endurecible resulta adecuado. Además, cuando el polímero de oxialquileno (A) tiene al menos un grupo silicio reactivo, es posible obtener una composición endurecible que tiene suficiente dureza y posibilidad de endurecimiento.

El polímero de oxialquileno (A) puede producirse, por ejemplo, introduciendo grupos silicio reactivos a un polímero que contiene una cadena de polioxialquileno (P) que tiene una cadena de polioxialquileno como su cadena principal y que tiene grupos hidroxilo, grupos insaturados o similares como grupos funcionales para introducir los grupos silicio reactivos.

En el polímero que contiene cadena de polioxialquileno (P), el número de grupos funcionales para introducir los grupos silicio reactivos es preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1,1 a 5, más preferiblemente de 1,1 a 3 grupos, por molécula del polímero (P). Cuando el número de grupos silicio reactivos es como máximo 8, el alargamiento de un cuerpo endurecido obtenido por endurecimiento de la composición endurecible resulta adecuado. Además, cuando el polímero de oxialquileno (A) tiene al menos un grupo silicio reactivo, es posible obtener una composición endurecible que tiene suficiente dureza y posibilidad de endurecimiento.

Entre tales polímeros que contienen cadenas de polioxialquileno (P), puede obtenerse un polímero que contiene cadena de polioxialquileno (pP) que tiene grupos hidroxilo, por ejemplo, mediante polimerización de apertura de anillo de un compuesto de éter cíclico en presencia de un catalizador y un iniciador. En tal caso, como el iniciador, es posible usar, por ejemplo, un compuesto hidroxilo que tiene al menos un grupo hidroxilo. El compuesto de éter cíclico puede ser, preferiblemente, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de hexileno o tetrahidrofurano. El catalizador puede ser, por ejemplo, un catalizador de metal alcalino, tal como un compuesto de potasio o un compuesto de cesio, un catalizador de complejo de cianuro metálico doble, un catalizador de porfirina metálica o un catalizador de un tipo de compuesto que contiene un enlace P=N, tal como un compuesto de fosfaceno.

El complejo de cianuro metálico doble es preferiblemente un complejo que tiene hexacianocobaltato de cinc como el componente principal y, especialmente, se prefiere un complejo de alcohol y/o éter. En tal caso, el éter es preferiblemente dimetiléter de etilenglicol (glima), dimetiléter de etilenglicoldimetiléter de dietilenglicol (diglima) o similares, particularmente preferiblemente glima desde el punto de vista de manejar el complejo durante la producción. El alcohol es preferiblemente t-butanol.

El polímero que contiene una cadena de polioxialquileno (pP) que tiene grupos hidroxilo preferiblemente tiene un peso molecular relativamente alto. Específicamente, el peso molecular medio en número (M_n) por grupo hidroxilo del polímero que contiene una cadena de polioxialquileno (pP) es preferiblemente de 1.000 a 20.000, particularmente preferiblemente de 3.000 a 15.000.

Usando el polímero que contiene una cadena de polioxialquileo (P) como materia prima, un método para introducir los grupos silicio reactivos representados por la fórmula (1) anterior en el mismo pueden ser, preferiblemente, los siguientes métodos (a), (b), (c) y (d).

5 “El polímero que contiene una cadena de polioxialquileo (P), que tiene grupos hidroxilo” a usar en los siguientes métodos es particularmente preferiblemente un poliol de polioxipropileno que tiene de 2 a 6 grupos hidroxilo. Además, entre tales polioles de polioxipropileno, se prefiere diol de polioxipropileno o triol de polioxipropileno.

10 (a): Un método para hacer reaccionar un compuesto de silano, representado por la siguiente fórmula (6), con un polímero que contiene una cadena de polioxialquileo que tiene grupos insaturados:



15 En la fórmula (6), R^1 , X^1 y a , incluyendo sus modos preferidos, tienen los mismos significados que en la fórmula (1).

El polímero que contiene una cadena de polioxialquileo que tiene grupos insaturados puede obtenerse, por ejemplo, mediante un método de hacer reaccionar un compuesto que tiene grupos funcionales y grupos insaturados, reactivo con grupos hidroxilo, con el polímero que contiene una cadena de polioxialquileo (pP) que tiene grupos hidroxilo. En tal caso, los grupos insaturados se unen a la cadena de polioxialquileo mediante un enlace éter, un enlace éster, un enlace uretano o un enlace carbonato. De otro modo, también es posible obtener un polímero que contiene una cadena de polioxialquileo que tiene grupos insaturados en su cadena lateral durante la polimerización de un óxido de alquileo, copolimerizando un compuesto epoxi que contiene un grupo insaturado, tal como aliglicidil éter, con el mismo.

25 Además, como el polímero que contiene una cadena de polioxialquileo que tiene grupos insaturados, también es posible usar de forma adecuada un polioxialquileo que tiene grupos insaturados, tal como monool de polioxipropileno con alilo terminal.

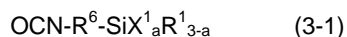
30 La reacción del polímero que contiene una cadena de polioxialquileo que tiene grupos insaturados con un compuesto de hidrosililo se realiza preferiblemente en presencia de un catalizador, tal como un catalizador de platino, un catalizador de rodio, un catalizador de cobalto, un catalizador de paladio o un catalizador de níquel. Entre ellos, se prefiere un catalizador de platino, tal como ácido cloropatínico, metal de platino, cloruro de platino o un complejo platino-olefina. Además, la reacción se realiza preferiblemente a una temperatura de 30 a 150 °C, más preferiblemente de 60 a 120 °C y el tiempo de reacción es preferiblemente unas pocas horas.

35 (b): Un método para realizar una reacción de uretanización de un compuesto de isocianato (U) que tiene un grupo representado por la siguiente fórmula (3) y grupos isocianato con el polímero que contiene cadena de polioxialquileo (pP) que tiene grupos hidroxilo:



40 En la fórmula, R^1 es un grupo orgánico monovalente C_{1-20} que puede tener un sustituyente, X^1 es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y a es un número entero de 1 a 3; siempre que cuando están presentes múltiples R^1 , pueden ser iguales o diferentes entre sí y cuando están presentes múltiples X^1 , pueden ser iguales o diferentes entre sí.

45 El compuesto de isocianato (U) es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (3-1):



50 En las fórmulas (3) y (3-1), R^1 , X^1 y a , incluyendo sus modos preferidos, tienen los mismos significados que en la fórmula (1). Además, R^6 es un grupo hidrocarburo C_{1-17} divalente. El compuesto de isocianato representado por la fórmula (3-1) puede ser, por ejemplo, metil trimetoxisilano 1-isocianato, metil trietoxisilano 1-isocianato, metil metil dimetoxisilano 1-isocianato, propil trimetoxisilano 3-isocianato o propil trietoxisilano 3-isocianato.

55 Durante la reacción de uretanización del polímero que contiene una cadena de polioxialquileo (pP) que tiene grupos hidroxilo con el compuesto de isocianato anterior (U), puede usarse un catalizador formador de uretano conocido. Además, la reacción se realiza preferiblemente a una temperatura de 20 a 200 °C, más preferiblemente de 50 a 150 °C y el tiempo de reacción es preferiblemente unas pocas horas.

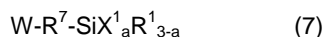
60 Dicho método tiene un número pequeño de etapas de producción, por lo que el tiempo de producción puede acortarse significativamente, no se forman impurezas durante la producción y no se requiere una operación complicada tal como purificación.

65 Con respecto a la reacción de uretanización del polímero (pP) con el compuesto de isocianato (U), la reacción se realiza preferiblemente de modo que la relación del número total de grupos isocianato (NCO) en el compuesto de isocianato (U) al número total de grupos hidroxilo (OH) en el polímero (pP) como materia prima (es decir grupos

isocianato/grupos de hidroxilo) sería NCO/OH=0,80 a 1,10 en relación molar. La (relación molar de) NCO/OH es más preferiblemente de 0,85 a 1,00.

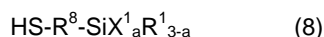
5 Cuando la relación NCO/OH es al menos el límite inferior del intervalo anterior, la estabilidad de almacenamiento resulta buena. Por lo tanto, cuando la relación de NCO/OH es menor que el intervalo anterior, se prefiere dejar que el compuesto de silano de isocianato (U), o un compuesto de monoisocianato, reaccione adicionalmente para consumir los grupos de OH en exceso. Cuando la relación de NCO/OH es como máximo el límite superior del intervalo anterior, se considera que las reacciones secundarias (una reacción formadora de alofanato, una reacción formadora de isocianurato, etc.) en la reacción de uretanización se suprimen y la composición endurecible difícilmente se espesa.

10 (c): Un método para hacer reaccionar un compuesto de silicio representado por la fórmula (7) con un polímero que contiene una cadena de polioxialquileno (pP) que tiene grupos isocianato, que se obtiene haciendo reaccionar un compuesto de poliisocianato, tal como diisocianato de tolieno, con el polímero que contiene una cadena de polioxialquileno (pP) que tiene grupos hidroxilo:



20 En la fórmula (7), R^1 , X^1 y a , incluyendo sus modos preferidos, tienen los mismos significados que en la fórmula (1). Además, R^7 es un grupo hidrocarburo C_{1-17} divalente y W es un sustituyente que tiene hidrógeno activo. Los ejemplos específicos de W pueden ser, preferiblemente, un grupo hidroxilo, un grupo carboxi, un grupo mercapto y un grupo amino primario o secundario. En dicho método, por una reacción del sustituyente que tiene hidrógeno activo con el grupo isocianato, se introduce el grupo silicio reactivo.

25 (d): Un método para hacer reaccionar el polímero que contiene una cadena de polioxialquileno que tiene grupos insaturados con un compuesto mercapto representado por la siguiente fórmula (8):



30 En la fórmula (8), R^1 , X^1 y a , incluyendo sus modos preferidos, tienen los mismos significados que en la fórmula (1). R^8 es un grupo hidrocarburo C_{1-17} divalente. El compuesto mercapto representado por la fórmula (8) puede ser, por ejemplo, 3-mercaptopropil trimetoxisilano o 3-mercaptopropil trietoxisilano.

35 Como el polímero que contiene una cadena de polioxialquileno que tiene grupos insaturados, es posible usar el mismo que en el método (a) anterior.

40 La reacción entre el polímero que contiene una cadena de polioxialquileno que tiene grupos insaturados con el compuesto mercapto anterior puede realizarse de forma adecuada en presencia de un iniciador de polimerización, tal como un agente generador de radicales. O, en lugar de usar el iniciador de polimerización, puede usarse radiación o calor para hacer que suceda la reacción. El iniciador de polimerización puede ser, por ejemplo, un iniciador de polimerización de tipo peróxido, tipo azo o tipo redox y un catalizador de compuesto metálico. Los ejemplos específicos del iniciador de polimerización pueden ser, preferiblemente, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo, peróxido de benzoilo, t-alquilperoxiéster, peróxido de acetilo y peroxicarbonato de diisopropilo. Además, la reacción se realiza preferiblemente a una temperatura de 20 a 200 °C, más preferiblemente de 50 a 150 °C y el tiempo de reacción es preferiblemente de unas pocas horas a varias decenas de horas.

