



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105764610 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201480064574.3

(22)申请日 2014.05.21

(30)优先权数据

14/045,962 2013.10.04 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/038875 2014.05.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/050583 EN 2015.04.09

(71)申请人 道康宁公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 西蒙·库克 韩双冰

马修·奥尔森

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 胡秋玲 郑霞

(51)Int.Cl.

B01J 31/22(2006.01)

C08G 77/38(2006.01)

C08G 77/04(2006.01)

权利要求书17页 说明书64页

(54)发明名称

含金属缩合反应催化剂、制备该催化剂的方法以及包含该催化剂的组合物

(57)摘要

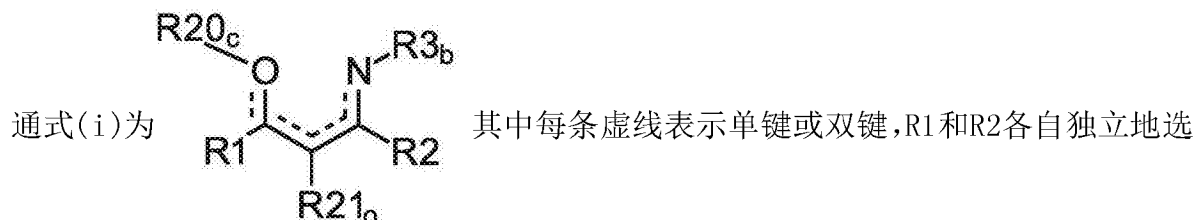
本发明公开了一种能够经由缩合反应固化的组合物。所述组合物使用新型缩合反应催化剂。所述新型缩合反应催化剂用于替代常规的锡催化剂。所述组合物可反应形成树胶、凝胶、橡胶或树脂。

1. 一种组合物, 所述组合物包含:

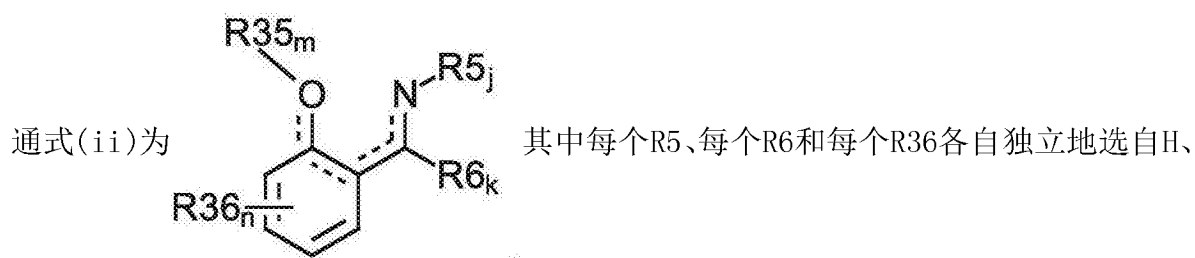
(A) 催化有效量的成分的反应的催化活性反应产物, 所述成分包括

成分 i), 通式 M-A_a 的金属前体, 其中 M 为选自 Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er 和 Yb 的一个金属原子, 每个 A 独立地为可取代的取代基, 并且下标 a 为 1 至针对 M 所选的所述金属原子的最大化合价数; 以及

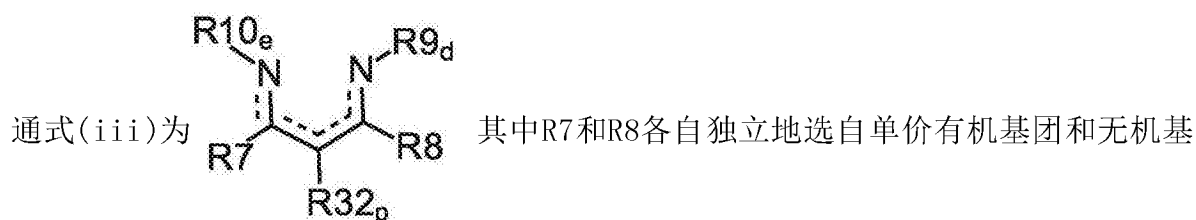
成分 ii), 配体, 所述配体选自通式 (i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi) 的配体及其两者或更多者的组合, 其中



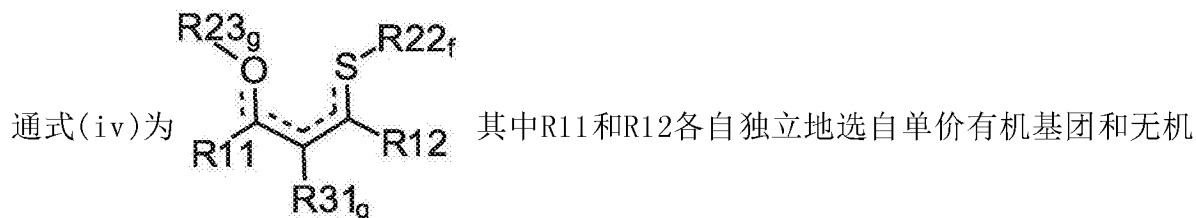
自单价有机基团和无机基团; 每个 R3 独立地选自 H、单价有机基团、无机基团和卤素; 下标 b 为 1 或 2; 每个 R20 独立地为 H 或单价有机基团; 下标 c 为 0 或 1; 下标 o 为 1 或 2; 并且每个 R21 独立地为 H 或单价有机基团;



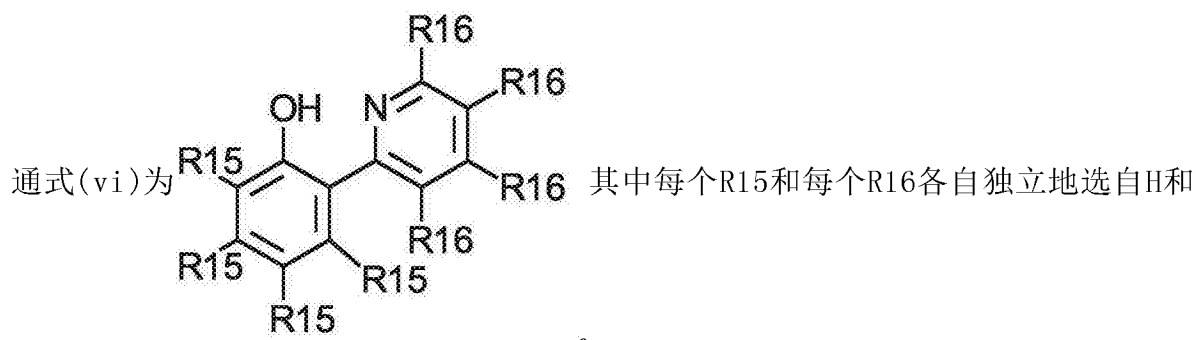
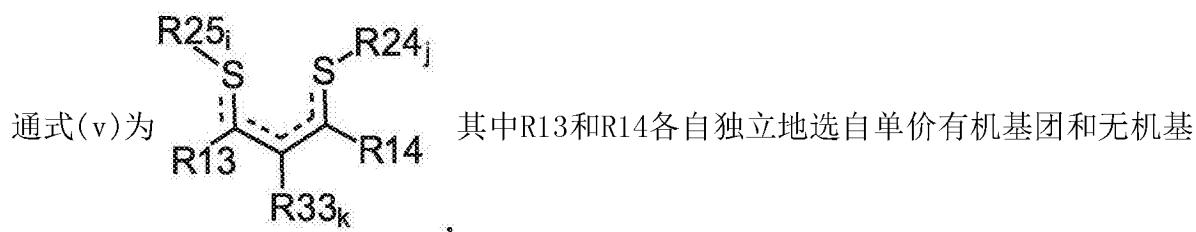
单价有机基团、无机基团和卤素, 每个 R35 独立地为 H 或单价有机基团, 下标 j 为 1 或 2, 下标 k 为 1 或 2, 下标 m 为 0 或 1, 并且下标 n 为 0 至 4;



团, R9 和 R10 各自独立地选自 H、单价有机基团和无机基团, 下标 d 和下标 e 各自独立地为 1 或 2, 每个 R32 独立地为 H 或单价有机基团, 并且下标 p 为 1 或 2;



基团, R22 和 R23 各自独立地选自 H 和单价有机基团, 下标 f 和下标 g 各自独立地为 0 或 1, 每个 R31 独立地为 H 或单价有机基团, 并且下标 q 为 1 或 2;

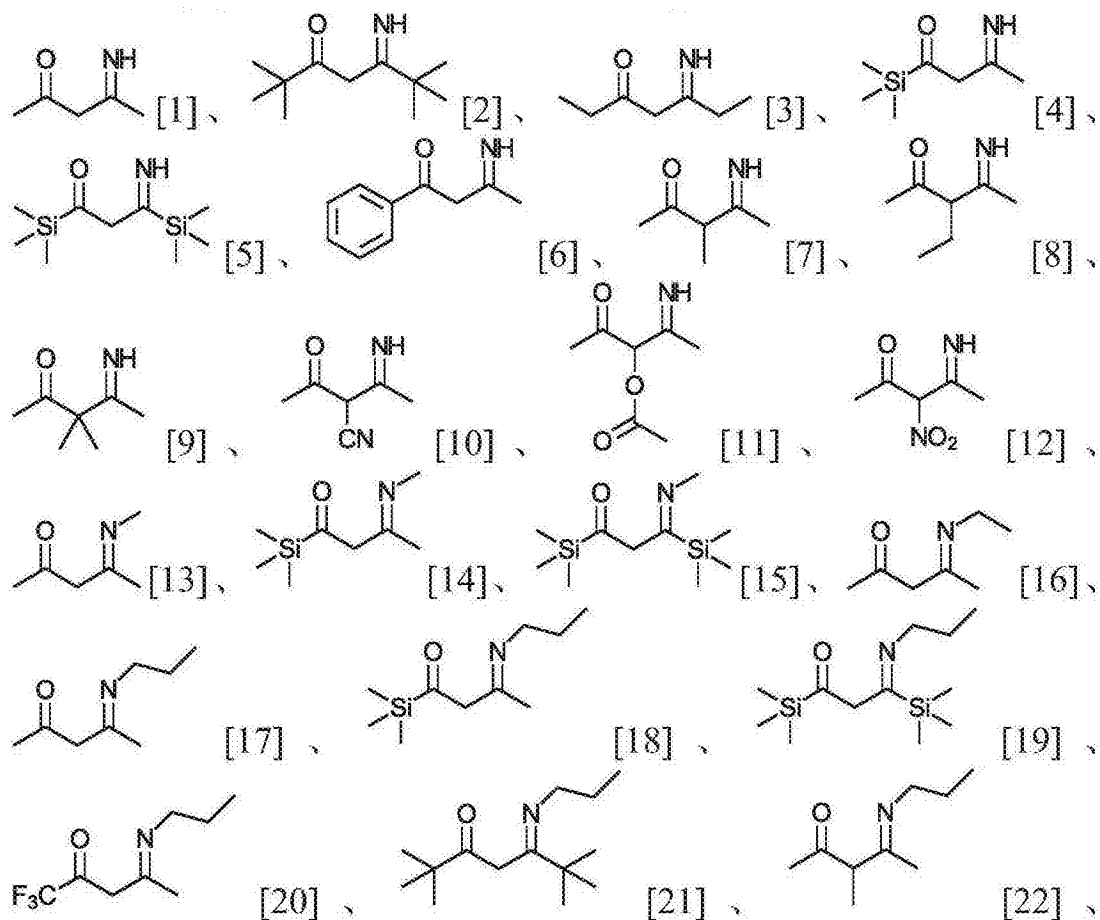


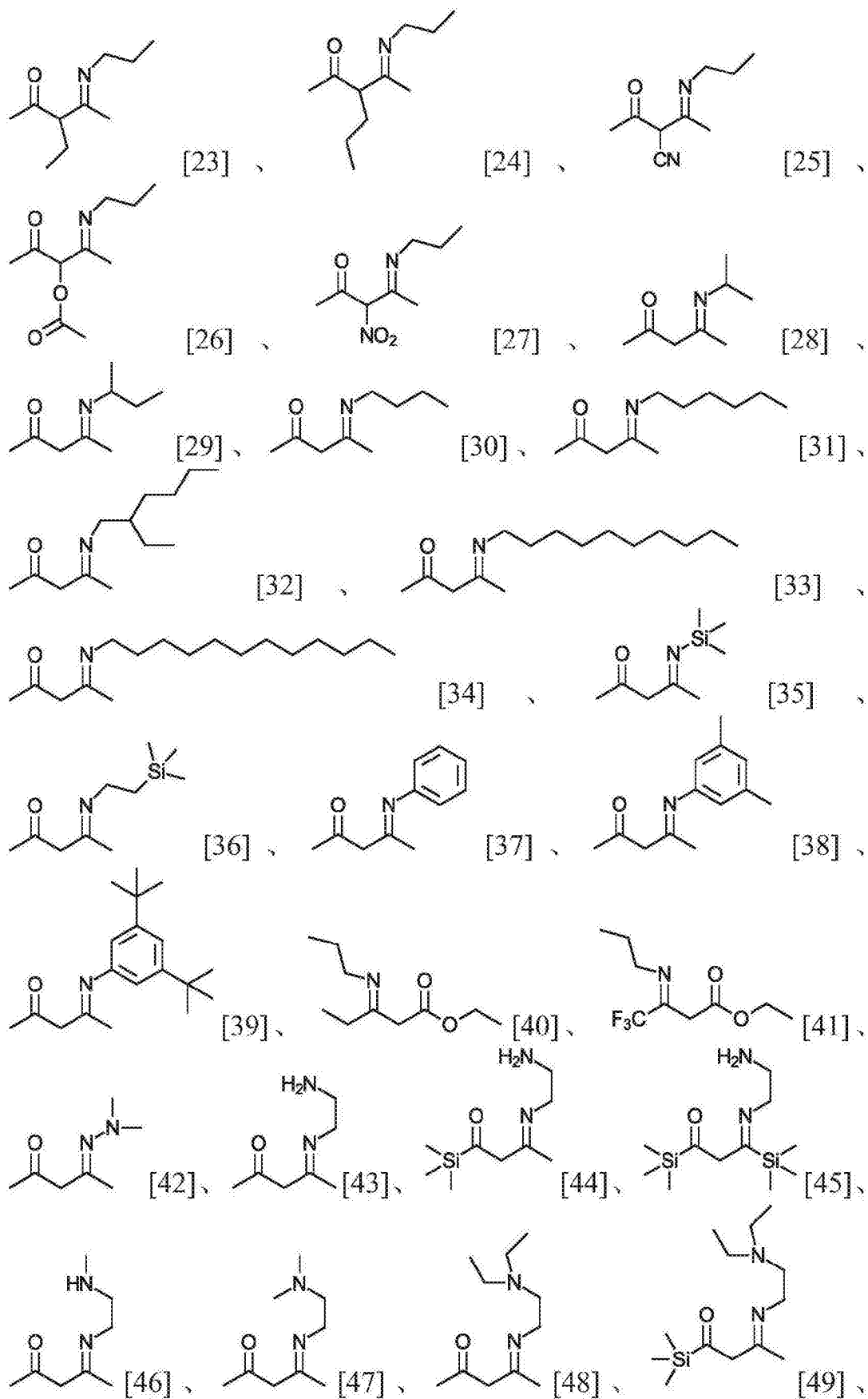
单价有机基团;以及

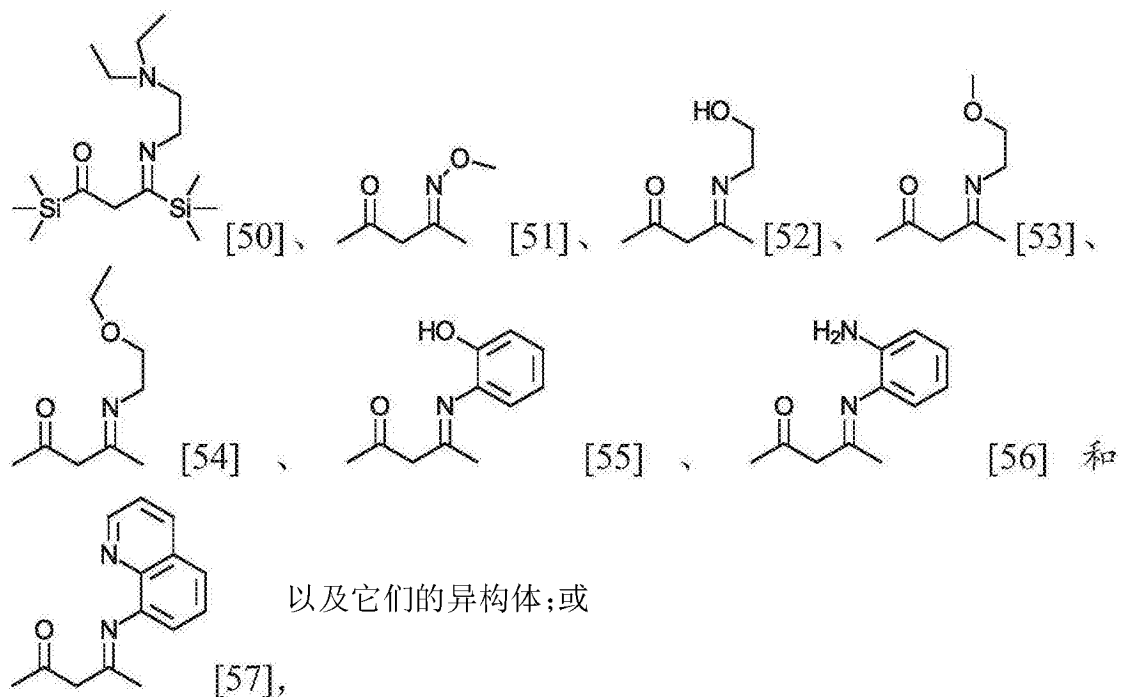
(B)平均每个分子具有一个或多个可水解取代基的含硅基体聚合物。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中满足条件(A)至(F)中的一者,其中:

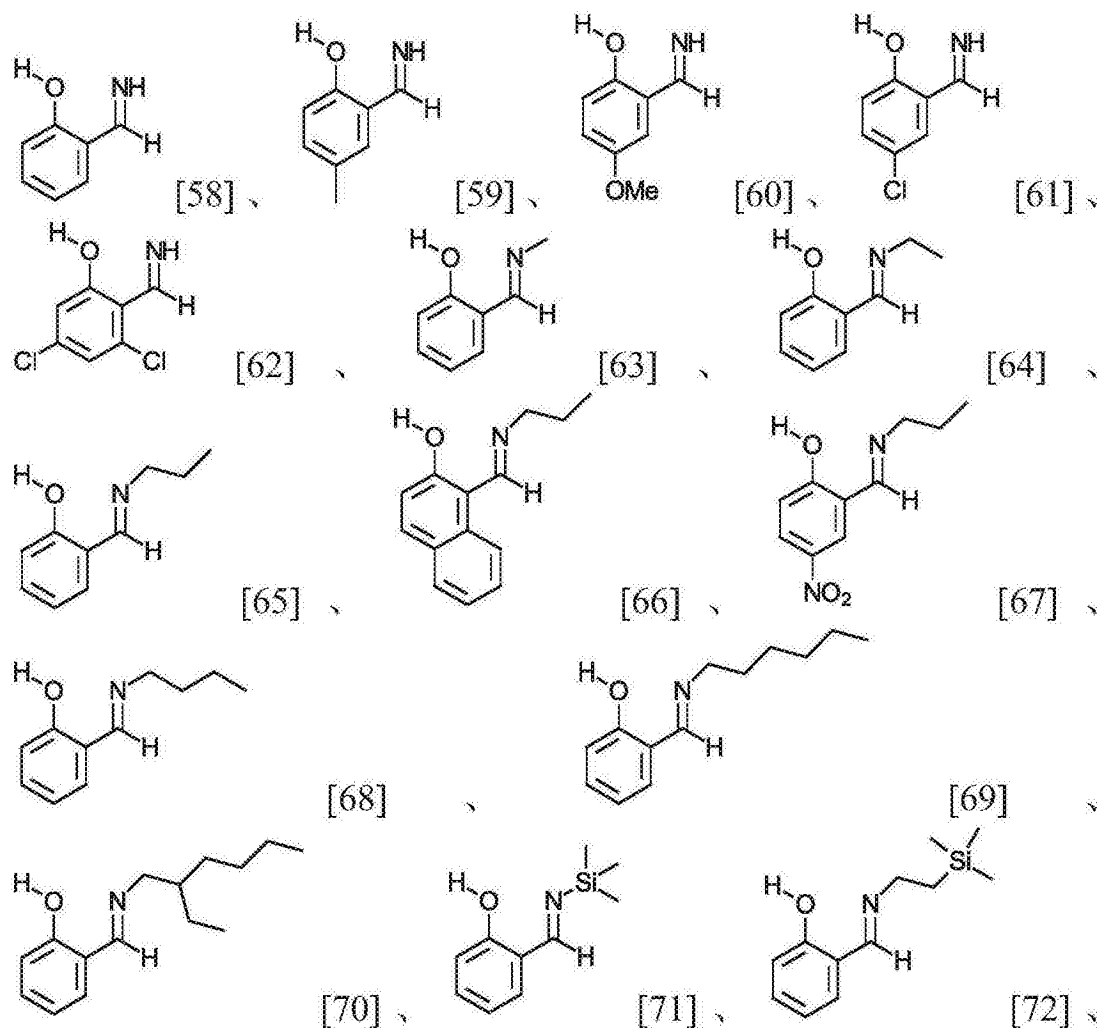
条件(A)是所述配体具有通式(i),并且所述配体选自

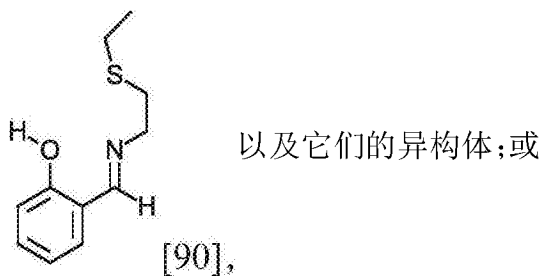
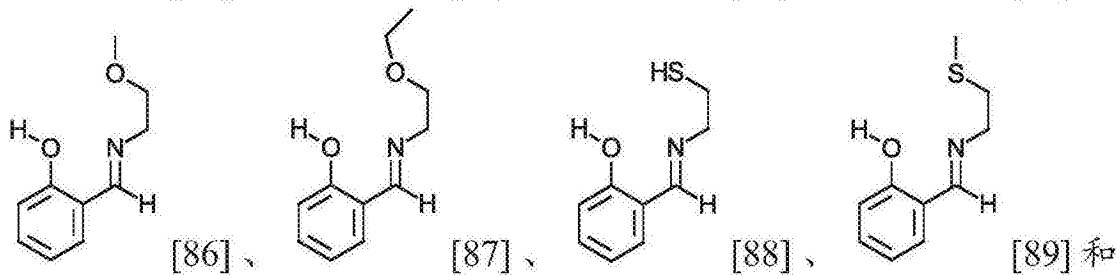
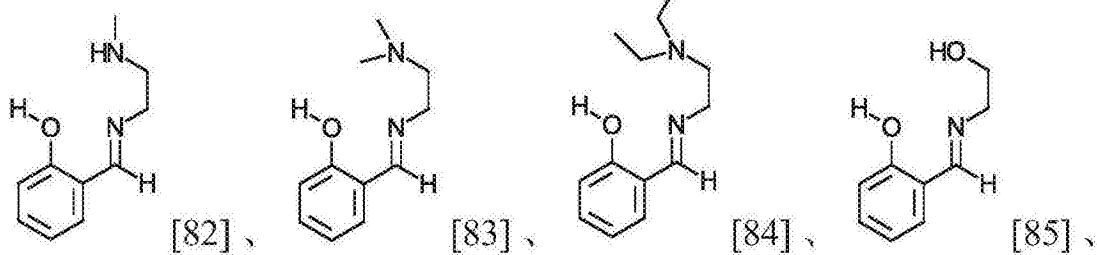
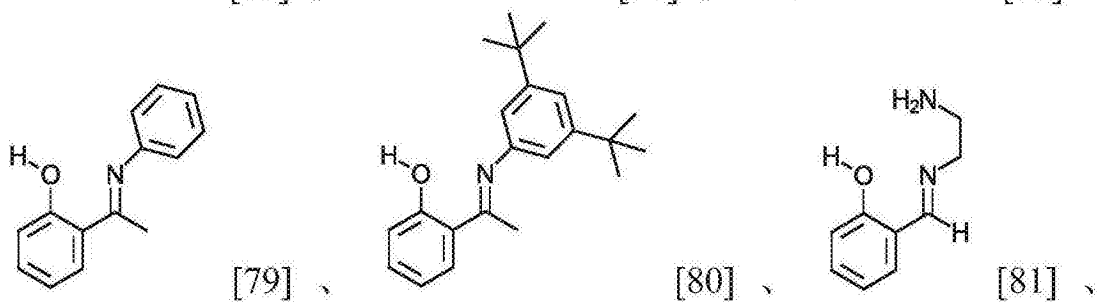
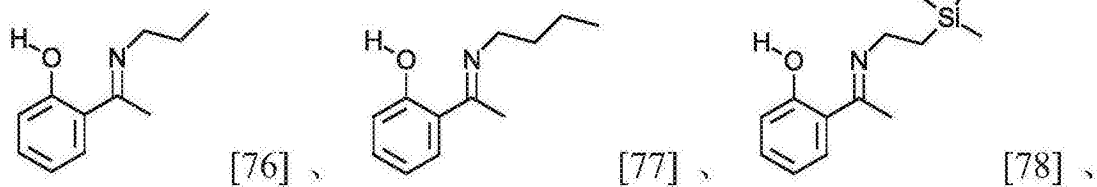
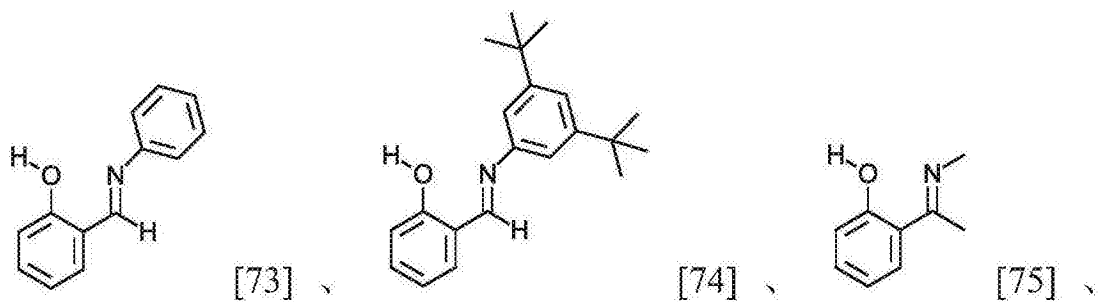




