



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101965376 B

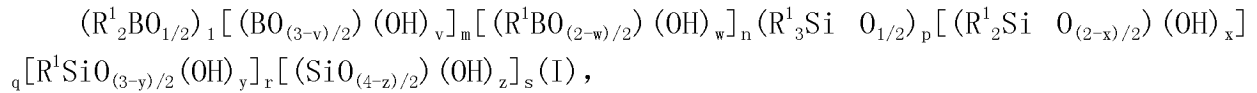
(45) 授权公告日 2013.05.08

(21) 申请号 200980107588.8 US 5112779 A, 1992.05.12, 说明书 3 — 10
栏.
(22) 申请日 2009.02.23 CN 101033330 A, 2007.09.12, 说明书第 1 —
4 页.
(30) 优先权数据
61/033,442 2008.03.04 US 审查员 赵同音
(85) PCT 申请进入国家阶段日
2010.09.03
(86) PCT 申请的申请数据
PCT/US2009/034815 2009.02.23
(87) PCT 申请的公布数据
W02009/111191 EN 2009.09.11
(73) 专利权人 陶氏康宁公司
地址 美国密执安
(72) 发明人 朱弼忠
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 张钦
(51) Int. Cl.
C08G 77/56 (2006.01)
(56) 对比文件
US 4152509, 1979.05.01, 权利要求 1 — 11. 权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称
聚硼硅氧烷及其制备方法

(57) 摘要
具有低含量与硼键合的羟基的聚硼硅氧烷，
和制备该聚硼硅氧烷的方法。

1. 一种具有下式的聚硼硅氧烷：



其中，每一 R^1 独立地为 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基， l 为 0-0.2， m 为 0-0.5， n 为 0-0.6， p 为 0-0.7， q 为 0-0.9， r 为 0-0.999， s 为 0-0.5， v 为 0-0.05， w 为 0-0.05， x 为 0-0.45， y 为 0-0.63， z 为 0-0.25， $m+n$ 为 0.001-0.58， $q+r+s$ 为 0.42-0.999， $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000，和 $1+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 。

2. 权利要求 1 的聚硼硅氧烷，其中用 R^1 表示的烷基不是苯基。

3. 权利要求 1 的聚硼硅氧烷，其中聚硼硅氧烷每一分子平均具有至少两个链烯基。

4. 权利要求 1 的聚硼硅氧烷，其中至少 10mol% 在聚硼硅氧烷内的 R^1 基是链烯基。

5. 权利要求 1 的聚硼硅氧烷，其中聚硼硅氧烷含有小于 15% (w/w) 的与硅键合的羟基。

6. 权利要求 1 的聚硼硅氧烷，其中聚硼硅氧烷含有小于 5mol% 的与硼键合的羟基。

7. 一种制备聚硼硅氧烷的方法，该方法包括：

(I) 在路易斯酸催化剂存在下，使 (a) 选自下述的烷氧基硼烷：(i) 至少一种具有通式 $B(OR^2)_3$ 的三烷氧基硼烷，(ii) 至少一种具有通式 $R^1B(OR^2)_2$ 的二烷氧基硼烷，(iii) 含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物，和 (iv) 含具有通式 $R^1_2BOR^2$ 的单烷氧基硼烷和 (a) (i) 和 (a) (ii) 中至少一种的混合物，与 (b) 选自下述的卤代硅烷反应：(i) 至少一种具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷，(ii) 至少一种具有通式 $R^1_2SiX_2$ 的二卤代硅烷，(iii) 至少一种具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷，(iv) 含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物，和 (v) 含具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷和 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物，形成聚硼硅氧烷中间体，其中每一 R^1 独立地为 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基， R^2 为 C_1-C_8 烷基， X 为 $-Cl$ 或 $-Br$ ，(a) (i) 和 (a) (ii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.001-0.58，(b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.42-0.999，卤代硅烷 (b) 的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 的摩尔数之比为 0.724-999，和在卤代硅烷 (b) 内 $-X$ 基的摩尔数与在烷氧基硼烷 (a) 内 $-OR^2$ 基的摩尔数之比为至少 1.01；

(II) 使该聚硼硅氧烷中间体和任选地至少一种具有通式 $R^1_nSiX_{4-n}$ 的卤代硅烷与水反应，形成水不溶的水解产物，其中 R^1 和 X 如上所定义，和 $n = 0, 1, 2$ 或 3 ，条件是当使用过量水时，该方法进一步包括分离该水解产物与水；和

(III) 蒸馏水解产物，以除去缩合水。

8. 权利要求 7 的方法，其中路易斯酸催化剂是氯化铁 (III)。

9. 权利要求 7 的方法，其中 (a) (i) 和 (a) (ii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.01-0.4。

10. 权利要求 7 的方法，其中 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.5-0.9。

11. 权利要求 7 的方法，其中卤代硅烷 (b) 的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 的摩尔数之比为 1.2-99。

12. 权利要求 7 的方法，其中卤代硅烷 (b) 内的 $-X$ 基的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 内

的 $-OR^2$ 基的摩尔数之比为 1.2-100。

13. 权利要求 7 的方法,其中烷氧基硼烷 (a)、卤代硅烷 (b) 和在步骤 II 中的任选的卤代硅烷不含有苯基。

14. 权利要求 7 的方法,其中至少 10mol% 在结合的烷氧基硼烷 (a)、卤代硅烷 (b) 和在步骤 II 中的任选的卤代硅烷内用 R^1 表示的基团是链烯基。

15. 根据权利要求 7 的方法制备的聚硼硅氧烷。

聚硼硅氧烷及其制备方法

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 根据 35U. S. C. § 119(e), 本申请要求 2008 年 3 月 4 日提交的美国临时专利申请序列号 No. 61/033442 的权益。美国临时专利申请序列号 No. 61/033442 在此通过参考引入。

发明领域

[0003] 本发明涉及聚硼硅氧烷和更特别地涉及具有低含量与硼键合的羟基的聚硼硅氧烷。本发明还涉及制备该聚硼硅氧烷的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 硼硅氧烷及其制备方法是本领域已知的。例如, Burns 等人的美国专利 No. 5112779 公开了通过热解含预陶瓷的硼硅氧烷、碳化硅粉末、用于硼硅氧烷的固化剂、用于硼硅氧烷的交联剂和任选地额外的加速烧结的组分的混合物, 制备高度致密的陶瓷体。