50 El peso molecular medio en número (Mn) por extremo terminal del polímero de oxialquileno (A) en la presente invención es preferiblemente de 1.000 a 20.000, particularmente preferiblemente de 3.000 a 15.000, desde el punto de vista de poder hacer mayores la tensión de rotura y el alargamiento a rotura de un producto endurecido. Aquí, en la presente invención, el "peso molecular medio en número" significa un peso molecular medio en número (Mn) como se calcula como un poliestireno convencional medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) usando tetrahidrofurano como fase móvil, y el "peso molecular medio en peso" significa un peso molecular medio en peso (Pm) cuando se realiza la misma medición de GPC anterior. Además, "la distribución en peso molecular" representa el peso molecular medio en peso (Pm)/el peso molecular medio en número (Mn). Además, el Mn del polímero de oxialquileno (A) significa Mn antes del endurecimiento. Cuando el Mn por extremo terminal del polímero de oxialquileno (A) es como máximo 20.000, la propiedad de extrusión resulta buena y, por ejemplo, cuando la composición endurecible se usa como un sellante o un adhesivo elástico, la viabilidad resulta buena. Por otro lado, cuando el Mn por extremo terminal del polímero de oxialquileno (A) es al menos 3.000, la posibilidad de endurecimiento de la composición resulta buena.

60 Además, como un método para controlar las características de la composición endurecible, también existe un método para ajustar Pm/Mn (distribución de peso molecular) del polímero de oxialquileno (A). Pm/Mn del polímero de oxialquileno (A) puede ajustarse ajustando el tipo y cantidad del catalizador de polimerización a usar para obtener el polímero que contiene una cadena de polioxialquileno (P) como materia prima, u optimizando las condiciones de polimerización del éter cíclico. Además, puede ajustarse usando al menos dos tipos de polímeros de oxialquileno (A) mezclados.

5 Cuando la fuerza de un producto endurecido de la composición endurecible es importante, Pm/Mn del polímero de oxialquileno (A) es preferiblemente pequeña. Como resultado, aunque el módulo elástico del producto endurecido es aproximadamente del mismo nivel, el alargamiento a rotura se hace mayor y la fuerza del producto endurecible se hace más alta. Especialmente, el polímero de oxialquileno tiene Pm/Mn de preferiblemente menos de 1,6. En una comparación entre polímeros de oxialquileno (A) que tienen el mismo Mn, uno que tenga Pm/Mn de menos de 1,6 tiene un menor contenido de un componente polimérico que tenga un peso molecular pequeño, en comparación con uno que tenga Pm/Mn de al menos 1,6, por lo que la eficacia de manipulación de la composición endurecible resulta excelente puesto que el alargamiento a rotura y la tensión máxima del producto endurecido se hace grande y la viscosidad del polímero en sí mismo se hace baja. Por las mismas razones, Pm/Mn es preferiblemente adicionalmente como máximo 1,5, más preferiblemente como máximo 1,4. El polímero de oxialquileno (A) que tiene una Pm/Mn pequeña es preferiblemente uno obtenido por un método en el que como se ha mencionado anteriormente, usando un complejo de cianuro metálico doble como catalizador, se obtiene un polímero que contiene cadena de polioxialquileno que tiene un Pm/Mn deseado en presencia de un iniciador por un método de polimerización de un éter cíclico y un extremo terminal del polímero se modifica para introducir un grupo silicio reactivo.

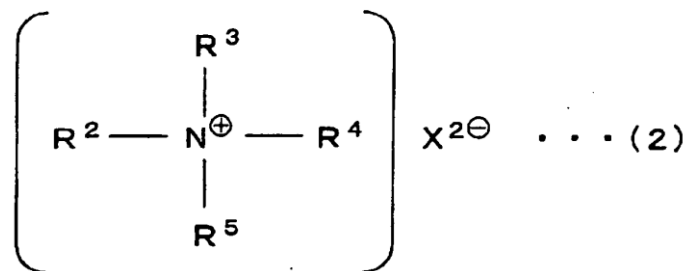
20 Por otro lado, cuando es importante obtener una composición endurecible que tenga buena viabilidad reduciendo una propiedad de hundimiento de la composición endurecible, Pm/Mn del polímero de oxialquileno (A) es preferiblemente al menos 1,6.

El polímero de oxialquileno (A) se mezcla con un componente (B) y otros componentes necesarios que se describirán posteriormente, cuando se prepara la composición endurecible de la presente invención.

25 De otro modo, es posible usar una mezcla del polímero de oxialquileno (A) y otro polímero distinto del polímero (A) cuando se prepara la composición endurecible de la presente invención. Dicho otro polímero es por ejemplo un polímero obtenido por polimerización de un monómero que contiene un grupo insaturado y puede ser un polímero acrílico (C) que se describirá posteriormente. La expresión "la mezcla del polímero de oxialquileno (A) y otro polímero" puede ser una mezcla polimérica obtenida por polimerización del monómero que contiene un grupo insaturado, en un estado en el que el polímero de oxialquileno (A) y el monómero que contiene un grupo insaturado están mezclados. Dicho otro polímero puede dispersarse uniformemente en forma de partículas finas, o disolverse uniformemente, en el polímero de oxialquileno (A). En consideración de la viscosidad y viabilidad de la composición endurecible, se dispersa otro polímero preferiblemente de forma uniforme en forma de partículas finas.

35 SAL DE AMONIO CUATERNARIO (B)

La sal de amonio cuaternario (B) (denominada en este documento en lo sucesivo en ocasiones componente (B)) a usar en la presente invención es un compuesto en el que un ión NH_4^+ (pueden esta sustituidos átomos de hidrógeno) y un anión monovalente se unen entre sí para neutralizar sus cargas, y se prefiere un compuesto representado por la siguiente fórmula (2):



45 en la que cada uno de R^2 a R^5 es independientemente un grupo hidrocarburo C_{1-25} saturado o insaturado, lineal o ramificado, y X^2 es un ión de ácido orgánico, un ión de ácido inorgánico o un grupo hidroxilo.

50 El número de átomos de carbono en cada uno de R^2 a R^5 en la fórmula (2) es independientemente de 1 a 25. Si el número de átomos de carbono excede 25, la sal de amonio cuaternario tiende a ser sólida, por lo que su manipulación resulta difícil. El número de átomos de carbono en cada uno de R^2 a R^5 es preferiblemente como máximo 20. Además, R^2 a R^5 preferiblemente comprenden al menos dos tipos de grupos. Es decir, al menos uno de R^2 a R^5 es preferiblemente un grupo que tiene un número diferente de átomos de carbono de los otros. En la fórmula (2), cuando R^2 a R^5 son todos iguales, la cristalinidad del componente (B) obtenido de este modo será alta, por lo que la solubilidad en un componente de resina o un disolvente se reducirá y la manipulación durante la operación tiende a ser difícil.

Además, al menos uno de R^2 a R^5 es preferiblemente un grupo hidrocarburo C_{6-25} saturado, lineal o ramificado.

5 En consecuencia, con un producto endurecido obtenido por endurecimiento de la composición endurecible, puede suprimirse bien un fenómeno de fuga en el que un producto líquido se filtra. Esto se considera atribuible a una mejora en la compatibilidad de la sal de amonio cuaternario (B) y el polímero de oxialquileno (A).

10 En la fórmula (2), al menos 1 y como máximo 3 grupos de R^2 a R^5 son preferiblemente grupos hidrocarburo C_{6-25} saturados o insaturados, lineales o ramificados, y al menos uno del resto de grupos es preferiblemente un grupo hidrocarburo C_{1-5} saturado, lineal o ramificado. Todo los demás grupos son además preferiblemente grupos C_{1-5} hidrocarburo saturados lineales o ramificados.

15 El grupo hidrocarburo C_{6-25} saturado o insaturado, lineal o ramificado, es más preferiblemente un grupo hidrocarburo C_{6-20} saturado o insaturado, lineal o ramificado. El grupo hidrocarburo C_{1-5} saturado, lineal o ramificado, es más preferiblemente un grupo hidrocarburo saturado lineal o ramificado C_{1-4} .

20 El ión de ácido orgánico o el ión de ácido inorgánico en la fórmula (2), es un grupo monovalente derivado de un ácido orgánico o un ácido inorgánico. El ácido es preferiblemente uno mencionado como un ácido a usar en el método de producción (b) que se describirá posteriormente.

25 Entre los componentes (B) representados por la fórmula (2), una sal de amonio cuaternario (B-1), en la que X^2 es un ión de ácido orgánico o un ión de ácido inorgánico, puede prepararse por (a) un método de hacer reaccionar un hidróxido de amonio cuaternario con un ácido, o (b) un método de hacer reaccionar una amina terciaria con un diéster de ácido carbónico para obtener un carbonato de amonio cuaternario, que se hace reaccionar después con un ácido por una reacción de intercambio aniónico. El método de producción (b) es más preferido desde el punto de vista de que no se incluirán elementos halógenos o metales alcalinos (térreos) durante la etapa de reacción.

30 El diéster de ácido carbónico a usar en el método de producción (b) puede ser, por ejemplo, carbonato de dimetil, carbonato de dietil, etil metil carbonato o carbonato de dipropil y, particularmente, se prefiere carbonato de dimetilo.

35 La amina terciaria a usar en el método de producción (b) puede ser, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, trihexilamina, trioctilamina, dimetil etilamina, dimetil etilamina, dietil metilamina, dimetil propilamina, dipropil metilamina, bencil dimetilamina, bencil dietilamina, bencil dipropilamina, bencil dibutilamina, bencil dihexilamina, bencil dioctilamina, bencil didecilamina, dimetil octilamina, dimetil decilamina, dimetil dodecilamina, dimetil tetradecilamina, dimetil hexadecilamina, dimetil octadecilamina, dimetil octadecenilamina, dimetil eicocenilamina, dimetil dococenilamina, dioctil metilamina, didecil metilamina, didocecil metilamina, ditetradecil metilamina, dihexadecil metilamina, dioctadecil metilamina, dioctadecenil metilamina, dieicocenil metilamina, didococenil metilamina o una amina terciaria obtenida añadiendo óxido de etileno y/u óxido de propileno independientemente o como una mezcla con amoniaco; o una mezcla de dos o más de ellas.