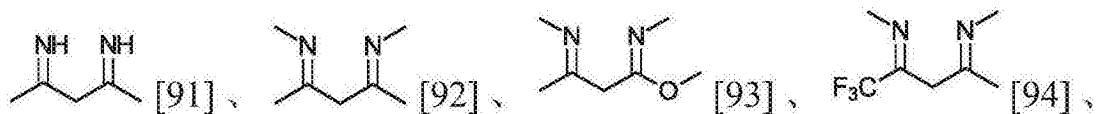


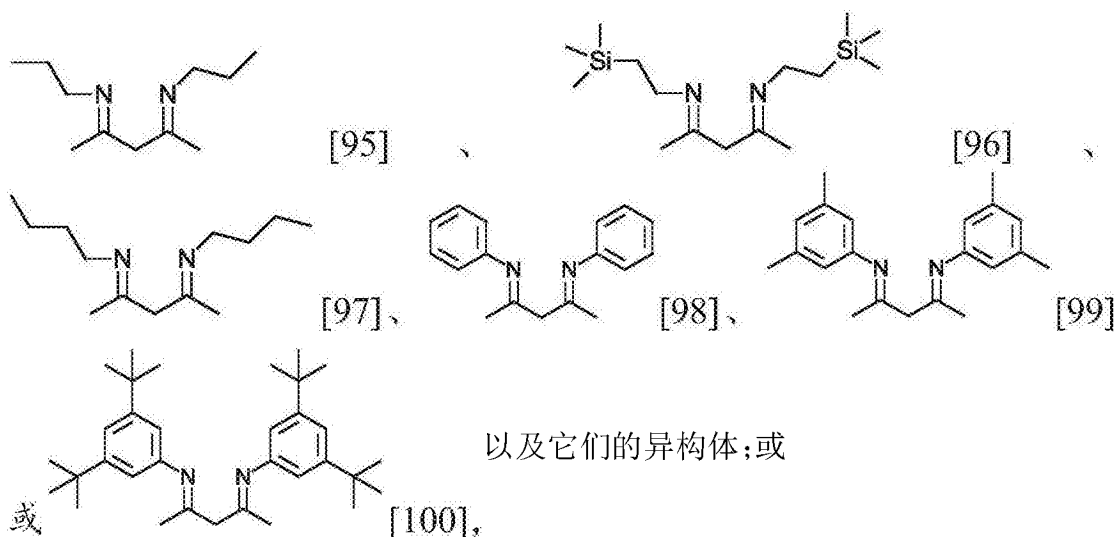
条件(B)是所述配体具有通式(ii),并且所述配体选自



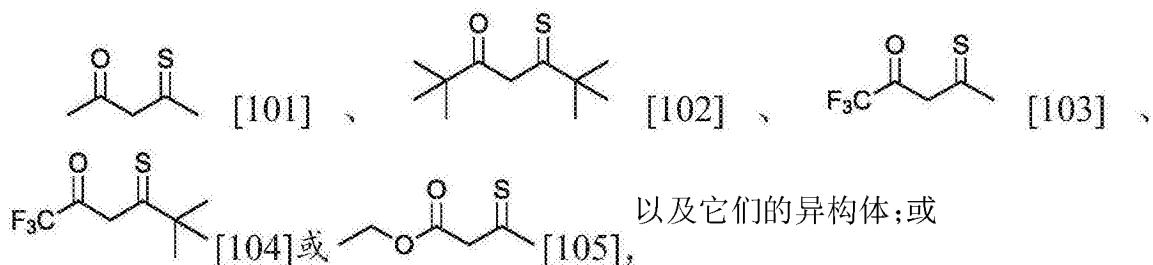


条件(C)是所述配体具有通式(iii),并且所述配体选自

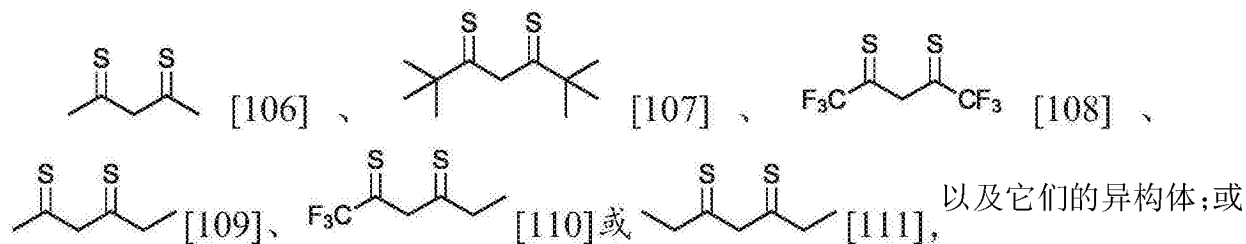




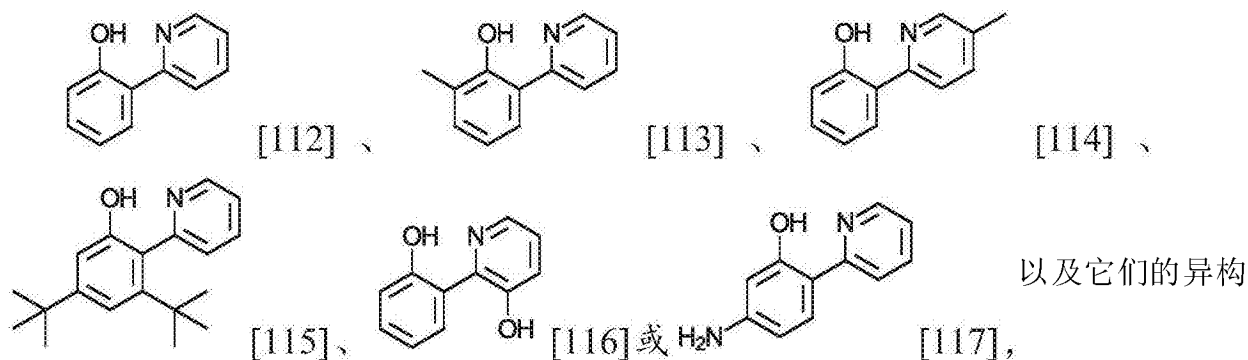
条件(D)是所述配体具有通式(iv),并且所述配体选自



条件(E)是所述配体具有通式(v),并且所述配体选自



条件(F)是所述配体具有通式(vi),并且所述配体选自



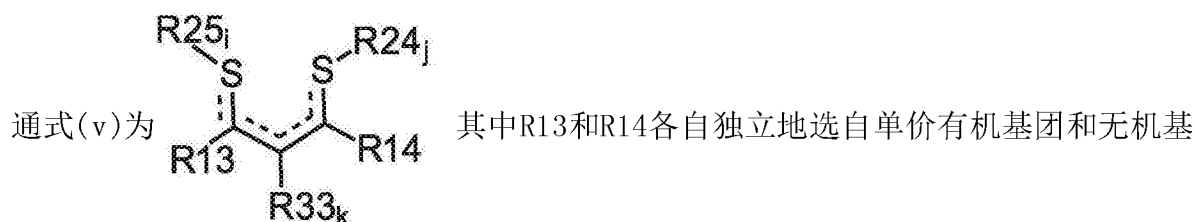
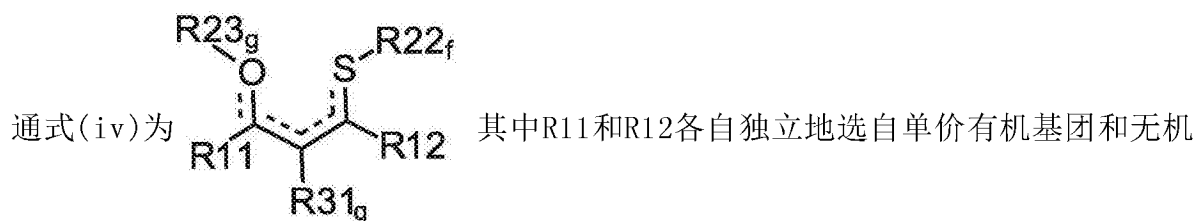
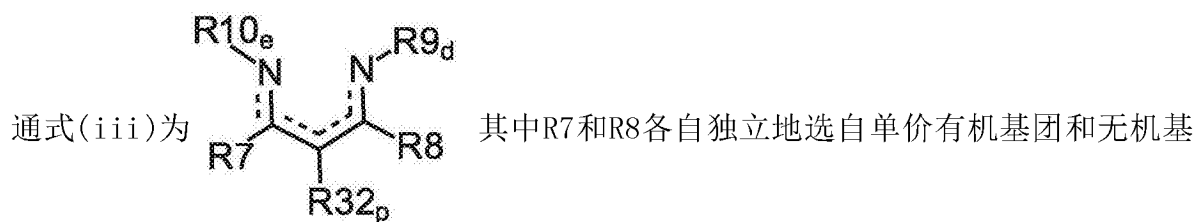
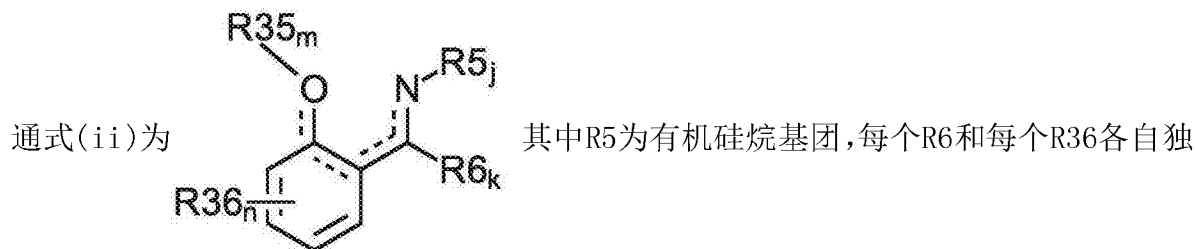
3. 一种组合物,所述组合物包含:

(A)催化有效量的成分的反应的催化活性反应产物,所述成分包括

成分i),通式M-A_a的金属前体,其中M为选自Al、Fe、Ti、Zr、Hf、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb的一个金属原子,每个A独立地为可取代的取代基,并且下标a为

1至针对M所选的所述金属原子的最大化合价数;以及

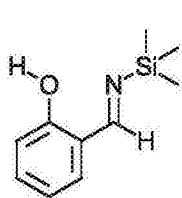
成分ii),配体,所述配体选自通式(ii)、(iii)、(iv)、(v)的配体及其两者或更多者的组合,其中



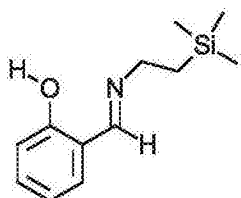
(B)平均每个分子具有一个或多个可水解取代基的含硅基体聚合物。

4.根据权利要求3所述的组合物,其中满足条件(A)至(D)中的一者,其中

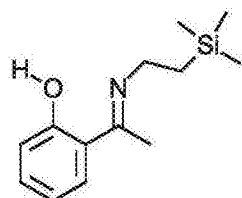
条件(A)是所述配体具有通式(ii),并且所述配体选自



[71]、



[72]、

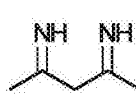


[78]、

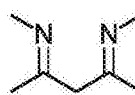
以及它们的异构

体;或

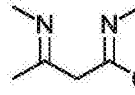
条件(B)是所述配体具有通式(iii),并且所述配体选自



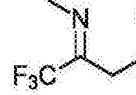
[91]、



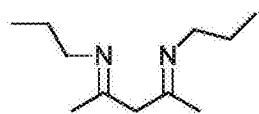
[92]、



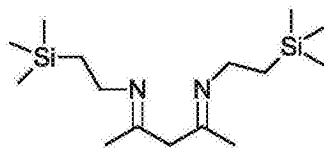
[93]、



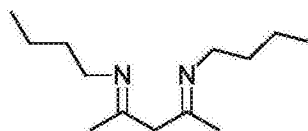
[94]、



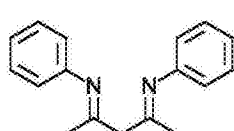
[95]、



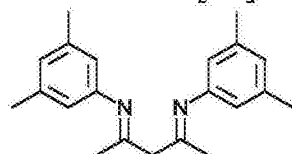
[96]、



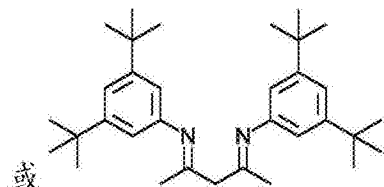
[97]、



[98]、



[99]

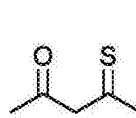


[100]、

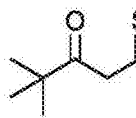
以及它们的异构体;或

或

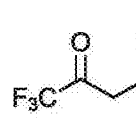
条件(C)是所述配体具有通式(iv),并且所述配体选自



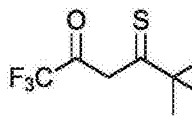
[101]、



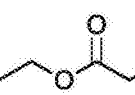
[102]、



[103]、



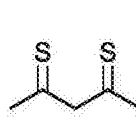
[104]或



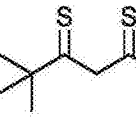
[105]、

以及它们的异构体;或

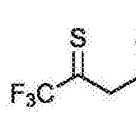
条件(D)是所述配体具有通式(v),并且所述配体选自



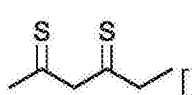
[106]、



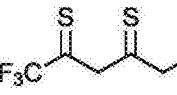
[107]、



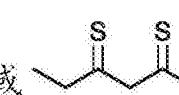
[108]、



[109]、



[110]或



[111]、

以及它们的异构体。

5. 根据权利要求3或4所述的组合物,其中M为Fe,并且下标a为2或3。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的组合物,还包含与成分(A)和(B)不同的至少一种另外的成分,其中所述至少一种另外的成分选自:(C)交联剂;(D)干燥剂;(E)增量剂、增塑剂或它们的组合;(F)填料;(G)处理剂;(H)杀生物剂;(J)阻燃剂;(K)表面改性剂;(L)增链剂;(M)封端剂;(N)非反应性粘合剂;(O)抗老化添加剂;(P)释水剂;(Q)颜料;(R)流变添加

剂;(S)载体;(T)增粘剂;(U)腐蚀抑制剂;以及它们的组合。

7.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其中当根据实例2所述的方法测试时,所述组合物的缩合反应生成视觉粘度值在2至5的范围内的反应产物。

8.一种制备根据前述权利要求中任一项所述的组合物的方法,所述方法包括:将包含成分(A)和成分(B)的成分混合,以制成所述组合物。

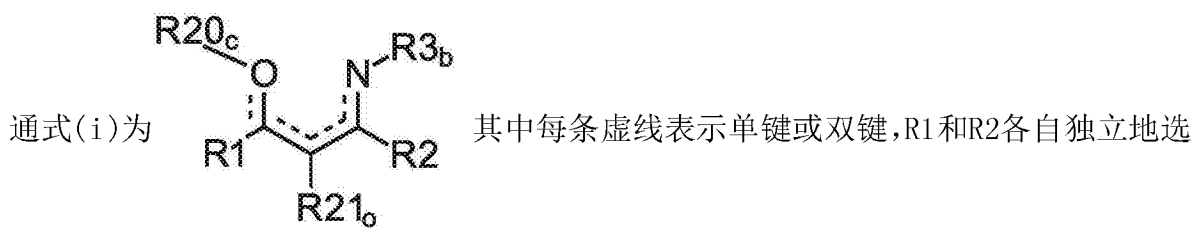
9.一种包括将根据权利要求7所述的组合物暴露于水分以制备反应产物的方法。

10.一种通过根据权利要求9所述的方法制备的反应产物,其中所述反应产物具有选自树胶、凝胶、橡胶和树脂的形式。

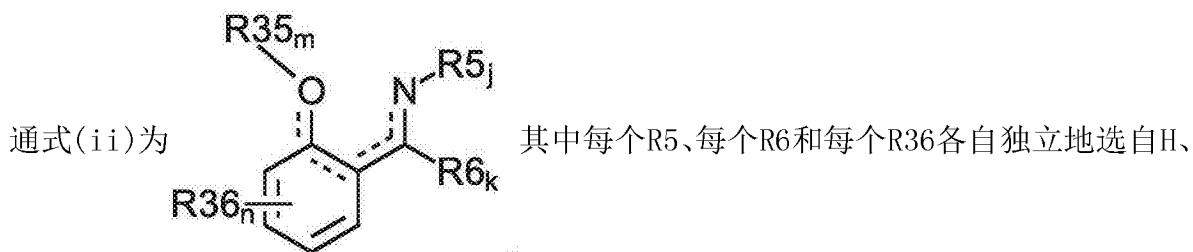
11.一种包括使成分发生反应的方法,所述成分包括:

成分i),通式M-A_a的金属前体,其中M为选自Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Ce、Sm和Yb的一个金属原子,每个A独立地为可取代的取代基,并且下标a为1至针对M所选的所述金属原子的最大化合价数;以及

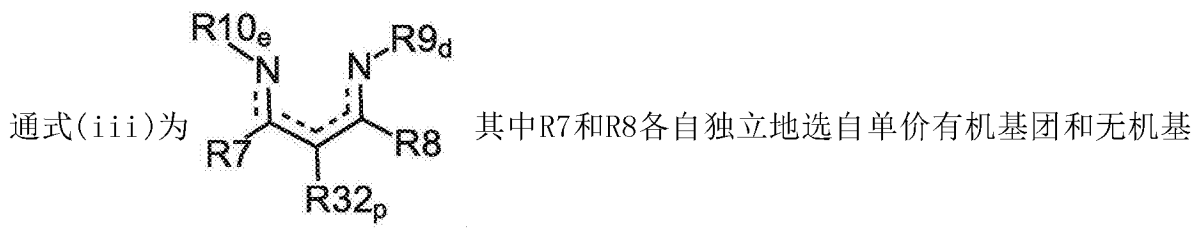
成分ii),配体,所述配体选自通式(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)的配体及其两者或更多者的组合,其中



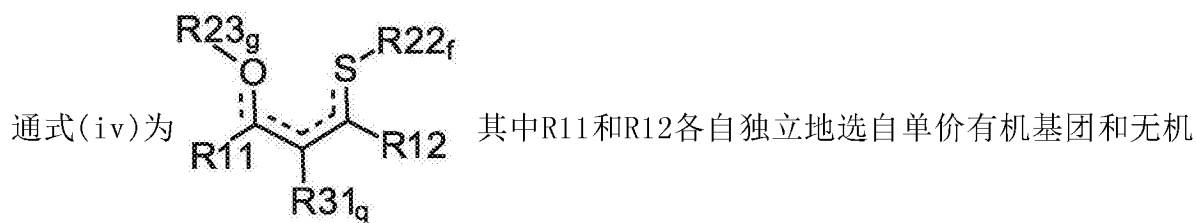
自单价有机基团和无机基团;每个R3独立地选自H、单价有机基团、无机基团和卤素;下标b为1或2;每个R20独立地为H或单价有机基团;下标c为0或1;下标o为1或2;并且每个R21独立地为H或单价有机基团;



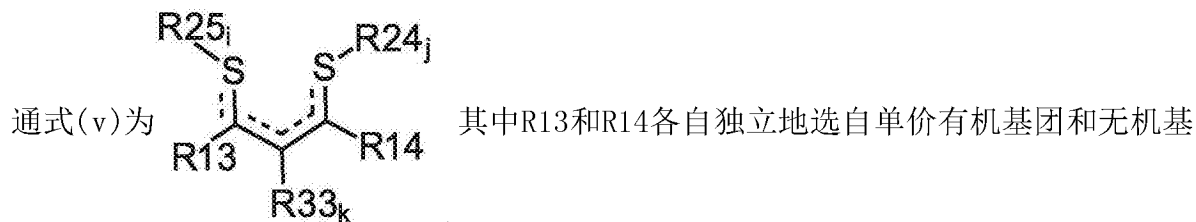
单价有机基团、无机基团和卤素,每个R35独立地为H或单价有机基团,下标j为1或2,下标k为1或2,下标m为0或1,并且下标n为0至4;



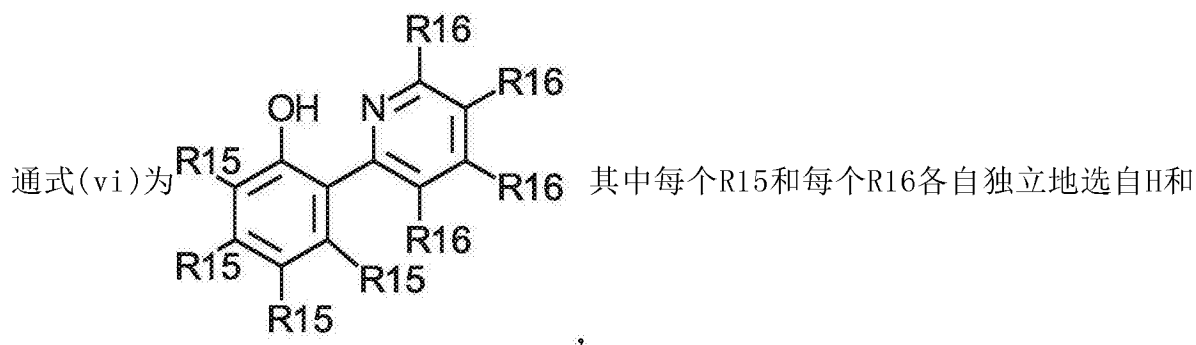
团,R9和R10各自独立地选自H、单价有机基团和无机基团,下标d和下标e各自独立地为1或2,每个R32独立地为H或单价有机基团,并且下标p为1或2;



基团, R22和R23各自独立地选自H和单价有机基团, 下标f和下标g各自独立地为0或1, 每个R31独立地为H或单价有机基团, 并且下标q为1或2;



团, 每个R24和每个R25各自独立地选自单价有机基团和H, 下标h和下标i各自独立地为0或1, 每个R33独立地选自单价有机基团和H, 并且下标k为1或2; 并且

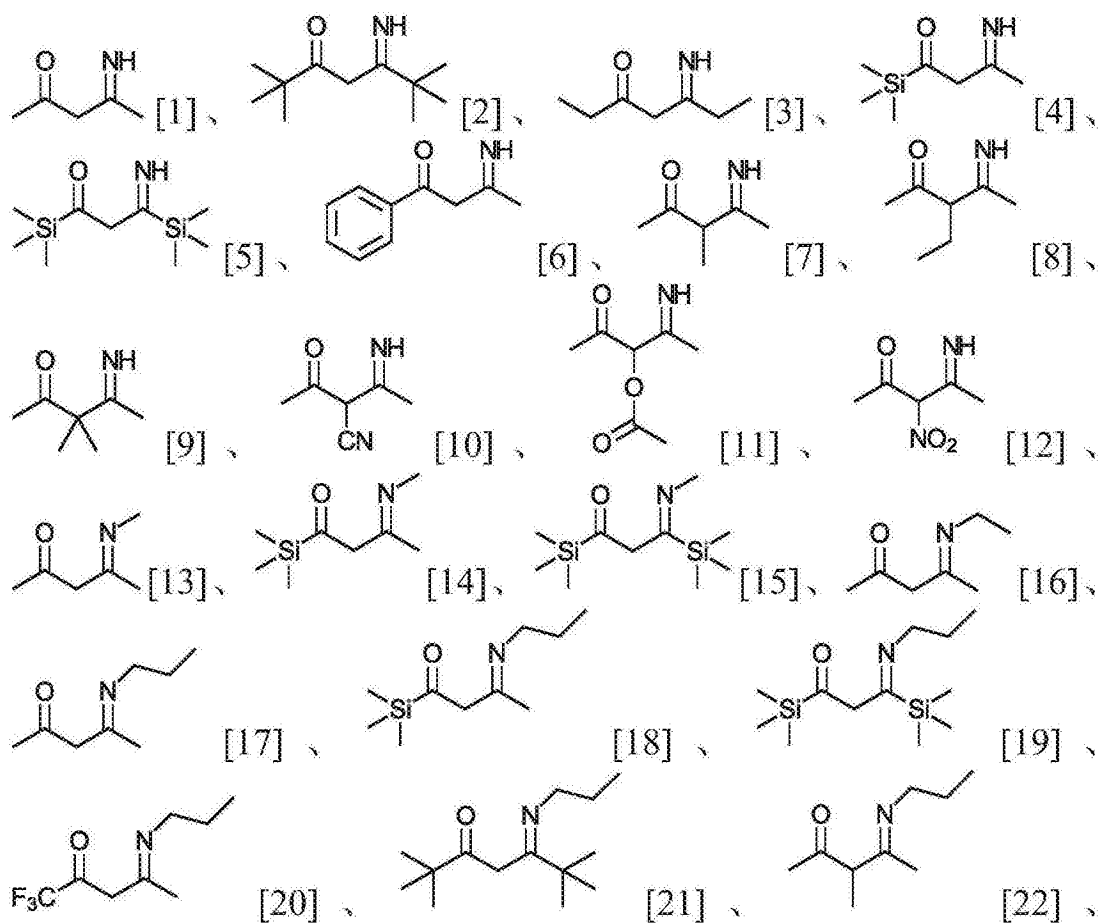


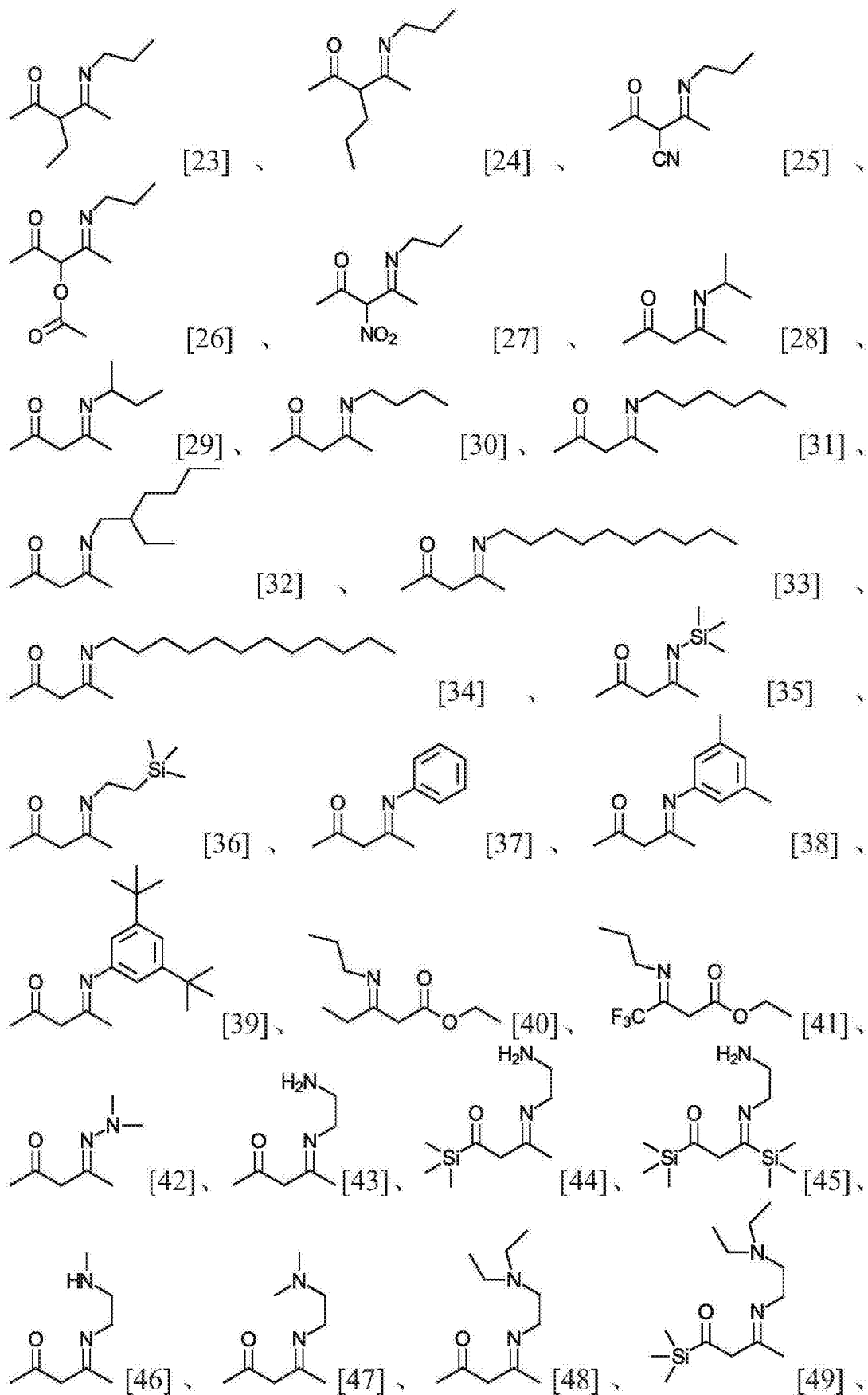
单价有机基团;

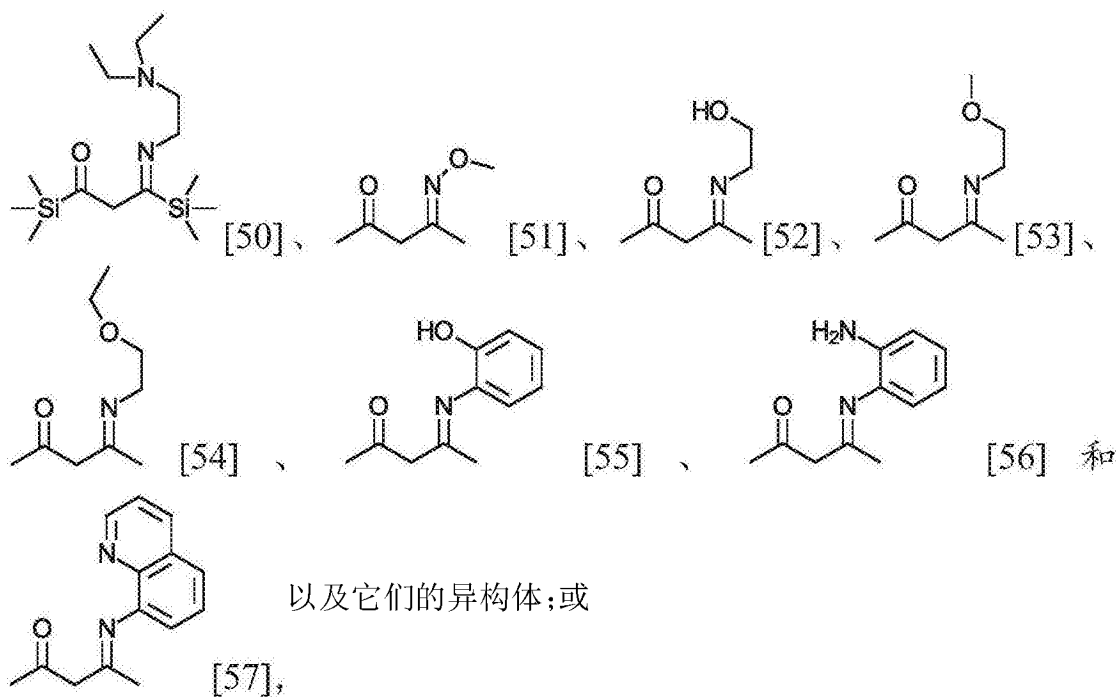
从而制得包含金属-配体络合物的反应产物。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中满足条件(A)至(F)中的一者, 其中:

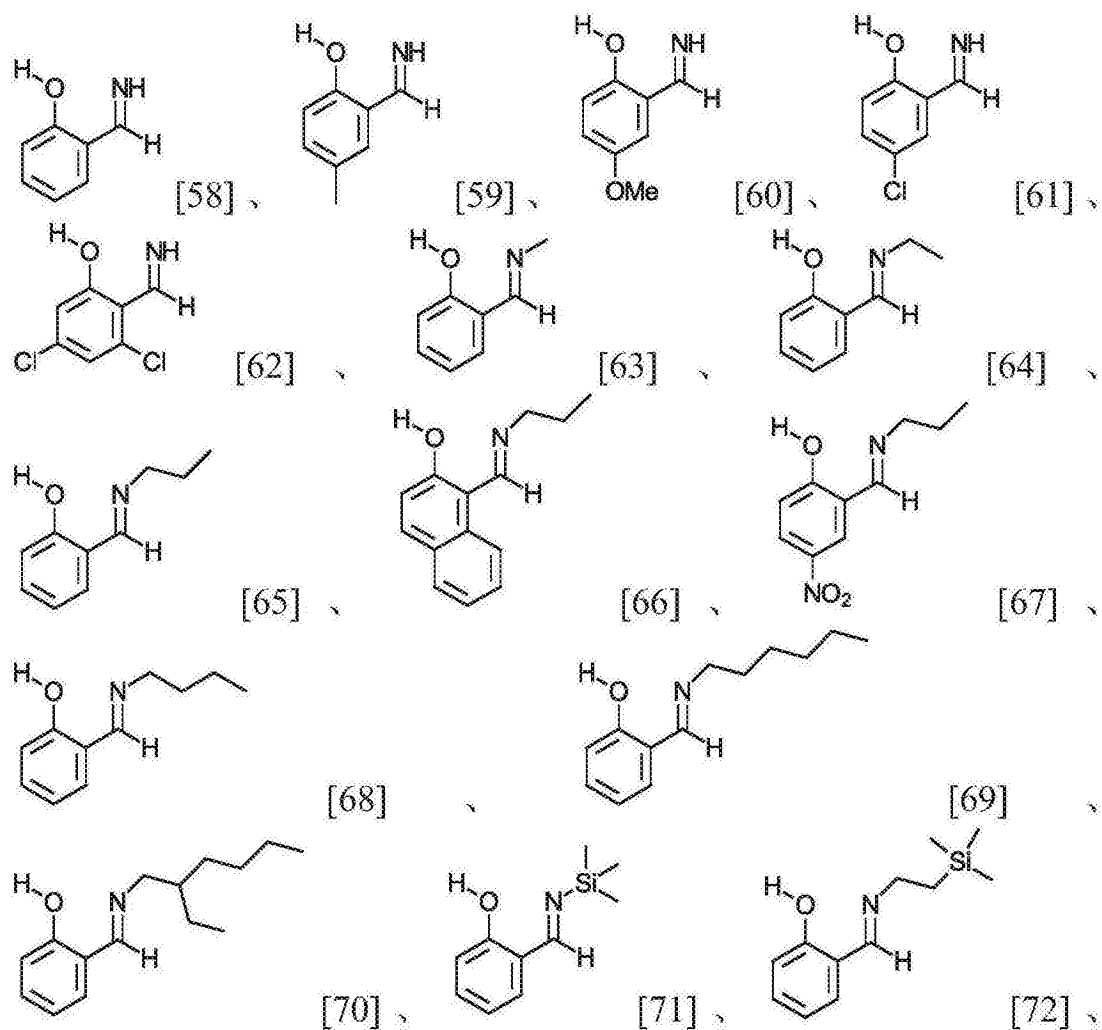
条件(A)是所述配体具有通式(i), 并且所述配体选自

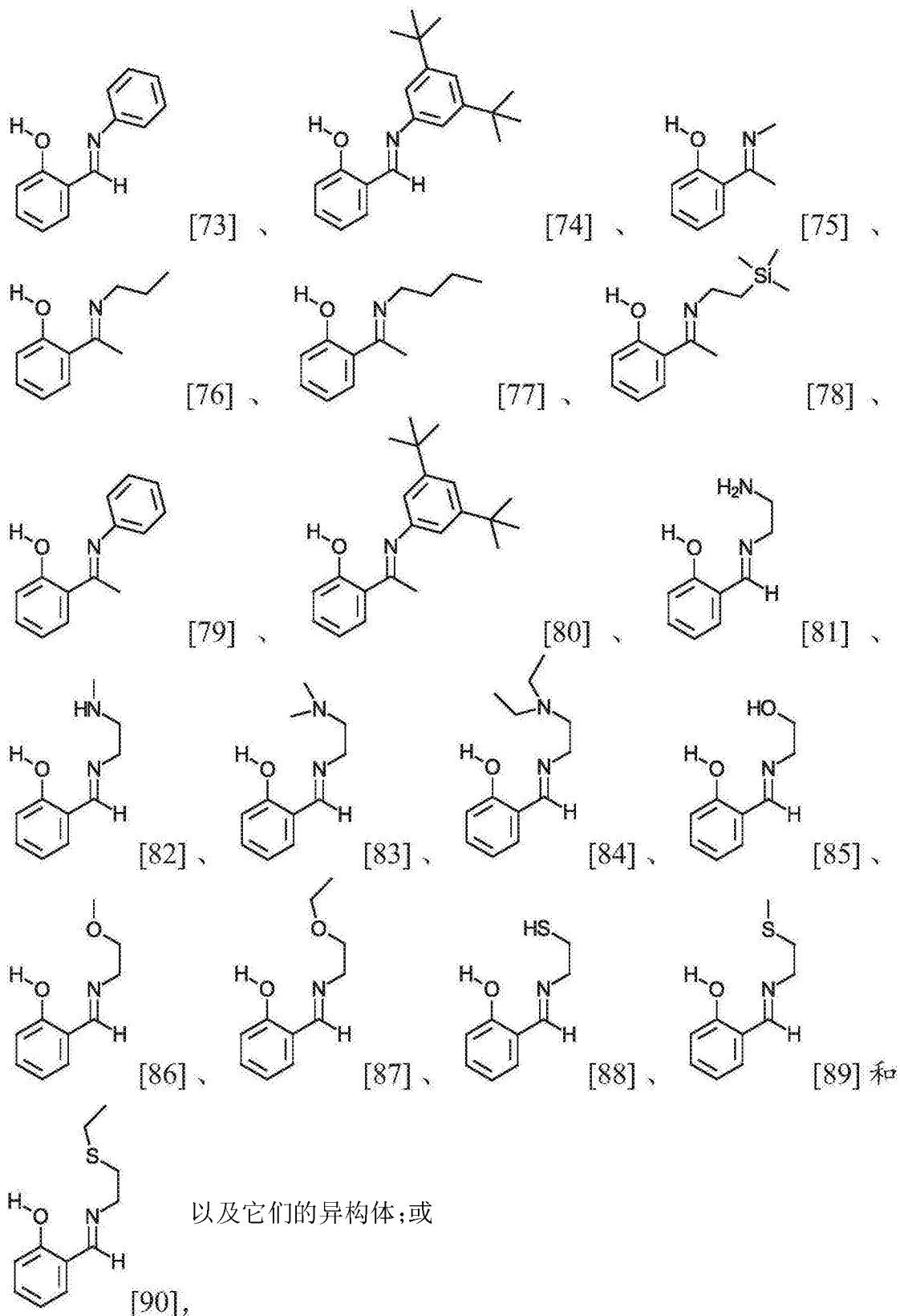




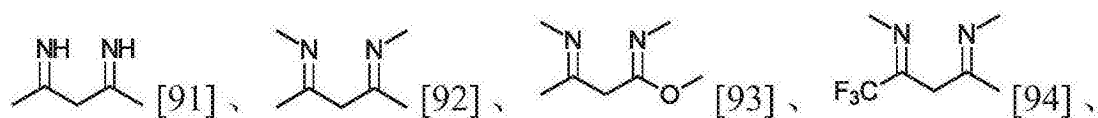


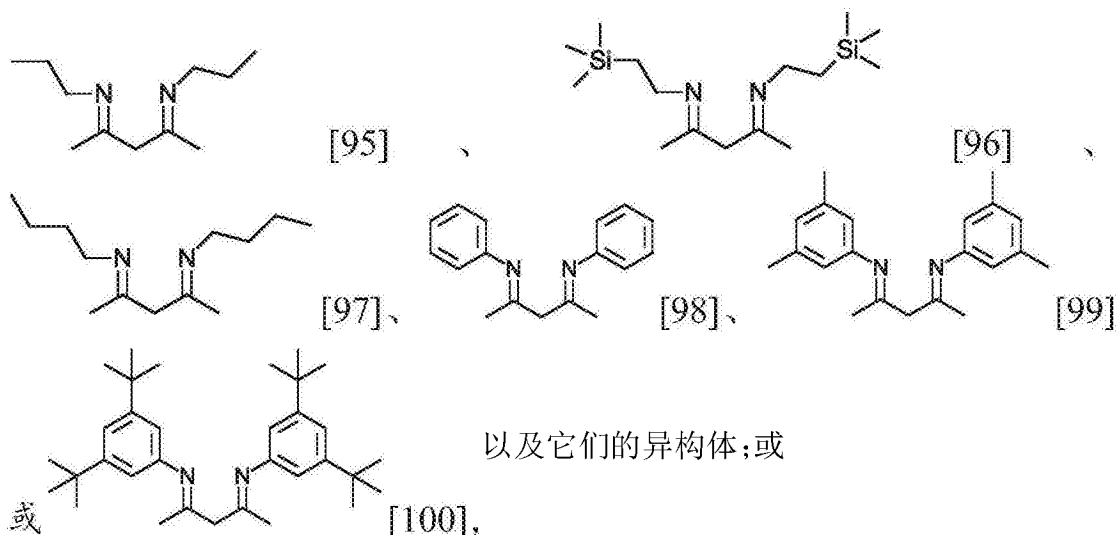
条件(B)是所述配体具有通式(ii),并且所述配体选自



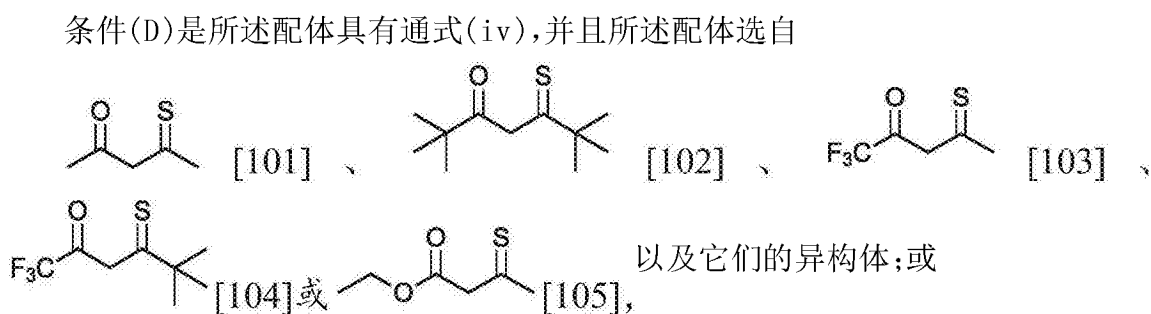


条件(C)是所述配体具有通式(iii),并且所述配体选自

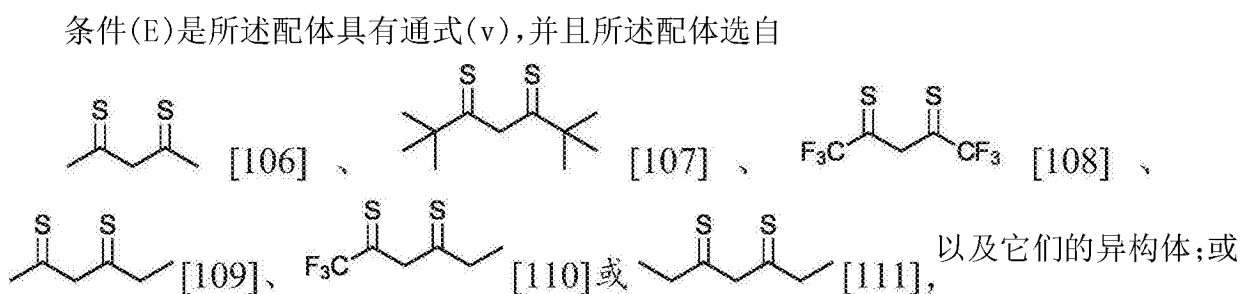




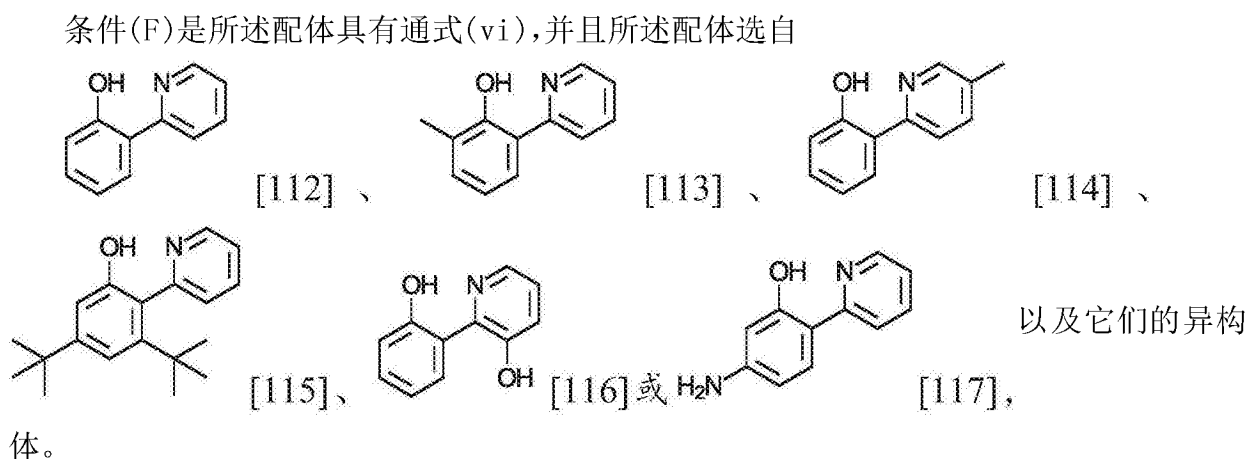
以及它们的异构体;或



以及它们的异构体;或



以及它们的异构体;或



以及它们的异构

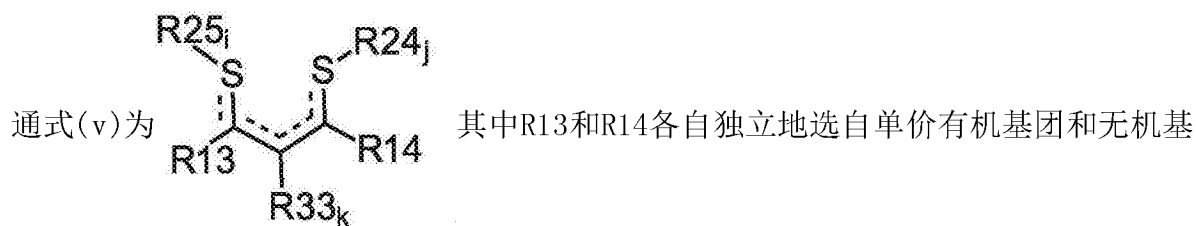
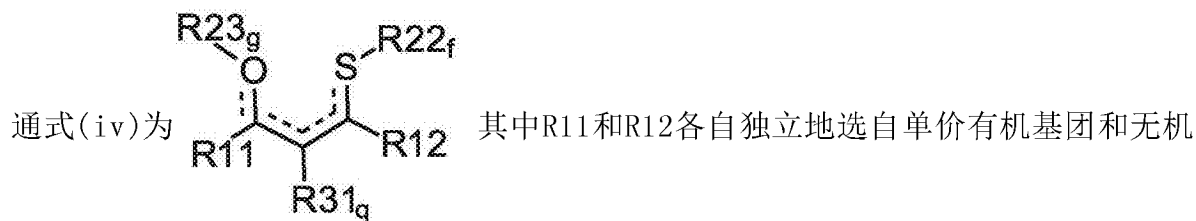
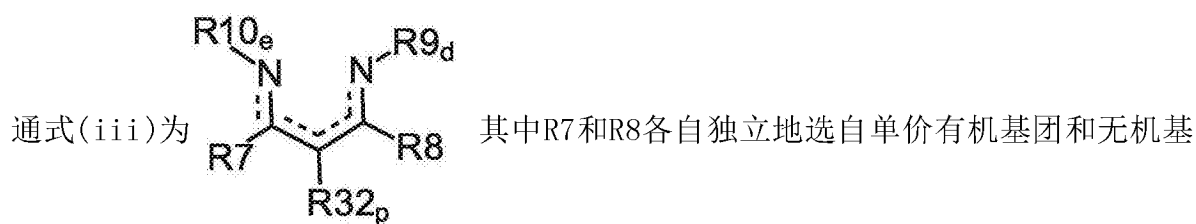
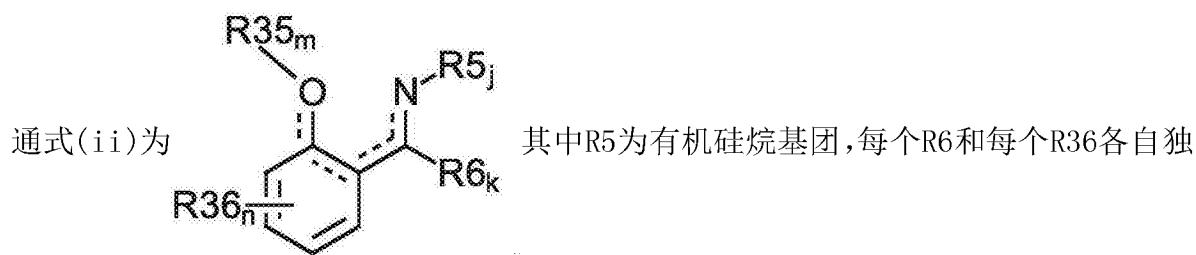
体。

13. 一种包括使成分发生反应的方法,所述成分包括:

(A)催化有效量的成分的反应的催化活性反应产物,所述成分包括

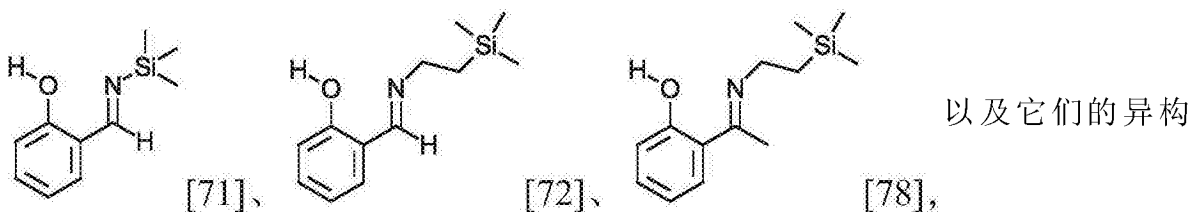
成分i),通式M-A_a的金属前体,其中M为选自Al、Fe、Ti、Zr、Hf、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb的一个金属原子,每个A独立地为可取代的取代基,并且下标a为1至针对M所选的所述金属原子的最大化合价数;以及

成分ii), 配体, 所述配体选自通式(ii)、(iii)、(iv)、(v)的配体及其两者或更多者的组合, 其中



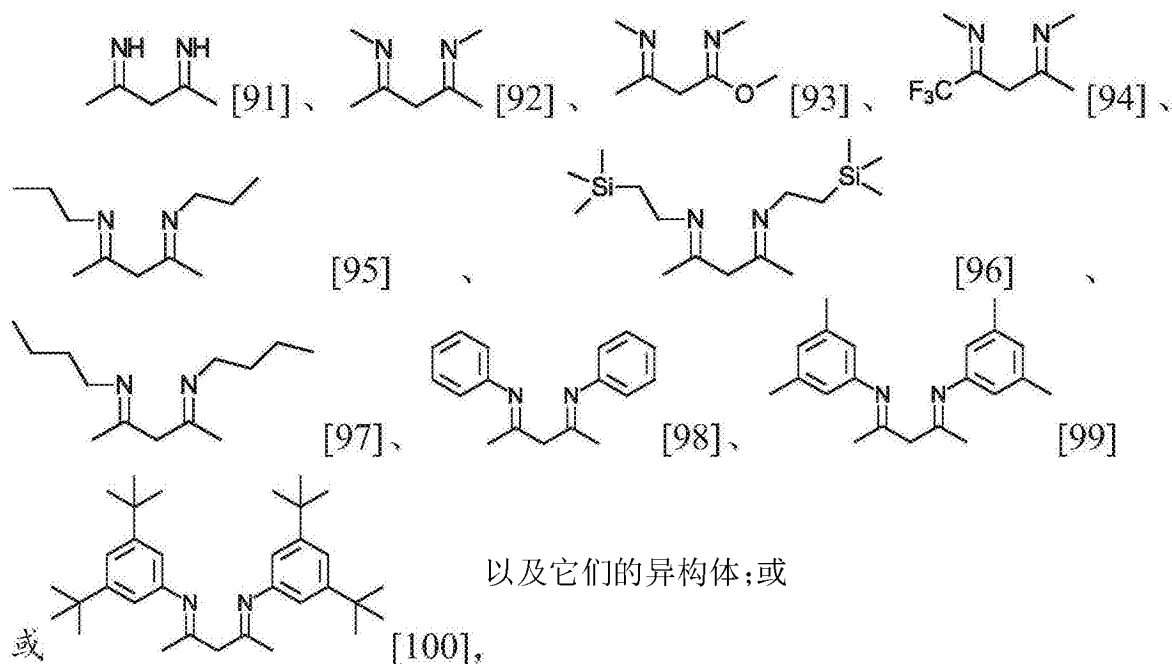
14. 根据权利要求13所述的方法, 其中满足条件(A)至(D)中的一者, 其中:

条件(A)是所述配体具有通式(ii), 并且所述配体选自

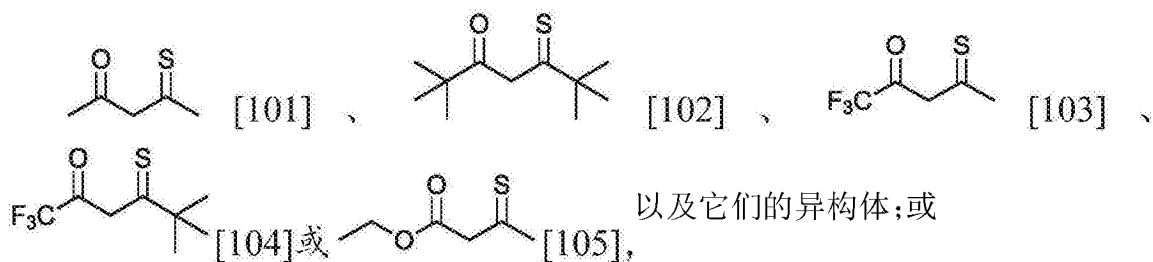


体;或

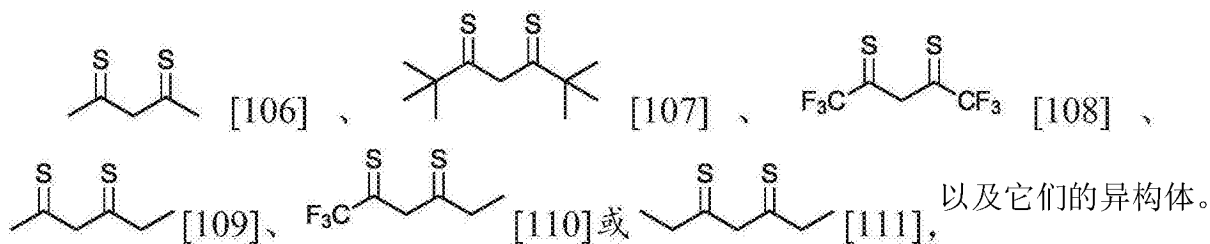
条件(B)是所述配体具有通式(iii),并且所述配体选自



条件(C)是所述配体具有通式(iv),并且所述配体选自



条件(D)是所述配体具有通式(v),并且所述配体选自



15. 根据权利要求13或14所述的方法,其中M为Fe,并且下标a为2或3。

16. 根据权利要求11至15中任一项所述的方法,还包括对所述金属前体和所述配体进行加热。

17. 根据权利要求11至16中任一项所述的方法,其中所述方法还包括从所述反应产物中移除副产物,以得到不含所述副产物的所述金属-配体络合物。

18. 一种通过根据权利要求11至17中任一项所述的方法制备的反应产物。

19. 一种通过根据权利要求11至16中任一项所述的方法制备的反应产物,其中所述反应产物包含:

a) 金属-配体络合物,和

b) 得自所述金属前体和所述配体的所述反应或得自其中的副反应的副产物。

含金属缩合反应催化剂、制备该催化剂的方法以及包含该催化剂的组合物

[0001] 锡化合物可用作许多聚有机硅氧烷组合物缩合固化的催化剂,这些组合物包括粘合剂、密封剂、低渗透性产品(诸如那些在绝缘玻璃应用中有用的产品、涂料和有机硅弹性体乳胶)。用于缩合反应催化的有机锡化合物是其中锡的化合价为+4或+2的那些,即锡(IV)化合物或锡(II)化合物。锡(IV)化合物的例子包括羧酸的正锡盐,诸如二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二甲基锡、二(正丁基)双酮锡、二乙酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二乙酰丙酮二丁基锡、二甲氧基二丁基锡、三辛酸甲氧甲酰苯基锡、二辛酸二丁基锡、二甲酸二丁基锡、三蜡酸异丁基锡、二丁酸二甲基锡、二新癸酸二甲基锡、二新癸酸二丁基锡、酒石酸三乙基锡、二苯甲酸二丁基锡、三-2-乙基己酸丁基锡、二乙酸二辛基锡、辛酸锡、油酸锡、丁酸锡、环烷酸锡、二甲基二氯化锡、它们的组合和/或它们的部分水解产物。锡(IV)化合物是本领域已知的并且可商购获得,诸如来自欧洲瑞士的阿西马特殊化学品公司(Acima Specialty Chemicals, Switzerland, Europe)的Metatin[®] 740和Fascat[®] 4202,该公司是陶氏化学公司(Dow Chemical Company)的业务部门。锡(II)化合物的例子包括有机羧酸的锡(II)盐,诸如二乙酸锡(II)、二辛酸锡(II)、二乙基己酸锡(II)、二月桂酸锡(II),羧酸的亚锡盐,诸如辛酸亚锡(stannous octoate)、油酸亚锡、乙酸亚锡、月桂酸亚锡、硬脂酸亚锡、萘酸亚锡、己酸亚锡、琥珀酸亚锡、辛酸亚锡(stannous caprylate)以及它们的组合。

[0002] REACH(《化学品注册、评估、许可和限制》)是一项目标在于帮助保护人类健康和环境以及提高化学工业能力和竞争力的欧盟法规。由于该法规,许多缩合反应可固化聚有机硅氧烷产品(诸如密封剂和涂料)中使用的锡基催化剂将被逐步淘汰。因此,工业上需要替代缩合反应可固化组合物中的常规锡催化剂。

发明内容

[0003] 公开了包含金属前体(前体)和配体的成分的反应产物,以及制备所述反应产物的方法。能够经由缩合反应形成产物的组合物包含反应产物和含硅基体聚合物。

具体实施方式

[0004] 除非另外指明,否则全部数量、比率和百分比均按重量计。组合物中所有成分的量总计为100重量%。发明内容和说明书摘要据此以引用方式并入。除非本说明书的上下文另外指明,否则词语“一个”、“一种”和“所述”各指一个(一种)或多个(多种)。范围的公开内容包括范围本身以及其中所包含的任何值以及端点。例如,范围2.0至4.0的公开内容不仅包括范围2.0至4.0,而且还单独地包括2.1、2.3、3.4、3.5和4.0以及该范围中所包含的任何其他数字。此外,例如2.0至4.0的范围的公开内容包括子集例如2.1至3.5、2.3至3.4、2.6至3.7以及3.8至4.0以及该范围中所包含的任何其他子集。类似地,马库什群组(Markush group)的公开内容包括整个群组以及任何单独成员及其中所包含的子群。例如,马库什群组氢原子、烷基基团、芳基基团或芳烷基基团的公开内容包括单独的成员烷基;烷基和芳基子群;以及其中所包含的任何其他单独成员和子群。

[0005] “烷基”意指无环、支链或非支链的饱和单价烃基。烷基的例子有但不限于甲基、乙基、丙基(如异丙基和/或正丙基)、丁基(如异丁基、正丁基、叔丁基和/或仲丁基)、戊基(如异戊基、新戊基和/或叔戊基)、己基、庚基、辛基、壬基和癸基,以及带6个或更多个碳原子的支链饱和单价烃基。

[0006] “芳基”意指环状的完全不饱和烃基。芳基的例子有但不限于环戊二烯基、苯基、蒎基以及萘基。单环芳基基团可具有5至9个碳原子、或6至7个碳原子,或者5至6个碳原子。多环芳基基团可具有10至17个碳原子、或10至14个碳原子,或者12至14个碳原子。

[0007] “芳烷基”意指具有侧链芳基和/或末端芳基的烷基基团或具有侧链烷基的芳基基团。示例性芳烷基基团包括甲苯基、二甲苯基、苄基、苯乙基、苯基丙基和苯基丁基。

[0008] “碳环”和“碳环的”各自意指烃环。碳环可以为单环的或者可以为稠合的多环、桥联的多环或螺合的多环。单环碳环可具有3至9个碳原子、或者4至7个碳原子、或者5至6个碳原子。多环碳环可具有7至17个碳原子、或者7至14个碳原子、或者9至10个碳原子。碳环可以为饱和的或部分不饱和的。

[0009] “环烷基”意指饱和碳环。单环环烷基基团的例子有环丁基、环戊基和环己基。

[0010] “卤代烃”意指其中键合到碳原子的一个或多个氢原子已正式被卤素原子取代的烃。卤代烃基包括卤代烷基基团、卤代碳环基基团和卤代烯基基团。卤代烷基基团包括氟化烷基基团,诸如三氟甲基(CF₃)、氟甲基、三氟乙基、2-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基和8,8,8,7,7-五氟辛基;和氯化烷基基团,诸如氯甲基和3-氯丙基。卤代碳环基团包括氟化环烷基基团,诸如2,2-二氟环丙基、2,3-二氟环丁基、3,4-二氟环己基和3,4-二氟-5-甲基环庚基;以及氯化环烷基基团,诸如2,2-二氯环丙基、2,3-二氯环戊基。卤代烯基基团包括烯丙基氯。

[0011] “杂原子”意指

[http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-](http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf)

1Jun12.pdf的IUPAC元素周期表第13-17族元素的任一者,碳除外。“杂原子”包括例如N、O、P、S、Br、Cl、F和I。

[0012] “含杂原子基团”意指由碳原子构成并且还包含至少一个杂原子的有机基团。含杂原子基团可包括但不限于酰基、酰胺、胺、羧基、氰基、环氧基、烃氧基、亚氨基、酮、酮肟、硫基、肟、硫醇、硫醚基、有机硅氧烷和/或有机硅烷基团中的一者或多者。例如,当含杂原子基团包含一个或多个卤素原子时,则含杂原子基团可以为如上所定义的卤代烃基。作为另外一种选择,当杂原子为氧时,则含杂原子基团可以为烃氧基基团,诸如烷氧基基团或烷基烷氧基基团。

[0013] “无机基团”意指由至少1个杂原子以及至少1个氢或不同杂原子构成的基团。含杂原子基团可包括例如胺、羟基、亚氨基、硝基、氧代基、磺酰基和/或硫醇中的一者或多者。

[0014] “杂烷基”基团意指还包含至少一个杂原子的无环、支链或非支链的饱和单价烃基。“杂烷基”包括卤代烷基基团和其中至少一个碳原子已被诸如N、O、P或S之类的杂原子代替的烷基基团,例如当杂原子为O时,该杂烷基基团可以是烷氧基基团。

[0015] “杂环”和“杂环的”各自意指在环中由碳原子和一个或多个杂原子构成的环基团。杂环中的杂原子可以是N、O、P、S或它们的组合。杂环可以为单环的或作为另外一种选择可

以为稠合的、桥联的或螺多环。单环杂环可在环中具有3至9个成员原子、作为另外一种选择4至7个成员原子以及作为另外一种选择5至6个成员原子。多环杂环可具有7至17个成员原子、作为另外一种选择7至14个成员原子以及作为另外一种选择9至10个成员原子。杂环可以为饱和的或部分不饱和的。

[0016] “杂芳族”意指由环中的碳原子和一个或多个杂原子构成的含完全不饱和环的基团。单环杂芳族基团可以具有5至9个成员原子、作为另外一种选择6至7个成员原子以及作为另外一种选择5至6个成员原子。多环杂芳族基团可具有10至17个成员原子、作为另外一种选择10至14个成员原子以及作为另外一种选择12至14个成员原子。杂芳族包括杂芳基基团,诸如吡啶基。杂芳族包括杂芳烷基,即具有侧链杂芳基和/或末端杂芳基的烷基基团或具有侧链烷基的杂芳基基团。示例性杂芳烷基基团包括甲基吡啶基和二甲基吡啶基。

[0017] “不含”意指组合物含有的成分的量无法检出,或者组合物含有的成分的量与略去该成分的相同组合物相比不足以改变如“实例”部分中所述而测得的视粘度。例如,本文所述的组合物可以不含锡催化剂。“不含锡催化剂”意指组合物含有的能够催化与组合物中其他成分上的可水解基团发生缩合反应的锡催化剂的量无法检出,或者组合物含有的锡催化剂的量与略去该成分的相同组合物相比不足以改变如“实例”部分中所述而测得的视粘度。或者,本文所述的组合物可不含金属缩合反应催化剂(即,除本文所述的成分(A)之外)。出于该定义的目的,“不可检出量”可例如根据ASTM D7151-05方法“用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定绝缘油中元素的标准测试方法(Standard Test Method for Determination of Elements in Insulating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES))”进行测量。

[0018] “非官能化”意指成分(如,聚有机硅氧烷)不具有参与缩合反应的可水解基团。

[0019] 本文所用的缩写定义如下。缩写“cP”意指厘泊。“DP”意指聚合物的聚合度。“FTIR”意指傅里叶变换红外光谱。“GPC”意指凝胶渗透色谱法。“Mn”意指数均分子量。Mn可使用GPC测量。“Mw”意指重均分子量。“NMR”意指核磁共振。“Me”意指甲基。“Et”意指乙基。“Ph”意指苯基。“Pr”意指丙基并包括诸如iPr和nPr之类的多种结构。“iPr”意指异丙基。“nPr”意指正丙基。“Bu”意指丁基并包括囊括nBu、仲丁基、tBu和iBu的多种结构。“iBu”意指异丁基。“nBu”意指正丁基。“tBu”意指叔丁基。

[0020] 具有至少一种能够通过缩合反应(组合物)而反应的成分的组合包含:

(A)含金属缩合反应催化剂,和

(B)平均每分子具有一个或多个可水解取代基的含硅基体聚合物(基体聚合物)。不希望受理论所束缚,据认为该含金属缩合反应催化剂可表征为能够有效催化基体聚合物的缩合反应。基体聚合物具有能够通过缩合反应而反应的可水解取代基。基体聚合物的缩合反应可制备反应产物。所述组合物可任选地还包含一种或多种另外的成分。该一种或多种另外的成分不同于成分(A)和(B)。适合的另外成分的例子有:(C)交联剂;(D)干燥剂;(E)增量剂、增塑剂或它们的组合;(F)填料;(G)填料处理剂;(H)杀生物剂;(J)阻燃剂;(K)表面改性剂;(L)增链剂;(M)封端剂;(N)非反应性粘合剂;(O)抗老化添加剂;(P)释水剂;(Q)颜料;(R)流变添加剂;(S)载体(诸如溶剂和/或稀释剂);(T)增粘剂;(U)腐蚀抑制剂;以及它们的组合。