[0006] Yajima 等人的美国专利 No. 4152509 公开了通过加热至少一种硼酸化合物与苯基硅烷以进行缩聚反应而产生的硼硅氧烷聚合物。

[0007] Yajimi 等人的美国专利 No. 4248814 公开了生产耐热陶瓷烧结体的方法, 该方法包括通过添加 0.01-15% 重量在至少一部分 Si 的侧链内含苯基且具有由 B、Si 和 O 组成的骨架结构的聚硼硅氧烷到结构为 $-(R^1R^2Si)_n-$ 的聚硅烷中 (其中 n 为至少 3, 和 R^1 与 R^2 彼此独立地表示甲基、乙基、苯基或氢), 和在对反应呈惰性的氛围内加热该聚合物混合物从而聚合它, 制备部分含硅氧烷键的聚碳硅烷; 混合所述聚碳硅烷与由选自下述中的至少一种成员组成的陶瓷粉末: 氧化物、碳化物、氮化物、硼化物和硅化物; 使所得混合物成型; 和在该混合物成型的同时或之后, 在真空下或者在由选自惰性气体、一氧化碳气体、二氧化碳气体、氢气、氮气和烃气体中的至少一种气体组成的氛围下, 在 800°C -2000°C 的温度下烧结该混合物。

[0008] Pillot 等人的美国专利 No. 6180809B1 公开了通过制备聚硼硅氧烷前体, 使该前体进行氮化水解以获得无定形硼和硅的氮氧化物, 和任选进行额外的热解以获得结晶的硼和硅的氮氧化物, 从而制备的硼和硅的氮氧化物。通过在催化剂存在下缩合用通式 $R^3R^4SiCl_2$ 表示的聚氯代硅烷与用通式 $(R^5O)_3B$ 表示的硼酸烷酯, 制备聚硼硅氧烷前体, 其中取代基 R^3 和 R^4 相同或不同且各自表示氢原子、氯原子、具有小于或等于 5 个碳原子的直链或支链烷基或链烯基或炔基, 或者具有 6-18 个碳原子的芳基或芳烷基, R^5 表示具有 1-5 个碳原子的直链或支链烷基。

[0009] 尽管前述参考文献公开了各种硼硅氧烷, 但它们没有公开本发明具有低含量与硼键合的羟基的聚硼硅氧烷或制备该聚硼硅氧烷的方法。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明涉及具有下式的聚硼硅氧烷:

[0012] $(R^1_2BO_{1/2})_1 [(BO_{(3-v)/2}) (OH)_v]_m [(R^1BO_{(2-w)/2}) (OH)_w]_n (R^1_3SiO_{1/2})_p [(R^1_2SiO_{(2-x)/2}) (OH)_x]_q [(R^1SiO_{(3-y)/2}) (OH)_y]_r [(SiO_{(4-z)/2}) (OH)_z]_s$ (I), 其中每一 R^1 独立地为 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, 1 为 0-0.2, m 为 0-0.5, n 为 0-0.6, p 为 0-0.7, q 为 0-0.9, r 为 0-0.999, s 为

0-0.5, v 为 0-0.05, w 为 0-0.05, x 为 0-0.45, y 为 0-0.63, z 为 0-0.25, m+n 为 0.001-0.58, q+r+s 为 0.42-0.999, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 1.01-1000, $1+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 。

[0013] 本发明还涉及制备聚硼硅氧烷的方法,该方法包括:

[0014] (I) 在路易斯酸催化剂存在下,使 (a) 选自下述的烷氧基硼烷:(i) 至少一种具有通式 $B(OR^2)_3$ 的三烷氧基硼烷,(ii) 至少一种具有通式 $R^1B(OR^2)_2$ 的二烷氧基硼烷,(iii) 含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物,和 (iv) 含具有通式 $R^1_2BOR^2$ 的单烷氧基硼烷与 (a) (i) 和 (a) (ii) 中至少一种的混合物,与 (b) 选自下述的卤代硅烷反应:(i) 至少一种具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷,(ii) 至少一种具有通式 $R^1_2SiX_2$ 的二卤代硅烷,(iii) 至少一种具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷,(iv) 含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物,和 (v) 含具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷与 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物,形成聚硼硅氧烷中间体,其中每一 R^1 独立地为 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤素取代的烷基, R^2 为 C_1-C_8 烷基, X 为 -Cl 或 -Br, (a) (i) 和 (a) (ii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.001-0.58, (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.42-0.999, 卤代硅烷 (b) 的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 的摩尔数之比为 0.724-999, 和在卤代硅烷 (b) 内 -X 基的摩尔数与在烷氧基硼烷 (a) 内 $-OR^2$ 基的摩尔数之比为至少 1.01;

[0015] (II) 使该聚硼硅氧烷中间体和任选地至少一种具有通式 $R^1_nSiX_{4-n}$ 的卤代硅烷与水反应,形成水不溶的水解产物,其中 R^1 和 X 如上所定义,和 $n = 0, 1, 2$ 或 3, 条件是当使用过量水时,该方法进一步包括分离该水解产物与水;和

[0016] (III) 蒸馏水解产物,以除去缩合水。

[0017] 该聚硼硅氧烷具有高的透明度且在许多有机溶剂中具有良好的溶解性。而且,与通过常规方法例如共水解硼酸或酯与硅氧烷和 / 或烷氧基硅烷制备的聚硼硅氧烷相比,该聚硼硅氧烷具有非常低含量的与硼键合的羟基。结果,该聚硼硅氧烷是水解稳定的(即抗因湿气导致的降解),且在长时间暴露于空气后维持高的透明度。

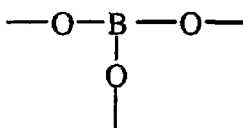
[0018] 本发明的聚硼硅氧烷可热固化以在基底之间形成粘合剂涂层。此外,当聚硼硅氧烷含有与硅键合的链烯基时,该聚硼硅氧烷可与具有与硅键合的氢原子的交联剂和氢化硅烷化催化剂结合,形成氢化硅烷化可固化的组合物。该组合物也可热固化以在基底之间形成粘合剂涂层。

[0019] 参考下述说明和所附权利要求书,本发明的这些和其他特征,以及优点将变得显而易见。

[0020] 发明详述

[0021] 此处所使用的符号 $(BO_{(3-v)/2})(OH)_v$ 和 $(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w$ 分别表示具有键合到三个氧原子和两个氧原子上的硼的平均单元式,其中每一氧原子还键合到另一原子上,亦即 Si 或 H 上。例如,具有通式 $(BO_{(3-v)/2})(OH)_v$ 的单一单元(其中 $v = 0$) 可用下述结构式表示:

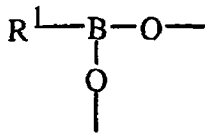
[0022]