40 Entre ellas, se prefiere trietilamina, didecil metilamina o bencil dimetilamina.

45 El ácido a usar en el método de producción (b) puede ser, por ejemplo, un ácido monocarboxílico alifático (tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido octílico o ácido 2-etilhexanoico); un ácido policarboxílico alifático (tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico o ácido adípico); un ácido monocarboxílico aromático (tal como ácido benzoico, ácido toluico o ácido etilbenzoico); un ácido policarboxílico aromático (tal como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido nitroftálico o ácido trimelítico); un compuesto fenólico (tal como fenol o resorcina); un compuesto de ácido sulfónico (tal como ácido alquilbencenosulfónico, ácido toluenosulfónico o ácido bencenosulfónico); un ácido orgánico tal como un compuesto de fosfato o un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico, ácido brómico o ácido sulfúrico. Tales ácidos se pueden usar solos o como una mezcla de dos o más de ellos.

Entre ellos, se prefiere un ácido carboxílico y particularmente se prefiere ácido octílico.

55 En el método de producción (b), la relación molar de la amina terciaria con el diéster de ácido carbónico es habitualmente 1:(0,3 a 4). Puede usarse un disolvente (tal como metanol o etanol) para la reacción según requiera el caso. La temperatura de reacción es habitualmente de 30 a 150 °C, preferiblemente de 50 a 100 °C.

60 En el método de producción (b), la reacción de intercambio aniónico del carbonato de amonio cuaternario con un ácido puede realizarse en presencia o ausencia de un disolvente. Retirando el dióxido de carbono que se forma como un producto secundario y el alcohol si es necesario, del sistema de reacción, es posible obtener cuantitativamente la sal de amonio cuaternario (B-1) en la que X^2 es un ión de ácido orgánico o un ión de ácido inorgánico. Después de la reacción, el disolvente de reacción se destila si es necesario y puede usarse tal cual o puede usarse como una solución acuosa o una solución de disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede, por ejemplo, ser metanol, etanol, acetona, (poli)etilenglicol, (poli)propilenglicol, γ -butirolactona o N-metilpirrolidona.

65

En la reacción de intercambio aniónico del carbonato de amonio cuaternario con un ácido, la cantidad de ácido a usar es preferiblemente de 0,5 a 4 moles basándose en 1 mol del carbonato de amonio cuaternario y la reacción de intercambio aniónico se realiza particularmente preferiblemente en una relación de mezcla tal que el pH de la solución acuosa o de la solución de disolvente orgánico de la sal de amonio cuaternario obtenida (B-1) sea de 6,5 a 7,5.

Entre los componentes (B) representados por la fórmula (2), los ejemplos específicos de un amonio cuaternario (B-2) en el que el X^2 es un grupo hidroxilo pueden ser hidróxido de trietil metilamonio, hidróxido de trimetil benzilamonio, hidróxido de hexil trimetilamonio, hidróxido de octil trimetilamonio, hidróxido de decil trimetilamonio, hidróxido de dodecil trimetilamonio, hidróxido de octil dimetil etilamonio, hidróxido de decil dimetil etilamonio, hidróxido de dodecil dimetil etilamonio, hidróxido de dihexil dimetilamonio, hidróxido de dioctil dimetilamonio, hidróxido de didecil dimetilamonio e hidróxido de didodecil dimetilamonio. Están disponibles como productos comerciales.

Entre ellos, se prefiere hidróxido de trimetil benzilamonio.

En la presente invención, los componentes (B) pueden usarse solos o en combinación como mezcla de dos o más de ellos. Además, es posible usar uno de la sal de amonio cuaternario (B-1) en la que X^2 es un ión de ácido orgánico o un ión de ácido inorgánico o la sal de amonio cuaternario (B-2) en la que X^2 es un grupo hidroxilo o pueden usarse en combinación.

En la composición endurecible de la presente invención, el componente (B) actúa como un catalizador de endurecimiento. Cuando el componente (B) se usa como un catalizador de endurecimiento, después de aplicarse la composición endurecida, el aumento inicial de dureza es grande y la composición endurecible se endurece rápidamente. Además, el productor endurecido después del endurecimiento será excelente en su suavidad superficial y también en durabilidad.

La cantidad del componente (B) en la composición endurecible de la presente invención a usar es preferiblemente de 0,1 a 10 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 5 partes en masa, por 100 partes en masa del componente (A) o por 100 partes en masa en total del componente (A) y un componente (C) cuando se contiene el componente (C) que se describirá posteriormente. Cuando la cantidad de componente (B) a usar es al menos 0,1 partes en masa, el endurecimiento sucede de forma suficiente y cuando es como máximo 10 partes en masa, la fuerza de la composición endurecible disminuye en pocas ocasiones.

Polímero acrílico (c)

La composición endurecible de la presente invención puede contener un polímero acrílico (C) (denominado en lo sucesivo en este documento en ocasiones componente (C)) que tiene un grupo silicio reactivo representado por la siguiente fórmula (4) y que contiene una unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo:



en la que R^{41} es un grupo orgánico monovalente C_{1-20} que puede tener un sustituyente, X^{41} es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y b es un número entero de 1 a 3; siempre que cuando están presentes múltiples R^{41} , pueden ser iguales o diferentes entre sí y cuando están presentes múltiples X^{41} , puede ser iguales o diferentes entre sí.

El polímero acrílico (C) contiene la unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo como un componente esencial. Puede ser un polímero que contiene solamente la unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo como unidades monoméricas o un polímero que contiene adicionalmente un monómero que contiene grupo insaturado además. Aquí, el polímero que contiene la unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo significa un polímero que tiene unidades repetidas derivadas de un (met)acrilato de alquilo.

El polímero puede obtenerse por una reacción de polimerización de un monómero que contiene grupo insaturado que contiene un monómero de (met)acrilato de alquilo como un componente esencial. Además, en la presente invención, el monómero que contiene un grupo insaturado significa un compuesto que tiene un enlace insaturado (preferiblemente un enlace doble carbono-carbono), que puede formar un polímero, y el (met)acrilato de alquilo significa acrilato de alquilo o un metacrilato de alquilo o una mezcla de los mismos.

El tipo o número de la unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo que estará contenida en el polímero acrílico (C) no está limitado.

Específicamente, el polímero acrílico (C) preferiblemente contiene un monómero de (met)acrilato de alquilo representado por la siguiente fórmula (9), como unidades monoméricas:



En la fórmula (9), R^9 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^{10} es un grupo alquilo que puede sustituirse por "un grupo hidrocarburo distinto de un grupo alquilo".

R¹⁰ puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo alquilo que tiene una estructura cíclica, tal como un grupo de cicloalquilalquilo. Además, R¹⁰ puede ser un grupo alquilo en el que al menos un átomo de hidrógeno del grupo alquilo se sustituye por "un grupo hidrocarburo distinto de un grupo alquilo" tal como un grupo arilo.

El polímero acrílico (C) puede ser uno que tenga solamente un tipo o al menos dos tipos del monómero de (met)acrilato de alquilo representado por la fórmula (9) como unidades monoméricas, o puede ser uno que contiene adicionalmente un tipo o al menos dos del monómero que contiene grupo insaturado distinto del monómero, como unidades monoméricas. Basándose en el polímero acrílico completo (C), la proporción de las unidades monoméricas derivadas del (met)acrilato de alquilo es preferiblemente al menos el 50% en masa, más preferiblemente al menos 70% en masa.

El polímero acrílico (C) es preferiblemente un polímero (C-1) que contiene una unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo que tienen un grupo alquilo C₁₋₈ como R¹⁰ y una unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo que tiene el grupo alquilo que tiene al menos 10 átomos de carbono o es preferiblemente un polímero (C-2) que contiene una unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C₁₋₂ como R¹⁰ y una unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo que tiene de 3 a 10 átomos de carbono, más preferiblemente de 3 a 6 átomos de carbono.

Con respecto a cada uno de los polímeros acrílicos (C-1) y (C-2), el polímero acrílico (C) es excelente en compatibilidad con el polímero de oxialquileno (A). Por lo tanto, usando el (C-1) y/o (C-2), las características tales como fuerza mecánica, etc. de la composición endurecible después del endurecimiento se mejorarán adicionalmente.

En el polímero (C-1), el monómero de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo que tiene al menos 10 átomos de carbono es más preferiblemente un monómero de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C₁₀₋₃₀, además preferiblemente un monómero de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C₁₀₋₂₂.

Los ejemplos específicos del monómero de (met)acrilato de alquilo pueden ser (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de isoheptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de n-nonilo, (met)acrilato de isononilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de eicosanilo, (met)acrilato de docosanilo y (met)acrilato de hexacosanilo.

En el polímero (C-1), la relación de masa del monómero de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C₁₋₈/el monómero de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo que tiene al menos 10 átomos de carbono es preferiblemente de 95/5 a 40/60.

En el polímero (C-2) la relación de masa del monómero de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C₁₋₂/el monómero de (met)acrilato de alquilo que tiene un grupo alquilo C₃₋₁₀ es preferiblemente de 97/3 a 50/50.

El polímero acrílico (C) puede tener, por ejemplo, el siguiente monómero acrílico copolimerizado distinto del monómero de (met)acrilato de alquilo representado por la fórmula (9). Es decir, el monómero acrílico puede ser, preferiblemente, ácido metacrílico, un (met)acrilato de hidroxialquilo, tal como (met)acrilato de hidroxietilo; un (met)acrilato de isocianato alquilo tal como (met)acrilato de isocianato etilo; un (met)acrilato de fenoxialquilo tal como (met)acrilato de 2-fenoxietilo; un (met)acrilato que tiene un grupo furfurilo (hidrogenado) tal como (met)acrilato de furfurilo o (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo; un (met)acrilato alquil alcoxisilano tal como 3-metacrilatoiloxipropil trimetoxisilano; o un metacrilato de monool de óxido de polialquileno tal como (met)acrilato de glicidilo o (met)acrilato de metoxipolietilenglicol.

El polímero acrílico (C) puede contener unidades monoméricas derivadas de un monómero que contiene un grupo insaturado distinto de los anteriormente descritos. Por ejemplo, un monómero que contiene un grupo insaturado tal, puede ser, preferiblemente, una (met)acrilamida N-sustituída o N,N-sustituída, tal como N,N-dimetilacrilamida; un glicidil éter insaturado tal como vinil glicidil éter; alil glicidil éter o metalil glicidil éter; un glicidil éter de un ácido monocarboxílico insaturado, tal como glicidil crotonato, glicidil cinnamato o glicidil vinilbenzoato; un monoalquil monoglicidil éter o diglicidil éter de un ácido dicarboxílico insaturado; un monómero de estireno, tal como estireno, α -metilestireno o cloroestireno; un monómero que contiene un grupo ciano, tal como acrilonitrilo o 2,4-dicianobuteno-1; un monómero de vinil éster tal como vinilacetato o vinilpropionato; un monómero de dieno tal como butadieno, isopreno o cloropreno; una olefina; una olefina halogenada; un éster insaturado; o vinil éter.