[0021] 成分(A)包含催化有效量的含金属缩合反应催化剂。含金属缩合反应催化剂包含

前体和配体的反应产物。不希望受理论所束缚,据认为该反应产物包含金属-配体络合物。前体不同于前体与配体的反应产物。前体是具有通式(P)的金属化合物: $M-A_a$,其中M表示金属原子,每个A为可取代的取代基,并且下标a具有值为1至针对M所选的金属的最大化合价数。M是选自Al、Bi、Ni、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Zr、Hf、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Al、Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Al、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Zr、Hf、Ce、Sm、Yb和Bi;或者,Fe、Co和Mo的一个金属原子;以及或者,金属是Fe。当M为Fe时,下标a可为2或3,或者3。A的单价有机基团的例子包括卤素原子、单价烃基、氨基、硅氮烷基团、羧酸基团、羧酸酯基团和炔氧基基团。A的卤素原子的例子包括F、Cl、Br和I;或者F、Cl和Br;或者F;或者Cl;或者Br;以及或者为I。

[0022] A的单价烃基的例子包括但不限于烷基,诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十一烷基和十八烷基;烯基,诸如乙烯基、烯丙基、丙烯基和己烯基;碳环基团,例子有饱和碳环基团(例如环烷基,诸如环戊基和环己基),或不饱和碳环基团(诸如环戊二烯基或环辛二烯基);芳基,诸如苯基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基和萘基;和芳烷基,诸如苄基或2-苯基乙基。

[0023] A的氨基的例子具有式 $-NA'_2$,其中每个A'独立地是氢原子或单价烃基。A'的示例性单价烃基包括但不限于烷基,诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十一烷基和十八烷基;烯基,诸如乙烯基、烯丙基、丙烯基和己烯基;碳环基团,例子有饱和碳环基团(例如环烷基,诸如环戊基和环己基),或不饱和碳环基团(诸如环戊二烯基或环辛二烯基);芳基,诸如苯基、甲苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基和萘基;和芳烷基,诸如苄基或2-苯基乙基。或者,每个A'可以是氢原子或带1至4个碳原子的烷基基团,诸如甲基或乙基。

[0024] 或者,通式(P)中的每个A可以为硅氮烷基团。

[0025] 或者,通式(P)中的每个A可以为羧酸酯基团。A的合适羧酸基团的例子包括但不限于乙基己酸酯(诸如2-乙基己酸酯)、新癸酸酯、辛酸酯和硬脂酸酯。

[0026] A的单价炔氧基的例子可具有式 $-O-A''$,其中A''为单价烃基。A''的单价烃基的例子包括但不限于烷基,诸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、乙基己基、辛基、癸基、十二烷基、十一烷基和十八烷基;烯基,诸如乙烯基、烯丙基、丙烯基和己烯基;环烷基,诸如环戊基和环己基;芳基,诸如苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基;芳烷基,诸如苄基或2-苯基乙基。或者,每个A''可以是烷基基团,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。或者,每个A''可以是烷基基团,以及或者每个A''可以为乙基、丙基(诸如异丙基或正丙基)或丁基。

[0027] 或者,通式(P)中的每个A可以是烷基基团,诸如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基。或者,每个A可选自乙基、苄基、2,4,6-三甲苯基、苯基、 $-NEt_2$ 、环辛二烯、乙醇基(ethoxide)、异丙醇基(iso-propoxide)、丁醇基(butoxide)、2-乙基己酸酯基、新癸酸酯基、辛酸酯基和硬脂酸酯基。或者,每个A可以是烷氧基基团诸如乙氧基或异丙氧基。或者,每个A可以是羧酸酯基团,诸如2-乙基己酸酯基、2,4-戊二酸酯基或硬脂酸酯基。或者,每个A可以是丙烯酸酯基团。或者,每个A可以是乙酰基基团。

[0028] 适于用作前体的铁化合物可商购获得。例如,三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)₃

铁、乙醇铁(III)、乙酸铁(II)、乙酰丙酮铁(III)、硬脂酸铁(II)和乙酸铁(II)、三三氟乙酰丙酮铁各自可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司(Strem Chemicals, Inc. of Newburyport, Massachusetts, U.S.A.)商购获得。2-乙基己酸铁(III)和异丙氧铁(III)各自可从美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar of Ward Hill, Massachusetts, U.S.A.)商购获得。氯化铁(III)、溴化铁(III)、三氟甲磺酸铁(III)、硫酸铁(III)水合物、硝酸铁(III)水合物、氯化铁(II)、溴化铁(II)、碘化铁(II)、三氟甲磺酸铁(II)各自可从美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich, of St. Louis, Missouri, U.S.A.)商购获得。

[0029] 适于用作前体的钴化合物可商购获得。例如,乙酰丙酮钴(III)、三氟化钴(III)、乙酸钴(II)、2-乙基己酸钴(II)、氯化钴(II)、溴化钴(II)、草酸钴(II)二水合物、苯甲酰丙酮钴(II)可从美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司商购获得。

[0030] 适于用作前体的锰化合物可商购获得。例如,乙酰丙酮锰(III)、三(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)锰(III)、甲磺酸锰(III)、氟化锰(III)、环己烷丁酸锰(II)、乙酰丙酮锰(II)和氯化锰(II)各自可从美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司获得。2-乙基己酸锰(II)可从美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司商购获得。甲醇锰(II)可从美国加利福尼亚州圣塔克鲁兹的圣塔克鲁兹生物技术公司(Santa Cruz Biotechnology, Inc. of Santa Cruz, California, U.S.A)获得。

[0031] 适于用作前体的镓化合物可商购获得。例如,乙酰丙酮镓(III)、氯化镓(III)、溴化镓(III)、三(二甲基氨基)镓(III)、三甲基镓、三乙基镓各自可从美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司获得。乙醇镓(III)可从美国宾夕法尼亚州拉德诺的VWR国际有限责任公司(VWR International, LLC, of Radnor, Pennsylvania, U.S.A.)商购获得。

[0032] 适于用作前体的钼化合物可商购获得。例如,二氯二氧化钼(VI)、四氯氧化钼(VI)、双(乙酰丙酮)二氧化钼(VI)、氯化钼(III)各自可从美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司商购获得。

[0033] 适于用作前体的Sm的有机化合物可商购获得。例如,Sm(O-iPr)₃和三(环戊二烯基)钐各自可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司(Strem Chemicals, Inc. of Newburyport, Massachusetts, U.S.A.)商购获得。

[0034] 适于用作前体的镧系金属的有机化合物,诸如式(i)的化合物,可商购获得。例如,(2-乙基己酸)₃铈可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得;并且,Ce(O-iPr)₄可从美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司(Gelest, Inc. of Morrisville, Pennsylvania, U.S.A.)商购获得。三异丙醇铒("Er(O-iPr)₃")可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。乙酸铒("Er(Ac)₂")可从美国宾夕法尼亚州拉德诺的VWR国际有限责任公司获得。Er(Si(NMe₂)₃)₃可从美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司获得。2-乙基己酸铒可从美国加利福尼亚州北岭的凯美特技术公司(Chemat Technology, Inc. of Northridge, California, U.S.A.)获得。三异丙醇钕("Nd(O-iPr)₃") and (2-乙基己酸)₃钕各自可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。三异丙醇铈("Yb(O-iPr)₃")可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。

[0035] 适于用作前体的铋化合物可商购获得。例如,Bi-Ph₃和(2-乙基己酸)₃铋各自可从

美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。

[0036] 适于用作前体的Cu的有机化合物可商购获得。例如,铜前体可以是(2-乙基己酸)₂铜或2,4,6-三甲苯基铜。这两个铜前体可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。

[0037] 适于用作前体的钛化合物可商购获得。例如,乙醇钛(IV)和异丙醇钛(IV)可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司获得。正丁醇钛(IV)和叔丁醇钛(IV)可从美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司获得。钛的氨基化合物,诸如Ti(NMe₂)₄和Ti(NEt₂)₄也可从施特雷姆化学品公司商购获得。成分(A)可包含钛的芳烷基化合物,诸如四苄基钛,它可从德国康斯坦茨78457大学路10号的MCAT有限责任公司(MCAT GmbH of Universitätsstrasse 10, 78457 Konstanz, Gebäude L, Germany)商购获得。

[0038] 前体可包括醇锆,诸如乙醇锆(IV)、正丁醇锆(IV)或丙醇锆(IV),它们均可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。或者,用于制备成分(A)的前体可包括四苄基锆,它也购自施特雷姆化学品公司。或者,用于制备成分(A)的前体可包括叔丁醇锆(IV),它可从美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司商购获得。或者,用于制备成分(A)的前体可包括Zr(NMe₂)₄,它可从施特雷姆化学品公司或美国宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司商购获得。

[0039] 可用于制备成分(A)的合适的铅前体可商购获得。例如,乙醇铅(IV)、叔丁醇铅(IV)、四苄基铅、四(二乙基氨基)铅和四(二甲基氨基)铅各自可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。正丁醇铅(IV)可从美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司商购获得。

[0040] 适于用作前体的Zn的有机化合物可商购获得。例如,二烷基锌化合物诸如Zn-Et₂和二芳基锌化合物诸如Zn-Ph₂的锌的化合物可从美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇公司商购获得。锌的二酯诸如(辛酸酯)₂锌可从美国康涅狄格州西黑文的城市化学品有限责任公司(City Chemicals LLC of West Haven, Connecticut, U.S.A.)商购获得。

[0041] 适于用作前体的锗的有机化合物,诸如通式(i)的化合物,可商购获得。例如,Ge-Et₄、Ge-Ph₄、Ge(NMe₂)₄和Ge(O-iPr)₄各自可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。

[0042] 适于用作前体的铟的有机化合物,诸如式(i)的化合物,可商购获得。例如,Y(Si(NMe₂)₃)₃、Y(O-iPr)₃和Y(2-乙基己酸)₃各自可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。

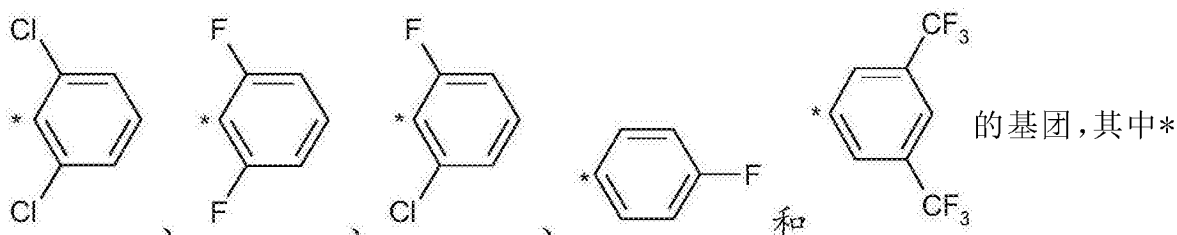
[0043] 适于用作前体的Ni的有机化合物可商购获得。成分(A)可包括双(1,5-环辛二烯)镍,它可从美国马萨诸塞州纽伯里波特的施特雷姆化学品公司商购获得。或者,成分(A)可包括辛酸镍(II),它可从美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司商购获得。

[0044] 配体(配位体)是可与上述前体配位和/或反应的有机化合物。有机化合物包括中性和共轭碱形式。不希望受理论的束缚,据认为,配体置换上述通式(P)的前体中的可置换取代基A的一个或多个实例而形成组分(A)的反应产物。

[0045] 配体可具有下列通式(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)或(vi)中的任一者。或者,配体可具有通式(i)、(iii)、(iv)或(v)中的任一者。在本文的通式中,虚线与实线紧挨的键表示单键或双键。在本文的通式中,单价有机基团可以是单价烃基或单价含杂原子基团。单价烃基

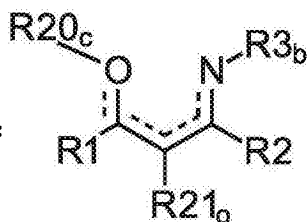
的例子包括但不限于烷基,诸如Me、Et、Pr、Bu、戊基或己基;烯基,诸如乙烯基、烯丙基、丙烯基和己烯基;碳环基团,例子有饱和碳环基团(例如环烷基,诸如环戊基和环己基),或不饱和碳环基团(诸如环戊二烯基或环辛二烯基);芳基,诸如Ph和萘基;芳烷基,诸如苄基、甲基苯基、二甲苯基、2,4,6-三甲苯基或2-苯基乙基。

[0046] 通式中的含单价杂原子的基团的例子包括卤代烷基、或烃氧基基团、或胺基基团或硫醇基团、或硫醚基团、有机硅氧烷基团、或有机硅烷基团。单价卤代烷基的例子包括卤代烷基基团,诸如氟化烷基基团,例如CF₃、氟甲基、三氟乙基、2-氟丙基、3,3,3-三氟丙基和4,4,4-三氟丁基;以及氯化烷基基团,诸如氯甲基。烃氧基基团的例子包括烷氧基和芳烷氧基。烷氧基基团的例子有OMe、OEt、OPr和OBu;或者为OMe。芳烷氧基基团的例子有苯基甲氧基和苯基乙氧基。或者,单价含杂原子基团可以是具有一个或多个键合至环中的碳原子的取代基的芳基基团或芳烷基基团,其中所述取代基中的一者或多者含有杂原子,例如上述芳烷氧基或诸如



表示连接点。单价胺基团的例子包括烷基胺、芳基胺基团,诸如-CH₂CH₂-NH₂、-CH₂CH₂NHCH₃、-CH₂CH₂-N(CH₂CH₃)₂。硫醇和硫醚基团的例子包括,但不限于-CH₂CH₂-SH、-CH₂CH₂-S-CH₃、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₃。有机硅烷基团的例子包括,但不限于-CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₃、-CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃、-CH₂CH₂CH₂-Si(OMe)₃和-CH₂CH₂CH₂-Si(OEt)₃。

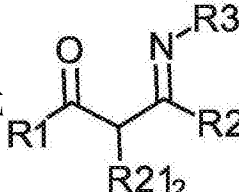
[0047] 该配位体可具有通式(I):

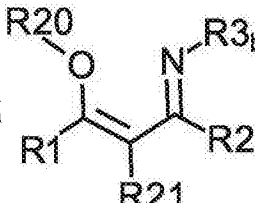
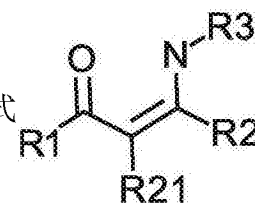


其中R1和R2各自独立地选自单

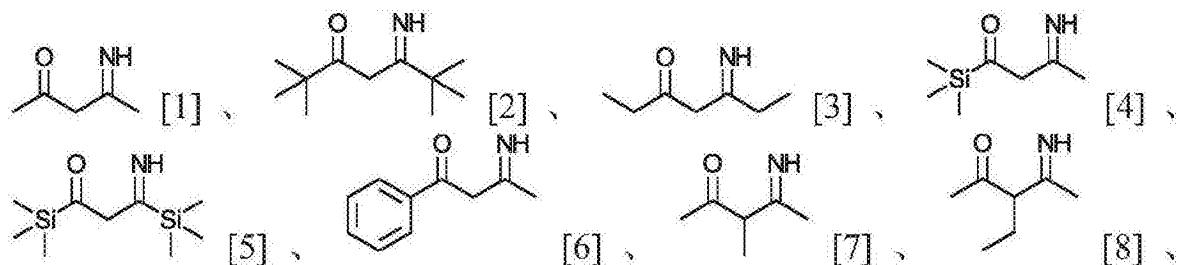
价有机基团和无机基团。或者,R1和/或R2的单价有机基团可以是单价烃基。单价烃基可选自烷基、芳基或芳烷基基团。或者,单价烃基可以是甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者,单价有机基团可以是含杂原子基团。含杂原子基团可以是卤代烷基基团,诸如CF₃或CH₂CF₃。或者,单价有机基团可以是烷氧基基团,诸如OMe、OEt、OPr或OBu。或者,含杂原子基团可以是有机硅烷基团,诸如-CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₃或-CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃。每个R3独立地选自H、单价有机基团、无机基团和卤素。下标b根据连接到氮原子的是单键还是双键为1或2。或者,下标b可以是1。或者,R3可以是H。或者,R3的单价有机基团可以是单价烃基,诸如烷基、芳基或芳烷基基团。或者,单价烃基可以是甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者,单价有机基团可以是含杂原子基团。含杂原子基团可以是烷基胺基团,诸如-CH₂CH₂-NH₂、-CH₂CH₂NHCH₃、CH₂CH₂-N(CH₂CH₃)₂。或者,含杂原子基团可选自醇基、烷氧基或醚基团,诸如-CH₂CH₂OH、-CH₂CH₂CH₂OH、-CH₂CH₂OCH₃、CH₂CH₂CH₂OCH₂CH₃。或者,含杂原子基团可以是有机硅烷基团,诸如CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₃或-CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃。或者,含

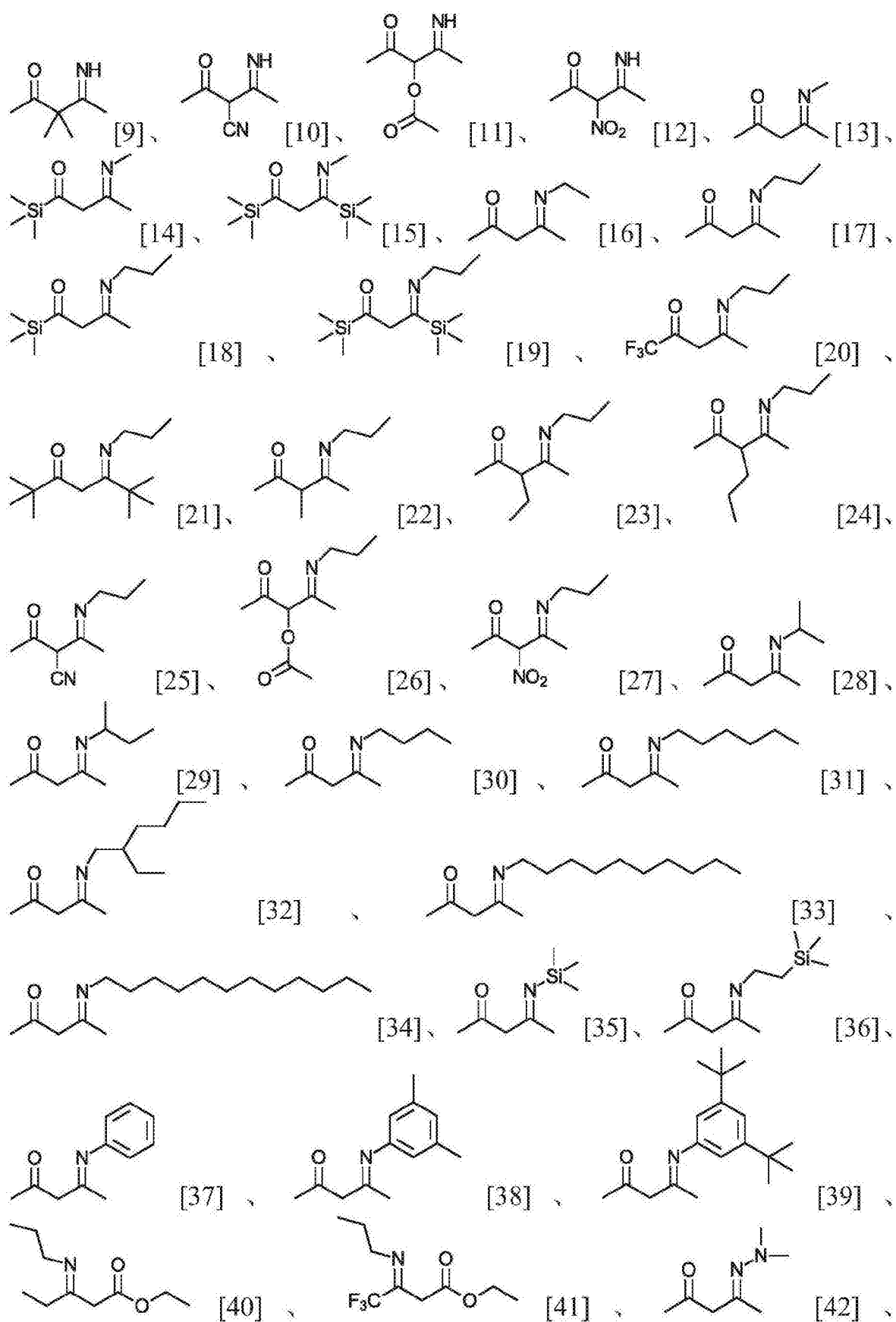
杂原子基团可独立地选自硫醇和硫醚基团,诸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。每个R20独立地为H或单价有机基团。下标c根据R20和氧原子之间的是单键还是双键为0或1。或者,R20可以为H。下标c根据连接到氧原子的是单键还是双键为0或1。或者,下标c可以为0。每个R21独立地为H或单价有机基团。下标o根据是否存在双键为1或2。或者,每个R21可以为H。或者,R21的单价有机基团可以是单价烃基。单价烃基可选自烷基、芳基和芳烷基基团。或者,单价烃基可选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者,R21中的一者或多者可选自亚硝酸基、腈基和酯基团。或者,R1与R21可以组合而形成环部分。或者,R2与R3可以组合而形成环部分。或者,R2与R21可以组合而形成环部分。

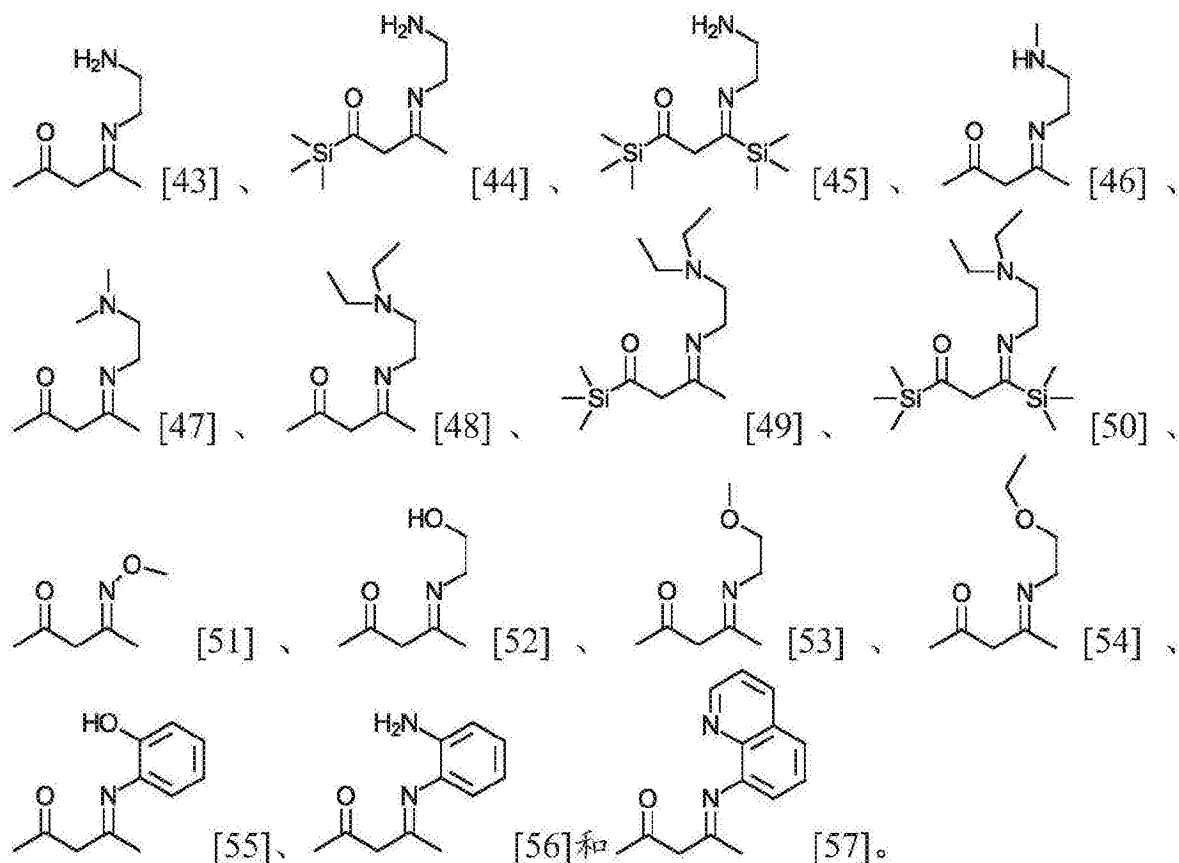
[0048] 通式(i)的配体的例子包括式的异构体,诸如如下所示的配体

[1]至[57],及其对应的式的β-烯醇-亚胺异构体和式

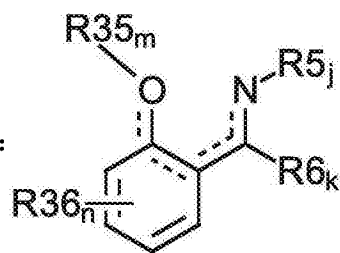
的β-酮胺异构体,其中R1、R2、R3、R20、R21和下标b如上所述。或者,配体可以是所述异构体中的任一者。或者,配体可以是如下所示的配体[1]至[57]及其对应的异构体中的任一者。或者,配体可以是如下所示的配体[1]至[57]中的任一者:







[0049] 或者,配体可以具有通式(ii):



其中每个R5、每个R6和每个

个R36各自独立地选自H、单价有机基团、无机基团和卤素。下标m根据连接到氧原子的是单键还是双键为0或1。下标j根据连接到氮原子的是单键还是双键为1或2。或者,R5的单价有机基团可以是单价烃基。单价烃基可选自烷基、芳基或芳烷基基团。或者,单价烃基可独立地选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者,R5的单价有机基团可以是含杂原子基团。或者,含杂原子基团可以是烷基胺基团,诸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 。或者,含杂原子基团可以是羟烷基或醚基团,诸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 或 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 。或者,含杂原子基团可独立地为有机硅烷基团,诸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Et})_3$ 。或者,含杂原子基团可独立地选自硫醇和硫醚基团,诸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。或者,至少一个R5为H。

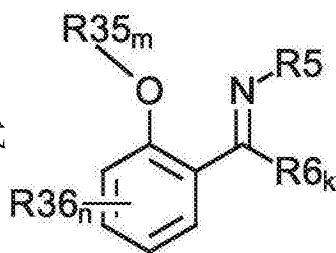
[0050] 或者,R6的单价有机基团可以是单价烃基。单价烃基可选自烷基、芳基或芳烷基基团。或者,单价烃基可选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者,单价烃基可以是烷基基团,诸如甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基或叔丁基。或者,每个R6可以是烷基基团或H。或者,R6可以是H。

[0051] 每个R35独立地为H或单价有机基团。或者,R35是H。或者,下标m是0。或者,R36的单

价有机基团可以是单价烃基。

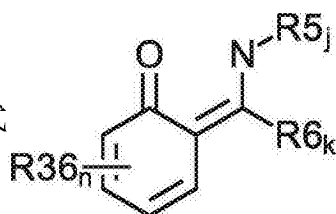
[0052] 单价烃基可选自烷基、芳基或芳烷基基团。或者，单价烃基可选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者，R36的单价有机基团可以是卤代烃基，诸如CH₂Cl、CH₂Br、CH₂I、-PrCl或-BuCl。或者，R36的卤素可选自-Cl、-Br或-I。或者，R36的无机基团可以是亚硝酸基(nitrite)、腈基(nitrile)、硫酸酯基(sulfate)、羧酸酯基(carboxylate)或羟基基团。或者，当n ≥ 2时，R36的两个例子可以组合而形成环部分。或者，R5与R6可以组合而形成环部分。下标n为0至4，或者0至2，或者0或1；以及或者0。下标k为1或2。

[0053] 通式(ii)的配体的例子包括式



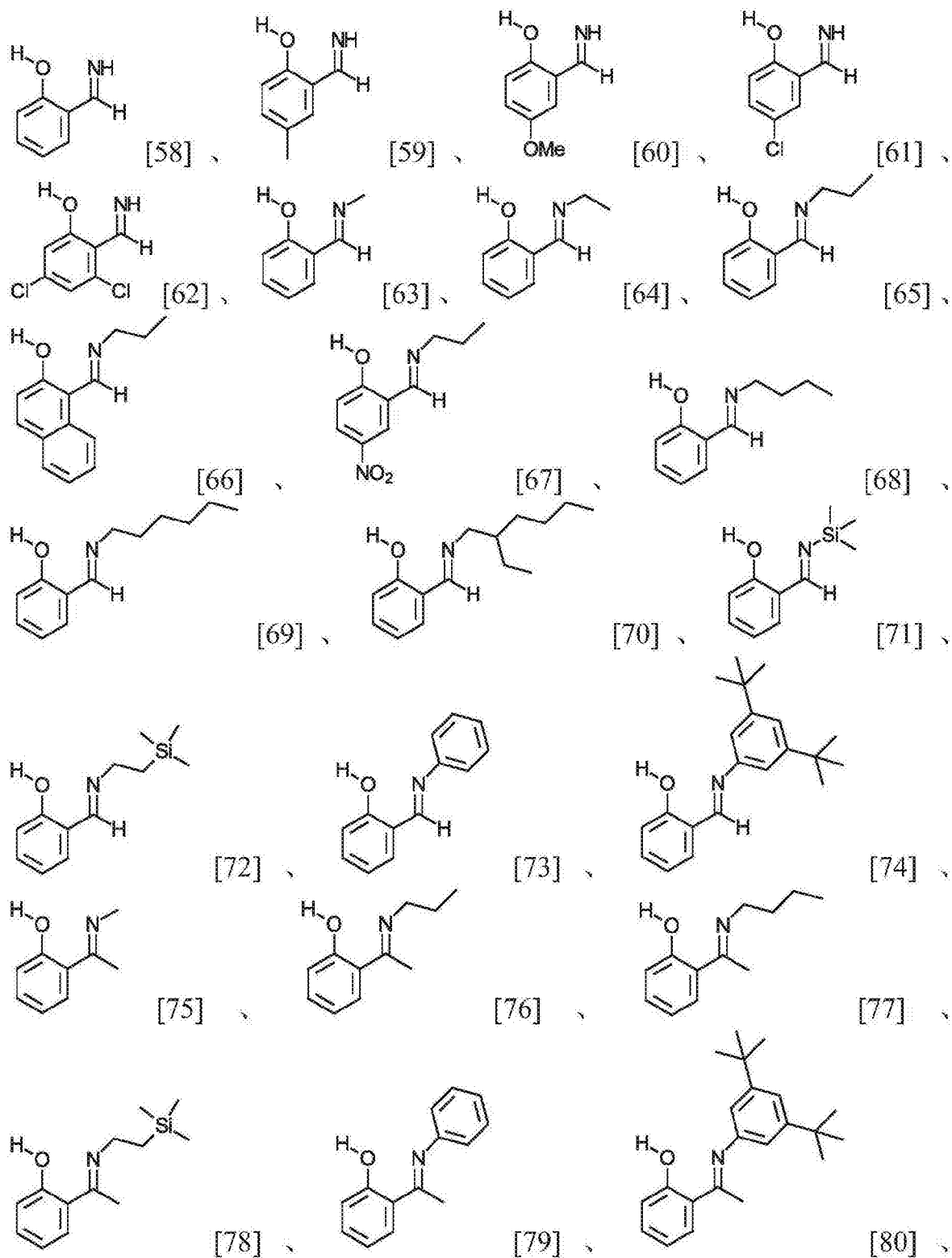
的异构体，诸如如下所示

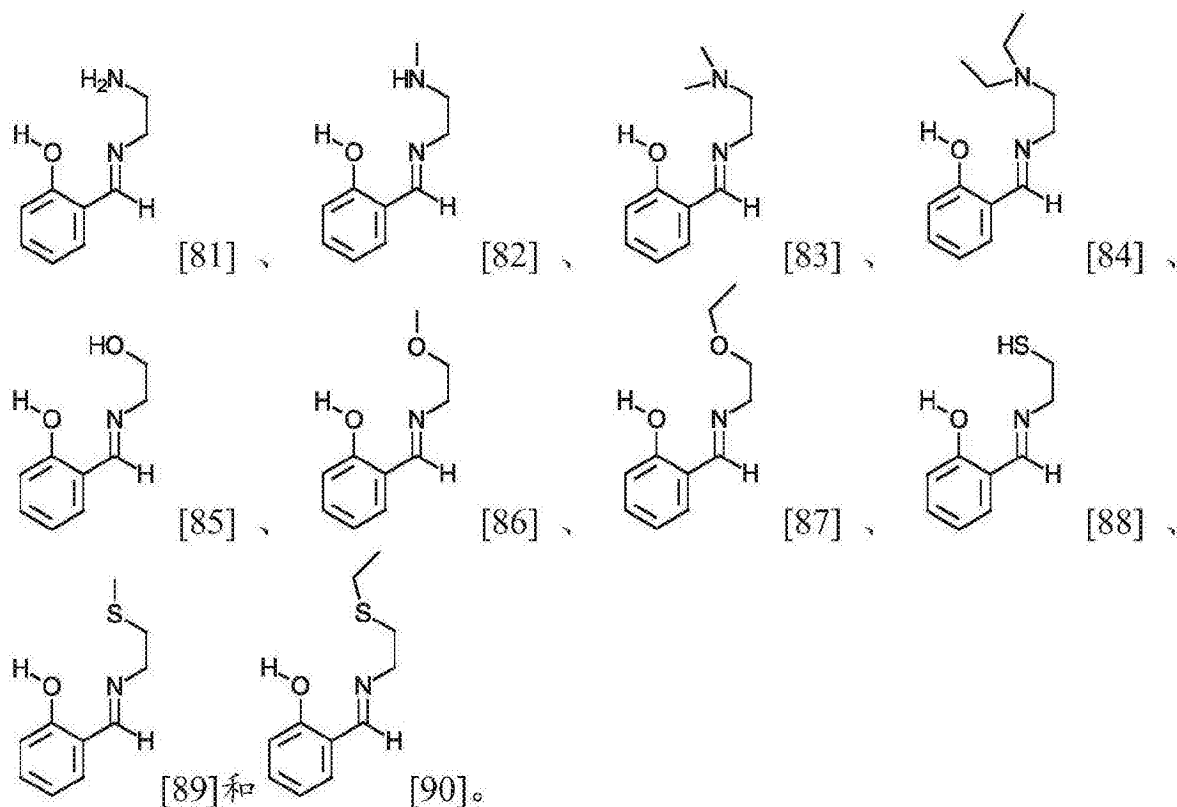
的配体[58]至[90]，及其对应的式



的异构体，其中每个R5、R6、R35、

R36和下标s、j、k、m和n如上所述。或者，所选的配体可以是所述异构体中的一者或多者。或者，配体可以是所述异构体中的任一者。或者，配体可以是如下所示的配体[58]至[90]及其对应的异构体中的任一者。或者，配体可以是如下所示的配体[58]至[90]中的任一者：