[0023] 类似地,具有 $(R^1BO_{(2-w)/2})(OH)_w$ 通式的单一单元(其中 R^1 为 C_1-C_{10} 烷基或 C_1-C_{10} 卤

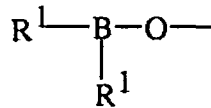
素取代的烃基,和 $w = 0$) 可用下述结构式表示:

[0024]



[0025] 此外,具有通式 $\text{R}^1\text{BO}_{1/2}$ 的单元(其中每一 R^1 独立地为 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烃基)具有下式:

[0026]



[0027] 在前述每一式中,与氧原子相连的线段代表自由价态,即与其他原子连接的连接点。

[0028] 本发明的聚硼硅氧烷具有下式:

[0029] $(\text{R}^1\text{BO}_{1/2})_1 [(\text{BO}_{(3-v)/2}(\text{OH})_v)]_m [(\text{R}^1\text{BO}_{(2-w)/2}(\text{OH})_w)]_n (\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_p [(\text{R}^1_2\text{SiO}_{(2-x)/2}(\text{OH})_x)]_q [(\text{R}^1\text{SiO}_{(3-y)/2}(\text{OH})_y)]_r [(\text{SiO}_{(4-z)/2}(\text{OH})_z)]_s$ (I), 其中每一 R^1 独立地为 C_1 - C_{10} 烃基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烃基, 1 为 $0-0.2$, m 为 $0-0.5$, n 为 $0-0.6$, p 为 $0-0.7$, q 为 $0-0.9$, r 为 $0-0.999$, s 为 $0-0.5$, v 为 $0-0.05$, w 为 $0-0.05$, x 为 $0-0.45$, y 为 $0-0.63$, z 为 $0-0.25$, $m+n$ 为 $0.001-0.58$, $q+r+s$ 为 $0.42-0.999$, $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 为 $1.01-1000$, $1+m+n+p+q+r+s \approx 1$ 。

[0030] 聚硼硅氧烷含有通式 $[(\text{BO}_{(3-v)/2}(\text{OH})_v)]$ 的单元和 / 或通式 $[(\text{R}^1\text{BO}_{(2-w)/2}(\text{OH})_w)]$ 的单元结合下述单元中的至少一个: 通式 $[(\text{R}^1_2\text{SiO}_{(2-x)/2}(\text{OH})_x)]$ 的单元, 通式 $[(\text{R}^1\text{SiO}_{(3-y)/2}(\text{OH})_y)]$ 的单元, 和通式 $[(\text{SiO}_{(4-z)/2}(\text{OH})_z)]$ 的单元, 其中 R^1 、 v 、 w 、 x 、 y 和 z 如下定义和例举。

[0031] 用 R^1 表示的烃基和卤素取代的烃基典型地具有 $1-10$ 个碳原子, 或者 $1-6$ 个碳原子, 或者 $1-4$ 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烃基和卤素取代的烃基可具有支化或未支化的结构。用 R^1 表示的烃基的实例包括但不限于: 烷基, 例如甲基、乙基、丙基、 1 -甲基乙基、丁基、 1 -甲基丙基、 2 -甲基丙基、 $1,1$ -二甲基乙基、戊基、 1 -甲基丁基、 1 -乙基丙基、 2 -甲基丁基、 3 -甲基丁基、 $1,2$ -二甲基丙基、 $2,2$ -二甲基丙基、己基、庚基、辛基、壬基和癸基; 环烷基, 例如环戊基、环己基和甲基环己基; 芳基, 例如苯基和萘基; 烷芳基, 例如甲苯基和二甲苯基; 芳烷基, 例如苄基和苯乙基; 链烯基, 例如乙烯基、烯丙基和丙烯基、丁烯基、己烯基和辛烯基; 芳基链烯基, 例如苯乙烯基和肉桂基; 和炔基, 例如乙炔基和丙炔基。用 R^1 表示的卤素取代的烃基的实例包括但不限于 $3,3,3$ -三氟丙基、 3 -氯丙基、氯苯基、二氯苯基、 $2,2,2$ -三氟乙基、 $2,2,3,3$ -四氟丙基和 $2,2,3,3,4,4,5,5$ -八氟戊基。

[0032] 在一个实施方案中, 在聚硼硅氧烷的式 (I) 中, 用 R^1 表示的烃基不是苯基。

[0033] 在聚硼硅氧烷的式 (I) 中, 下标 1 、 m 、 n 、 p 、 q 、 r 和 s 是摩尔分数。下标 1 的数值典型地为 $0-0.2$, 或者 $0-0.1$, 或者 $0-0.05$; 下标 m 的数值典型地为 $0-0.5$, 或者 $0.1-0.4$, 或者 $0.15-0.3$; 下标 n 的数值典型地为 $0-0.6$, 或者 $0-0.4$, 或者 $0.1-0.2$; 下标 p 的数值典型地为 $0-0.7$, 或者 $0-0.5$, 或者 $0-0.2$; 下标 q 的数值典型地为 $0-0.9$, 或者 $0-0.7$, 或者 $0-0.5$; 下标 r 的数值典型地为 $0-0.999$, 或者 $0-0.8$, 或者 $0.1-0.4$; 和下标 s 的数值典型地为 $0-0.5$, 或者 $0-0.35$, 或者 $0.05-0.2$ 。此外, $m+n$ 之和典型地为 $0.001-0.58$, 或者

0.01-0.4, 或者 0.1-0.3; $q+r+s$ 之和典型地为 0.42-0.999, 或者 0.45-0.9, 或者 0.6-0.8; 和 $(p+2q+3r+4s)/(3m+2n)$ 典型地为 1.01-1000, 或者 1.2-100, 或者 1.5-10。

[0034] 此外, 在聚硼硅氧烷的式 (I) 中, 下标 v 、 w 、 x 、 y 和 z 表示在该式中与各种单元有关的羟基的平均数。下标 v 的数值典型地为 0-0.05, 或者 0-0.04, 或者 0-0.03; 下标 w 的数值典型地为 0-0.05, 或者 0.01-0.04, 或者 0.01-0.02; 下标 x 的数值典型地为 0-0.45, 或者 0.01-0.35, 或者 0.05-0.25; 下标 y 的数值典型地为 0-0.63, 或者 0.01-0.4, 或者 0.05-0.25; 下标 z 的数值典型地为 0-0.25, 或者 0.01-0.15, 或者 0.01-0.05。