El polímero acrílico (C) puede obtenerse polimerizando el anterior monómero que contiene grupo insaturado que contiene un monómero de (met)acrilato de alquilo como un componente esencial por polimerización por radicales, polimerización aniónica, polimerización catiónica, etc. Se prefiere particularmente polimerización por radicales y su modo puede ser cualquiera de polimerización en solución, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión y polimerización en masa.

5 Cuando el polímero acrílico (C) se produce por polimerización por radicales, habitualmente se añade un iniciador de polimerización como una fuente de generación de radicales para el monómero que contiene un grupo insaturado. Como tal iniciador de polimerización, se usa el mismo que se ha mencionado en la descripción acerca de la reacción de un polímero que contiene una cadena de polioxialquileno que tiene grupos insaturados con el compuesto mercapto. Además, cuando se lleva la activación por radiación o calor, el iniciador de polimerización no se requiere necesariamente. Además, la reacción anterior se realiza preferiblemente a una temperatura de 20 a 200 °C, más preferiblemente de 50 a 150 °C y el tiempo de reacción es preferiblemente de unas pocas horas a varias decenas de horas.

10 Además, en la polimerización por radicales, es posible usar un agente de transferencia de cadena con el fin de controlar el peso molecular, etc. El agente de transferencia de cadena puede ser, por ejemplo, un alquilmcaptano tal como n-dodecilmercaptano, t-dodecilmercaptano o n-butilmcaptano o un dímero de α -metilestireno.

15 El polímero acrílico (C) puede prepararse preliminarmente por el método anterior tal como polimerización por radicales y después puede mezclarse con otros componentes para obtener la composición endurecible. De otro modo, el polímero acrílico (C) puede formarse polimerizando el monómero que contiene grupo insaturado en presencia de otros componentes en la composición endurecible. En tal caso, se prefiere polimerizar el monómero que contiene grupo insaturado en presencia del polímero de oxialquileno (A). Es posible, por lo tanto, omitir una etapa de mezcla y se vuelve fácil dispersar uniformemente el polímero acrílico (C) en el polímero de oxialquileno (A). Además, en la etapa de polimerización, una parte del monómero que contiene grupo insaturado puede experimentar polimerización de injerto teniendo el polímero de oxialquileno (A) un grupo silicio reactivo. En tal caso, el producto polimerizado por el injerto actúa como un agente de compatibilización y la dispersabilidad del polímero acrílico (C) se mejora adicionalmente.

25 El polímero acrílico (C) tiene al menos un grupo silicio reactivo representado por la fórmula (4) al menos en su extremo terminal o cadena lateral.

30 Para R^{41} en la fórmula (4), es posible usar el mismo para R^1 en la fórmula (1) y el modo preferido también es el mismo.

Para X^{41} en la fórmula (4), es posible usar el mismo para X^1 en la fórmula (1) y el modo preferido también es el mismo.

35 b en la fórmula (4) es el mismo que a en la fórmula (1) y el modo preferido también es el mismo.

En la composición endurecible de la presente invención, un grupo silicio reactivo del polímero de oxialquileno (A) y un grupo silicio reactivo del polímero acrílico (C) pueden ser iguales o diferentes.

40 Un método para introducir un grupo silicio reactivo en el polímero acrílico (C) puede ser, por ejemplo, los siguientes métodos (i), (ii), (iii) y (iv). Además, puede realizarse combinando múltiples métodos seleccionados entre estos métodos.

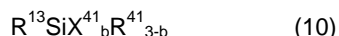
45 (i): Un método en el que durante la síntesis del polímero acrílico (C) por polimerización del polímero que contiene un grupo insaturado, el monómero que contiene un grupo insaturado que tiene un grupo silicio reactivo representado por la fórmula (4) se copolimeriza con el mismo.

50 (ii): Un método en el que durante la síntesis del polímero acrílico (C) por polimerización del polímero que contiene un grupo insaturado se usa un agente de transferencia de cadena que tiene un grupo silicio reactivo representado por la fórmula (4).

55 (iii): Un método en el que durante la síntesis del polímero acrílico (C) por polimerización del polímero que contiene un grupo insaturado, se usa un iniciador que tiene un grupo silicio reactivo representado por la fórmula (4).

(iv): Un método en el que un polímero acrílico que tiene un grupo funcional tal como un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo carboxi, un grupo isocianato o un grupo epoxi, se sintetiza y se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo funcional reactivo con el grupo funcional del polímero y un grupo silicio reactivo representado por la fórmula (4).

60 El monómero que contiene un grupo insaturado que tiene un grupo silicio reactivo representado por la fórmula (4), que se usa en el método (1), es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (10):



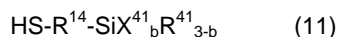
65 En la fórmula (10), R^{13} es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo insaturado. R^{41} , X^{41} y b en la fórmula

(10) tienen los mismos significados que en la fórmula (4).

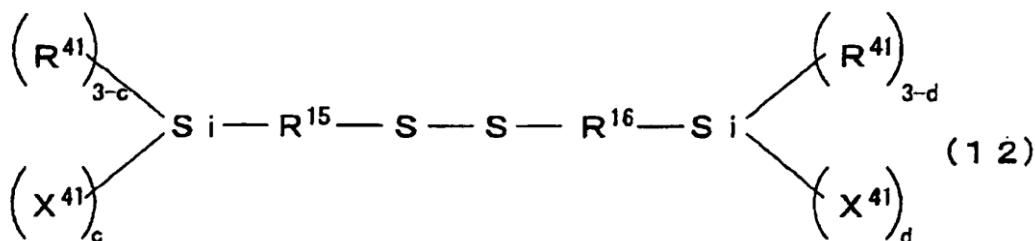
Los ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula (10) pueden ser, preferiblemente, un vinilsilano, tal como vinil metil dimetoxisilano, vinil metil dietoxisilano, vinil metil diclorosilano, vinil trimetoxisilano, vinil trietoxisilano, vinil triclorosilano o tris(2-metoxietoxi)vinilsilano; y un (met)acrililoioxisilano, tal como 3-acrililoiloxipropil metil dimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropil metil dimetoxisilano, 3-acrililoiloxipropil trimetoxisilano, 3-acrililoiloxipropil trietoxisilano, 3-metacrililoiloxi propil trimetoxisilano o 3-metacrililoiloxipropil trietoxisilano.

En el método (i), la cantidad del monómero que contiene un grupo insaturado que tiene el grupo silicio reactivo representado por la fórmula (4), a usar es preferiblemente de 0,01 a 20 partes en masa por 100 partes en masa de los monómeros totales a usar para sintetizar el polímero acrílico (C).

El agente de transferencia de cadena que tiene el grupo silicio reactivo representado por la fórmula (4), a usar en el método (ii) es preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (11) o un compuesto representado por la siguiente fórmula (12):



En la fórmula (11), R^{14} es un enlace sencillo o un grupo orgánico divalente. R^{41} , X^{41} y b tienen los mismos significados que en la fórmula (4).



En la fórmula (12), R^{41} y X^{41} tienen los mismos significados que en la fórmula (4). Cada uno de R^{15} y R^{16} es un enlace sencillo o un grupo orgánico divalente y cada uno de c y d es, independientemente, un número entero de 1 a 3.

Un ejemplo específico del compuesto representado por la fórmula (11) puede ser, preferiblemente, un compuesto mercapto que tiene un grupo silicio reactivo tal como 3-mercaptopropil trimetoxisilano, 3-mercaptopropil metil dimetoxisilano, 3-mercaptopropil trietoxisilano, 3-mercaptopropil metil dietoxisilano o 3-mercaptopropil triisopropeniloiloxisilano. Los ejemplos específicos del compuesto representado por la fórmula (12) pueden ser, preferiblemente, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si-S-S-Si}(\text{OCH}_3)_3$ y $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-S-S}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$.

El peso molecular medio en número Mn del polímero acrílico (C) es preferiblemente de 500 a 100.000, más preferiblemente de 1000 a 100.000. Si Mn del polímero acrílico (C) excede 100.000, la viabilidad tiende a deteriorarse y si Mn es menor de 500, las propiedades físicas después del endurecimiento tienden a deteriorarse.

Se considera que cuando la composición endurecible va a endurecerse, el grupo silicio reactivo del polímero acrílico (C) reacciona con el grupo silicio reactivo del polímero de oxialquileno (A) y forma un enlace, y como resultado, la fuerza mecánica de un producto endurecido después del endurecimiento mejorará y la durabilidad de la composición endurecible y su producto endurecido también mejorarán.

Específicamente, el polímero acrílico (C) preferiblemente tiene el grupo silicio reactivo en su extremo terminal. En consecuencia, es posible mejorar adicionalmente las características de alargamiento de la composición endurecible después del endurecimiento. Un polímero acrílico tal (C) que tiene un grupo silicio reactivo en su extremo terminal puede obtenerse, por ejemplo, mediante el método (ii) o el método (iii).

Incorporando el polímero acrílico (C) en la composición endurecible de la presente invención, la fuerza mecánica de un producto endurecido después del endurecimiento mejorará y la durabilidad de la composición endurecible y su producto endurecido también mejorarán.

Cuando el polímero acrílico (C) se incorpora en la composición endurecible de la presente invención, la cantidad a incorporar es preferiblemente de 5 a 70 partes en masa, más preferiblemente de 20 a 60 partes en masa, por 100 partes de masa en total del polímero de oxialquileno (A) y el polímero acrílico (C). Cuando la proporción de la cantidad incorporada del polímero acrílico (C) es al menos 5 partes en masa, puede obtenerse de forma suficiente el efecto de adición del componente (C) y cuando es como máximo 70 partes en masa, puede obtenerse la viscosidad apropiada de la composición endurecible, por lo que la viabilidad será buena.

Otros componentes

Además de los componentes (A) a (C), la composición endurecible puede contener, según requiera el caso, un acelerador de endurecimiento, una carga, un plastificante, un deshidratante, un agente tixotrópico y un antienviejecedor, que se describirán a continuación. Además, aparte de éstos, la composición endurecible puede contener un modificador de superficie, un disolvente; un ajustador de módulo, tal como un compuesto que forme trimetilsilanol por hidrólisis, tal como fenoxiltrimetilsilano; un compuesto endurecible por aire, tal como aceite de madera; un compuesto endurecible por luz, tal como triacrilato de trimetilolpropano; un pigmento inorgánico, tal como óxido de hierro, óxido de cromo u óxido de titanio; y un pigmento orgánico, tal como azul de ftalocianina o verde de ftalocianina. El uso de un pigmento es eficaz no solamente para la coloración sino también para el fin de mejorar la resistencia al desgaste. Además, también es posible añadir un resistente a hongos o ignífugo conocidos a la composición endurecible. También puede añadirse un agente para opacificar usado para una aplicación para material de recubrimiento. Si es necesario, la composición endurecible puede contener otros aditivos distintos de los anteriores.