[0054] 或者,配体可以具有通式(iii):

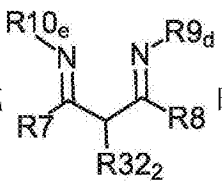
$$\begin{array}{c}
 \text{R10}_e \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{N} \quad \text{N} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{R7} \quad \text{R8} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{R32}_p
 \end{array}$$

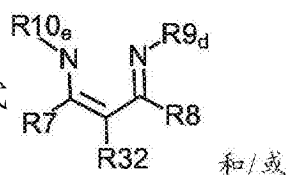
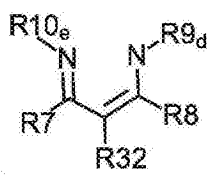
其中R7和R8各自独立地选自

单价有机基团和无机基团。或者,R7和R8的单价有机基团可以是单价烃基。单价烃基可选自烷基、芳基或芳烷基基团。或者,单价烃基可选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者,R7和/或R8的单价有机基团可以是含杂原子基团。含杂原子基团可以是卤代烷基基团、烷氧基基团或有机硅烷基基团。或者,R7和/或R8可以是卤代烷基基团,诸如CF₃或CH₂CF₃。或者,R7和/或R8可以是烷氧基基团,诸如OMe、OEt、OPr或OBu。或者,R7和/或R8可以是有机硅烷基基团,诸如CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₃或-CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃。

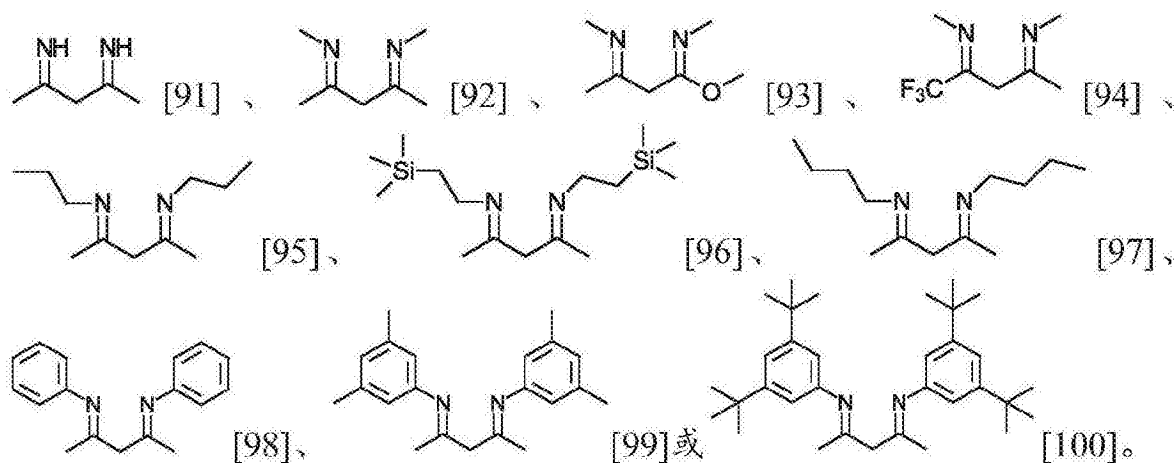
[0055] 每个R9和每个R10各自独立地选自H、单价有机基团和无机基团。或者,每个R9和每个R10可以是H。或者,R9和/或R10的单价有机基团可以是单价烃基。单价烃基可选自烷基、芳基或芳烷基基团。或者,单价烃基可选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者,R9和/或R10的单价有机基团可以是含杂原子基团。含杂原子基团可以是烷基胺基团、醇基团、烷氧基基团、醚基团、有机硅烷基基团、有机硫醇基团或硫醚基团。或者,一个或多个R9和/或R10可独立地为烷基胺基团,诸如-CH₂CH₂-NH₂、-CH₂CH₂NHCH₃或CH₂CH₂-N(CH₂CH₃)₂。或者,一个或多个R9和/或R10可独立地选自醇基、烷氧基或醚基团,诸如-CH₂CH₂OH、-CH₂CH₂CH₂OH、-CH₂CH₂OCH₃、CH₂CH₂CH₂OCH₂CH₃。或者,一个或多个R9和/或R10可独立地为有机硅烷基基团,诸如CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₃或-CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃。或者,一个或多个R9和/或R10可独立地选自有机硫醇和硫醚基团,诸如-CH₂CH₂-SH、-CH₂CH₂-S-CH₃、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₃。下标d和下标e根据连接到各自的氮原子的是双键还是单键各自独立地为1或2。

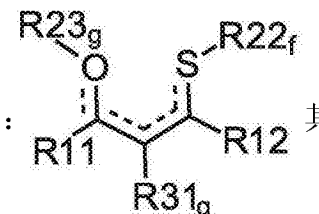
[0056] 每个R32独立地为H、单价有机基团或单价无机基团。下标p为1或2。或者，R32可以为H。或者，R32的单价有机基团可以是单价烃基。单价烃基可选自烷基、芳基或芳烷基基团。或者，单价烃基可独立地选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者，R32的单价有机基团可以是含杂原子基团，诸如酯基团。或者，R32的无机基团可以是亚硝酸或腈基团。或者，一个或多个R32可选自亚硝酸基、腈基和酯基团。或者，R10与R7可以组合而形成环部分。或者，R9与R8可以组合而形成环部分。或者，R7与R32可以组合而形成环部分。或者，R8与R32可以组合而形成环部分。

[0057] 通式(iii)的配体的例子包括式  的异构体，诸如如下所示的配体[91]至

[100]，及其对应的β-亚胺-胺异构体，它包括具有通式  和/或 

的异构体中的一者或多者，其中R7、R8、R9、R10、R32、下标d和下标e如上所述。或者，所选的配体可以是所述异构体中的一者或多者。或者，配体可以是所述异构体中的任一者。或者，配体可以是如下所示的配体[91]至[100]及其对应的异构体中的任一者。或者，配体可以是如下所示的配体[91]至[100]中的任一者：



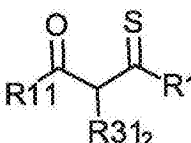
[0058] 或者，配体可以具有通式(iv)：  其中R11和R12各自独立地选

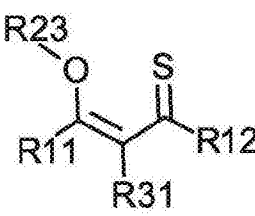
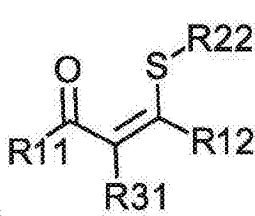
自单价有机基团和无机基团。或者，单价有机基团可以是单价烃基。R11和/或R12的单价烃基可以是烷基、芳基或芳烷基基团。或者，单价烃基可以是甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者，R11和/或R12的单价有机基团可以是单价含杂原子基团。单价含杂原子基团可以是卤代烷基基团，诸如CF₃或CH₂CF₃。或者，R11和/或R12的单价含杂原子基团可以是烷氧基基团，诸如OMe、OEt、OPr或OBu。或者，R11和/或R12的单价含杂原子基

团可各自独立地为有机硅烷基团,诸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Et})_3$ 。

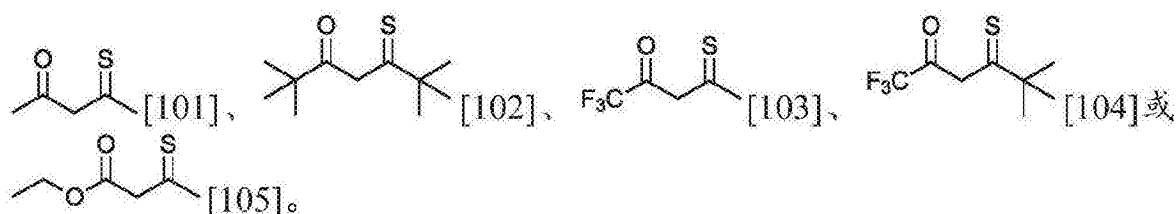
[0059] R22和R23各自独立地选自H和单价有机基团。下标f和下标g根据分别连接到硫原子或氧原子的是单键还是双键各自独立地为0或1。或者,R22和R23可各自为H。或者,f和g各自为0。

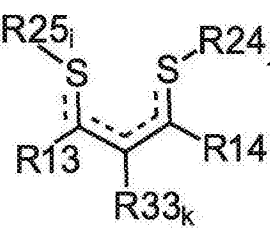
[0060] 每个R31独立地为H、单价有机基团或无机基团。或者,每个R31可选自烷基基团和H。或者,每个R31可为H。或者,R31的单价有机基团可以是单价烃基,诸如烷基、芳基或芳烷基基团。或者,R31的单价烃基可以独立地为甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者,R31的单价有机基团可以是含杂原子基团,诸如酯基团。或者,R31的无机基团可以是亚硝酸或腈基团。或者,每个R31可独立地选自亚硝酸基、腈基和酯基团。下标q为1或2。或者,R11与R31可以组合而形成环部分。或者,R12与R31可以组合而形成环部分。或者,R22与R12可以组合而形成环部分。或者,R11与R23可以组合而形成环部分。

[0061] 通式(iv)的配体的例子包括式  的异构体,诸如如下所示的配体[101]至

[105],及其对应的异构体,它包括具有通式  和/或  ,

和/或的异构体中的一者或多者,其中R11、R12、R22、R23和R31如上所述。或者,所选的配体可以是所述异构体中的一者或多者。或者,配体可以是所述异构体中的任一者。或者,配体可以是如下所示的配体[101]至[105]中的任一者,及其对应的异构体。或者,配体可以是如下所示的配体[101]至[105]中的任一者:

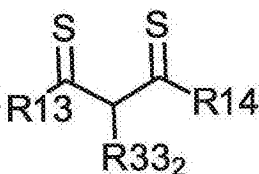


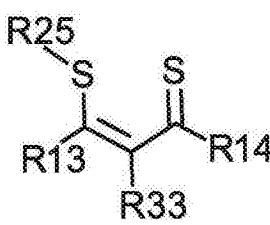
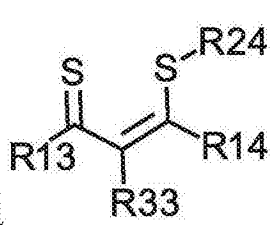
[0062] 或者,配体可具有通式(v):  其中R13和R14各自独立地选自

单价有机基团和无机基团。或者,R13和/或R14的单价有机基团可以是单价烃基。单价烃基可选自烷基、芳基或芳烷基基团。或者,单价烃基可选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者,R13和/或R14的单价有机基团可以是含杂原子基团。含杂原子基团可以是卤代烷基基团,诸如 CF_3 或 CH_2CF_3 。或者,R13和/或R14的含杂原子基团可以是烷氧基基团,诸如 OMe 、 OEt 、 OPr 或 OBu 。R13和/或R14的含杂原子基团可以是有机硅烷基团,诸如 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Et})_3$ 。

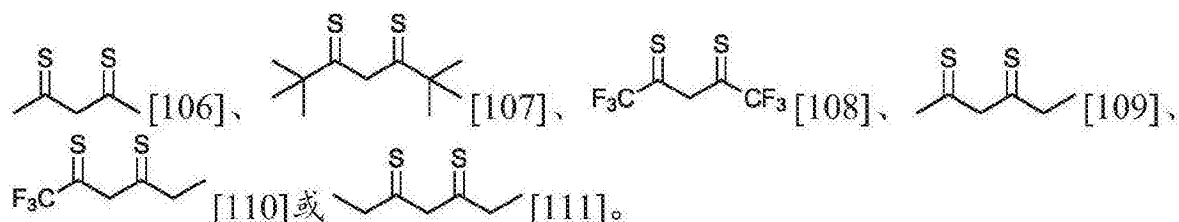
[0063] 每个R24和每个R25各自独立地选自单价有机基团和H。下标i和下标j根据连接到各自的硫原子的是单键还是双键各自独立地为0或1。或者，R24和R25各自为H。或者，下标i和下标j各自为0。

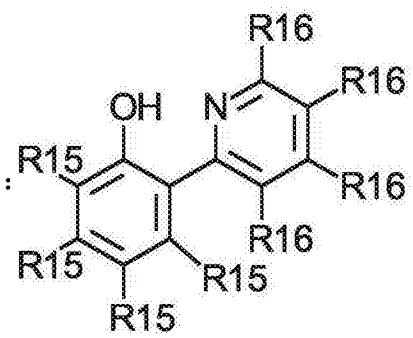
[0064] 每个R33独立地选自单价有机基团、无机基团和H。或者，每个R33可独立地选自烷基基团和H。或者，每个R33为H。或者，R33的单价有机基团可以是选自烷基、芳基和芳烷基基团的单价烃基。或者，单价烃基可独立地选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者，R33的单价有机基团可以是含杂原子基团，诸如酯基团。或者，R33的无机基团可以是亚硝酸或腈基团。或者，一个或多个R33可独立地选自亚硝酸基、腈基和酯基团。下标k为1或2。

[0065] 通式(v)的配体的例子包括通式  的异构体，诸如如下所示的配

体[106]至[111]，及其对应的式： 和/或  的异构体，

其中R13、R14、R24、R25和R33如上所述。或者，所选的配体可以是所述异构体中的一者或多者。或者，配体可以是所述异构体中的任一者。或者，配体可以是如下所示的配体[106]至[111]及其对应的异构体中的任一者。或者，配体可以是如下所示的配体[106]至[111]中的任一者：

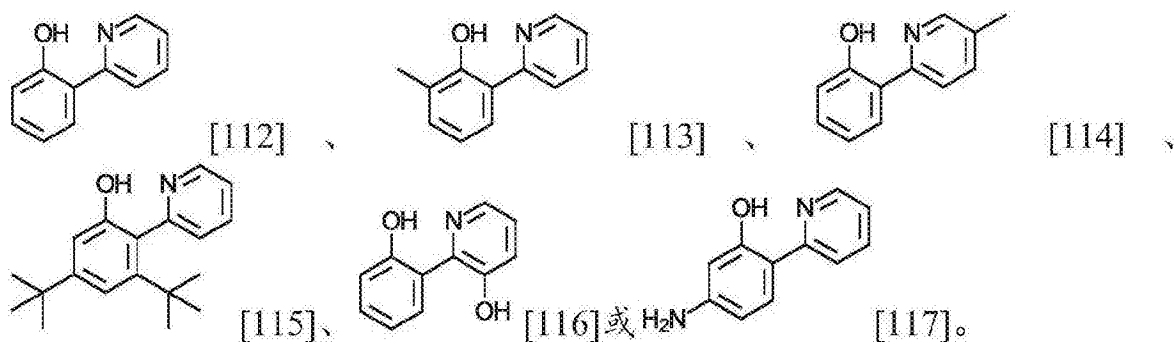


[0066] 或者，配体可具有通式(vi)： 其中R15和R16各自独

立地为H、单价有机基团或无机基团。或者，R15和/或R16的单价有机基团可以是单价烃基。单价烃基可选自烷基、芳基或芳烷基基团。或者，单价烃基可以是甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基、苯基或苄基。或者，R15和/或R16的单价有机基团可以是含杂原子基团。含杂原子基团可以是卤代烷基基团，诸如CF₃或CH₂CF₃。或者，含杂原子基团可以是烷氧基基团，诸如OMe、OEt、OPr或OBu。或者，含杂原子基团可以是有机硅烷基团，诸如-CH₂CH₂CH₂-Si

(Me)₃或-CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃。

[0067] 通式(vi)的配体的例子包括,但不限于配体[112]至[117]。



[0068] 上述各种配体可商购获得。当配体具有通式(i)、通式(iii)、通式(iv)或通式(v)时,前体中的金属原子可选自Al、Bi、Ni、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Zr、Hf、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Al、Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Al、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Zr、Hf、Ce、Sm、Yb和Bi;或者,Fe、Co和Mo;以及或者,金属是Fe。当配体具有通式(ii)或通式(vi)时,前体中的金属原子可选自Al、Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Fe、Co和Mo;以及或者,金属是Fe。或者,当配体具有通式(i)、通式(iii)、通式(iv)或通式(v)时,前体中的金属原子可选自Al、Bi、Ni、Ti、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Zr、Hf、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Al、Ti、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Zr、Hf、Ce、Sm、Yb和Bi;以及或者,Co和Mo。或者,配体具有通式(iii)、通式(iv)或通式(v),前体中的金属原子可选自Al、Bi、Ni、Ti、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Zr、Hf、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb;或者,Al、Ti、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Zr、Hf、Ce、Sm、Yb和Bi;以及或者,Co和Mo。

[0069] 成分(A)可通过包括使上述包含配体和前体的成分反应的方法制备,从而形成催化活性反应产物。不希望受理论所束缚,据认为该催化活性反应产物包含金属-配体络合物。该方法可任选还包括以下步骤:将前体或配体或它们二者溶解于溶剂中,然后使前体与配体反应。合适的溶剂的示例为下文针对成分(S)所述的那些。或者,可将配体溶解于容器中的溶剂中,之后可以移除溶剂,然后将前体添加至容纳配体的容器中。将配体和前体的量选择为使得配体与前体的摩尔比(配体:金属比)可在100:1至1:10、或者1:1至10:1、或者1:1至6:1、或者1:1至4:1、或者1:1至3:1、以及或者1:1至2:1的范围内。可以通过任何适宜的手段将前体与配体组合,诸如将它们混合在容器中或振荡该容器。

[0070] 该方法可任选地还包括在前体和配体反应之前和/或期间用碱处理。例如,前体可在与配体反应之前用碱处理。或者,配体可在与配体反应之前用碱处理。或者,前体和配体可如下文所述反应,然后可用碱处理反应产物。例如,上述前体和配体可如下文所述反应,随后用碱诸如NaOH、KOH、NH₄OH、二甲基甲酰胺、吡啶、二异丙基氨基锂、NaH、NEt₃或LiN(SiMe₃)₂处理。或者,上述配体可用碱诸如上述那些碱或者NaH、NEt₃或LiN(SiMe₃)₂处理,随后与前体组合。或者,上述前体可用碱诸如上述那些碱或者LiN(SiMe₃)₂处理,随后与上述配体组合。

[0071] 使包含前体和配体的成分反应可通过任何常规的手段进行,诸如使如上所述制备的前体和配体在25℃的室温(RT)下或通过加热而反应一段时间。加热可通过任何常规的手段进行,诸如通过加热套、加热线圈或将容器置于烘箱中。反应温度取决于多种因素,包括所选的特定前体和配体的反应性以及配体:金属比,然而,温度可在25℃至200℃,或者25℃至75℃的范围内。反应时间取决于多种因素,包括所选的反应温度,然而,反应时间可在1分钟至48小时,或者45分钟(min)至60min的范围内。配体和前体可相继组合并加热。或者,可同时将配体与前体组合并加热。或者,该方法还可包括使有机前体反应或原位反应形成配体,然后与前体反应。例如,乙酰丙酮官能化有机前体可与氨基官能化有机前体原位反应以形成通式(iii)的配体。

[0072] 制备成分(A)的催化活性反应产物的方法可任选地还包括在反应后添加溶剂。合适的溶剂的示例为下文针对成分(S)所述的那些。作为另外一种选择,该方法还可任选地包括除去反应副产物和/或溶剂(如果存在溶剂的话,所述溶剂例如用于在加热之前或加热过程中有利于前体和配体的组合)。副产物包括例如H-A(其中A如上文通式(P)中所定义)或在配体与前体反应时由前体的有机基团反应而产生的任何物质。副产物可通过任何常规的手段(诸如汽提或蒸馏)通过加热或在真空下或它们的组合去除。所得的单独的金属-配体络合物可以被用作成分(A)的催化活性反应产物。

[0073] 作为另外一种选择,在将催化活性反应产物用作成分(A)前不将反应副产物除去。例如,可使配体和前体如上所述进行反应,除去或不除去溶剂,然后可将所得的催化活性反应产物(包含金属-配体络合物和反应副产物以及任选地溶剂或稀释剂)用作成分(A)。不希望受理论束缚,据认为,副产物可充当除了金属-配体络合物外的缩合反应催化剂,或充当用于金属-配体络合物的共催化剂或活化剂。因此,反应产物可催化缩合反应。

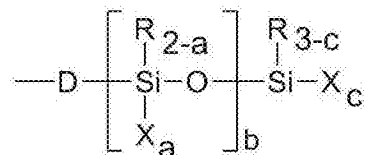
[0074] 组合物可不含锡催化剂。或者,组合物可以不含除成分(A)之外的催化成分(B)上的可水解基团的缩合反应的任何金属-配体络合物。作为另外一种选择,组合物可以不含除成分(A)之外的金属缩合反应催化剂。作为另外一种选择,组合物可以不含除成分(A)之外的催化成分(B)上的可水解基团的缩合反应的任何成分。

[0075] 成分(A)以催化有效量存在于组合物中。确切的量取决于多种因素,包括成分(A)的反应性、成分(B)的类型和量以及任何另外的成分(如果存在)的类型和量。然而,以组合物中所有成分的总重量计,组合物中成分(A)的量可以在1百万分率(ppm)至5%、或0.1%至2%、以及或者1ppm至1%的范围内。

[0076] 成分(B)是含硅基体聚合物(基体聚合物)。成分(B)包含平均每个分子具有一个或多个共价键合到其上的可水解取代基的聚合物主链。作为另外一种选择,该一个或多个可水解取代基为可水解的甲硅烷基取代基。聚合物主链可选自聚有机硅氧烷(诸如聚二有机硅氧烷)、有机聚合物主链或有机硅-有机共聚物主链(具有一个或多个共价键合到聚合物主链中的原子的可水解甲硅烷基取代基)。作为另外一种选择,成分(B)的聚合物主链可以是聚有机硅氧烷主链或有机主链。作为另外一种选择,成分(B)的聚合物主链可以是聚有机硅氧烷主链。可水解取代基的示例为氢原子;卤素原子;酰胺基基团,诸如乙酰胺基基团、苯甲酰胺基基团或甲基乙酰胺基基团;酰氧基基团,诸如乙酰氧基基团;烃氧基基团,诸如烷氧基基团或烯氧基基团;氨基基团;氨氧基基团;羟基基团;巯基基团;肟基基团;酮肟基基团;烷氧基甲硅烷基亚烃基基团;或它们的组合。作为另外一种选择,成分(B)可以平均每分

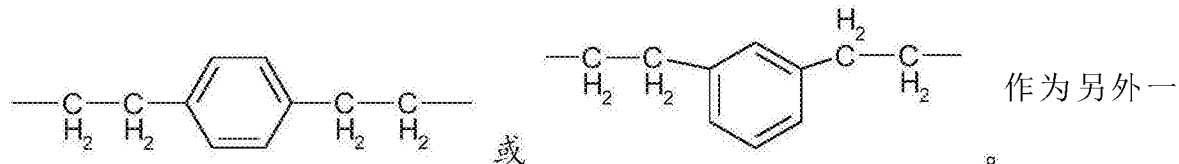
子具有两个或两个以上的可水解取代基。成分(B)中的可水解取代基可以位于聚合物主链上的末端、侧链、或末端与侧链二者。作为另外一种选择,成分(B)中的可水解取代基可以位于聚合物主链上的一个或多个末端位置处。成分(B)可以包含直链、支链、环状或树脂状结构。作为另外一种选择,成分(B)可包含直链、支链或环状结构。作为另外一种选择,成分(B)可包含直链或支链结构。作为另外一种选择,成分(B)可包含直链结构。作为另外一种选择,成分(B)可包含直链结构和树脂状结构。成分(B)可以包含均聚物或共聚物或它们的组合。

[0077] 成分(B)可以具有包含在式(ii)的基团中的可水解取代基,所述式(ii)为:



其中每个D独立地表示氧原子、二价有机基团、二价有机硅有机基团,或二价烃基和二价硅氧烷基团的组合;每个X独立地表示可水解取代基;每个R独立地表示单价烃基;下标c表示0、1、2或3;下标a表示0、1或2;并且下标b具有0或更大的值,前提条件是(a+c)的和为至少1,使得平均而言至少一个X存在于式中。作为另外一种选择,下标b的值的范围可以是0至18。

[0078] 作为另外一种选择,每个D可以独立地选自氧原子和二价烃基。作为另外一种选择,每个D可以是氧原子。作为另外一种选择,每个D可以是二价烃基,其例子有:亚烷基基团,诸如亚乙基、亚丙基、亚丁基或亚己基;亚芳基基团,诸如亚苯基,或亚烷基芳基基团诸如:



种选择,D的一个例子可以是氧原子,而D的一个不同例子是二价烃基。

[0079] 作为另外一种选择,每个X可以为独立地选自以下的可水解取代基:烷氧基基团;烯氧基基团;酰胺基基团,诸如乙酰胺基、甲基乙酰胺基基团或苯甲酰胺基基团;酰氧基基团,诸如乙酰氧基;氨基基团;氨氧基基团;羟基基团;巯基基团;肟基基团;酮肟基基团;以及卤素原子。作为另外一种选择,每个X可独立地选自烷氧基基团、酰胺基基团、酰氧基基团、氨基基团、羟基基团和肟基基团。

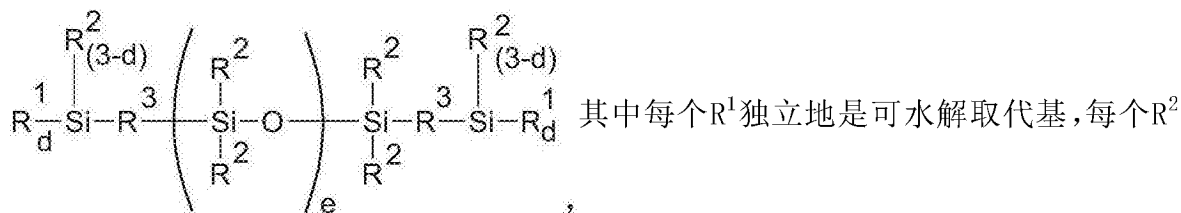
[0080] 作为另外一种选择,上式中的每个R可以独立地选自具有1至20个碳原子的烷基基团、具有6至20个碳原子的芳基基团以及具有7至20个碳原子的芳烷基基团。

[0081] 或者,下标b可以是0。

[0082] 成分(B)可包含以上述式(ii)描述的基团,其含量为基体聚合物的0.2摩尔%至10摩尔%、或0.5摩尔%至5摩尔%、或0.5摩尔%至2.0摩尔%、或0.5摩尔%至1.5摩尔%、以及或者为0.6摩尔%至1.2摩尔%。

[0083] 成分(B)可以具有带直链结构的聚有机硅氧烷主链,即聚二有机硅氧烷主链。当成分(B)具有聚二有机硅氧烷主链时,成分(B)可包含烷氧基封端的聚二有机硅氧烷、烷氧基甲硅烷基亚烷基封端的聚二有机硅氧烷、羟基封端的聚二有机硅氧烷或它们的组合。

[0084] 成分(B)可包含式(I)的聚二有机硅氧烷:



独立地是单价有机基团,每个R³独立地是氧原子或二价烃基,每个下标d独立地是1、2或3,并且下标e为具有足以为聚二有机硅氧烷提供在25℃下具有至少100mPa·s的粘度和/或至少87的DP的值的整数。DP可以通过GPC使用聚苯乙烯标准品校准而测量。作为另外一种选择,下标e的值的范围可以为1至200,000。

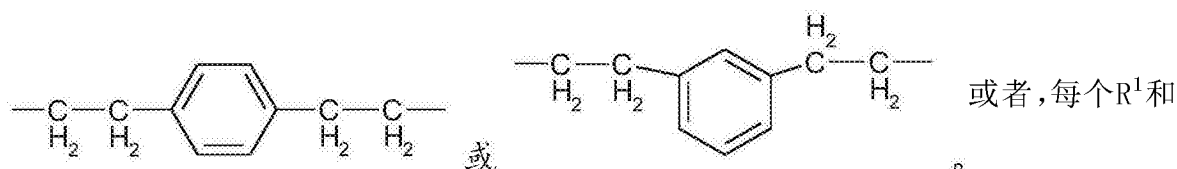
[0085] 适合用作R¹的可水解取代基包括但不限于以上针对基团X所述的可水解取代基。或者,R¹的可水解取代基可以选自卤素原子、乙酰胺基基团、酰氧基基团诸如乙酰氧基、烷氧基基团、酰胺基基团、氨基基团、氨氧基基团、羟基基团、肟基基团、酮肟基基团和甲基乙酰胺基基团。