[0035] 此外, 在聚硼硅氧烷的式 (I) 中, $1+m+n+p+q+r+s \approx$ (约等于) 1。这意味着除了具有上式 (I) 中所示的平均式的单元以外, 聚硼硅氧烷还可含有残留量, 例如不大于 5mol% 的具有下式平均式的一个或多个单元: $(BO_{(3-v')/2})(OR^2)_{v'}$ 、 $(R^1BO_{(2-w')/2})(OR^2)_{w'}$ 、 $(R^1_2SiO_{(2-x')/2})(X)_{x'}$ 、 $(R^1SiO_{(3-y')/2})(X)_{y'}$ 和 $(SiO_{(4-z')/2})(X)_{z'}$; 其中 R^1 如上定义和例举, R^2 是 C_1-C_8 烷基, X 是 $-Cl$ 或 $-Br$, v' 的平均值为 0-0.04; w' 的平均值为 0-0.02; x' 的平均值为 0-0.03; y' 的平均值为 0-0.03; 和 z' 的平均值为 0-0.03。

[0036] 用 R^2 表示的烷基典型地具有 1-8 个碳原子, 或者 1-6 个碳原子, 或者 1-4 个碳原子。含有至少 3 个碳原子的无环烷基可具有支化或未支化的结构。用 R^2 表示的烷基的实例包括但不限于: 甲基、乙基、丙基、1-甲基乙基、丁基、1-甲基丙基、2-甲基丙基、1,1-二甲基乙基、戊基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、己基、庚基和辛基; 环烷基, 例如环戊基、环己基和甲基环己基。

[0037] 在一个实施方案中, 聚硼硅氧烷每一分子平均具有至少两个链烯基。用 R^1 表示的链烯基可键合到硼原子、硅原子、或硼和硅这两个原子上。在这一实施方案中, 典型地, 至少 10mol% 或者至少 25mol% 或者至少 50mol% 在聚硼硅氧烷内的 R^1 基是链烯基。此处所使用的术语“mol% 在聚硼硅氧烷内的 R^1 基是链烯基”定义为在聚硼硅氧烷内与硅键合和与硼键合的链烯基的摩尔数与聚硼硅氧烷内 R^1 基内的总摩尔数之比乘以 100。

[0038] 聚硼硅氧烷的数均分子量 (M_n) 典型地为 500-1,000,000, 或者 500-500,000, 或者 10,000-500,000, 或者 10,000-50,000, 其中通过凝胶渗透色谱法, 使用折射指数检测仪和有机硅树脂 (MQ) 标准物, 测定分子量。

[0039] 聚硼硅氧烷在 25°C 下的粘度典型地为 0.5-10,000Pa·s, 或者 1-1000Pa·s, 或者 2-100Pa·s。

[0040] 聚硼硅氧烷典型地含有小于 20% (w/w) 或者小于 15% (w/w) 或者小于 10% (w/w) 的与硅键合的羟基, 这通过 ^{29}Si NMR 测定。

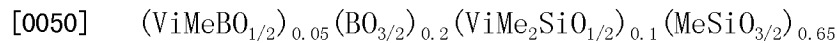
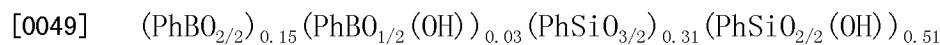
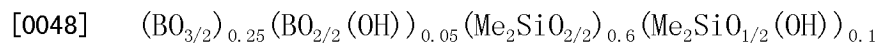
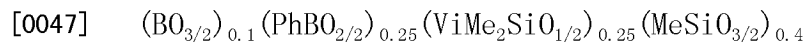
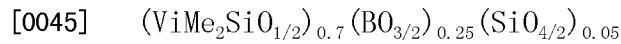
[0041] 此外, 聚硼硅氧烷典型地含有小于 5mol% 或者小于 4mol% 或者小于 3mol% 的与硼键合的羟基, 其中“mol% 与硼键合的羟基”定义为在聚硼硅氧烷内与硼键合的羟基的摩尔数与在聚硼硅氧烷内 Si 原子和 B 原子的摩尔数之和之比乘以 100。此外, 可根据关系式 $D = vBC/A$ 估算 mol% 与硼键合的羟基, 其中 D 是 mol% 与硼键合的羟基; v 是比例常数, 假定其数值为 1; A 是在聚硼硅氧烷的 FTIR 光谱内, 在以约 $\sim 3400cm^{-1}$ 处为中心的 Si-OH 吸收峰的面积; B 是在聚硼硅氧烷的 FTIR 光谱内, 在以约 $\sim 3230cm^{-1}$ 处为中心的 B-OH 吸收峰的面积; 和 C 是在聚硼硅氧烷内 mol% 与硅键合的羟基, 这通过 ^{29}Si NMR 测定。

[0042] 本发明的聚硼硅氧烷可溶于各种有机溶剂中。例如, 聚硼硅氧烷在有机溶剂内的溶解度取决于结构、分子量和与硅键合的羟基的含量, 它在室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ C$) 下典型地为

至少 2g/ml, 或者至少 1g/ml。特别地, 在室温 ($\sim 23 \pm 2^\circ\text{C}$) 下, 聚硼硅氧烷在甲基异丁基酮内的溶解度典型地为 0.1-2g/ml, 或者 0.2-1g/ml。

[0043] 聚硼硅氧烷典型地显示出高的透明度。一般地, 聚硼硅氧烷的透明度取决于聚硼硅氧烷的组成和样品的厚度。例如, 对于电磁光谱中可见光范围内的光 (~ 400 到 $\sim 700\text{nm}$) 来说, 厚度为 50 微米的聚硼硅氧烷的膜的 % 透光率为至少 80%, 或者至少 85%, 或者至少 90%。特别地, 甚至在长时间段例如数天或数月暴露于空气之后, 该聚硼硅氧烷显示出高的透明度。

[0044] 具有式 (I) 的聚硼硅氧烷的实例包括但不限于具有下式的聚硼硅氧烷:



[0053] 其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基, 和在括号外的数值下标表示摩尔分数。此外, 在前式中, 没有规定单元序列。