Acelerador del endurecimiento

Como el acelerador de endurecimiento, por ejemplo, se menciona un compuesto de estaño. El compuesto de estaño puede, por ejemplo, ser un compuesto de estaño divalente, tal como 2-etilhexanoato de estaño, naftenato de estaño o estearato de estaño; o un compuesto de estaño tetravalente, tal como un carboxilato de estaño orgánico tal como un dialquilestaño dicarboxilato, tal como dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, monoacetato de dibutilestaño o maleato de dibutilestaño o un monocarboxilato de dialcoxiestaño, un compuesto quelante de estaño, tal como un bisacetilacetato de dialquilestaño o un monoalcóxido de monoacetilacetato de dialquilestaño, un producto de reacción del óxido de alquilestaño y un compuesto de éster, un producto de reacción de un óxido de dialquilestaño y un compuesto de alcoxisilano o un dialquilsulfuro de dialquilestaño.

El compuesto quelante de estaño puede, por ejemplo, ser bisacetilacetato de dibutilestaño, bisetilacetato de dibutilestaño o monoalcóxido de monoacetilacetato de dibutilestaño.

El producto de reacción de un óxido de dialquilestaño y un compuesto de éster puede ser un compuesto de estaño compuesto en un líquido de tal modo que un óxido de dibutilestaño y un ftalato, tal como dioctil ftalato o diisonil ftalato se calientan y se mezclan para que experimenten una reacción. En tal caso, como el compuesto de éster, también es posible usar un carboxilato alifático o aromático distinto del ftalato, tetraetilsilicato o su condensado parcialmente hidrolizado. Además, también se usa de forma adecuada un compuesto obtenido haciendo reaccionar o mezclando el compuesto de estaño con un alcoxisilano de bajo peso molecular.

Además del compuesto de estaño, el acelerador de endurecimiento puede, por ejemplo, ser un compuesto de bismuto divalente, tal como una sal de bismuto carboxílica orgánica; un compuesto ácido tal como ácido fosfórico, ácido p-toluenosulfónico, ácido ftalático o di-2-etilhexilfosfato; un compuesto de amina, tal como una monoamina alifática tal como butilamina, hexilamina, octilamina, decilamina, laurilamina o N,N-dimetil-octilamina, un compuesto de poliamina alifático tal como etilendiamina, hexametildiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina, un compuesto de amina aromático o una alcalonamina; o un compuesto de titanato orgánico.

El compuesto de estaño divalente o el compuesto de bismuto divalente se usan preferiblemente en combinación con un compuesto de amina primaria para mejorar el efecto de aceleración del endurecimiento. Los aceleradores del endurecimiento pueden usarse solos o en combinación como una mezcla de dos o más de ellos.

La composición endurecible de la presente invención tiene una velocidad de endurecimiento adecuada sin incorporar un acelerador de endurecimiento, de modo que sustancialmente no puede incorporarse acelerador de endurecimiento. Cuando se usa el acelerador de endurecimiento, es posible mejorar adicionalmente la velocidad de endurecimiento.

La cantidad del acelerador de endurecimiento a usar cuando se usa, es preferiblemente de 0,1 a 10,0 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 5 partes en masa por 100 partes en masa en total del polímero de oxialquileno (A) y el polímero acrílico (C)

Carga

Los ejemplos específicos de la carga pueden ser carbonato cálcico, tal como carbonato cálcico pesado que tiene un tamaño de partícula medio de 1 a 20 μm , carbonato cálcico ligero producido por un método de sedimentación y que tiene un tamaño de partícula medio de 1 a 3 μm , carbonato cálcico coloidal que tiene su superficie tratada con un ácido alifático o un producto orgánico de tipo ácido de resina, o carbonato cálcico ligero; sílice pirógena; sílice sedimentable; polvo fino de sílice que tiene su superficie tratada con silicio; anhídrido silícico; hidruro silícico; negro de carbón; carbonato magnésico; tierra de diatomeas; arcilla calcinada; talco; óxido de titanio; bentonita; óxido férrico; óxido de cinc; óxido de cinc activo; un cuerpo hueco tal como globo shirasu, perlita, globo de vidrio, globo de

sílice, globo de cenizas volátiles, globo de alúmina, globo de circonio o globo de carbono; un cuerpo hueco de resina orgánica tal como globo de resina de fenol, globo de resina epoxi, globo de resina de urea, globo de resina de cloruro de polivinilideno, globo de resina acrílica/de cloruro de polivinilideno, globo de poliestireno, globo de polimetacrilato, globo de alcohol polivinílico, globo de resina acrílica/estireno o globo de poliacrilonitrilo; una carga en polvo tal como perlas de resina, harina de madera, pulpa, astillas de algodón, mica, harina de cáscara de nuez, harina de cáscara de arroz, grafito, polvo fino de aluminio o polvo de sílex; y una carga fibrosa tal como fibra de vidrio, filamento de vidrio, fibra de carbono, fibra kepler o fibra de polietileno. Tales cargas pueden usarse solas o en combinación como una mezcla de dos tipos o más de ellas.

Entre ellas, se prefiere carbonato cálcico y se prefiere particularmente usar carbonato cálcico pesado y carbonato coloidal en combinación.

Además, puesto que es posible reducir el peso de la composición endurecible y su producto endurecido, se prefiere usar un cuerpo hueco como la carga. Además, usando el cuerpo hueco, es posible mejorar la fibrosidad de la composición y mejorar la viabilidad. El cuerpo hueco puede usarse sólo, pero puede usarse en combinación con otra carga tal como carbonato cálcico.

Plastificante

El plastificante puede, por ejemplo, ser un ftalato tal como dioctil ftalato, dibutil ftalato, butilbencil ftalato o isononil ftalato; un carboxilato alifático tal como adipato de dioctilo, succinato de diisodecilo, sebacato de dibutilo o oleato de butilo; un éster alcohólico tal como pantaeritritol éster; un fosfato tal como trioctil fosfato o tricresil fosfato; un plastificante epoxi tal como aceite de soja epoxidado, dioctil 4,5-epoxihexahidroftalato o bencilepoxiestearato; parafina clorada; un plastificante de poliéster tal como un poliéster obtenido haciendo reaccionar un ácido dibásico con un alcohol divalente; o un plastificante polimérico tal como polioxipropilenglicol o su derivado, por ejemplo, un poliéter en el que se sellan grupos hidroxilo del polioxipropilenglicol con un alquil éter o un oligómero de poliestireno tal como poli- α -metilestireno o poliestireno o un oligómero tal como polibutadieno, un copolímero de butadieno-acrilonitrilo, policloropreno, poliisopreno, polibuteno, polibuteno hidrogenado o polibutadieno epoxidado. Tales plastificantes pueden usarse en combinación con al menos dos tipos de ellos, por ejemplo un ftalato y un plastificante epoxi.

Deshidratador

A la composición endurecible, para mejorar adicionalmente la estabilidad de almacenamiento, se le puede añadir una pequeña cantidad de un deshidratador dentro de un intervalo en el que la posibilidad de endurecimiento o flexibilidad no se ve afectada de forma negativa. El deshidratador puede, por ejemplo, ser un ortoformiato de alquilo, tal como ortoformiato de metilo u ortoformiato de etilo, un ortoacetato de alquilo, tal como ortoacetato de metilo o ortoacetato de etilo, un compuesto de silicio orgánico hidrolizable, tal como metiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, tetrametoxisilano o un compuesto de titanio orgánico hidrolizable. Entre ellos, se prefiere particularmente viniltrimetoxisilano y tetraetoxisilano desde el punto de vista de sus costes y efectos. Especialmente cuando la composición endurecible se manipula como un producto conocido como tipo mono componente en el que se llena un recipiente a prueba de humedad con la composición endurecible en un estado que contiene un acelerador de endurecimiento, es eficaz usar un deshidratador de este tipo.

Agente tixotrópico

Incorporando un agente tixotrópico, se remedia la propiedad de comado de la composición endurecible. El agente tixotrópico puede ser, por ejemplo, un aceite de ricino hidrogenado o amida de ácido graso y se usa en una cantidad opcional.

Antienvejecedor

Como un antienviejecedor, puede usarse de forma adecuada uno generalmente usado como un antioxidante, un absorbedor ultravioleta o un estabilizador lumínico. Específicamente, cada compuesto de un tipo amina con impedimentos estéricos, un tipo benzotriazol, un tipo benzofenona, un tipo benzoato, un tipo cianoacrilato, un tipo acrilato, un tipo fósforo y un tipo azufre pueden usarse de forma adecuada como el antienviejecedor. Particularmente, se prefiere usar dos o todos los de estabilizador lumínico, el antioxidante y el absorbedor ultravioleta en combinación, puesto que las características de los respectivos pueden ser eficaces como un todo. Específicamente, se prefiere combinar un estabilizador lumínico de tipo amina con impedimento estérico terciaria o secundaria, un absorbente de ultravioleta de tipo benzotriazol y un fenol con impedimento estérico y/o antioxidante de tipo fosfito.

Agente que aporta adhesión

Los ejemplos específicos de un agente que aporta adhesión pueden ser un agente de acoplamiento de silano orgánico tal como silano que tiene un grupo (met)acrililoíoxi, silano que tiene un grupo amino, silano que tiene un

grupo epoxi o silano que tiene un grupo carboxi; un agente de acoplamiento metálico orgánico tal como isopropil tri(N-aminoetil-aminoetil)propil trimetoxitanato o 3-mercaptopropil trimetoxitanato; y una resina epoxi.

5 Los ejemplos específicos de silano que tiene un grupo amino pueden ser 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, 3-aminopropil metil dimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil metil dimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trietoxisilano, 3-ureidopropil trietoxisilano, N-(N-vinilbencil-2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano y 3-anilino-propil trimetoxisilano.

10 Los ejemplos específicos de la resina epoxi pueden ser una resina epoxi de tipo bisfenol A-diglicidil éter, una resina epoxi de tipo bisfenol F-diglicidil éter, una resina epoxi de tipo tetrabromobisfenol A-glicidil éter, una resina epoxi de tipo novolak, una resina epoxi de tipo bisfenol A hidrogenado, una resina epoxi de tipo glicidil éter de un aducto de bisfenol A-óxido de propileno, glicidil 4-glicidiloxibenzoato, diglicidil ftalato, diglicidil tetrahidroftalato, diglicidil hexahidroftalato, una resina epoxi de tipo diglicidil éster, una resina epoxi de tipo m-aminofenol, una resina epoxi de tipo diaminodifenilmetano, una resina epoxi modificada de uretano, N,N-diglicidil anilina, N,N-diglicidil-o-toluidina, triglicidil isocianurato, polialquilen glicol diglicidil éter, glicidil éter de un alcohol polihídrico (por ejemplo, glicerol), una resina epoxi de hidantoína y una resina epoxi de polímero insaturado (por ejemplo, una resina de petróleo).