[0086] 适于R²的有机基团包括但不限于单价有机基团,诸如烃基和卤代烃基。用作R²的单价烃基的例子包括但不限于烷基,诸如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、癸基、十二烷基、十一烷基和十八烷基;环烷基,诸如环戊基和环己基;芳基,诸如苯基、甲苯基、二甲苯基和苄基;以及芳烷基,诸如2-苯基乙基;R²的单价卤代烃基的例子包括但不限于氯化烷基基团,诸如氯甲基和氯丙基基团;氟化烷基基团,诸如氟甲基、2-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基和8,8,8,7,7-五氟辛基;氯化环烷基基团,诸如2,2-二氯环丙基、2,3-二氯环戊基;以及氟化环烷基基团,诸如2,2-二氟环丙基、2,3-二氟环丁基、3,4-二氟环己基和3,4-二氟-5-甲基环庚基。R²的其他单价有机基团的例子包括但不限于被氧原子取代的烃基,诸如缩水甘油氧基烷基,以及被氮原子取代的烃基,诸如氨基烷基和氰基官能团,诸如氰乙基和氰丙基。或者,每个R²可以是烷基基团诸如甲基。

[0087] 当上述式(I)中每个下标d是1并且每个R³是氧原子时,成分(B)可以包含α,ω-双官能聚二有机硅氧烷。例如,成分(B)可具有式(II):R¹R²₂SiO-(R²₂SiO)_e-SiR²₂R¹,其中R¹和R²如上所述,并且下标e'是整数,其具有的值足以赋予式(II)的聚二有机硅氧烷上述粘度。或者,下标e'具有在1至200,000、或50至1,000、以及或者200至700范围内的值。

[0088] 或者,成分(B)可以包含上述式(II)的羟基官能化聚二有机硅氧烷,其中每个R¹可以是羟基基团,每个R²可以是烷基基团,诸如甲基,并且下标e'的值可以使得羟基官能化聚二有机硅氧烷在25℃下具有至少100mPa·s的粘度。或者,下标e'可具有50至700范围内的值。示例性的羟基封端的聚二有机硅氧烷是羟基封端的聚二甲基硅氧烷。适合用作成分(B)的羟基封端的聚二有机硅氧烷可通过本领域中已知的方法,诸如对应有有机卤代硅烷的水解和缩合或环状聚二有机硅氧烷的平衡来制备。

[0089] 作为另外一种选择,例如当上述式(I)中每个R³是二价烃基或二价烃基与二价硅氧烷基基团的组合时,成分(B)可包含烷氧基甲硅烷基亚烷基封端的聚二有机硅氧烷。每个R³可以是亚烷基基团,诸如亚乙基、亚丙基或亚己基;亚芳基基团,诸如亚苯基,或亚烷基芳基基团诸如:



每个R²可以是烷基, 每个R³可以是亚烷基诸如亚乙基, 并且每个下标d可以是3。

[0090] 烷氧基甲硅烷基亚烃基封端的聚二有机硅氧烷可通过使乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷与(烷氧基甲硅烷基亚烃基)四甲基二硅氧烷反应而制备。

[0091] 或者, 成分(B)可以包含可湿气固化的硅烷官能化有机聚合物。或者, 有机聚合物可以是其中聚合物主链中至少一半原子是碳原子并且末端可湿气固化甲硅烷基基团含有键合至硅原子的可水解取代基的聚合物。有机聚合物可例如选自烃类聚合物、聚醚、丙烯酸酯聚合物、聚氨酯和聚脲。

[0092] 成分(B)可以是弹性体, 即具有低于0℃的玻璃化转变温度(T_g)。当成分(B)是弹性体时, 成分(B)可有别于(基于T_g)半结晶和无定形的聚烯烃(例如, α-烯烃), 通常称为热塑性聚合物。

[0093] 成分(B)可包含甲硅烷基化聚(α-烯烃)、异单烯烃与乙烯基芳族单体的甲硅烷基化共聚物、双烯与乙烯基芳族单体的甲硅烷基化共聚物、烯烃与双烯的甲硅烷基化共聚物(例如由聚异丁烯和异戊二烯制备的甲硅烷基化丁基橡胶, 其可任选被卤化)或它们的组合(甲硅烷基化共聚物)、异单烯烃的甲硅烷基化均聚物、乙烯基芳族单体的甲硅烷基化均聚物、双烯的甲硅烷基化均聚物(例如甲硅烷基化聚丁二烯或甲硅烷基化氢化聚丁二烯)或它们的组合(甲硅烷基化均聚物), 或甲硅烷基化共聚物和甲硅烷基化均聚物的组合。出于本申请的目的, 甲硅烷基化共聚物和甲硅烷基化均聚物统称为“甲硅烷基化聚合物”。甲硅烷基化聚合物可任选含有一个或多个共价键合到甲硅烷基化聚合物的原子的卤素基团, 尤其是溴基团。

[0094] 合适的单异烯烃的例子包括但不限于异烯烃, 诸如异丁烯、异戊烯、异己烯和异庚烯; 作为另外一种选择异丁烯。合适的乙烯基芳族单体的例子包括但不限于烷基苯乙烯, 诸如α-甲基苯乙烯、叔丁基苯乙烯和对甲基苯乙烯; 作为另外一种选择对甲基苯乙烯。合适的烷基基团的例子包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基; 作为另外一种选择甲基。合适的烯基基团的例子包括乙烯基、烯丙基、丙基、丁基和己基; 作为另外一种选择乙烯基。甲硅烷基化有机聚合物的M_n的范围可以是20,000至500,000、作为另外一种选择50,000–200,000、作为另外一种选择20,000至100,000、作为另外一种选择25,000至50,000以及作为另外一种选择28,000至35,000; 其中M_n的值以克每摩尔(g/mol)表示并通过三重检测尺寸排阻色谱法测量并基于聚苯乙烯分子量标准品计算。

[0095] 合适的甲硅烷基化聚(α-烯烃)的例子是本领域熟知的并可商购获得。例子包括以VESTOPLAST®销售的缩合反应可固化甲硅烷基化聚合物, 其可从欧洲德国马尔的德国赛股份公司涂料和着色剂事业部(Degussa AG Coatings&Colorants, Marl, Germany, Europe)商购获得。

[0096] 简而言之, 制备甲硅烷基化共聚物的方法涉及将以下三者接触: i) 具有至少50摩尔%的包含具有4至7个碳原子的异单烯烃残基的重复单元和至多50摩尔%的包含乙烯基芳族单体残基的重复单元的烯烃共聚物; ii) 具有至少两个可水解基团和至少一个烯属不

饱和烃基或烃氧基的硅烷;和iii)自由基产生剂。

[0097] 或者,甲硅烷基化共聚物可以通过这样的方法制备,该方法包括通过已知方法(如,与异氰酸酯官能化烷氧基硅烷反应,在存在Na的情况下与烯丙基氯反应,然后硅氢加成)转化可商购获得的羟基化聚丁二烯(如可以从法国巴黎的克雷谷有限公司(Cray Valley SA)以商品名Poly BD和Krasol商购获得的那些)。

[0098] 作为另外一种选择,合适的甲硅烷基改性的烃聚合物的例子包括甲硅烷基改性的聚异丁烯,其可以以远螯聚合物的形式商购获得。甲硅烷基改性的聚异丁烯可例如包含衍生自甲硅烷基取代的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯单体(诸如甲基丙烯酸二烷氧基烷基甲硅烷基丙酯或甲基丙烯酸三烷氧基甲硅烷基丙酯)的可固化甲硅烷基基团,其可与通过活性阴离子聚合、原子转移自由基聚合或链转移聚合制备的聚异丁烯反应。

[0099] 作为另外一种选择,成分(B)可包含聚醚。一种类型的聚醚是包含式 $(-C_tH_{2t}-O-)$ 的重复氧化烯单元的聚氧化烯聚合物,其中下标 t 为值在2至4范围内的整数。聚氧化烯聚合物通常具有末端羟基基团,并可容易地通过具有键合到硅原子上的可水解取代基的甲硅烷基封端,例如,通过末端羟基基团与过量的烷基三烷氧基硅烷反应以引入末端烷基二烷氧基甲硅烷基基团。作为另外一种选择,可以通过硅氢加成型方法来进行聚合。主要包含氧丙烯单元的聚氧化烯可具有适合许多密封剂用途的性质。具有末端烷基二烷氧基甲硅烷基或三烷氧基甲硅烷基基团的聚氧化烯聚合物,尤其是聚氧化丙烯可在成分(A)和水分的存在下彼此发生反应。含有这些基体聚合物的组合物可任选还包含交联剂。

[0100] 具有可水解甲硅烷基的有机聚合物或者可以是丙烯酸酯聚合物,即丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体的加成聚合物,其可以在丙烯酸酯聚合物中包含至少50摩尔%的单体重复单元。合适的丙烯酸酯单体的例子为丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸正辛酯和丙烯酸2-乙基己酯。合适的甲基丙烯酸酯单体的例子为甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸月桂酯。对于一些应用,丙烯酸酯聚合物可具有低于环境温度的 T_g ;并且丙烯酸酯聚合物可形成 T_g 比甲基丙烯酸酯聚合物低的聚合物。示例性的丙烯酸酯聚合物是聚丙烯酸丁酯。丙烯酸酯聚合物可含有少量的其他单体,诸如苯乙烯、丙烯腈或丙烯酰胺。丙烯酸酯聚合物可通过诸如常规的自由基聚合或活性自由基聚合(诸如原子转移自由基聚合)、可逆加成-断裂链转移聚合或阴离子聚合(包括活性阴离子聚合)之类的多种方法来制备。可固化甲硅烷基基团可例如衍生自甲硅烷基取代的烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯单体。诸如二烷氧基烷基甲硅烷基或三烷氧基甲硅烷基基团之类的可水解甲硅烷基基团可例如衍生自甲基丙烯酸二烷氧基烷基甲硅烷基丙酯或甲基丙烯酸三烷氧基甲硅烷基丙酯。当已通过可形成反应性末端基团的聚合方法(诸如原子转移自由基聚合、链转移聚合或活性阴离子聚合)制备了丙烯酸酯聚合物时,其可容易地与甲硅烷基取代的烷基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸单体反应以形成末端可水解的甲硅烷基基团。

[0101] 甲硅烷基改性聚氨酯或聚脲可以例如通过使具有末端烯键式不饱和基团的聚氨酯或聚脲与含有可水解基团和Si-H基团的甲硅烷基单体(例如二烷氧基烷基硅氢化物或三烷氧基硅氢化物)反应而制备。

[0102] 作为另外一种选择,基体聚合物可具有有机硅-有机嵌段共聚物主链,其包含至少

一个聚有机硅氧烷基团嵌段和至少一个有机聚合物链嵌段。聚有机硅氧烷基团可包含式- $(R^4_fSiO_{(4-f)/2})$ -基团,其中每个 R^4 独立地是有机基团,诸如具有1至18个碳原子的烷基、具有1至18个碳原子的卤代烷基(诸如氯甲基、全氟丁基、三氟乙基和九氟己基)、具有最多18个碳原子的炔氧基基团或如下示例的另一有机基团:含氧原子的基团,诸如(甲基)丙烯酸基或羧基;含氮原子的基团,诸如氨基官能团、酰胺基官能团和氰基官能团;含硫原子的基团,诸如巯基;并且下标 f 平均具有1至3或1.8至2.2范围内的值。

[0103] 作为另外一种选择,每个 R^4 可以是具有1至10个碳原子的烷基,或是卤代烷基;并且下标 f 可以是0、1或2。适合作为 R^4 的基团的例子包括甲基、乙基、丙基、丁基、乙烯基、环己基、苯基、甲苯基基团、氯或氟取代的丙基基团(诸如3,3,3-三氟丙基)、氯苯基、 β -(全氟丁基)乙基或氯环己基基团。

[0104] 聚合物主链中的有机嵌段可包含例如聚苯乙烯和/或取代的聚苯乙烯类,诸如聚(α -甲基苯乙烯)、聚(乙烯基甲基苯乙烯)、二烯类、聚(对-三甲基甲硅烷基苯乙烯)和聚(对-三甲基甲硅烷基- α -甲基苯乙烯)。可结合到聚合物主链中的其他有机基团可包括乙炔封端的低聚亚苯基、乙烯基苄基封端的芳族聚砜低聚物、芳族聚酯、芳族聚酯类单体、聚亚烷基、聚氨酯、脂族聚酯、脂族聚酰胺和芳族聚酰胺。

[0105] 作为另外一种选择,成分(B)的硅氧烷有机嵌段共聚物中的有机聚合物嵌段可以为基于聚氧化烯的包含重复氧化烯单元的嵌段,其由平均式 $(-C_gH_{2g}-O-)_h$ 表示,其中下标 g 为值在2至4范围内的整数并且下标 h 为至少4的整数。各聚氧化烯聚合物嵌段的数均分子量(M_n)可在300至10,000的范围内。此外,氧化烯单元不必在聚氧化烯嵌段中都相同,而是可以在单元之间存在差异。聚氧化烯嵌段例如可以包含氧乙烯单元 $(-C_2H_4-O-)$ 、氧丙烯单元 $(-C_3H_6-O-)$ 或氧丁烯单元 $(-C_4H_8-O-)$ 或它们的组合。作为另外一种选择,聚氧化烯聚合物主链可基本上由氧乙烯单元和/或氧丙烯单元组成。其他聚氧化烯嵌段可包含例如以下结构的单元: $[-R^5-O-(-R^6-O-)_i-Pn-CR^7_2-Pn-O-(-R^6-O-)_j-R^5-]$,其中 Pn 为1,4-亚苯基基团,每个 R^5 相同或不同并为具有2至8个碳原子的二价烷基,每个 R^6 相同或不同并为亚乙基基团或亚丙基基团,每个 R^7 相同或不同并为氢原子或甲基基团,并且每个下标 i 和 j 各自表示值在3至30范围内的正整数。

[0106] 作为另外一种选择,成分(B)可除了上文关于成分(B)所述的聚合物之一以外还包含有机硅树脂,或可以包含有机硅树脂来代替上文关于成分(B)所述的聚合物之一。合适的有机硅树脂的例子有MQ树脂,其包含下式的硅氧烷单元: $R^{29}_wR^{30}_{(3-w)}SiO_{1/2}$ 和 $SiO_{4/2}$,其中 R^{29} 和 R^{30} 为单价有机基团,诸如单价烷基,其示例为:烷基,诸如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、癸基、十二烷基、十一烷基和十八烷基;环烷基,诸如环戊基和环己基;芳基,诸如苯基、甲苯基、二甲苯基和苄基;以及芳烷基,诸如2-苯基乙基。卤代烷基,其例子有:氯化烷基基团,诸如氯甲基和氯丙基基团;氟化烷基基团,诸如氟甲基、2-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基和8,8,8,7,7-五氟辛基;氯化环烷基基团,诸如2,2-二氯环丙基、2,3-二氯环戊基;以及氟化环烷基基团,诸如2,2-二氟环丙基、2,3-二氟环丁基、3,4-二氟环己基和3,4-二氟-5-甲基环庚基;以及其他单价有机基团,诸如氧原子取代的烷基,诸如缩水甘油氧基烷基,以及氮原子取代的烷基,诸如氨基烷基和氰基官能基团诸如氰乙基和氰丙基;并且下标 w 的每个例子是0、1或2。作为另外一种选择,每个 R^{29} 和每个 R^{30} 可以是烷基基团。MQ树脂具有的M单元:Q

单元(M:Q)的摩尔比范围可以是0.5:1至1.5:1。这些摩尔比方便地通过 Si^{29}NMR 光谱法来测量。该技术除了能够测定有机硅树脂的总羟基含量以外,还能够定量测定衍生自有机硅树脂和衍生自存在于初始有机硅树脂中的新五聚物(neopentamer) $\text{Si}(\text{OSiMe}_3)_4$ 的 $\text{R}^{29}_3\text{SiO}_{1/2}$ (“M”)和 $\text{SiO}_{4/2}$ (“Q”)单元的浓度。

[0107] MQ有机硅树脂可溶于诸如以下的溶剂中:液体烃,例子有苯、甲苯、二甲苯和庚烷;或液体有机硅化合物,诸如低粘度环状和直链聚二有机硅氧烷。

[0108] MQ有机硅树脂可以包含2.0%或更少、或者0.7%或更少、或者0.3%或更少的以式 $\text{X}^{\text{R}}\text{SiO}_{3/2}$ 表示的末端单元,其中 X^{R} 表示羟基或可水解基团,诸如烷氧基如甲氧基和乙氧基;烯氧基,诸如异丙烯氧基;酮肟基,诸如甲基乙基酮肟基;羧基,诸如乙酰氧基;酰胺氧基,诸如乙酰胺氧基;以及氨氧基,诸如N,N-二甲基氨氧基。存在于有机硅树脂中的硅烷醇基团的浓度可使用FTIR来测定。

[0109] 实现MQ有机硅树脂的期望流动特性所需的 M_n 可至少部分地取决于有机硅树脂的 M_n 和存在于该成分中的由 R^{29} 表示的有机基团的类型。MQ有机硅树脂的 M_n 通常大于3,000,更通常为4500至7500。

[0110] MQ有机硅树脂可通过任何合适的方法制备。这种类型的有机硅树脂据报道已通过相应硅烷的共水解或通过本领域中已知的二氧化硅水溶胶封端法(silica hydrosol capping method)来制备。简单来说,所述方法涉及使二氧化硅水溶胶在酸性条件下与可水解的三有机硅烷(诸如三甲基氯硅烷)、硅氧烷(诸如六甲基二硅氧烷)或它们的组合反应,并回收包含M单元和Q单元的产物(MQ树脂)。所得MQ树脂可以含有2至5重量%的硅键合羟基基团。

[0111] 用于制备MQ有机硅树脂的中间体可以为式 $\text{R}^{29}_3\text{SiX}$ 的三有机硅烷,其中X表示以上针对成分(B)所述的可水解基团;以及具有四个可水解基团诸如卤素、烷氧基或羟基的硅烷,或碱金属硅酸盐诸如硅酸钠。

[0112] 在一些组合物中,可能理想的是有机硅树脂中硅键合羟基(即 $\text{HOR}^{29}\text{SiO}_{1/2}$ 或 $\text{HOSiO}_{3/2}$ 基团)的量低于有机硅树脂总重量的0.7重量%,或者低于0.3%。在制备有机硅树脂期间形成的硅键合羟基通过使该有机硅树脂与含有适当端基的硅烷、二硅氧烷或二硅氮烷反应而转化为三烷基甲硅烷氧基基团或可水解基团。包含可水解基团的硅烷可按有机硅树脂的硅键合羟基基团的化学计量的量过量添加。

[0113] 各种合适的MQ树脂可商购自诸如以下的来源:美国密歇根州米德兰道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, MI, U.S.A.)、美国纽约州奥尔巴尼市的迈图高性能材料公司(Momentive Performance Materials, Albany, N.Y., U.S.A.)和美国新泽西州东布朗士维克镇的蓝星有机硅美国公司(Bluestar Silicones USA Corp., East Brunswick, N.J., U.S.A.)。例如,均可商购自道康宁公司的DOWCORNING[®]MQ-1600固体树脂、DOWCORNING[®]MQ-1601固体树脂和DOWCORNING[®]1250表面活性剂、DOWCORNING[®]7466树脂和DOWCORNING[®]7366树脂适用于本文所述的方法中。或者,可使用含有M、T和Q单元的树脂,诸如DOWCORNING[®]MQ-1640薄片树脂(Flake Resin),其也可商购自道康宁公司。此类树脂可在有机溶剂中提供。

[0114] 或者,有机硅树脂可包含倍半硅氧烷树脂,即含有式 $(\text{R}^{31}\text{SiO}_{3/2})$ 的T单元的树脂。每

个 R^{31} 可独立地选自氢原子和单价有机基团,诸如单价烃基,单价烃基的例子有:烷基,诸如甲基、乙基、丙基、戊基、辛基、癸基、十二烷基、十一烷基和十八烷基;环烷基,诸如环戊基和环己基;芳基,诸如苯基、甲苯基、二甲苯基和苄基;以及芳烷基,诸如2-苯基乙基。卤代烃基,其例子有:氯化烷基基团,诸如氯甲基和氯丙基基团;氟化烷基基团,诸如氟甲基、2-氟丙基、3,3,3-三氟丙基、4,4,4-三氟丁基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基和8,8,8,7,7-五氟辛基;氯化环烷基基团,诸如2,2-二氯环丙基、2,3-二氯环戊基;以及氟化环烷基基团,诸如2,2-二氟环丙基、2,3-二氟环丁基、3,4-二氟环己基和3,4-二氟-5-甲基环庚基;以及其他单价有机基团,诸如氧原子取代的烃基,诸如缩水甘油氧基烷基,以及氮原子取代的烃基,诸如氨基烷基和氰基官能基团诸如氰乙基和氰丙基。适用于本文中的倍半硅氧烷树脂是本领域已知的并且可商购获得。例如,具有15的DP和1200g/mol的重均分子量(Mw)的甲基甲氧基硅氧烷甲基倍半硅氧烷树脂可以DOW CORNING® US-CF 2403树脂从美国密歇根州米德兰市的道康宁公司(Dow Corning Corporation, Midland, Michigan, U.S.A.)商购获得。作为另外一种选择,倍半硅氧烷树脂可以具有苯基倍半硅氧烷单元、甲基倍半硅氧烷单元或它们的组合。这样的树脂是本领域已知的并且可作为也可购自道康宁公司的DOW CORNING® 200薄片树脂商购获得。作为另外一种选择,有机硅树脂可包含式($R^{31}_2SiO_{2/2}$)和/或($R^{31}R^{32}SiO_{2/2}$)的D单元和式($R^{31}SiO_{3/2}$)和/或($R^{32}SiO_{3/2}$)的T单元,即DT树脂,其中 R^{31} 如上所述,并且 R^{32} 是诸如上述基团X的可水解基团。DT树脂是本领域已知的并且可商购获得,例如,甲氧基官能化DT树脂包括DOW CORNING® 3074和DOW CORNING® 3037树脂;并且硅烷醇官能化树脂包括DOW CORNING® 800系列树脂,其也可商购自道康宁公司。其他合适的树脂包括含有甲基和苯基基团的DT树脂。

[0115] 添加到组合物中的有机硅树脂的量可根据组合物的最终用途而变化。例如,当组合物的反应产物是凝胶时,可加入极少或不加入有机硅树脂。然而,基于组合物中所有成分的重量计,有机硅树脂在组合物中的量的范围可为0%至90%、作为另外一种选择0.1%至50%。

[0116] 成分(B)的量可取决于多种因素,包括组合物反应产物的最终用途、针对成分(B)所选的基础聚合物的类型以及所存在的任何另外的成分(一种或多种)的类型(一种或多种)或量(一种或多种)(若有的话)。然而,成分(B)的量的范围可以是组合物的0.01%至99%、作为另外一种选择10%至95%、作为另外一种选择10%至65%。

[0117] 成分(B)可以是一种单一基体聚合物或包含两种或更多种基体聚合物的组合,所述两种或更多种基体聚合物在至少一个以下性质方面有所不同:平均分子量、可水解取代基、硅氧烷单元、顺序和粘度。当成分(B)的一种基体聚合物平均每分子含有仅一到两个可水解取代基时,则该组合物还可另外包含平均每分子具有超过两个的可水解取代基的另一基体聚合物,或成分(C)交联剂,或这二者。

[0118] 组合物可以任选地还包含一种或多种另外的成分,即除成分(A)和成分(B)以外且不同于成分(A)和成分(B)的成分。所述另外的成分当存在时可基于诸如组合物的使用方法和/或组合物固化产物的最终用途的因素而加以选择。所述另外的成分可以是:(C)交联剂;(D)干燥剂;(E)增量剂、增塑剂或它们的组合;(F)填料,诸如(f1)增强填料、(f2)增量性填

料、(f3)传导性填料(如导电、导热或这二者);(G)填料处理剂;(H)杀生物剂,诸如(h1)杀真菌剂、(h2)除草剂、(h3)杀虫剂或(h4)抗微生物剂;(J)阻燃剂;(K)表面改性剂,诸如(k1)粘附促进剂或(k2)脱模剂;(L)增链剂;(M)封端剂;(N)非反应性粘合剂;(O)抗老化添加剂;(P)释水剂;(Q)颜料;(R)流变添加剂;(S)载体;(T)增粘剂;(U)腐蚀抑制剂;以及它们的组合。所述另外的成分彼此不同。在一些实施例中,另外的成分(C)至(U)的至少一种,或每一种以及它们的组合,不完全阻止成分(B)的缩合反应。

[0119] 成分(C)是可以添加到组合物中的交联剂,例如,当成分(B)平均每个分子只含有一个或两个可水解取代基时和/或要增加通过组合物缩合反应制备的反应产物的交联密度时。一般来讲,所选的成分(C)具有可根据组合物反应产物中所需的交联度而变化的官能度并使得反应产物不会因缩合反应的副产物而表现出过多的重量损失。一般来讲,对成分(C)进行选择,使得组合物保持足够的可反应性以在水分不可透过的包装中储存数月期间是可用的。一般来讲,成分(C)的选择使得成分(C)上的可水解取代基与成分(B)反应。例如,当成分(B)中的X为羟基基团时,则成分(C)的可水解取代基可以是氢原子、卤素原子;酰胺基基团、酰氧基基团、羟氧基基团、氨基基团、氨氧基基团、巯基基团、肟基基团、酮肟基基团或烷氧基甲硅烷基亚烷基基团或它们的组合。成分(C)的确切的量可根据包括以下方面的因素而变化:所选的基体聚合物和交联剂的类型、基体聚合物和交联剂上的可水解取代基的反应性以及反应产物的所需交联密度。然而,以100重量份的成分(B)计,交联剂的量的范围可以是0.5至100份。

[0120] 成分(C)可包含具有可水解基团的硅烷交联剂或者其部分或全部水解产物。成分(C)平均每个分子具有多于两个与成分(B)上的可水解取代基反应的取代基。适用于成分(C)的硅烷交联剂的例子可具有通式 $(III)R^8_kSi(R^9)_{(4-k)}$,其中每个 R^8 独立地为单价烷基诸如烷基基团;每个 R^9 是可水解取代基,其可以与上文关于成分(B)所述的X相同。或者,每个 R^9 可以是例如氢原子、卤素原子、乙酰胺基基团、酰氧基基团(诸如乙酰氧基)、烷氧基基团、酰胺基基团、氨基基团、氨氧基基团、羟基基团、肟基基团、酮肟基基团或甲基乙酰胺基基团;并且下标k的各例子可以是0、1、2或3。对于成分(C),下标k具有大于2的平均值。作为另外一种选择,下标k的值的范围可以是3至4。作为另外一种选择,每个 R^9 可以独立地选自羟基、烷氧基、乙氧基、酰氧基或肟基。作为另外一种选择,成分(C)可选自酰氧基硅烷、烷氧基硅烷、酮肟基硅烷以及肟基硅烷。

[0121] 成分(C)可包含烷氧基硅烷,其例子有:二烷氧基硅烷,诸如二烷基二烷氧基硅烷;三烷氧基硅烷,诸如烷基三烷氧基硅烷;四烷氧基硅烷;或它们的部分或完全水解产物,或它们的另一组合。适合的三烷氧基硅烷的例子包括甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷以及它们的组合,以及或者为甲基三甲氧基硅烷。适合的四烷氧基硅烷的例子包括四乙氧基硅烷。以100重量份的成分(B)计,用于可固化有机硅组合物中的烷氧基硅烷的量的范围可以是0.5至15重量份。

[0122] 成分(C)可包含酰氧基硅烷,诸如乙氧基硅烷。乙氧基硅烷包括四乙氧基硅烷、有机三乙氧基硅烷、二有机二乙氧基硅烷或它们的组合。乙氧基硅烷可含有:烷基基团,诸如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基和叔丁基;烯基基团,诸如乙烯基、烯丙基或己烯基;芳基基团,诸如苯基、甲苯基或二甲苯基;芳烷基基团,诸如苯甲基或2-苯基乙基;以

及氟化烷基基团,诸如3,3,3-三氟丙基。示例性乙酰氧基硅烷包括但不限于四乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、丙基三乙酰氧基硅烷、丁基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、辛基三乙酰氧基硅烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、苯基甲基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷以及它们的组合。作为另外一种选择,成分(C)可包含有机三乙酰氧基硅烷,例如包含甲基三乙酰氧基硅烷和乙基三乙酰氧基硅烷的混合物。以100重量份的成分(B)计,用于可固化有机硅组合物中的乙酰氧基硅烷的量的范围可以是0.5至15重量份;作为另外一种选择以100重量份的成分(B)计,为3至10重量份的乙酰氧基硅烷。

[0123] 适用于可以用于组合物中的含有烷氧基和乙酰氧基基团二者的成分(C)的硅烷的例子包括甲基二乙酰氧基甲氧基硅烷、甲基乙酰氧基二甲氧基硅烷、乙烯基二乙酰氧基甲氧基硅烷、乙烯基乙酰氧基二甲氧基硅烷、甲基二乙酰氧基乙氧基硅烷、甲基乙酰氧基二乙氧基硅烷以及它们的组合。

[0124] 适于成分(C)的氨基官能化烷氧基硅烷的例子有: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 以及它们的组合。

[0125] 适用于成分(C)的肟基硅烷包括:烷基三肟基硅烷,诸如甲基三肟基硅烷、乙基三肟基硅烷、丙基三肟基硅烷和丁基三肟基硅烷;烷氧基三肟基硅烷,诸如甲氧基三肟基硅烷、乙氧基三肟基硅烷和丙氧基三肟基硅烷;或烯基三肟基硅烷,诸如丙烯基三肟基硅烷或丁烯基三肟基硅烷;烯基肟基硅烷,诸如乙烯基肟基硅烷;烯基烷基二肟基硅烷,诸如乙烯基甲基二肟基硅烷、乙烯基乙基二肟基硅烷、乙烯基甲基二肟基硅烷或乙烯基乙基二肟基硅烷;或它们的组合。

[0126] 适用于成分(C)的酮肟基硅烷包括甲基三(二甲基酮肟基)硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、甲基三(甲基丙基酮肟基)硅烷、甲基三(甲基异丁基酮肟基)硅烷、乙基三(二甲基酮肟基)硅烷、乙基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、乙基三(甲基丙基酮肟基)硅烷、乙基三(甲基异丁基酮肟基)硅烷、乙烯基三(二甲基酮肟基)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟基)硅烷、乙烯基三(甲基丙基酮肟基)硅烷、乙烯基三(甲基异丁基酮肟基)硅烷、四(二甲基酮肟基)硅烷、四(甲基乙基酮肟基)硅烷、四(甲基丙基酮肟基)硅烷、四(甲基异丁基酮肟基)硅烷、甲基双(二甲基酮肟基)硅烷、甲基双(环己基酮肟基)硅烷、三乙氧基(乙基甲基酮肟基)硅烷、二乙氧基二(乙基甲基酮肟基)硅烷、乙氧基三(乙基甲基酮肟基)硅烷、甲基乙烯基双(甲基异丁基酮肟基)硅烷,或它们的组合。