[0054] 可通过下述步骤制备本发明的聚硼硅氧烷: (I) 在路易斯酸催化剂存在下, 使 (a) 选自下述的烷氧基硼烷: (i) 至少一种具有通式 $\text{B}(\text{OR}^2)_3$ 的三烷氧基硼烷, (ii) 至少一种具有通式 $\text{R}^1\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 的二烷氧基硼烷, (iii) 含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物, 和 (iv) 含具有通式 R^1_2BOR^2 的单烷氧基硼烷与 (a) (i) 和 (a) (ii) 中至少一种的混合物, 与 (b) 选自下述中的卤代硅烷反应: (i) 至少一种具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷, (ii) 至少一种具有通式 R^1_2SiX_2 的二卤代硅烷, (iii) 至少一种具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷, (iv) 含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物, 和 (v) 含具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷和 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物, 形成聚硼硅氧烷中间体, 其中每一 R^1 独立地为 C_1 - C_{10} 烷基或 C_1 - C_{10} 卤素取代的烷基, R^2 为 C_1 - C_8 烷基, X 为 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{Br}$, (a) (i) 和 (a) (ii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.001-0.58, (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.42-0.999, 卤代硅烷 (b) 的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 的摩尔数之比为 0.724-999, 和在卤代硅烷 (b) 内 $-\text{X}$ 基的摩尔数与在烷氧基硼烷 (a) 内 $-\text{OR}^2$ 基的摩尔数之比为至少 1.01; (II) 使该聚硼硅氧烷中间体和任选地至少一种具有通式 $\text{R}^1_n\text{SiX}_{4-n}$ 的卤代硅烷与水反应, 形成水不溶的水解产物, 其中 R^1 和 X 如上所定义, 和 $n = 0, 1, 2$ 或 3, 条件是当使用过量水时, 该方法进一步包括分离该水解产物与水; 和 (III) 蒸馏水解产物, 以除去缩合水。

[0055] 在制备聚硼硅氧烷的方法的步骤 (I) 中, 在路易斯酸存在下, 使 (a) 选自下述的烷氧基硼烷: (i) 至少一种具有通式 $\text{B}(\text{OR}^2)_3$ 的三烷氧基硼烷, (ii) 至少一种具有通式 $\text{R}^1\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 的二烷氧基硼烷, (iii) 含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物, 和 (iv) 含具有通式 R^1_2BOR^2 的单烷氧基硼烷与 (a) (i) 和 (a) (ii) 中至少一种的混合物, 与 (b) 选自下述的卤代硅烷反应: (i) 至少一种具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷, (ii) 至少一种具有通式 R^1_2SiX_2

的二卤代硅烷, (iii) 至少一种具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷, (iv) 含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物, 和 (v) 含具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷和 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物, 形成聚硼硅氧烷中间体, 其中每一 R^1 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤素取代的烷基, R^2 为 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基, X 为 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{Br}$, (a) (i) 和 (a) (ii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.001-0.58, (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比为 0.42-0.999, 卤代硅烷 (b) 的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 的摩尔数之比为 0.724-999, 和在卤代硅烷 (b) 内 $-\text{X}$ 基的摩尔数与在烷氧基硼烷 (a) 内 $-\text{OR}^2$ 基的摩尔数之比为至少 1.01。

[0056] 烷氧基硼烷 (a) 选自 (i) 至少一种具有通式 $\text{B}(\text{OR}^2)_3$ 的三烷氧基硼烷, (ii) 至少一种具有通式 $\text{R}^1\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 的二烷氧基硼烷, (iii) 含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物, 和 (iv) 含具有通式 R^1_2BOR^2 的单烷氧基硼烷和 (a) (i) 和 (a) (ii) 中至少一种的混合物, 其中 R^1 和 R^2 如上定义和例举。

[0057] 烷氧基硼烷 (a) (i) 是至少一种具有通式 $\text{B}(\text{OR}^2)_3$ 的三烷氧基硼烷, 其中 R^2 如上所述和例举。三烷氧基硼烷的实例包括但不限于硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三丙酯、硼酸三戊酯、硼酸三己酯和硼酸三辛酯。

[0058] 烷氧基硼烷 (a) (i) 可以是单一的三烷氧基硼烷或含两种或更多种不同的三烷氧基硼烷的混合物, 其中各种具有通式 $\text{B}(\text{OR}^2)_3$, 其中 R^2 如上定义和例举。制备三烷氧基硼烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0059] 烷氧基硼烷 (a) (ii) 是至少一种具有通式 $\text{R}^1\text{B}(\text{OR}^2)_2$ 的二烷氧基硼烷, 其中 R^1 和 R^2 如上定义和例举。二烷氧基硼烷的实例包括但不限于苯基二甲氧基硼烷、甲基二甲氧基硼烷、苯基二乙氧基硼烷、甲基二乙氧基硼烷和正丁基二甲氧基硼烷。

[0060] 烷氧基硼烷 (a) (ii) 可以是含单一的二烷氧基硼烷或含两种或更多种不同的二烷氧基硼烷的混合物, 其中各种具有通式 $\text{R}^1\text{B}(\text{OR}^2)_2$, 其中 R^1 和 R^2 如上定义和例举。制备二烷氧基硼烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0061] 烷氧基硼烷 (a) (iii) 是含 (a) (i) 和 (a) (ii) 的混合物, 其中各种如上所述。

[0062] 烷氧基硼烷 (a) (iv) 是含具有通式 R^1_2BOR^2 的单烷氧基硼烷与 (a) (i) 和 (a) (ii) 中至少一种的混合物, 其中 R^1 和 R^2 如上定义和例举。单烷氧基硼烷的实例包括但不限于甲基苯基甲氧基硼烷和二甲基甲氧基硼烷。

[0063] 单烷氧基硼烷可以是单一的单烷氧基硼烷或含两种或更多种不同的单烷氧基硼烷的混合物, 其中各种具有通式 R^1_2BOR^2 , 其中 R^1 和 R^2 如上定义和例举。制备单烷氧基硼烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0064] 卤代硅烷 (b) 选自 (i) 至少一种具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷, (ii) 至少一种具有通式 R^1_2SiX_2 的二卤代硅烷, (iii) 至少一种具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷, (iv) 含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物, 和 (v) 含具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷和 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物, 其中每一 R^1 独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ 卤素取代的烷基, X 为 $-\text{Cl}$ 或 $-\text{Br}$ 。

[0065] 卤代硅烷 (b) (i) 是至少一种具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷, 其中 R^1 和 X 如上所述和例举。三卤代硅烷的实例包括但不限于具有通式 MeSiCl_3 、 EtSiCl_3 、 MeSiBr_3 、 EtSiBr_3 、 PhSiCl_3 、 $n\text{-BuSiCl}_3$ 和 $i\text{-PrSiCl}_3$ 的硅烷, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, Ph 是苯基, $n\text{-Bu}$ 是正