15 Cuando se añade el agente de acoplamiento de silano a la composición endurecible, su cantidad a añadir es preferiblemente de 0,1 a 30 partes en masa por 100 partes en masa en total del polímero de oxialquileno (A) y el polímero acrílico (C).

20 Cuando se añade la resina epoxi a la composición endurecible, su cantidad a añadir es preferiblemente como máximo 100 partes en masa, más preferiblemente de 10 a 80 partes en masa, por 100 partes en masa en total del polímero de oxialquileno (A) y el polímero acrílico (C).

25

Ejemplos

Ahora, se describirá la presente invención en mayor detalle con referencia a los Ejemplos de la presente invención y Ejemplos Comparativos, pero debería entenderse que la presente invención no se restringe de ningún modo a los mismos.

30

Ejemplos de producción

35 El polímero de oxialquileno (A), la sal de amonio cuaternario (B) y el polímero acrílico (C) se produjeron como sigue. Además, en los siguientes Ejemplos de producción, la reacción para síntesis se realizó usando un reactor a prueba de presión con temperatura interior ajustable equipado con un tubo de aporte de nitrógeno y un dispositivo de agitación.

Ejemplo de producción 1: Producción del polímero de oxialquileno (A1)

40

45 Se hizo reaccionar óxido de propileno (denominado en lo sucesivo en este documento "PO") con polioxipropilen triol (Mn: 1.000) como un iniciador en presencia de un catalizador de complejo de hexacianocobalato de cinc/glima para obtener polioxipropilen triol que tiene Mn de 17.000 y Pm/Mn de 1,4. Al polioxipropilen triol, se añadió una solución de metanol que contenía metóxido sódico en una cantidad de 1,05 moles, basado en un mol de grupos hidroxilo, en el polioxipropilen triol. Después, destilando metanol por calentamiento a una temperatura de 120 °C a una presión reducida, los grupos hidroxilo del polioxipropilen triol se convirtieron a alcóxido sódico y después se añadió cloruro de alilo y se hizo reaccionar en una cantidad de 1,05 veces por mol del metóxido sódico añadido. Después de retirar el cloruro de alilo no reaccionado, se retiró una sal inorgánica formada como un producto secundario para obtener un polímero de oxipropileno que tiene un grupo alilo en su extremo terminal y que tiene una viscosidad de 7,0 Pa.s (25 °C).

50

55 Además, un polímero de oxipropileno con grupo alilo terminal de este tipo se hizo reaccionar con metildimetoxisilano en presencia de un catalizador de platino para obtener un polímero de oxipropileno (A) que tiene un grupo metildimetoxisililo en su extremo terminal (denominado en lo sucesivo en este documento "el polímero de oxialquileno (A1)").

60

El polímero de oxialquileno obtenido (A1) tenía una viscosidad de 9,0 Pa.s (25 °C), Mn de 17.000 y Pm/Mn de 1,4.

Ejemplo de producción 2: Producción del polímero de oxialquileno (A2)

60

65 En un reactor que contenía, como un iniciador, una mezcla de 120 g de polioxipropilen diol (Mn: 3.000) (denominado en lo sucesivo en este documento "diol A") y 200 g de polioxipropilen triol (Mn: 5.000) (denominado en lo sucesivo en este documento "triol B"), se añadieron gradualmente 2.480 g de PO en presencia de 1,2 g de un catalizador de complejo de hexacianocobaltato de cinc/glima, mientras se calentaba a 120 °C para realizar una reacción de polimerización. Después de que se hubiera añadido la cantidad completa de PO a la misma, la reacción se realizó adicionalmente hasta que la presión interior del reactor ya no disminuía. Continuamente, se introdujeron 120 g de

65

diol A y 200 g de triol B al reactor y después se añadieron gradualmente 1.680 g de PO al mismo de la misma manera que anteriormente, la reacción se realizó hasta que la presión interior del reactor ya no disminuía. Además, se introdujeron 120 g de diol A y 200 g de triol B al reactor y después se añadieron gradualmente 1.280 g de PO al mismo de la misma manera que anteriormente, la reacción se realizó hasta que la presión interior del reactor ya no disminuía. Además, se introdujeron 80 g de diol A y 130 g de triol B al reactor y después se añadieron gradualmente 590 g de PO al mismo de la misma manera que anteriormente, la reacción se realizó hasta que la presión interior del reactor ya no disminuía para obtener un intermedio de polimerización.

Al intermedio de polimerización obtenido, se le añadieron 60 g de diol A y 100 g de triol B y después se añadieron gradualmente 240 g de PO al mismo de la misma manera que anteriormente, la reacción se realizó hasta que la presión interior del reactor ya no disminuía. Finalmente, se añadieron 75 g de diol A y 125 g de triol B al mismo y después se añadieron gradualmente 200 g de PO al mismo de la misma manera que anteriormente, la reacción se realizó hasta que la presión interior del reactor ya no disminuía. Por las anteriores operaciones, se obtuvo polioliol de polioxipropileno que tenía un Mn de 17.000, Pm/Mn de 1,8 y una viscosidad de 19,5 Pa.s (25 °C).

Usando el polioliol de polioxipropileno obtenido, de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1, se obtuvo un polímero de oxipropileno con un grupo alilo terminal.

Además, se hizo reaccionar dicho polímero de oxipropileno con un grupo alilo terminal con metildimetoxisilano en presencia de un catalizador de platino para obtener un polímero de oxipropileno que tuviera un grupo metildimetoxisililo en su extremo terminal (denominado en lo sucesivo en este documento “el polímero de oxialquileno (A2)”).

El polímero de oxialquileno obtenido (A2) tenía una viscosidad de 20,0 Pa.s (25 °C), Mn de 17.000 y Pm/Mn de 1,8.

Ejemplo de producción 3: Producción de polímero de oxialquileno (A3)

En este ejemplo, por un método de realizar una reacción de uretanización del polímero (pP) que tenía una cadena de polioxialquileno y grupos hidroxilos con el compuesto isocianato (U), se produjo el polímero de oxialquileno (A).

En presencia de un catalizador de complejo de hexacianocobaltato de cinc/glima, se sometió a PO a polimerización de apertura de anillo con el polioxipropileno diol (Mn: 1.000) para obtener un polioxialquileno diol (Mn: 16.000 y valor de hidroxilo: 7,7) (polímero (P-1)). En un reactor a prueba de presión (volumen interior: 5 l), se introdujeron 3.000 del polímero (P-1) y mientras se mantenía la temperatura interior a 110 °C, se realizó deshidratación a una presión reducida. Después, se lavó abundantemente la atmósfera en el reactor con gas de nitrógeno y mientras se mantenía la temperatura interior a 50 °C, se introdujeron 86,1 g de 3-isocianato propileno trimetoxisilano (pureza: 95%) al mismo de modo que NCO/OH llegó a 0,97. Además, la temperatura interior se mantuvo a 80 °C durante 8 horas y el polímero (P-1) y 3-isocianato propiltrimetoxisilano se sometieron a una reacción de uretanización para obtener un polímero de oxipropileno que tenía un grupo de trimetoxisililo en su extremo terminal (denominado en lo sucesivo en este documento “el polímero de oxialquileno (A3)”).

El polímero de oxialquileno obtenido (A3) tenía una viscosidad de 20,0 Pa.s (25 °C), Mn de 16.100 y Pm/Mn de 1,38.

Ejemplo de producción 4: Producción de polímero de oxialquileno (A4)

El intermedio de polimerización obtenido en el Ejemplo de producción 2, 80 g de diol A y 130 g de triol B se pusieron en un reactor y después se añadieron gradualmente 590 g de PO al mismo de la misma manera que anteriormente, la reacción se realizó hasta que la temperatura interior del reactor ya no disminuía. Además, se añadieron 160 g de diol A al mismo y después se añadieron gradualmente 240 g de PO al mismo de la misma manera que anteriormente, la reacción se realizó hasta que la presión interior del reactor ya no disminuía. Finalmente, se añadieron 200 g de monool de polioxipropileno (Mn: 5.000) (un producto polimerizado que tenía un peso molecular de 5.000, que se obtuvo por polimerización añadiendo PO y usando alcohol butílico como un iniciador) al mismo y después se añadieron gradualmente 200 g de PO al mismo de la misma manera que anteriormente, la reacción se realizó hasta que la presión interior del reactor ya no disminuía. Por las operaciones anteriores, se obtuvo polioliol de polioxipropileno que tenía Mn de 18.000, Pm/Mn de 1,75 y una viscosidad de 18,5 Pa.s (25 °C).

Usando el polioliol de polioxipropileno obtenido, se obtuvo un polímero de oxipropileno con grupo alilo terminal de la misma manera que en el Ejemplo de producción 1.

Además, se hizo reaccionar dicho polímero de oxipropileno con grupo alilo terminal con metildimetoxisilano en presencia de un catalizador de platino para obtener un polímero de oxipropileno que tuviera un grupo metildimetoxisililo en su extremo terminal (denominado en lo sucesivo en este documento “el polímero de oxialquileno (A4)”).

El polímero de oxialquileno obtenido (A4) tenía una viscosidad de 19,5 Pa.s (25 °C), Mn de 18.000 y Pm/Mn de 1,77.

Ejemplo de producción 5: Producción de sal de amonio cuaternario (B1)

En un autoclave equipado con un agitador, se introdujeron didecilmetilamina (1 mol), dimetilcarbonato (1,5 mol) y metanol (2,0 moles) como disolvente y se realizó una reacción a temperatura de reacción de 110 °C durante 12 horas para obtener una solución de metanol de dimetildidecil amonio metilcarbonato. A esta solución, se le añadió ácido octílico (1 mol) y retirando dióxido de carbono y metanol, que se formaron como productos secundarios, se obtuvo dimetil didecilamonio/octilato (sal de amonio cuaternario (B1)).

Ejemplo de producción 6: Producción de sal de amonio cuaternario (B2))

En un autoclave equipado con un agitador, se introdujeron trietilamina (1 mol), dimetilcarbonato (1,5 moles) y metanol (2,0 moles) como un disolvente y se realizó una reacción a una temperatura de reacción de 110 °C durante 12 horas para obtener una solución de metanol de metiltrietil amonio metilcarbonato. A esta solución, se le añadió ácido octílico (1 mol), y retirando dióxido de carbono y metanol, que se formaron como productos secundarios, se obtuvo metiltrietilamonio/octilato (sal de amonio cuaternario (B2)).