[0127] 作为另外一种选择,成分(C)可以是聚合物型。例如,成分(C)可包含二硅烷,诸如双(三乙氧基甲硅烷基)己烷)、1,4-双[三甲氧基甲硅烷基(乙基)]苯和双[3-(三乙氧基甲

硅烷基)丙基]四硫化物。

[0128] 成分(C)可以是一种单独的交联剂或包含两种或更多种交联剂的组合,所述两种或更多种交联剂在以下至少一个性质方面有所不同:键合到硅的可水解取代基和其他有机基团,以及当使用聚合物交联剂时,硅氧烷单元、结构、分子量和顺序。

[0129] 成分(D)为干燥剂。干燥剂结合各种来源中的水。例如,干燥剂可结合缩合反应的副产物,诸如水和醇。

[0130] 成分(D)的合适吸附剂的例子可以为无机颗粒。吸附剂可具有10微米或更小、作为另外一种选择5微米或更小的粒度。吸附剂可具有足以吸附水和醇的平均孔尺寸,例如10Å(埃)或更小、或者5Å或更小、或者3Å或更小。吸附剂的例子包括沸石,诸如菱沸石、丝光沸石和方沸石;分子筛,诸如碱金属铝硅酸盐、硅胶、二氧化硅-氧化镁凝胶、活性炭、活性氧化铝、氧化钙以及它们的组合。

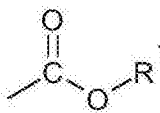
[0131] 可商购获得的干燥剂的例子包括干燥分子筛,诸如3Å(埃)分子筛,其可以商标SYLOSIV®从格雷斯戴维森(Grace Davidson)公司商购获得以及以商品名PURMOL从美国肯塔基州路易斯维尔市的奇奥化学有限公司(Zeochem, Louisville, Kentucky, U.S.A.)商购获得;和4Å分子筛,例如可从英国沃灵顿市的英力士二氧化硅公司(Ineos Silicas, Warrington, England)获得的Doucil zeolite 4A。其他可用的分子筛包括MOLSIV吸附剂型号13X、3A、4A和5A,其全部都从美国伊利诺斯州的环球油品公司(UOP, Illinois, U.S.A.)商购获得;得自美国宾夕法尼亚州费城阿托菲纳公司(Atofina, Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.)的SILIPORITE NK 30AP和65xP;和可得自美国马里兰州格雷斯公司(W.R.Grace, Maryland, U.S.A.)的分子筛。

[0132] 作为另外一种选择,干燥剂可通过化学手段结合水和/或其他副产物。一定量的添加至组合物的硅烷交联剂(除成分(C)之外)可以充当化学干燥剂。不希望受理论束缚,据认为,化学干燥剂可在组合物的多个部分混合在一起之后,加入至多部分组合物的干燥部分中以使组合物无水。例如,适合作为干燥剂的烷氧基硅烷包括乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷以及它们的组合。

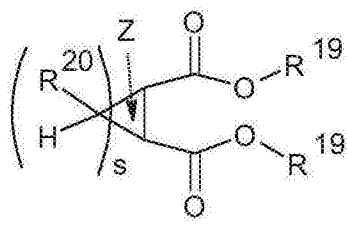
[0133] 成分(D)的量取决于所选择的特定干燥剂。然而,当成分(D)为化学干燥剂时,该量可以在0份至5份或者0.1份至0.5份的范围内。成分(D)可以是一种化学干燥剂。作为另外一种选择,成分(D)可包含两种或更多种不同的化学干燥剂。

[0134] 成分(E)为增量剂和/或增塑剂。包含非官能化的聚有机硅氧烷的增量剂可用于组合物中。例如,非官能化的聚有机硅氧烷可包含式 $R^{22}_2SiO_{2/2}$ 双官能单元和式 R^{23}_3SiD' -末端单元,其中每个 R^{22} 和每个 R^{23} 独立地是单价有机基团,诸如单价烃基,单价烃基的例子有:烷基,如甲基、乙基、丙基和丁基;烯基,诸如乙烯基、烯丙基和己烯基;芳基,诸如苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基;以及芳烷基基团,诸如苯乙基;并且 D' 是氧原子或使末端单元的硅原子与另一硅原子连接的二价基团(诸如上文关于成分(B)所述的基团D),作为另外一种选择 D' 是氧原子。非官能化的聚有机硅氧烷是本领域已知的,并且可商购获得。适合的非官能化聚有机硅氧烷的例子有(但不限于)聚二甲基硅氧烷。这样的聚二甲基硅氧烷包括DOW CORNING® 200流体,其可从美国密歇根州米德兰市的道康宁公司购得,并且可具有50cSt至100,000cSt、或50cSt至50,000cSt、或12,500至60,000cSt范围内的粘度。

[0135] 可以除了上述非官能化的聚有机硅氧烷增量剂以外还使用有机增塑剂,或者可以使用有机增塑剂代替上述非官能化聚有机硅氧烷增量剂。有机增塑剂是本领域已知的并可商购获得。有机增塑剂可包括邻苯二甲酸酯、羧化物(carboxylate)、羧酸酯、己二酸酯或它们的组合。有机增塑剂可选自:双(2-乙基己基)对苯二甲酸酯;双(2-乙基己基)-1,4-苯二甲酸酯;2-乙基己基甲基-1,4-苯二甲酸酯;1,2-环己烷二羧酸二壬基酯,支链和直链的;双(2-丙基庚基)邻苯二甲酸酯;己二酸二异壬酯;以及它们的组合。

[0136] 有机增塑剂可以每分子具有平均至少一个式  基团,其中R¹⁸表示氢原子或单价有机基团。作为另外一种选择,R¹⁸可以表示支链或直链单价烃基。单价有机基团可以是支链或直链单价烃基,诸如具有4至15个碳原子、或9至12个碳原子的烷基基团。适合的增塑剂可以选自己二酸酯、羧酸酯、邻苯二甲酸酯以及它们的组合。

[0137] 作为另外一种选择,有机增塑剂可以具有平均每分子至少两个与环烃中的碳原子键合的上式基团。有机增塑剂可以具有通式:



在该式中,基团Z表示具有3或更多个碳原子、作为另外一种选择3至15个碳原子的碳环基团。下标s可具有1至12范围内的值。基团Z可以为饱和的或芳族的。每个R²⁰独立地为氢原子或者支链或直链单价有机基团。R¹⁹的单价有机基团可以是烷基基团,诸如甲基、乙基或丁基。作为另外一种选择,R²⁰的单价有机基团可以为酯官能团。每个R¹⁹独立地是支链或直链单价烃基,诸如具有4至15个碳原子的烷基基团。

[0138] 合适的有机增塑剂是本领域已知的并可商购获得。增塑剂可包括邻苯二甲酸酯,诸如:邻苯二甲酸二烷基酯,诸如邻苯二甲酸二丁酯(Eastman™DBP增塑剂)、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯或邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)、邻苯二甲酸双(2-丙基庚基)酯(BASF Palatinol® DPHP)、邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯(Eastman™DOP增塑剂)、邻苯二甲酸二甲酯(Eastman™DMP增塑剂);邻苯二甲酸二乙酯(Eastman™DMP增塑剂);邻苯二甲酸丁苄酯和对苯二甲酸双(2-乙基己基)酯(Eastman™425增塑剂);二羧酸酯,诸如苕基、C7-C9直链和支链烷基酯、1,2-苯二羧酸(Ferro SANTICIZER® 261A)、1,2,4-苯三羧酸(BASF Palatinol® TOTM-I)、双(2-乙基己基)-1,4-苯二羧酸酯(Eastman™168增塑剂);2-乙基己基甲基-1,4-苯二羧酸酯;支链和直链1,2-环己烷二甲酸二壬酯(BASF Hexamoll* DINCH);己二酸二异壬酯;偏苯三酸酯,诸如偏苯三酸三辛酯(Eastman™TOTM增塑剂);双(2-乙基己基)三甘醇酯(Eastman™TEG-EH增塑剂);甘油三乙酸酯(Eastman™甘油三乙酸酯);非芳族二元酸酯,诸如己二酸二辛酯、己二酸二(2-乙基己基)酯(Eastman™DOA增塑剂和 Eastman™DOA增塑剂, Kosher)、己二酸二-2-乙基己酯(BASF Plastomoll® DOA)、癸二酸二辛酯、癸二酸二丁酯和丁二酸二异癸酯;脂族酯,诸如油酸丁酯和乙酰基蓖麻醇酸甲酯;磷酸酯,如磷酸三甲苯酯和磷酸三丁酯;氯化石蜡;烃油,诸如烷基联苯和部分氢化三联苯;工艺

油;环氧增塑剂,诸如环氧化大豆油和环氧硬脂酸苯甲酯;三(2-乙基己基)酯;脂肪酸酯;以及它们的组合。其他合适的增塑剂及其商业来源的例子包括BASF **Palamoll**[®] 652和Eastman 168Xtreme[™]增塑剂。

[0139] 作为另外一种选择,可使用聚合物增塑剂。聚合物增塑剂的例子包括通过各种方法使乙烯基或烯丙基单体聚合得到的烯基聚合物;聚亚烷基二醇酯,诸如二甘醇二苯甲酸酯、三甘醇二苯甲酸酯和季戊四醇酯;由二元酸(诸如癸二酸、己二酸、壬二酸和邻苯二甲酸)与二元醇(诸如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇和二丙二醇)获得的聚酯增塑剂;聚醚,包括各具有不小于500的分子量的聚醚多元醇,诸如聚乙二醇、聚丙二醇和聚四亚甲基二醇;聚苯乙烯类,诸如聚苯乙烯和聚 α -甲基苯乙烯;以及聚丁二烯、聚丁烯、聚异丁烯、丁二烯丙烯腈和聚氯丁二烯。

[0140] 当存在有机增塑剂时,按组合物中所有成分的组合重量计,有机增塑剂的量可在5至150重量份的范围内。

[0141] 上文关于成分(E)所述的聚有机硅氧烷增量剂和有机增塑剂可各自单独使用或以其二者或更多者的组合形式使用。低分子量有机增塑剂和更高分子量的聚合物增塑剂可组合使用。用在组合物中的成分(E)的确切的量可取决于多种因素,包括组合物及其固化产物的所需最终用途。然而,以组合物中所有成分的组合重量计,成分(E)的量可在0.1%至10%的范围内。

[0142] 成分(F)为填料。填料可包含增强性填料、增量性填料、传导性填料或它们的组合。例如,组合物可任选还包含成分(f1)增强性填料,以组合物的重量计,其在存在时可以0.1%至95%、或1%至60%范围内的量加入。成分(f1)的确切量取决于多种因素,包括组合物的反应产物的形式和是否加入任何其他填料。合适的增强性填料的例子包括增强性二氧化硅填料,诸如热解法二氧化硅、二氧化硅气凝胶、二氧化硅干凝胶和沉淀二氧化硅。热解法二氧化硅是本领域已知的,并且可商购获得;如由美国马萨诸塞州的卡伯特公司(Cabot Corporation, Massachusetts, U.S.A.)以商品名CAB-O-SIL销售的热解法二氧化硅。

[0143] 基于组合物的重量计,组合物可任选还以0.1%至95%、作为另外一种选择1%至60%以及作为另外一种选择1%至20%范围内的量包含成分(f2),即增量性填料。增量性填料的例子包括碎石英、氧化铝、氧化镁、碳酸钙(诸如沉淀碳酸钙)、氧化锌、滑石、硅藻土、氧化铁、粘土、云母、白垩、二氧化钛、氧化锆、砂、炭黑、石墨或它们的组合。增量性填料是本领域已知的,并且可商购获得;诸如由西弗吉尼亚州伯克利斯普林斯的美国二氧化硅公司(U.S.Silica, Berkeley Springs, WV)以商品名MIN-U-SIL销售的研磨二氧化硅。合适的沉淀碳酸钙包括来自苏威公司(Solvay)的 **Winnofil**[®] SPM和来自苏拉威西矿业公司(SMI)的 **Ultrapflex**[®]和**Ultrapflex**[®] 100。

[0144] 组合物可任选地还包含成分(f3),即传导性填料。传导填料可以是导热的、导电的或二者兼有。传导性填料是本领域已知的,并且例子有金属颗粒(诸如铝、铜、金、镍、银以及它们的组合);涂布在非传导基材上的此类金属;金属氧化物(诸如氧化铝、氧化铍、氧化镁、氧化锌、以及它们的组合)、可熔性填料(如焊料)、氮化铝、三水合铝、钛酸钡、氮化硼、碳纤维、金刚石、石墨、氢氧化镁、缬玛瑙、碳化硅、碳化钨以及它们的组合。

[0145] 作为另外一种选择,可将其他填料加入至组合物中,类型和量取决于包括组合物

的固化产物的最终用途在内的因素。此类其他填料的例子包括磁性颗粒,诸如铁氧体;和介电颗粒,诸如熔融玻璃微球、二氧化钛和碳酸钙。

[0146] 组合物可任选还包含成分(G)处理剂。成分(G)的量可根据多种因素而变化,如所选处理剂的类型和待处理微粒的类型和量,以及微粒在加入组合物中之前是否经过处理,或微粒是否就地处理。然而,基于组合物的重量计,成分(G)可以0.01%至20%、或0.1%至15%、或0.5%至5%范围内的量使用。微粒,诸如填料、物理干燥剂、某些阻燃剂、某些颜料和/或某些释水剂,当存在时,可任选用成分(G)进行表面处理。微粒可以在加入组合物之前用成分(G)处理,或就地用成分(G)处理。成分(G)可包含烷氧基硅烷、烷氧基官能化低聚硅氧烷、环状聚有机硅氧烷、羟基官能化低聚硅氧烷诸如二甲基硅氧烷或甲基苯基硅氧烷、或脂肪酸。脂肪酸的例子包括硬脂酸盐,诸如硬脂酸钙。

[0147] 可用作成分(G)的一些代表性有机硅填料处理剂包括通常用于处理二氧化硅填料的组合物,诸如有机氯硅烷、有机硅氧烷、有机二硅氮烷诸如六烷基二硅氮烷以及有机烷氧基硅烷诸如 $C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$ 、 $C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{12}H_{25}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{14}H_{29}Si(OC_2H_5)_3$ 和 $C_6H_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 。可以使用的其他处理剂包括烷基硫醇、脂肪酸、钛酸盐、钛酸盐偶联剂、锆酸盐偶联剂以及它们的组合。

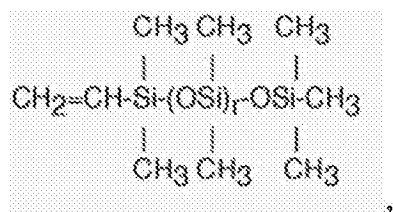
[0148] 作为另外一种选择,成分(G)可包含具有下式的烷氧基硅烷: $R^{13}_pSi(OR^{14})_{(4-p)}$,其中下标p可具有1至3范围内的值,或者下标p为3。每个 R^{13} 独立地是单价有机基团,诸如具有1至50个碳原子、或8至30个碳原子、或8至18个碳原子的单价烃基。 R^{13} 示例为烷基基团,诸如己基、辛基、十二烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基;和芳基基团,诸如苄基和苯乙基。 R^{13} 可以是饱和的或不饱和的,以及支链的或非支链的。或者, R^{13} 可以是饱和的且非支链的。

[0149] 每个 R^{14} 独立地为具有1至4个碳原子、或者1至2个碳原子的饱和烃基。成分(G)的示例为己基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、十四烷基三甲氧基硅烷、苯乙基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三乙氧基硅烷以及它们的组合。

[0150] 烷氧基官能化低聚硅氧烷也可以用作处理剂。例如,合适的烷氧基官能化低聚硅氧烷包括具有式 $(R^{15}O)_qSi(OSiR^{16}_2R^{17})_{(4-q)}$ 的那些。在该式中,下标q是1、2或3,作为另外一种选择下标q为3。每个 R^{15} 可以是烷基基团。每个 R^{16} 可以是具有1至10个碳原子的不饱和单价烃基。每个 R^{17} 可以是具有至少10个碳原子的不饱和单价烃基。

[0151] 某些微粒(诸如金属填料)可以用以下物质处理:烷基硫醇,诸如十八硫醇;脂肪酸,诸如油酸和硬脂酸;以及它们的组合。

[0152] 其他处理剂包括烯基官能化聚有机硅氧烷。适合的烯基官能化聚有机硅氧烷包括但不限于:



其中下标r具有最高1,500的值。

[0153] 作为另外一种选择,能够形成氢键的聚有机硅氧烷可用作处理剂。处理填料表面的这种策略利用聚集的或分散的或这两种形式的多个氢键作为将相容化(compatibilization)

部分拴系至填料表面的手段。能够形成氢键的聚有机硅氧烷平均每分子具有至少一个能够形成氢键的硅键合基团。该基团可选自具有多个羟基官能团的有机基团或具有至少一个氨基官能团的有机基团。能够形成氢键的聚有机硅氧烷意指形成氢键是聚有机硅氧烷附接到填料的主要模式。聚有机硅氧烷可能不能够与填料形成共价键。聚有机硅氧烷可以不含可缩合甲硅烷基基团,如硅键合的烷氧基基团、硅氮烷和硅烷醇。能够形成氢键的聚有机硅氧烷可选自糖-硅氧烷聚合物、氨基官能化聚有机硅氧烷以及它们的组合。或者,能够形成氢键的聚有机硅氧烷可以是糖-硅氧烷聚合物。

[0154] 成分(H)为杀生物剂。成分(H)的量可根据多种因素而变化,包括所选杀生物剂的类型和所期望的有益效果。然而,以组合物中所有成分的重量计,成分(H)的量的范围可为大于0%至5%。成分(H)的示例为(h1)杀真菌剂、(h2)除草剂、(h3)杀虫剂、(h4)抗微生物剂或它们的组合。

[0155] 成分(h1)是杀真菌剂,例如,这些杀真菌剂包括N取代的苯并咪唑氨基甲酸酯、苯并咪唑基氨基甲酸酯,诸如2-苯并咪唑基氨基甲酸甲酯、2-苯并咪唑基氨基甲酸乙酯、2-苯并咪唑基氨基甲酸异丙酯、N-{2-[1-(N,N-二甲基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N,N-二甲基氨甲酰基)-6-甲基苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N,N-二甲基氨甲酰基)-5-甲基苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N-甲基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N-甲基氨甲酰基)-6-甲基苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N-甲基氨甲酰基)-5-甲基苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N,N-二甲基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸乙酯、N-{2-[2-(N-甲基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸乙酯、N-{2-[1-(N,N-二甲基氨甲酰基)-6-甲基苯并咪唑基]}氨基甲酸乙酯、N-{2-[1-(N-甲基氨甲酰基)-6-甲基苯并咪唑基]}氨基甲酸乙酯、N-{2-[1-(N,N-二甲基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸异丙酯、N-{2-[1-(N-甲基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸异丙酯、N-{2-[1-(N-丙基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N-丁基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N-丙基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸甲氧基乙酯、N-{2-[1-(N-丁基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸甲氧基乙酯、N-{2-[1-(N-丙基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸乙氧基乙酯、N-{2-[1-(N-丁基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸乙氧基乙酯、N-{1-(N,N-二甲基氨甲酰氧基)苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[N-甲基氨甲酰氧基)苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N-丁基氨甲酰氧基)苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯、N-{2-[1-(N-丙基氨甲酰基)苯并咪唑基]}氨基甲酸乙氧基乙酯、N-{2-[1-(N-丁基氨甲酰氧基)苯并咪唑基]}氨基甲酸乙氧基乙酯、N-{2-[1-(N,N-二甲基氨甲酰基)-6-氯苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯和N-{2-[1-(N,N-二甲基氨甲酰基)-6-硝基苯并咪唑基]}氨基甲酸甲酯;10,10'-氧代双吩噻砒(商品名:Vinyzene,OBPA)、二碘代甲基对甲苯砒、苯并噻吩-2-环己基甲酰胺-S,S-二氧化物、N-(氟二氯甲基硫代)邻苯二甲酰亚胺(商品名:Fluor-Folper,Preventol A3);甲基-苯并咪唑-2-基氨基甲酸酯(商品名:Carbendazim,Preventol BCM)、双(2-吡啶基硫基-1-氧化物)锌(吡硫锌)、2-(4-噻唑基)-苯并咪唑、N-苯基-碘炔丙基氨基甲酸酯、N-辛基-4-异噻唑啉-3-酮、4,5-二氯化物-2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、N-丁基-1,2-苯并异噻唑啉-3-酮,和/或三唑基化合物,诸如戊唑醇与含银沸石组合。

[0156] 成分(h2)是除草剂,例如,合适的除草剂包括酰胺除草剂,诸如草毒死N,N-二烯丙

基-2-氯乙酰胺;CDEA 2-氯-N,N-二乙基乙酰胺;苯氧草胺(RS)-2-[5-(2,4-二氯苯氧基)-2-硝基苯氧基]-N-乙基丙酰胺;酰苯胺除草剂,诸如咯草隆顺式-2,5-二甲基吡咯烷-1-甲酰苯胺;氟噻草胺4'-氟-N-异丙基-2-[5-(三氟甲基)-1,3,4-噻二唑-2-基氧基]乙酰苯胺;萘丙胺(RS)- α -2-萘氧基丙酰胺苯;芳基丙氨酸除草剂,诸如新燕灵N-苯甲酰基-N-(3,4-二氯苯基)-DL-丙氨酸;高效麦草伏N-苯甲酰基-N-(3-氯-4-氟苯基)-D-丙氨酸;氯乙酰苯胺除草剂,诸如丁草胺N-丁氧基甲基-2-氯-2',6'-二乙基乙酰苯胺;吡草胺2-氯-N-(吡唑-1-基甲基)乙酰-2',6'-二甲苯胺;丙炔草胺(RS)-2-氯-N-(1-甲基丙-2-炔基)乙酰苯胺;磺酰苯胺除草剂,诸如氯酯磺草胺3-氯-2-(5-乙氧基-7-氟[1,2,4]三唑并[1,5-c]嘧啶-2-基磺酰胺基)苯甲酸;磺草唑胺2',6'-二氯-5,7-二甲氧基-3'-甲基[1,2,4]三唑并[1,5-a]嘧啶-2-磺酰苯胺;抗生素除草剂,诸如双丙氨膦4-[羟基(甲基)膦酰]-L-高丙氨酰-L-丙氨酰-L-丙氨酸;苯甲酸除草剂,诸如草灭平3-氨基-2,5-二氯苯甲酸;2,3,6-TBA 2,3,6-三氯苯甲酸;嘧啶基氧基苯甲酸除草剂,诸如双草醚2,6-双(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氧基)苯甲酸;嘧啶基硫代苯甲酸除草剂,诸如嘧硫草醚2-氯-6-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基硫代)苯甲酸;邻苯二甲酸除草剂,诸如敌草索四氯对苯二甲酸;吡啶甲酸除草剂,诸如氯氨吡啶酸4-氨基-3,6-二氯吡啶-2-羧酸;喹啉羧酸除草剂,诸如二氯喹啉酸3,7-二氯喹啉-8-羧酸;含砷除草剂,诸如CMA双(氢甲基膦酸)钙;MAMA氢甲基膦酸铵;亚砷酸钠;苯甲酰环己烷二酮除草剂,诸如甲基磺草酮2-(4-甲磺酰基-2-硝基苯甲酰)环己烷-1,3-二酮;苯并呋喃基烷基磺酸盐除草剂,诸如呋草黄2,3-二氢-3,3-二甲基苯并呋喃-5-基乙烷磺酸盐;氨基甲酸酯除草剂,诸如特噁唑威5-叔丁基-1,2-噁唑-3-基氨基甲酸甲酯;酰苯磺威4-[2-(4-氯邻甲苯氧基)乙酰胺基]苯基磺酰基氨基甲酸甲酯;苯氨基甲酸酯除草剂,诸如BCPC(RS)-仲丁基3-氯苯氨基甲酸酯;甜菜安3-苯基氨基甲酰氧基苯基氨基甲酸乙酯;灭草灵3,4-二氯苯基氨基甲酸甲酯;环己烯肟除草剂,诸如丁氧环酮(RS)-(EZ)-5-(3-丁酰基-2,4,6-三甲基苯基)-2-(1-乙氧基亚氨基丙基)-3-羟基环己-2-烯-1-酮;得杀草(RS)-(EZ)-2-{1-[(2E)-3-氯烯丙氧基亚氨基]丙基}-3-羟基-5-全氢吡喃-4-基环己-2-烯-1-酮;环丙基异噁唑除草剂,诸如异噁氯草酮4-氯-2-甲磺酰基苯基5-环丙基-1,2-噁唑-4-基酮;二甲酰亚胺除草剂,诸如氟奋乃静2-甲基-4-(α,α,α -三氟-间甲苯基)-1,2,4-噁二嗪-3,5-二酮;二硝基苯胺除草剂,诸如乙丁烯氟灵N-乙基- α,α,α -三氟-N-(2-甲基烯丙基)-2,6-二硝基-对甲苯胺;氨基丙乐灵5-二丙基氨基- α,α,α -三氟-4,6-二硝基-邻甲苯胺;二硝基苯酚除草剂,诸如丙硝酚4,6-二硝基-邻伞花烃-3-醇;硝草酚 α -乙氧基-4,6-二硝基-邻甲基苯酚;二苯基醚除草剂,诸如氟乳醚0-[2-氯-5-(2-氯- α,α,α -三氟-对甲苯氧基)苯甲酰]-L-乳酸;硝基苯基醚除草剂,诸如苯草醚2-氯-6-硝基-3-苯氧基苯胺;除草醚2,4-二氯苯基4-硝基苯基醚;二硫代氨基甲酸酯除草剂,诸如棉隆3,5-二甲基-1,3,5-噻二嗪-2-硫酮;卤代脂族除草剂,诸如茅草枯2,2-二氯丙酸;氯乙酸;咪唑啉酮除草剂,诸如灭草烟(RS)-2-(4-异丙基-4-甲基-5-氧代-2-咪唑啉-2-基)烟酸;无机除草剂,诸如十水四硼酸二钠;叠氮化钠;腈除草剂,诸如羟敌草腈3,5-二氯-4-羟基-苯甲腈;碘苯腈4-羟基-3,5-二-碘苯甲腈;有机磷除草剂,诸如莎稗磷0,0-二甲基二硫代磷酸S-4-氯-N-异丙基苯氨基甲酰基甲酯;草铵膦4-[羟基(甲基)膦酰基]-DL-高丙氨酸;苯氧基除草剂,诸如稗草胺(RS)-2-(2,4-二氯-间甲苯氧基)丙酰苯胺;氯苯氧乙醇2-(2,4,5-三氯苯氧基)乙醇;苯氧基乙酸除草剂,诸如MCPA(4-氯-2-甲基苯氧基)乙酸;苯氧基丁酸除草剂,诸如MCPB 4-(4-氯-邻甲苯氧基)丁酸;苯氧基丙酸除草剂,诸如

如涕丙酸(RS)-2-(2,4,5-三氯苯氧基)丙酸;芳氧基苯氧基丙酸除草剂,诸如异噁草醚(RS)-2-[2-[4-(3,5-二氯-2-吡啶氧基)苯氧基]丙酰基]异噁唑烷;苯二胺除草剂,诸如敌乐胺 N^1 , N^1 -二乙基-2,6-二硝基-4-三氟甲基-间苯二胺;吡唑氧基苯乙酮除草剂,诸如苜草唑2-[4-(2,4-二氯苯甲酰基)-1,3-二甲基吡唑-5-基氧基]苯乙酮;吡唑基苯基除草剂,诸如吡草醚2-氯-5-(4-氯-5-二氟甲氧基-1-甲基吡唑-3-基)-4-氟苯氧基乙酸;哒嗪除草剂,诸如吡啶达醇6-氯-3-苯基哒嗪-4-醇;哒嗪酮除草剂,诸如氯草敏5-氨基-4-氯-2-苯基哒嗪-3(2H)-酮;草哒松5-溴-1,6-二氢-6-氧代-1-苯基哒嗪-4-基草氨酸;吡啶除草剂,诸如氯氟吡氧乙酸4-氨基-3,5-二氯-6-氟-2-吡啶氧基乙酸;噻草啶甲基2-二氟甲基-5-(4,5-二氢-1,3-噻唑-2-基)-4-异丁基-6-三氟甲基烟酸酯;嘧啶二胺除草剂,诸如丙草定6-氯- N^4 -异丙基嘧啶-2,4-二胺;季铵除草剂,诸如迭森快1,1'-双(二乙基氨甲酰基甲基)-4,4'-联吡啶鎓;百草枯1,1'-二甲基-4,4'-联吡啶鎓;硫代氨基甲酸酯除草剂,诸如环草特S-环己基(乙基)硫代氨基甲酸乙酯;仲草丹S-二-仲丁基硫代氨基甲酸苄基酯;硫代碳酸酯除草剂,诸如EXD 0,0-二乙基二硫代双(硫代甲酸酯);硫脲除草剂,诸如灭草恒1,1-二甲基-3-间甲苯基-2-硫脲;三嗪除草剂,诸如三嗪氟草胺(RS)-N-[2-(3,5-二甲基苯氧基)-1-甲基乙基]-6-(1-氟-1-甲基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4-二胺;氯三嗪除草剂,诸如环丙津6-氯- N^2 -环丙基- N^4 -异丙基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺;扑灭津6-氯- N^2 , N^4 -二异丙基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺;甲氧基三嗪除草剂,诸如扑灭通 N^2 , N^4 -二异丙基-6-甲氧基-1,3,5-三嗪-2,4-二胺;甲硫基三嗪除草剂,诸如氰草净2-(4-乙氨基-6-甲基硫基-1,3,5-三嗪-2-基氨基)-2-甲基丙腈;三嗪酮除草剂,诸如环嗪酮3-环己基-6-二甲氨基-1-甲基-1,3,5-三嗪-2,4(1H,3H)-二酮;三唑除草剂,诸如艾丙诺斯N-乙基-N-丙基-3-丙基磺酰基-1H-1,2,4-三唑-1-甲酰胺;三唑酮除草剂,诸如唑啉草酯(RS)-2-氯-3-{2-氯-5-[4-(二氟甲基)-4,5-二氢-3-甲基-5-氧代-1H-1,2,4-三唑-1-基]-4-氟苯基}丙酸;三唑并嘧啶除草剂,诸如双氟磺草胺2',6',8-三氟-5-甲氧基[1,2,4]三唑并[1,5-c]嘧啶-2-磺酰苯胺;尿嘧啶除草剂,诸如氟丙铂秀2-氯-5-(1,2,3,6-四氢-3-甲基-2,6-二氧代-4-三氟甲基嘧啶-1-基)苯甲酸异丙酯;脲除草剂,诸如环莠隆3-环辛基-1,1-二甲基脲;特噁唑隆1-(5-叔丁基-1,2-噁唑-3-基)-3-甲基脲;苯基脲除草剂,诸如氯草隆3-[4-(4-氯苯氧基)苯基]-1,1-二甲基脲;环草隆1-(2-甲基环己基)-3-苯基脲;嘧啶基磺酰脲除草剂,诸如啶嘧磺隆1-(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基)-3-(3-三氟甲基-2-吡啶基磺酰基)脲;吡嘧磺隆5-[(4,6-二甲氧基嘧啶-2-基氨基甲酰基)氨基磺酰基]-1-甲基吡唑-4-羧酸;三嗪基磺酰脲除草剂,诸如噻吩磺隆3-(4-甲氧基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-基氨基甲酰基氨基磺酰基)噻吩-2-羧酸;噻二唑基脲除草剂,诸如特丁噻草隆1-(5-叔丁基-1,3,4-噻二唑-2-基)-1,3-二甲基脲;和/或未分类的除草剂,诸如伐草克(2,3,6-三氯苯基)乙酸;灭草唑2-(3,4-二氯苯基)-4-甲基-1,2,4-噁二唑啉-3,5-二酮;草达克(RS)-1-(2,3,6-三氯苯甲氧基)丙-2-醇;2,4-D、氯嘧磺隆和噁唑禾草灵;以及它们的组合。