丁基, 和 *i*-Pr 是异丙基。

[0066] 卤代硅烷 (b) (i) 可以是单一的三卤代硅烷或含两种或更多种不同的三卤代硅烷的混合物, 其中各种具有通式 R^1SiX_3 , 其中 R^1 和 X 如上所述和例举。制备三卤代硅烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0067] 卤代硅烷 (b) (ii) 是至少一种具有通式 $R^1_2SiX_2$ 的二卤代硅烷, 其中 R^1 和 X 如上所述和例举。二卤代硅烷的实例包括但不限于具有通式 Me_2SiCl_2 、 Et_2SiCl_2 、 Me_2SiBr_2 、 Et_2SiBr_2 、 $PhMeSiCl_2$ 、 $ViMeSiCl_2$ 和 Ph_2SiCl_2 的硅烷, 其中 Me 是甲基, Et 是乙基, Ph 是苯基, 和 Vi 是乙烯基。

[0068] 卤代硅烷 (b) (ii) 可以是单一的二卤代硅烷或含两种或更多种不同的二卤代硅烷的混合物, 其中各种具有通式 $R^1_2SiX_2$, 其中 R^1 和 X 如上所述和例举。制备二卤代硅烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0069] 卤代硅烷 (b) (iii) 是至少一种具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷, 其中 X 为 -Cl 或 -Br。四卤代硅烷的实例包括 $SiCl_4$ 和 $SiBr_4$ 。

[0070] 卤代硅烷 (b) (iii) 可以是单一的四卤代硅烷或含两种或更多种不同的四卤代硅烷的混合物, 其中各种具有通式 SiX_4 , 其中 X 如上所述和例举。制备四卤代硅烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0071] 卤代硅烷 (b) (iv) 是含 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少两种的混合物, 其中各种如上所述。

[0072] 卤代硅烷 (b) (v) 是含具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷和 (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 中至少一种的混合物, 其中每一 R^1 和 X 如上所述和例举。单卤代硅烷的实例包括但不限于具有式 $ViMe_2SiCl$ 、 $ViPhMeSiCl$ 、 Me_3SiBr 、 $PhMe_2SiCl$ 、 $Vi_2MeSiBr$ 和 $Ph_2MeSiCl$ 的硅烷, 其中 Me 是甲基, Vi 是乙烯基, Ph 是苯基。

[0073] 单卤代硅烷可以是单一的单卤代硅烷或含两种或更多种不同的单卤代硅烷的混合物, 其中各种具有通式 R^1_3SiX , 其中每一 R^1 和 X 如上所述和例举。制备单卤代硅烷的方法是本领域众所周知的, 许多这些化合物可商购。

[0074] 路易斯酸催化剂是能促进烷氧基硼烷 (a) 中的与硼键合的 $-OR^2$ 基和卤代硅烷 (b) 中的与硅键合的 $-X$ 基之间缩合反应的至少一种路易斯酸。路易斯酸的实例包括但不限于具有式 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 BCl_3 和 $ZnCl_2$ 的催化剂。路易斯酸催化剂可以是单一的路易斯酸催化剂或含两种或更多种不同的路易斯酸催化剂的混合物。

[0075] 可在适合于例如使卤代硅烷与烷氧基硼烷接触的任何标准反应器内进行烷氧基硼烷与卤代硅烷的反应, 以产生聚硼硅氧烷中间体。合适的反应器包括玻璃和 Teflon-衬里的玻璃反应器。优选地, 反应器配有搅拌例如搅动的设备。此外, 优选在惰性氛围, 例如氮气或氩气中, 在不存在湿气情况下, 进行反应。

[0076] 典型地将烷氧基硼烷 (a) 加入到卤代硅烷 (b) 和路易斯酸催化剂的混合物中。在路易斯酸催化剂存在下, 反向添加, 即添加卤代硅烷到烷氧基硼烷中也是可行的。然而, 反向添加可能导致具有较高分散度的聚硼硅氧烷, 和在一些情况下, 可能引起凝胶形成。

[0077] 对于 1000ml 配有有效的搅拌设备的反应容器来说, 添加烷氧基硼烷 (a) 到卤代硅烷 (b) 和路易斯酸催化剂的混合物中的速度典型地为 0.1-2ml/min。当添加速度太慢时, 反应时间不必要地延长。当添加速度太快时, 反应混合物可形成凝胶。

[0078] 典型地在 25-150°C, 或者 30-90°C, 或者 40-80°C 下进行烷氧基硼烷 (a) 与卤代硅烷 (b) 的反应。当温度小于 25°C 时, 反应速度典型地非常缓慢。当温度大于 150°C 时, 发生反应物的过度挥发。

[0079] 反应时间取决于几个因素, 其中包括烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的结构以及温度。反应典型地进行足以将至少 95mol% 最初存在于烷氧基硼烷内的 $-OR^2$ 基转化成 $-O-Si$ 键的时间。例如, 在 40-80°C 的温度下, 反应时间典型地为 1-24 小时, 或者 1-8 小时, 或者 2-5 小时。可通过常规实验, 使用以下实施例部分中列出的方法确定最佳反应时间。

[0080] (a) (i) 和 (a) (ii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比典型地为 0.001-0.58, 或者 0.01-0.4, 或者 0.1-0.35。

[0081] (b) (i)、(b) (ii) 和 (b) (iii) 的摩尔数之和与烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的摩尔数之和之比典型地为 0.42-0.999, 或者 0.5-0.9, 或者 0.6-0.8。

[0082] 卤代硅烷 (b) 的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 的摩尔数之比典型地为 0.724-999, 或者 1.2-99, 或者 1.5-9。

[0083] 在卤代硅烷 (b) 中的 $-X$ 基的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 中的 $-OR^2$ 基的摩尔数之比典型地为至少 1.01。例如, 在卤代硅烷 (b) 中的 $-X$ 基的摩尔数与烷氧基硼烷 (a) 中的 $-OR^2$ 基的摩尔数之比典型地为 1.01-1000, 或者 1.2-100, 或者 1.5-10。

[0084] 路易斯酸催化剂的浓度足以催化烷氧基硼烷 (a) 和卤代硅烷 (b) 的反应。典型地, 基于烷氧基硼烷和卤代硅烷的结合重量, 路易斯酸催化剂的浓度为 0.1-3% (w/w), 或者 0.5-1% (w/w)。

[0085] 在制备聚硼硅氧烷的方法的步骤 (II) 中, 使该聚硼硅氧烷中间体和任选地至少一种具有通式 R^nSiX_{4-n} 的卤代硅烷与水反应, 形成水不溶的水解产物, 其中 R^1 和 X 如上所定义, 和 $n = 0, 1, 2$ 或 3 , 条件是当使用过量水时, 该方法进一步包括分离该水解产物与水。