Ejemplo de producción 7: Producción de polímero acrílico (C1)

En este ejemplo, se produjo el polímero acrílico (C) por un método de polimerizar un monómero que contenía grupo insaturado para constituir el polímero acrílico (C) en presencia del polímero de oxialquileno (A1) obtenido en el Ejemplo de producción 1.

En un reactor a prueba de presión equipado con un agitador, se pusieron 140 g del polímero de oxialquileno (A1) y la temperatura se elevó a aproximadamente 67 °C. Manteniendo la temperatura interior del reactor a aproximadamente 67 °C, en una atmósfera de nitrógeno, se añadió en gotas una mezcla en solución de 72 g de metacrilato de metilo, 6,5 g de acrilato de n-butilo, 29,0 g de metacrilato de n-butilo, 15,0 g de 3-metacriloxipropil trietoxisilano, 14,0 g de dodecilmercaptano normal y 2,5 g de 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (nombre comercial: V65, fabricado por Wako Pure Chemical Industries Ltd.), con agitación en el polímero de oxialquileno (A1) durante un período de 8 horas para realizar la polimerización. En presencia del polímero de oxialquileno (A1), se sintetizó un copolímero de (met)acrilato (denominado en lo sucesivo en este documento "el polímero acrílico (C1)") que tenía un grupo trietoxisililo como un grupo silicio reactivo. Se disolvió una "mezcla polimérica que contenía el polímero de oxialquileno (A1) y el polímero acrílico (C1)" obtenido de dicha manera en hexano y después se sometió a centrifugación, seguido de extracción. Se midió el peso molecular medio (Mn) del polímero acrílico (C1), y fue 4.000.

Ejemplos

Usando los componentes respectivos obtenidos en los ejemplos de producción anteriores y componentes comerciales, se prepararon composiciones endurecibles para tener las composiciones mostradas en las Tablas 1 y 2, y se evaluaron sus características. La unidad para las proporciones de mezcla mostradas en las tablas es "partes en masa".

Ejemplo 1

A 30 partes en masa del polímero de oxialquileno (A1) obtenido en el Ejemplo 1, se le añadieron 0,1 partes en masa de agua, 20 partes en masa de bis-2-etilhexil ftalato (DOP) como un plastificante y 10 partes en masa de carbonato cálcico pesado (nombre comercial: "WHITON SB, fabricado por Shiraishi Calcium Kaisha, Ltd.) seguido de mezclado de forma uniforme y después se añadieron 0,6 partes en masa de la sal de amonio cuaternario (B1) obtenida en el Ejemplo de producción 5 al mismo, seguido de agitación y mezcla de forma uniforme para preparar una composición endurecible. Además, como el carbonato cálcico pesado, se usó uno calentado de forma preliminar a 120 °C durante 12 horas y secado.

Ejemplos 2 a 7 y ejemplos comparativos 1 a 4

Se preparó una composición endurecible de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó la composición mostrada en la Tabla 1.

Además, en el Ejemplo 5, como el componente (B), se usó BTMAH-40 (hidróxido de benciltrimetilamonio: fabricado por Lion Akzo Co., Ltd.).

Además, en el Ejemplo 6, en lugar de 30 partes en masa del polímero de oxialquileno (A1) en el Ejemplo 1, se usaron 30 partes en masa de la "mezcla polimérica que contiene el polímero de oxialquileno (A1) y el polímero acrílico (C1)" obtenida en el Ejemplo de producción 7.

El Ejemplo 7 se realizó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el polímero de oxialquileno (A) se cambió por el polímero (A4).

Además, en lugar del componente (B), en el Ejemplo comparativo 1, se usó N° 918 (un producto de reacción de óxido de dibutilestano y bis-2-etilhexil ftalato: fabricado por Sankyo Yuki Gosei) como un catalizador de estaño orgánico; en el Ejemplo comparativo 2, se usó NEOSTANN U-220 H (dibutilestano bisacetilacetato: fabricado por Nitto Kasei Co., Ltd.) como un catalizador de estaño orgánico; y en los Ejemplos comparativos 3 y 4, se usaron ácido 2-etilhexanoico y 0,2 partes en masa de laurilamina.

Evaluaciones

Velocidad de endurecimiento

Cada una de las composiciones endurecibles obtenidas en los Ejemplos 1 a 7 y Ejemplos comparativos 1 a 4 se vertió en un molde (grosor: 12 mm) y se retiraron las burbujas de la superficie de la composición por pulverización de nitrógeno, seguido de envejecimiento en una cámara termostática a 100 °C durante 1 hora y después enfriando a temperatura ambiente (25 °C) y después se midió la dureza. Después de la medición de la dureza, se realizó envejecimiento adicional en una cámara termostática con un 65% de HR a 50 °C durante 5 días para obtener un producto completamente endurecido. Después de esto, el producto endurecido se enfrió a temperatura ambiente (25 °C) y después se midió la dureza.

La medición de la dureza se realizó por un método en el que se usó un medidor de dureza digital tipo DD2-C (fabricado por Kobunshi Keiki Co., Ltd.) para medir 5 lugares y se calculó el valor medio. Los resultados de la medición se muestran en la Tabla 1.

Además, se calculó la diferencia (la dureza final menos la dureza inicial) entre la dureza (la dureza inicial) después de envejecimiento durante 1 hora y la dureza (la dureza final) después de envejecimiento durante 5 días. Los resultados se muestran en la Tabla 1. Cuanto más pequeño sea el valor de esta diferencia en durezas, menor será el tiempo para conseguir la dureza final, lo que significa que la velocidad de endurecimiento es alta.

Estado de fugas en la superficie de producto endurecido

De la misma manera que en el método de evaluación de la velocidad de endurecimiento, las superficies de los productos endurecidos obtenidos realizando envejecimiento durante 1 hora y envejecimiento durante 5 días, se observaron visualmente para comprobar la presencia o ausencia de fugas de un producto líquido. Como resultado, un caso en el que no se observó fugas, se muestra como "ninguna" y un caso en el que se observaron fugas de un producto líquido se muestra como "observada", en la Tabla 1.

Estado de superficie del producto endurecido

De la misma manera que en el método anterior de evaluación de la velocidad de endurecimiento, la superficie de un producto endurecido obtenido realizando endurecimiento durante 1 hora y endurecimiento durante 5 días se observó visualmente para evaluar su suavidad. Como resultado, un caso en el que la superficie no tenía burbujas y era suave, se muestra como "buena" y un caso en el que se observaron burbujas se muestra como "burbujas observadas" en la Tabla 1.

TABLA 1

| | | Ejemplo | | | | | | |
|---|---|---------|---------|---------|-----------|---------|---------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Polímero de oxialquileno (A) | A 1 | 30 | | | 30 | | | |
| | A 2 | | 30 | | | 30 | | |
| | A 3 | | | 30 | | | | |
| | A 4 | | | | | | | 30 |
| Polímero acrílico (C) | Polímero acrílico (C1)+A1 | | | | | | | |
| Sal de amonio cuaternario (B) | B 1 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | | | 30 | 0,6 |
| | B 2 | | | | 0,6 | | | |
| Ácido | BTMAH-40 | | | | | | | |
| Amína | 2 etilhexanoato | | | | | | | |
| Catalizador de estaño orgánico | Laurilamina | | | | | | | |
| | Nº 918 | | | | | | | |
| Carga | NEOSTANN U-220H | | | | | | | |
| Plastificador | WHITON SB | | | | | | | |
| Agua desionizada | DOP | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | H ₂ O | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| Dureza | Después de 100 °C durante 1 hora | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | Después de 100 °C durante 1 hora+50 °C x 5 días | 31 | 34 | 38 | 30 | 34 | 15 | 34 |
| | | 32 | 36 | 40 | 32 | 34 | 17 | 36 |
| Estado de fuga de superficie de producto endurecido | Diferencia entre dureza | 1 | 2 | 2 | 2 | 0 | 2 | 2 |
| Estado de superficie de producto endurecido | | Ninguna | Ninguna | Ninguna | Observada | Ninguna | Ninguna | Ninguna |
| | | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena |

Tabla 1 (continuación)

| | Ejemplo comparativo | | | |
|-------------------------------|---|---------------|---------------|-----------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Polímero de Oxialquileno (A) | A 1 | | | |
| | A 2 | 30 | | 30 |
| | A 3 | | 30 | |
| | A 4 | | | 30 |
| Polímero acrílico (C) | Polímero acrílico (C1)+A1 | | | |
| | B 1 | | | |
| | B 2 | | | |
| | BTMAH-4 0 | | | |
| Sal de amonio cuaternario (B) | 2 etilhexanoato | | | |
| | Laurilamina | | 0,4 | 0,3 |
| | Nº 918 | 0,6 | 0,2 | 0,3 |
| | NEOSTANN U-220H | | | |
| Ácido | WHITON SB | 10 | 10 | 10 |
| | DOP | 20 | 20 | 20 |
| | H ₂ O | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | Después de 100 °C durante 1 hora | 35 | 31 | 23 |
| Amina | Después de 100 °C durante 1 hora+50 °C x 5 días | 37 | 33 | 32 |
| | Diferencia entre dureza | 2 | 2 | 9 |
| | Estado de fuga de superficie de producto endurecido | Ninguna Buena | Ninguna Buena | Ninguna Burbujas observadas |
| | Estado de superficie de producto endurecido | | | |

Como se muestra en la Tabla 1, con respecto a las composiciones endurecibles de los Ejemplos 1 a 7, se observó que el aumento de dureza en la etapa inicial era grande y que la velocidad de endurecimiento era alta. Por otro lado, en los Ejemplos comparativos 3 y 4 en los que se usó un ácido y una amina en combinación, sin usar el componente (B), la velocidad de endurecimiento fue baja. Además, se observaron burbujas en la superficie. Se supone que se formó gas de dióxido de carbono por una reacción del ácido con carbonato cálcico en la composición endurecible.

Con respecto a las composiciones endurecibles de los Ejemplos comparativos 1 y 2 en los que se usó un compuesto de estaño orgánico sin usar el componente (B), la velocidad de endurecimiento y el estado de superficie de un producto endurecido fue aproximadamente de los mismos niveles que los de los ejemplos de la presente invención.

Ejemplo 8

Se preparó una composición endurecible para tener la composición mostrada en la Tabla 2.

A 100 partes en masa del polímero de oxialquileno (A1) obtenido en el Ejemplo de producción 1, se le añadieron 75 partes en masa de un carbonato cálcico tratado en superficie (nombre comercial: "Hakuenka CCR" fabricado por Shiraishi Kogyo) y 75 partes en masa del carbonato cálcico pesado anterior, como cargas, 40 partes en masa de bis-2-etilhexil ftalato (DOP) como un plastificante y 3 partes en masa de aceite de ricino hidrogenado (nombre comercial: "DISPARLON 6500" fabricado por Kusomoto Chemicals, Ltd.) como un agente tixotrópico, seguido de agitación y mezcla por un agitador planetario (fabricado por Kurabo Industries, Ltd.). A continuación, después de reducir la temperatura a 25 °C, se añadieron 3 partes en masa de vinil trimetoxisilano (nombre comercial: "KBM-1003" fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) como un deshidratador y agente que aporta adhesión (un agente de acoplamiento de silano), 1 parte en masa de N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano (nombre comercial: "KBM-603" fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y 1 parte en masa de 3-glicidoxipropil trimetoxisilano (nombre comercial: "KBM-403" fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) al mismo y se mezclaron de forma uniforme y después se añadieron 2 partes en masa de la sal de amonio cuaternario (B1) obtenida en el Ejemplo de producción 4, como un catalizador de endurecimiento al mismo, seguido de agitación y mezcla para preparar una composición endurecible.

Ejemplos 8 a 13 y ejemplos comparativos 5 a 8

Se preparó una composición endurecible de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que la composición se cambió como se muestra en la Tabla 2.

Además, en el Ejemplo 12 y Ejemplo comparativo 8, en lugar de 100 partes en masa del polímero de oxialquileno (A1) en el Ejemplo 8, se usaron 100 partes en masa de "la mezcla polimérica que contiene el polímero de oxialquileno (A1) y el polímero acrílico (C1)" obtenido en el Ejemplo de producción 7.

Además, en lugar del componente (B), en los Ejemplos Comparativos 5, 7 y 8, se usó N° 918 como un catalizador de estaño orgánico y en el Ejemplo comparativo 6, se usó NEOSTANN U-220H como un catalizador de estaño orgánico.

Evaluación

Estado de superficie del producto endurecido después del ciclo de envejecimiento

Cada una de las composiciones endurecibles obtenidas en los Ejemplos 8 a 13 y los Ejemplos comparativos 5 a 8, se vertió en un molde para formar una lámina que tenía un grosor de aproximadamente 10 mm. La lámina se endureció y envejeció durante 7 días a 23 °C con una humedad del 50% y, después, se envejeció durante 7 días a 50 °C con una humedad del 65%. Además, la lámina se impregnó en agua templada a 50 °C durante 15 horas, seguido de envejecimiento a 90 °C durante 9 horas, y dicho ciclo de envejecimiento se repitió 10 veces. La superficie del producto endurecido obtenido de este modo se observó visualmente y se evaluó su estado de superficie. Como resultado, un caso en el que la superficie no tenía hinchamiento y era lisa, se muestra como "buena" y un caso en el que se observa hinchamiento se muestra como "hinchamiento observado" en la Tabla 2.

Tabla 2

| | | Ejemplo | | | | | | | | | | |
|---|---------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | | | | | |
| Polímero de oxialquileno (A) | A 1 | 100 | 100 | 100 | | | | | | | | |
| | A 2 | | | | | | | | | | | |
| | A 3 | | | | 100 | | | | | | | |
| | A 4 | | | | | | | | | | | 100 |
| Polímero acrílico (C) | Polímero acrílico (C1)+A1 | | | | | 100 | | | | | | |
| | B 1 | 2 | | | 2 | | | | | | | |
| Sal de amonio cuaternario (B) | B 2 | | 2 | | | | | | | | | 2 |
| | BTMAH-40 | | | 2 | | | | | | | | |
| Catalizador de estaño orgánico | Nº 918 | | | | | | | | | | | |
| | NEOSTANN U-220H | | | | | | | | | | | |
| Carga | Hakuenka CCR | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | | | | | |
| | WHITON SB | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | 75 | | | | | |
| Plastificador | DOP | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | | | | | |
| | DISPARLON 6500 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | | | | | |
| Agente de acoplamiento de silano | KMB-1003 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | | | | | |
| | KMB-603 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | |
| | KMB-403 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | |
| Estado de la superficie de la composición endurecible después del ensayo de durabilidad | | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena | Buena |

Tabla 2 (continuación)

| | Ejemplo Comparativo | | | |
|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Polímero de oxialquileno (A) | 100 | 100 | 100 | |
| A 1 | | | | |
| A 2 | | | | |
| A 3 | | | | 100 |
| A 4 | | | | |
| Polímero acrílico (C) | | | | |
| Polímero acrílico (C1)+A1 | | | | |
| B 1 | | | | |
| B 2 | | | | |
| Sal de amonio cuaternario (B) | | | | |
| BTMAH-40 | | | | |
| Catalizador de estaño orgánico | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Nº 918 | | | | |
| NEOSTANN U-220H | | | | |
| Carga | 75 | 75 | 75 | 75 |
| Hakuenka CCR | | | | |
| WHITON SB | 75 | 75 | 75 | 75 |
| DOP | 40 | 40 | 40 | 40 |
| Plastificador | | | | |
| Agente tixotrópico | 3 | 3 | 3 | 3 |
| DISPARLON 6500 | | | | |
| Agente de acoplamiento de silano | 3 | 3 | 3 | 3 |
| KMB-1003 | | | | |
| KMB-603 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| KMB-403 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Estado de la superficie de la composición endurecible después del ensayo de durabilidad | Hinchamiento observado | Hinchamiento observado | Hinchamiento observado | Hinchamiento observado |

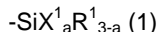
5 Como se muestra en la Tabla 2, con respecto a los productos endurecidos obtenidos usando las composiciones endurecibles de los Ejemplos 8 a 13, no se observó hinchamiento en la superficie después de hacer reaccionar el ciclo de envejecimiento y la durabilidad fue excelente. Por otro lado, en los Ejemplos comparativos de 5 a 8 en los que se usó un compuesto orgánico sin usar el componente (B), se observó hinchamiento en la superficie después de repetir el ciclo de envejecimiento y hubo un problema en la durabilidad.

Aplicabilidad industrial

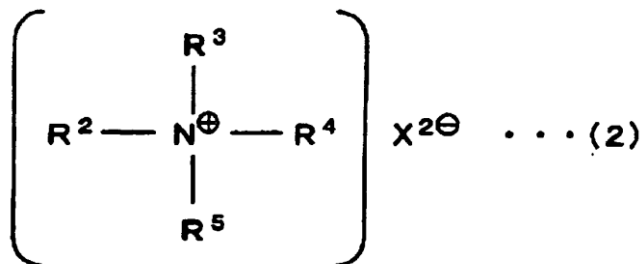
10 La composición endurecible de la presente invención es excelente en capacidad de endurecimiento y puede proporcionar un producto endurecido que tiene buena durabilidad. Además, no se usa un compuesto metálico como catalizador del endurecimiento, por lo que es posible obtener un producto endurecido que es ecológico. La
15 composición endurecible de la presente invención es útil en un campo tal como un material sellante (por ejemplo, un material sellante elástico para construcción o un material sellante para un vidrio multicapa), un sellante (por ejemplo, un sellante para prevención de corrosión y prevención de agua de los bordes de los vidrios o un sellante para la superficie posterior de una placa solar), un material de aislamiento eléctrico (un agente de recubrimiento de
20 aislamiento para alambres y cables eléctricos) o un adhesivo para construcción (un adhesivo para paredes interiores o un adhesivo para paredes exteriores). Además, la composición endurecible de la presente invención también es útil como un pegamento, un material de recubrimiento, un material de película, un material de junta o un material de moldeado por vaciado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición endurecible que comprende un polímero de oxialquileno (A) que tiene un grupo silicio reactivo representado por la siguiente fórmula (1) y una sal de amonio cuaternario (B):



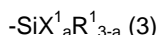
en la que R^1 es un grupo orgánico monovalente C_{1-20} que puede tener un sustituyente, X^1 es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y a es un número entero de 1 a 3; siempre que cuando están presentes múltiples R^1 , pueden ser iguales o diferentes entre sí y cuando están presentes múltiples X^1 , pueden ser iguales o diferentes entre sí, siendo la sal de amonio cuaternario (B) un compuesto representado por la siguiente fórmula (2):



en la que cada uno de R^2 a R^5 es independientemente un grupo hidrocarburo C_{1-25} saturado o insaturado, lineal o ramificado, y X^2 es un ión de ácido orgánico, un ión de ácido inorgánico o un grupo hidroxilo.

2. La composición endurecible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que en la fórmula (2), al menos 1 y como máximo 3 grupos entre R^2 y R^5 son grupos hidrocarburo C_{6-25} saturados o insaturados, lineales o ramificados, y al menos 1 grupo del resto de grupos es un grupo hidrocarburo C_{1-5} saturado, lineal o ramificado.

3. La composición endurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el polímero de oxialquileno (A) es un polímero obtenido por una reacción de uretanización de un polímero (pP) que tiene una cadena de polioxialquileno y grupos hidroxilo, con un compuesto de isocianato (U) que tiene un grupo representado por la siguiente fórmula (3) y grupos isocianato y la relación del número total de grupos isocianato en el compuesto de isocianato (U) con el número total de grupos hidroxilo en el polímero (pP) (una relación molar de grupos isocianato/grupos hidroxilo), en la reacción de uretanización, es de 0,80 a 1,10:



en la que R^1 es un grupo orgánico monovalente C_{1-20} que puede tener un sustituyente, X^1 es un grupo hidroxilo o un grupo hidrolizable y a es un número entero de 1 a 3; siempre que cuando están presentes múltiples R^1 , pueden ser iguales o diferentes entre sí y cuando están presentes múltiples X^1 , pueden ser iguales o diferentes entre sí.

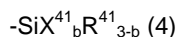
4. La composición endurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero de oxialquileno (A) tiene de 1 a 8 grupos silicio reactivo representados por la fórmula (1), por molécula del polímero.

5. La composición endurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el polímero de oxialquileno (A) es un polímero que tiene una cadena de polioxipropileno sustancialmente como su cadena principal.

6. La composición endurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que X^2 en la sal de amonio cuaternario (B) es un ácido carboxílico.

7. La composición endurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene de 0,1 a 10 partes en masa de la sal de amonio cuaternario (B) por 100 partes en masa del polímero de oxialquileno (A).

8. La composición endurecible de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene adicionalmente un polímero acrílico (C) que tiene un grupo silicio reactivo representado por la siguiente fórmula (4) y una unidad monomérica de (met)acrilato de alquilo:



en la que R^{41} es un grupo orgánico monovalente C_{1-20} que puede tener un sustituyente, X^{41} es un grupo hidroxilo o

un grupo hidrolizable y b es un número entero de 1 a 3; siempre que cuando están presentes múltiples R^{41} , pueden ser iguales o diferentes entre sí y cuando estén presentes múltiples X^{41} , pueden ser iguales o diferentes entre sí.

- 5 9. La composición endurecible de acuerdo con la reivindicación 8, que contiene de 0,1 a 10 partes en masa de la sal de amonio cuaternario (B) por 100 partes en masa en total del polímero de oxialquileno (A) y el polímero acrílico (C).