[0086] 步骤 (II) 中的任选的卤代硅烷是至少一种具有通式 R^nSiX_{4-n} 的卤代硅烷, 其中 R^1 和 X 如上定义和列举, 和 $n = 0, 1, 2$ 或 3 。因此, 该卤代硅烷可以是具有通式 R^1_3SiX 的单卤代硅烷, 具有通式 $R^1_2SiX_2$ 的二卤代硅烷, 具有通式 R^1SiX_3 的三卤代硅烷, 或具有通式 SiX_4 的四卤代硅烷, 其中 R^1 和 X 如上定义和列举。单卤代硅烷、二卤代硅烷、三卤代硅烷和四卤代硅烷的实例如上针对本发明方法的步骤 (I) 所述的一样。而且, 任选的卤代硅烷可以是单一的卤代硅烷或含两种或更多种不同的卤代硅烷的混合物, 其中各种具有通式 R^nSiX_{4-n} , 其中 R^1 和 X 如上定义和列举。

[0087] 典型地通过添加聚硼硅氧烷中间体到水中, 结合该中间体和任选的卤代硅烷与水。反向添加, 即添加水到聚硼硅氧烷中间体中也是可行的。

[0088] 对于 1000ml 的反应容器 (它优选配有有效的搅拌设备) 来说, 聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷添加到水中的速度典型地为 2ml/min-1000ml/min。当添加速度太慢时, 反应时间不必要地延长。当添加速度太快时, 反应混合物可能形成凝胶。

[0089] 典型地在 0-50°C 的温度, 或者 0-30°C, 或者 2-10°C 下进行硼硅氧烷中间体和水反应。当温度小于 0°C 时, 反应速度典型地非常缓慢。当温度大于 50°C 时, 反应混合物可能形成凝胶。

[0090] 反应时间取决于几个因素, 其中包括聚硼硅氧烷中间体的结构和温度。典型地在

足以进行聚硼硅氧烷中间体和任何任选的卤代硅烷的水解的时间下进行反应。此处所使用的术语“水解”是指至少 95mol% 最初存在于聚硼硅氧烷中间体和任何任选的卤代硅烷内的与硅键合的 -X 基转化成与硅键合的羟基。例如,在 2-10°C 的温度下,反应时间典型地为 15-300 分钟,或者 15-100 分钟,或者 30-50 分钟。可通过常规实验,使用以下实施例部分中列出的方法,确定最佳反应时间。

[0091] 反应混合物内水的浓度典型地足以进行聚硼硅氧烷中间体和任何任选的卤代硅烷的水解。例如,水的浓度典型地使得水的摩尔数与聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷内的与硅键合的 -X 基的摩尔数之和之比为 0.5-10,或者 1-8,或者 4-6。

[0092] 也可在有机溶剂存在下,进行聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷与水的反应。有机溶剂可以是在本发明方法的条件下不与聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷反应且与聚硼硅氧烷中间体和水解产物混溶的任何非质子或双极性非质子有机溶剂。典型地有机溶剂与水互不混溶。此处所使用的术语“互不混溶”是指在 25°C 下在溶剂内水的溶解度小于约 0.1g/100g 溶剂。

[0093] 有机溶剂的实例包括但不限于:饱和脂族烃,例如正戊烷、己烷、正庚烷、异辛烷和十二烷;脂环族烃,例如环戊烷和环己烷;芳烃,例如苯、甲苯、二甲苯和 1,3,5-三甲基苯;环醚,例如四氢呋喃 (THF) 和二噁烷;酮,例如甲基异丁基酮 (MIBK);卤代烷烃,例如三氯乙烷;和卤代芳烃,例如溴苯和氯苯。

[0094] 有机溶剂可以是单一的有机溶剂或含两种或更多种不同的有机溶剂的混合物,其中各种如上所述和例举。

[0095] 若存在的话,则有机溶剂的浓度典型地基于反应混合物的总重量为 1-80% (w/w),或者 5-60% (w/w),或者 30-50% (w/w)。

[0096] 当聚硼硅氧烷中间体和任选地卤代硅烷与过量水反应时,该方法典型地进一步包括如下所述在进行步骤 (III) 之前分离水解产物与水。此处所使用的术语“过量水”是指水的浓度使得水的摩尔数与聚硼硅氧烷中间体和任选的卤代硅烷内的与硅键合的 -X 基的摩尔数之和之比典型地大于 1,例如 1-8,或者 4-6。

[0097] 可通过中止搅拌混合物,允许混合物分离成两层,有机相和水相,和除去含有水解产物的有机相,从而分离水解产物与水。典型地用水洗涤有机相。水可进一步包括中性无机盐,例如氯化钠,以最小化洗涤过程中在水和有机相之间形成乳液。中性无机盐在水内的浓度可以最多至饱和。可通过混合有机相与水,允许该混合物分离成两层,和除去水层,从而洗涤有机相。有机相典型地用单独部分的水洗涤 1-5 次。每一次洗涤水的体积典型地为有机相体积的 0.5-2 倍。可通过常规方法,例如搅拌或摇动,进行混合。

[0098] 在制备聚硼硅氧烷的方法的步骤 (III) 中,蒸馏水解产物,以除去缩合水,即由加热过程中在水解产物内与硅键合的羟基的缩合形成的水。可在大气压或亚大气压下进行蒸馏。典型地在 100kPa 下,在 80-150°C 的温度,或者 90-110°C 下进行蒸馏。典型地,持续蒸馏的时间足以产生数均分子量为 500-1000,000 的聚硼硅氧烷。例如,水解产物典型地在 80-149°C 的温度下加热 0.5-24 小时的时间段,或者在 90-120°C 的温度下加热 1-12 小时的时间段,或者在 100-115°C 的温度下加热 3-8 小时的时间段。当在如下所述的缩合催化剂存在下进行蒸馏时,典型地可在较低温度下和 / 或在较少时间内形成聚硼硅氧烷。

[0099] 当聚硼硅氧烷具有相对高的粘度,例如在 25°C 下大于 100Pa·s 时,通过在与水不

混溶的有机溶剂（它与水形成最小沸腾的共沸物）存在下，进行水解产物的蒸馏，加速水的除去。在这一情况下，可方便地使用 Dean-Stark 分水器，进行蒸馏，所述 Dean-Stark 分水器收集水并将溶剂返回到蒸馏容器内。

[0100] 也可在缩合催化剂存在下蒸馏水解产物。缩合催化剂可以是典型地用于促进与硅键合的羟基（硅烷醇基）缩合形成 Si-O-Si 键的任何缩合催化剂。缩合催化剂的实例包括但不限于锡 (II) 和锡 (IV) 化合物，例如二月桂酸锡，二辛酸锡，和四丁基锡；锌化合物，例如辛酸锌；和钛化合物，例如四丁醇钛。缩合催化剂可以是单一的缩合催化剂或含两种或更多种不同的缩合催化剂的混合物。

[0101] 若存在的话，缩合催化剂的浓度基于该方法的步骤 (I) 中所使用的烷氧基硼烷和卤代硅烷的结合重量，典型地为 0.1-10% (w/w)，或者 0.5-5% (w/w)，或者 1-3% (w/w)。

[0102] 可在蒸馏水解产物之后，通过过滤聚硼硅氧烷和缩合催化剂的混合物，容易地除去缩合催化剂。

[0103] 根据制备聚硼硅氧烷的方法的一个实施方案，烷氧基硼烷 (a)、卤代硅烷 (b) 和任选的卤代硅烷（步骤 II）不含有苯基。

[0104] 根据本发明方法的另一实施方案，至少 10mol%，或者至少 25mol%，或者至少 50mol% 在烷氧基硼烷 (a)、卤代硅烷 (b) 和任选的卤代硅烷（步骤 II）内用 R¹ 表示的基团是链烯基。

[0105] 该聚硼硅氧烷具有高的透明度且在许多有机溶剂中具有良好的溶解度。而且，与通过常规方法，例如共水解硼酸或酯与硅氧烷和 / 或烷氧基硅烷制备的聚硼硅氧烷相比，该聚硼硅氧烷具有非常低含量的与硼键合的羟基。结果，该聚硼硅氧烷是水解稳定的（即抗因湿气导致的降解），且在长时间暴露于空气后维持高的透明度。

[0106] 本发明的聚硼硅氧烷可热固化，以在基底之间形成粘合剂涂层。此外，当聚硼硅氧烷含有与硅键合的链烯基时，该聚硼硅氧烷可与具有与硅键合的氢原子的交联剂和氢化硅烷化催化剂结合，形成氢化硅烷化可固化的组合物。该组合物也可热固化，以在基底之间形成粘合剂涂层。

实施例

[0107] 列出下述实施例，更好地阐述本发明的聚硼硅氧烷组合物和方法，但不要视为限制本发明，本发明的范围通过所附权利要求书来描绘。除非另有说明，在实施例中报道的所有份和百分数以重量计。

[0108] 实施例 1

[0109] 在少量亚硫酸氯上干燥氯化铁 (III) 过夜。在氮气中，在 50°C 下，将硼酸三甲酯逐滴加入到 0.4g FeCl₃ 和 60g 二甲基二氯硅烷的搅拌混合物中。在添加过程中，通过蒸馏，除去挥发性产物。在完成硼酸三甲酯的添加之后，在 50°C 下搅拌该混合物额外 1 小时。然后升高温度到 80°C 并维持在这一温度下 1 小时。中止加热并允许该混合物冷却到室温，得到聚硼硅氧烷中间体。

[0110] 实施例 2

[0111] 结合实施例 1 的聚硼硅氧烷中间体 (5g) 与 5g 二甲基二氯硅烷和 10g 甲苯。将该混合物倾倒入 50g 去离子水中，和剧烈地摇动所得两相混合物。中止搅拌并允许有机相和

水相分离。收集上部的有机相,并用 20g 一部分的去离子水洗涤数次。将该混合物转移到配有 Dean-Stark 分水器和温度计的烧瓶中,并在 89°C -115°C 下蒸馏以除去水。当收集的水的体积保持恒定时,允许混合物冷却到室温,得到聚硼硅氧烷。

[0112] 将聚硼硅氧烷样品放置在铝盘内并在空气循环烘箱中在 200°C 下加热 1 小时,一旦冷却到室温,以透明固体形式得到固化的聚硼硅氧烷。在环境条件下储存 4 小时之后,固化的聚硼硅氧烷保持透明。在储存过夜之后,固化的聚硼硅氧烷变得轻微浑浊。然而,进一步储存没有产生透明度的进一步变化。

[0113] 实施例 3

[0114] 结合实施例 1 的聚硼硅氧烷中间体 (15g) 与 30g 二甲基二氯硅烷、8g 乙烯基二甲基氯代硅烷和 40g 对二甲苯。将该混合物倾倒入 40g 去离子水中,和剧烈地摇动所得两相混合物。中止搅拌并允许有机相和水相分离。收集上部的有机相,并用 40g 一部分的去离子水洗涤数次,在 5g 硫酸镁上干燥,然后过滤。基于聚硼硅氧烷的理论产率,用 0.2% (w/w) 辛酸锌处理滤液,并在配有 Dean-Stark 分水器和温度计的烧瓶中加热该混合物,并在 120°C 下蒸馏 2 小时以除去水。允许该混合物冷却到室温,然后过滤。使用旋转蒸发仪,在 80°C 下减压 (5mmHg, 667Pa) 浓缩滤液,以粘稠液体形式得到聚硼硅氧烷。

[0115] 对比例 1

[0116] 根据本领域众所周知的方法 (参见美国专利 No. 5112779), 制备聚硼硅氧烷。在配有温度计、冷凝器、机械搅拌器和加热煲的三颈烧瓶内结合 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷 (0.125mol)、1.5 摩尔去离子水和 0.1g 三氟甲磺酸。在室温下,在搅拌下将 0.25 摩尔三甲氧基苯基硅烷、0.25 摩尔二甲基二甲氧基硅烷和 0.25 摩尔硼酸三甲酯的混合物逐滴加入到烧瓶中。在完成添加之后,加热混合物到 60°C 并保持在这一温度下 1 小时。然后缓慢地增加混合物的温度,允许蒸馏甲醇副产物。当混合物的温度达到 85°C 时,中止加热并允许混合物冷却到室温。然后用 1g 碳酸钙处理混合物并搅拌 1 小时。使混合物过滤通过滤纸 (孔尺寸 5 微米)。用甲苯稀释滤液,然后基于聚硼硅氧烷的理论产率,用 0.03% (w/w) 氢氧化钾处理。将混合物转移到配有 Dean-Stark 分水器和温度计的烧瓶中,并在 110-115°C 下蒸馏以除去水。当所收集的水的体积保持恒定时,允许混合物冷却到室温。将该混合物样品置于铝盘内,并在空气循环烘箱内,在 150°C 下加热 1 小时,当冷却到室温时,得到高度粘稠的透明液体。在环境条件下储存 4 小时之后,聚硼硅氧烷变得不透明。