[0157] 成分(h3)为杀虫剂。合适的杀虫剂的例子有莠去津、二嗪农和毒死蜱。出于本申请的目的,杀虫剂包括驱昆虫剂,诸如N,N-二乙基-间甲苯酰胺;和拟除虫菊酯,诸如除虫菊酯。

[0158] 成分(h4)为抗微生物剂。适合的抗微生物剂可商购获得,例如DOW CORNING® 5700和DOW CORNING® 5772,其来自美国密歇根州米德兰市的道康宁公司。

[0159] 作为另外一种选择,成分(H)可以包含含硼材料,如硼酸酐、硼砂、或八硼酸二钠四水合物;其可用作杀虫剂、杀真菌剂和/或阻燃剂。

[0160] 成分(J)为阻燃剂。合适的阻燃剂可以包括例如炭黑、水合氢氧化铝和硅酸盐(诸如硅灰石)、铂和铂化合物。作为另外一种选择,阻燃剂可以选自基于卤素的阻燃剂,诸如十溴二苯醚、八溴二苯醚、六溴环十二烷、十溴二苯醚、二苯氧基苯、乙撑双-四溴邻苯二甲酰亚胺、五溴乙基苯、丙烯酸五溴苯甲酯、三溴苯基马来酰亚胺、四溴双酚A、双-(三溴苯氧基)乙烷、双-(五溴苯氧基)乙烷、聚二溴苯醚、三溴苯基烯丙基醚、双-二溴丙基醚、四溴邻苯二甲酸酐、二溴新戊二醇、二溴乙基二溴环己烷、五溴二苯醚、三溴苯乙烯、五溴氯环己烷、四溴二甲苯、六溴环十二烷、溴化聚苯乙烯、十四溴二苯氧基苯、三氟丙烯和PVC。作为另外一种选择,阻燃剂可以选自基于磷的阻燃剂,诸如(2,3-二溴丙基)-磷酸酯、磷、环磷酸酯、磷酸三芳基酯、喷替酸双-三聚氰胺(bis-melaminium pentate)、季戊四醇双环磷酸酯、磷酸二甲基甲基酯、氧化膦二醇、磷酸三苯酯、磷酸三-(2-氯乙基)酯、磷酸酯(诸如磷酸三甲苯酯、磷酸三二甲苯酯、磷酸异癸基二苯酯、磷酸乙基己基二苯酯)、各种胺的磷酸盐(诸如磷酸铵)、磷酸三辛酯、磷酸三丁酯或磷酸三-丁氧基乙基酯。其他阻燃剂可包括四烷基铅化合物,诸如四乙基铅、五羰基铁、甲基环戊二烯基三羰基锰、三聚氰胺以及衍生物(诸如三聚氰胺盐)、胍、双氰胺、氨基磺酸铵、三水合氧化铝和氢氧化镁三水合氧化铝。

[0161] 阻燃剂的量可根据多种因素而变化,诸如所选的阻燃剂和是否存在溶剂。然而,基于组合物中所有成分的组合重量计,组合物中阻燃剂的量可在大于0%至10%的范围内。

[0162] 成分(K)为表面改性剂。合适的表面改性剂的例子有(k1)粘附促进剂或(k2)脱模剂。适用于成分(k1)的粘附促进剂可包含过渡金属螯合物、烷氧基硅烷(如烷氧基硅烷)、烷氧基硅烷与羟基官能化聚有机硅氧烷的组合、氨基官能化硅烷或它们的组合。粘附促进剂是本领域已知的,并且可包含具有式 $R^{24}_tR^{25}_uSi(OR^{26})_{4-(t+u)}$ 的硅烷,其中每个 R^{24} 独立地是具有至少3个碳原子的单价有机基团; R^{25} 含有至少一个具有粘附促进基团(诸如氨基、环氧基、巯基或丙烯酸酯基团)的SiC键合的取代基;每个 R^{26} 独立地为具有1至4个碳原子、或者1至2个碳原子的饱和烃基,或者 R^{26} 为甲基;下标t具有0至2范围内的值;下标u为1或2;并且(t+u)的总和不大于3。作为另外一种选择,粘附促进剂可包含以上硅烷的部分缩合物。作为另外一种选择,粘附促进剂可包含烷氧基硅烷与羟基官能化聚有机硅氧烷的组合。

[0163] 作为另外一种选择,粘附促进剂可包含不饱和化合物或环氧官能化化合物。粘附促进剂可包含不饱和烷氧基硅烷或环氧官能化烷氧基硅烷。例如,官能化烷氧基硅烷可具有式 $R^{27}_vSi(OR^{28})_{(4-v)}$,其中下标v为1、2或3,或者下标v为1。每个 R^{27} 独立地为单价有机基团,前提是至少一个 R^{27} 为不饱和有机基团或环氧基官能化有机基团。 R^{27} 的环氧基官能化有机基团的示例为3-缩水甘油氧基丙基和(环氧基环己基)乙基。 R^{27} 的不饱和有机基团的示例为3-甲基丙烯酰氧基丙基、3-丙烯酰氧基丙基,以及不饱和单价烃基团,诸如乙烯基、烯丙基、己烯基、十一碳烯基。每个 R^{28} 独立地为具有1至4个碳原子、或者1至2个碳原子的饱和烃基。 R^{28} 的示例为甲基、乙基、丙基和丁基。

[0164] 合适的环氧官能化烷氧基硅烷的例子包括3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、(环氧基环己基)乙基二甲氧基硅烷、(环氧基环己基)乙基二乙氧基硅烷以及它们的组合。合适的饱和烷氧基硅烷的例子包括乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、己烯基三甲氧基硅烷、十一碳烯基三甲氧基

基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷以及它们的组合。

[0165] 作为另外一种选择,粘附促进剂可包含环氧官能化硅氧烷,例如如上文所述的羟基封端的聚有机硅氧烷与环氧官能化烷氧基硅烷的反应产物,或羟基封端的聚有机硅氧烷与环氧官能化烷氧基硅烷的物理共混物。粘附促进剂可包含环氧官能化烷氧基硅烷和环氧官能化硅氧烷的组合。例如,粘附促进剂的例子有3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷和羟基封端的甲基乙基硅氧烷与3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷的反应产物的混合物、或3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷与羟基封端的甲基乙基硅氧烷的混合物、或3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷与羟基封端的甲基乙基/二甲基硅氧烷共聚物的混合物。

[0166] 或者,粘附促进剂可包括氨基官能化硅烷,诸如氨基官能化烷氧基硅烷,氨基官能化烷氧基硅烷的例子有: $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 以及它们的组合。

[0167] 作为另外一种选择,粘附促进剂可包含过渡金属螯合物。合适的过渡金属螯合物包括钛酸盐(titanates)、锆酸盐(诸如乙酰丙酮锆)、铝螯合物(诸如乙酰丙酮铝)以及它们的组合。

[0168] 成分(k2)为脱模剂。适合的脱模剂的例子有氟化合物,诸如氟官能化有机硅或氟官能化有机化合物。

[0169] 作为另外一种选择,成分(K)的表面改性剂可用于改变组合物的反应产物表面的外观。例如,表面改性剂可用于增加组合物的反应产物的表面光泽度。这种表面改性剂可包含具有烷基和芳基基团的聚二有机硅氧烷。例如,DOWCORNING®550流体是粘度为125厘沱的得自道康宁公司(Dow Corning Corporation)的三甲基甲硅烷氧基封端的聚(二甲基/甲基苯基)硅氧烷。

[0170] 或者,成分(K)可以由植物或动物来源获得的天然油,诸如亚麻籽油、桐油、大豆油、蓖麻油、鱼油、大麻籽油、棉籽油、奥蒂树油(oiticica oil)和菜籽油。

[0171] 成分(K)的精确量取决于多种因素,包括选择作为成分(K)的表面改性剂的类型以及组合物及其反应产物的最终用途。然而,基于组合物的重量计,成分(K)在存在时,可以0.01重量份至50重量份、作为另外一种选择0.01重量份至10重量份以及作为另外一种选择0.01重量份至5重量份范围内的量加入至组合物中。成分(K)可以是一种粘附促进剂。或者,成分(K)可包含两种或更多种在至少一个以下性质方面有所不同的不同表面改性剂:结构、粘度、平均分子量、聚合物单元和顺序(sequence)。

[0172] 增链剂可包括双官能硅烷和双官能硅氧烷,其在交联发生之前延伸聚有机硅氧烷

链的长度。增链剂可用于降低固化产物的拉伸模量。增链剂和交联剂在它们的反应中竞争成分(B)中的可水解取代基。为了实现令人瞩目的链增长,双官能硅烷具有比与其一起使用的三官能交联剂实质上更高的反应性。适合的增链剂包括二酰氨基硅烷,例如二烷基二乙酰氨基硅烷或烯基烷基二乙酰氨基硅烷(尤其是甲基乙烯基二(N-甲基乙酰氨基)硅烷或二甲基二(N-甲基乙酰氨基)硅烷);二乙酰氧基硅烷,例如二烷基二乙酰氧基硅烷或烷基烯基二乙酰氧基硅烷;二氨基硅烷,例如二烷基二氨基硅烷或烷基烯基二氨基硅烷;二烷氧基硅烷,例如二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷和 α -氨基烷基二烷氧基烷基硅烷;具有2至25的聚合度并且每分子具有平均至少两个可水解基团(例如乙酰氨基或乙酰氧基或氨基或烷氧基或酰氨基或酮肟基取代基)的聚二烷基硅氧烷;以及二酮肟基硅烷,例如二烷基二酮肟基硅烷和烷基烯基二酮肟基硅烷。成分(L)可以是一种增链剂。或者,成分(L)可包含两种或更多种在至少一个以下性质方面有所不同的不同增链剂:结构、粘度、平均分子量、聚合物单元和顺序。

[0173] 成分(M)是封端剂,其包含M单元即式 $R^{29}_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元,其中每个 R^{29} 独立地表示不与成分(B)反应的单价有机基团,诸如单价烃基。成分(M)可以包含在一个末端上被三有机甲硅烷基(如, $(CH_3)_3SiO-$)封端,且在另一个末端上被羟基封端的聚有机硅氧烷。成分(M)可以是聚二有机硅氧烷,诸如聚二甲基硅氧烷。具有羟基端基和三有机甲硅烷基端基二者的聚二有机硅氧烷可以具有超过50%、或超过75%的总端基是羟基。聚二甲基硅氧烷中的三有机甲硅烷基的量可用于调节通过组合物的缩合反应制备的反应产物的模量。不希望受理论束缚,据认为,在某些固化产物中,越高的三有机甲硅烷基端基浓度可以提供越低的模量。成分(M)可以为单种末端封端剂。或者,成分(M)可包含两种或更多种在至少一个以下性质方面有所不同的不同末端封端剂:结构、粘度、平均分子量、聚合物单元和顺序。

[0174] 成分(N)是非反应性、弹性体有机聚合物,即不与成分(B)反应的弹性体有机聚合物。成分(N)与成分(B)相容,即成分(N)不与成分(B)形成双相体系。成分(N)可具有低气体和水分渗透性。成分(N)可具有30,000至75,000范围内的 M_n 。作为另外一种选择,成分(N)可以是较高分子量非反应性弹性体有机聚合物与较低分子量非反应性弹性体有机聚合物的共混物。在这种情况下,较高分子量的聚合物可具有100,000至600,000范围内的 M_n ,而较低分子量的聚合物可具有900至10,000或者900至3,000范围内的 M_n 。 M_n 范围的下限值可选择为使得成分(N)具有与成分(B)和组合物的其他成分的相容性。

[0175] 成分(N)可包含聚异丁烯。聚异丁烯是本领域已知的并可商购获得。适合用作成分(N)的例子包括以商标**OPPANOL**[®]由德国巴斯夫公司(BASF Corporation, Germany)销售的聚异丁烯。

[0176] 其他聚异丁烯包括不同的Parleam级别,如得自日本东京涩谷区惠比寿花园广场大厦的NOF公司功能化学品和聚合物部门(NOF CORPORATION Functional Chemicals & Polymers Div., Yebisu Garden Place Tower, 20-3Ebisu 4-chome, Shibuya-ku, Tokyo 150-6019, Japan)的最高分子量的氢化聚异丁烯**PARLEAM**[®]SV(POLYSYNLANE SV)(运动粘度(98.9°C)4700)。其他聚异丁烯可从美国德克萨斯州贝敦市的埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Chemical Co., Baytown, Texas, U.S.A.)商购获得,并且包括以商标**VISTANEX**[®]出售的聚异丁烯,例如MML-80、MML-100、MML-120和MML-140。**VISTANEX**[®]

聚异丁烯是石蜡烃聚合物,由只含链端烯键的长、直链大分子构成。**VISTANEX[®]MM**聚异丁烯具有70,000至90,000范围内的粘度平均分子量。较低分子量的聚异丁烯包括**VISTANEX[®]LM**,诸如LM-MS(粘度平均分子量在8,700至10,000的范围内,也由埃克森美孚化工公司(ExxonMobil Chemical Co.)制造)和**VISTANEX LM-MH**(粘度平均分子量为10,000至11,700)以及得自阿莫科公司(Amoco)的**Soltex PB-24**(Mn 950)和**Indopol[®]H-100**(Mn 910)和**Indopol[®]H-1200**(Mn 2100)。其他聚异丁烯以商标**NAPVIS[®]**和**HYVIS[®]**由英国伦敦BP化学公司(BP Chemicals, London, England)销售。这些聚异丁烯包括**NAPVIS[®]200**、**D10**和**DE3**;和**HYVIS[®]200**。**NAPVIS[®]**聚异丁烯可具有900至1300范围内的Mn。

[0177] 作为另外一种选择,成分(N)可包含丁基橡胶。作为另外一种选择,成分(N)可包含苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯(SEBS)嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯(SEPS)嵌段共聚物或它们的组合。SEBS和SEPS嵌段共聚物是本领域已知的,并且可从美国德克萨斯州休斯顿市的美国科腾聚合物有限责任公司(Kraton Polymers U.S.LLC, Houston, Texas, U.S.A.)以**Kraton[®]G**聚合物、以及从美国纽约州纽约市的美国可乐丽公司(Kuraray America, Inc., New York, NY, U.S.A.)以Septon聚合物商购获得。作为另外一种选择,成分(N)可包含聚烯烃塑性体。聚烯烃塑性体是本领域已知的,并且可以**AFFINITY[®]GA 1900**和**AFFINITY[®]GA 1950**从美国密歇根州米德兰道康宁公司弹性体和特殊产品部门(Dow Chemical Company, Elastomers&Specialty Products Division(Midland, Michigan, U.S.A.))商购获得。

[0178] 成分(N)的量基于组合物的重量计可以在0份至50份,或者10份至40份,或者5份至35份的范围内。成分(N)可以为单种非反应性弹性体有机聚合物。或者,成分(N)可包含两种或更多种在至少一个以下性质方面有所不同的非反应性弹性体有机聚合物:结构、粘度、平均分子量、聚合物单元和顺序。或者,当成分(B)包含具有有机聚合物主链的基体聚合物时,可将成分(N)加入至组合物中。

[0179] 成分(O)为抗老化添加剂。抗老化添加剂可包括抗氧化剂、紫外吸收剂、紫外稳定剂、热稳定剂或它们的组合。合适的抗氧化剂是本领域已知的并可商购获得。适合的抗氧化剂包括酚类抗氧化剂及酚类抗氧化剂与稳定剂的组合。酚类抗氧化剂包括完全空间位阻酚和部分位阻酚;作为另外一种选择,稳定剂可以是空间位阻胺,诸如四甲基-哌啶衍生物。合适的苯酚抗氧化剂包括维生素E和来自美国汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals, U.S.A.)的**IRGANOX[®]1010**。**IRGANOX[®]1010**包含季戊四醇四(3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基-苯基)丙酸酯)。UV吸收剂的例子包括支链和直链2-(2H-苯并三唑-2-基)-6-十二烷基-4-甲基-苯酚(**TINUVIN[®]571**)。紫外稳定剂的例子包括双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯;1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基/癸二酸甲酯;以及它们的组合(**TINUVIN[®]272**)。这些和其他**TINUVIN[®]**添加剂(诸如**TINUVIN[®]765**)可从美国纽约州塔里敦的汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY, U.S.A.)商购获得。其他UV和光稳定剂可商购获得,并且例子有来自科聚亚公司(Chemtura)的LowLite、来自普立万公司(PolyOne)的OnCap和来自美国特拉华州的杜邦公司(E.I. du Pont de Nemours and Company of Delaware, U.S.A)的Light Stabilizer 210。可以可替代地使用低聚(较高分

子量)稳定剂,例如以使稳定剂从组合物或其固化产物中迁移出来的可能性降至最低。低聚抗氧化稳定剂的例子(特别是受阻胺光稳定剂(HALS))是汽巴(Ciba)TINUVIN®622,其是丁二酸与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇共聚的二甲酯。热稳定剂可以包括铁氧化物和炭黑、铁羧酸盐、水合铈、锆酸钡、辛酸铈、辛酸锆和卟啉(porphyrin)。

[0180] 成分(O)的量取决于多种因素,包括所选的特定抗老化添加剂和所需的抗老化有益效果。然而,成分(O)的量按组合物的重量计可在0至5重量%、作为另外一种选择0.1%至4%以及作为另外一种选择0.5%至3%的范围内。成分(O)可以为一种抗老化添加剂。作为另外一种选择,成分(O)可包含两种或更多种不同抗老化添加剂。

[0181] 成分(P)是在应用温度范围内释放水的水释放剂。成分(P)的选择使得成分(P)所含的水的量足以使组合物部分或完全反应并且使得成分(P)在暴露于使用温度(即,组合物的使用温度)足够的时长时释放出足量的水。然而,成分(P)对水的结合足以防止过多的水在制备组合物的方法中以及在组合物的储存中释放出来。例如,成分(P)在组合物的配混中结合足够的水使得足够的水可在使用组合物的应用过程中或之后供组合物的缩合反应使用。这种“控制释放”性质还可以提供确保在施用过程期间不会有过多水被过于快速释放的有益效果,这是因为过多水被过于快速释放可能在由组合物的缩合反应形成的反应产物中产生气泡或空洞。当应用温度在80℃至120℃,或者90℃至110℃,以及或者90℃至100℃的范围内时,沉淀碳酸钙可用作成分(P)。然而,当在连续(如,双螺杆)配混机上制备组合物时,成分可在高于应用温度范围20℃至30℃的温度下配混一段很短的时间。因此,对成分(P)进行选择以确保在混配期间不释放出所有的水含量;然而,成分(P)在暴露于施用温度范围足够的一段时间后为组合物的缩合反应释放出足量的水。

[0182] 合适的释水剂的例子例示如下:金属盐水合物、水合分子筛和沉淀碳酸钙,其从苏威公司(Solvay)以商标 WINNOFIL®SPM获得。所选的释水剂可取决于多种因素,包括所选择用于组合物的其他成分,包括催化剂类型和量;以及混配、包装和施用期间的工艺条件。在双螺杆配混机中,停留时间可不到几分钟,通常不到1至2分钟。成分被快速加热,这是因为桶中和沿着螺杆的表面积/体积比高,并且通过成分剪切而产生热。多少水被从成分(P)中移出取决于水结合能力、温度、暴露时间(持续时间)和用于汽提通过混配器的组合物的真空水平。不希望受理论束缚,据认为,当在90℃下应用组合物时,采用120℃温度的双螺杆混配时,在沉淀CaCO₃上仍将存在足够的水以使组合物在室温下经1至2周的时间通过缩合反应而反应。

[0183] 可将水释放剂添加至组合物,例如在基体聚合物具有低透水性时(如,在基体聚合物具有有机聚合物主链时),以及/或者组合物中成分(P)的量取决于多种因素,包括成分(A)、(B)和(C)的选择,以及是否存在任何另外的成分,然而以组合物的重量计成分(P)的量可以在5至30份的范围内。

[0184] 不希望受理论束缚,据认为,当将组合物加热到施用温度时,热将释放出水,而水将与成分(B)上的可水解基团反应以使组合物反应。留在组合物中的诸如醇和/或水的副产物可通过干燥剂结合,从而允许缩合反应(其为平衡反应)继续进行直至完成。

[0185] 成分(Q)为颜料。出于本申请的目的,术语“颜料”包括用以给本文中所述组合物的反应产物赋予颜色的任何成分。颜料的量取决于多种因素,包括所选颜料的类型和反应产物的所需着色程度。例如,基于组合物中所有成分的重量计,组合物可包含0至20%、或

0.001%至5%的颜料。

[0186] 合适的颜料的例子包括靛蓝、二氧化钛Stan-Tone 50SP01绿(其可从普立万公司(PolyOne)商购获得)和炭黑。炭黑的代表性非限制性例子包括Shawinigan乙炔黑,其可从雪佛龙菲利普化学公司(Chevron Phillips Chemical Company LP)商购获得;由美国伊利诺斯州费尔维尤高地的海名斯颜料公司(Elementis Pigments Inc., Fairview Heights, IL U.S.A.)供应的**SUPERJET**[®]炭黑(LB-1011);由美国俄亥俄州阿克伦市的西德·理查德森碳公司(Sid Richardson Carbon Co, Akron, OH U.S.A.)供应的SR 511;和N330、N550、N762、N990(来自美国新泽西州帕西帕尼市的德固萨工程碳公司(Degussa Engineered Carbons, Parsippany, NJ, U.S.A.))。

[0187] 以组合物的重量计,组合物可任选地还包含至多5%、或者1%至2%的成分(R)流变添加剂以改进组合物的流变性。流变添加剂是本领域已知的并可商购获得。例子包括聚酰胺、可从赢创公司(Evonik)商购获得的Polyvest、得自金氏工业公司(King Industries)的Disparlon、得自杜邦公司(Du Pont)的Kevlar纤维浆、得自纳科公司(Nanocor)的Rheospan和得自路博润公司(Lubrizol)的Ircogel。其他适合的流变添加剂包括聚酰胺蜡;氢化蓖麻油衍生物;和金属皂,诸如硬脂酸钙、硬脂酸铝和硬脂酸钡,以及它们的组合。

[0188] 作为另外一种选择,成分(R)可包含在25℃下是固体的微晶蜡(蜡)。可以选择熔点,以使得蜡在所需施用温度范围的下端值处具有熔点。不希望受理论的束缚,据认为成分(R)起到加工助剂的作用,在使组合物冷却几度时,例如在组合物被施用至基材后,该加工助剂可改善流动特性,同时让生坯强度(green strength)得以快速发展(即随着温度下降,粘度大大增加,对应于该组合物制成的密封件的承载能力增加)。不希望受理论束缚,据认为蜡的掺入还可有利于填料掺入、混配和脱气(在组合物制备期间)以及混合(在施用多组分型组合物中的各部分期间的静态或动态混合)。据认为,蜡在熔融时充当加工助剂,从而实质上使混配期间填料掺入组合物、混配过程本身以及脱气步骤期间(在使用时)变得容易。具有低于100℃的熔融温度的蜡可有助于多组分型组合物中的各部分在施用之前的混合,甚至是在简单静态混合器中也如此。蜡还可有利于在80℃至110℃或者90℃至100℃范围内的温度下以良好的流变特性应用组合物。

[0189] 适合作成分(R)的蜡可以为非极性烃。蜡可具有支链结构、环状结构或它们的组合。例如,石油微晶蜡可得自美国纽约州西巴比伦的史东毕斯公司(Strahl&Pitsch, Inc., West Babylon, NY, U.S.A.),并且包括SP 96(熔点在62℃至69℃的范围内)、SP 18(熔点在73℃至80℃的范围内)、SP 19(熔点在76℃至83℃的范围内)、SP 26(熔点在76℃至83℃的范围内)、SP 60(熔点在79℃至85℃的范围内)、SP 617(熔点在88℃至93℃的范围内)、SP 89(熔点在90℃至95℃的范围内)和SP 624(熔点在90℃至95℃的范围内)。其他石油微晶蜡包括由美国宾夕法尼亚州彼得罗利亚的康普顿公司(Crompton Corporation, Petrolia, Pennsylvania, U.S.A.)以商标**Multiwax**[®]出售的蜡。这些蜡包括180-W,其包含饱和支链和环状非极性烃,并且具有79℃至87℃范围内的熔点;**Multiwax**[®]W-445,其包含饱和支链和环状非极性烃,并且具有76℃至83℃范围内的熔点;以及**Multiwax**[®]W-835,其包含饱和支链和环状非极性烃并具有73℃至80℃范围内的熔点。

[0190] 成分(R)的量取决于多种因素,包括所选的特定流变添加剂和组合物其他成分的选择。然而,成分(R)的量按组合物的重量计可在0份至20份、作为另外一种选择1份至15份

以及作为另外一种选择1份至5份的范围内。成分(R)可以为一种流变添加剂。或者,成分(R)可包含两种或更多种不同的流变添加剂。

[0191] 可在组合物中使用载体(如溶剂和/或稀释剂)。载体可有利于组合物的流动和某些成分(如有机硅树脂)的引入。本文所用的载体是有助于组合物成分的流化但基本上不与这些成分的任一者反应的那些。可以基于组合物中成分的溶解性和挥发性来对载体进行选择。溶解性是指载体足以溶解和/或分散组合物的成分。挥发性是指载体的蒸气压。如果载体挥发性过高(具有过高的蒸气压),则在施用温度下可能会在组合物中形成气泡,并且气泡可能会引起裂缝或以其他方式弱化或不利地影响固化产物的性质。然而,如果载体挥发性不足(过低的蒸气压),则载体可能会在组合物的反应产物中仍继续充当增塑剂,或者反应产物展现出物理特性的时长可能长于期望值。

[0192] 合适的载体包括具有合适蒸气压的聚有机硅氧烷,如六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、六甲基环三硅氧烷,以及其他低分子量聚有机硅氧烷,如可从美国密歇根州米德兰道康宁公司商购获得的0.5至1.5厘沱(cSt)DowCorning® 200流体和DOWCORNING® OS流体。

[0193] 或者,载体可以是有机溶剂。有机溶剂可以是醇,诸如甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇或正丙醇;酮,诸如丙酮、甲基乙基酮或甲基异丁基酮;芳族烃,诸如苯、甲苯或二甲苯;脂族烃,诸如庚烷、己烷或辛烷;二醇醚,诸如丙二醇甲醚、二丙二醇甲基醚、丙二醇正丁醚、丙二醇正丙醚或乙二醇正丁醚;卤代烃,诸如二氯甲烷、1,1,1-三氯乙烷或二氯甲烷;氯仿;二甲基亚砷;二甲基甲酰胺、乙腈;四氢呋喃;石油溶剂;矿油精;石脑油;N-甲基吡咯烷酮;或它们的组合。

[0194] 载体的量可取决于多种因素,包括所选载体的类型以及选用于组合物的其他成分的量 and 类型。然而,以组合物的重量计,载体的量可以在1%至99%、或2%至50%的范围内。

[0195] 组合物可任选地还包含成分(T)增粘剂。增粘剂可包含脂族烃树脂,诸如具有6至20个碳原子的氢化聚烯烃、氢化萜烯树脂、松香酯、氢化松香甘油酯或它们的组合。增粘剂可以商购获得。脂族烃树脂的例子有:来自埃克森化学公司(Exxon Chemical)的SCOREZ 1102、1304、1310、1315和5600;和来自伊士曼公司(Eastman)的Eastotac树脂,诸如具有100℃的环球软化点的Eastotac H-100、具有115℃的环球软化点的Eastotac H-115E和具有130℃的环球软化点的Eastotac H-130L。氢化萜烯树脂的例子有来自荒川化学公司((Arakawa Chemicals)的Arkon P 100和来自固特异公司(Goodyear)的Wingtack 95。氢化松香甘油酯的例子有:来自赫克力士公司(Hercules)的氢化松香脂10和氢化松香(Staybelite Ester 10和Foral)。可商购获得的聚萜烯的例子包括得自赫克力士公司的Piccolyte A125。脂族/芳族或脂环族/芳族树脂的例子包括得自埃克森化工公司(Exxon Chemical)的ECR 149B或ECR 179A。或者,可以添加固体增粘剂(即,具有大于25℃的环球法软化点的增粘剂)。合适的增粘剂包括任何相容的树脂或其混合物,诸如(1)天然或改性松香,例如松脂(gum rosin)、木松香、妥尔油松香(tall-oil rosin)、蒸馏松香、氢化松香、二聚化松香和聚合化松香;(2)天然或改性松香的甘油酯和季戊四醇酯,诸如苍木松香的甘油酯、氢化松香的甘油酯、聚合化松香的甘油酯、氢化松香的季戊四醇酯和酚醛改性的松香季戊四醇酯;(3)天然萜烯的共聚物 and 三元共聚物,例如苯乙烯/萜烯和 α 甲基苯乙烯/萜烯;(4)具有通过ASTM方法E28,58T测得的在60℃至150℃范围内的软化点的聚萜烯树脂;后者

聚萘烯树脂通常由萘烯烃(如称为蒽烯的双环单萘)在傅-克(Friedel-Crafts)催化剂的存在下于适度低温下的聚合而产生;也包括氢化聚萘烯树脂;(5)酚醛改性萘烯树脂及其氢化衍生物,例如在酸性介质中通过双环萘烯和酚的缩合反应产生的树脂产物;(6)具有60℃至135℃范围内的环球软化点的脂族石油烃树脂;后者树脂由主要由烯烃和二烯烃组成的单体发生聚合而产生;也包括氢化脂族石油烃树脂;(7)脂环族石油烃树脂及其氢化衍生物;以及(8)脂族/芳族或环脂族/芳族共聚物及其氢化衍生物。增粘剂的量取决于多种因素,包括所选择的特定增粘剂和组合物中其他成分的选择。然而,按组合物的重量计,增粘剂的量可在0份至20份的范围内。

[0196] 组合物可任选地还包含成分(U),即腐蚀抑制剂。合适的腐蚀抑制剂的例子包括苯并三唑、巯基苯并三唑以及可商购获得的腐蚀抑制剂,如来自美国康涅狄格州诺沃克市的R.T.范德比尔特公司(R.T.Vanderbilt,Norwalk,Connecticut,U.S.A.)的2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑衍生物(CUVAN[®]826)和烷基噻二唑(CUVAN[®]484)。当存在时,成分(U)的量基于组合物的重量计可在0.05%至0.5%的范围内。

[0197] 当选择上述组合物的成分时,成分类型之间可存在重叠,这是因为本文所述的某些成分可具有不止一种功能。例如,某些烷氧基硅烷可以用作填料处理剂和粘附促进剂,某些脂肪酸酯可以用作增塑剂并且还可以用作填料处理剂,炭黑可以用作颜料、阻燃剂和/或填料,并且非反应性聚二有机硅氧烷(诸如聚二甲基硅氧烷)可以用作增量剂和溶剂。

[0198] 上文所述的组合物可以通过例如将所有成分通过任何便利方式(诸如混合)组合而制成单部分型组合物。例如,单部分型组合物可以通过任选地组合(如预先混合)基体聚合物(B)和增量剂(E),并将所得的增量的基体聚合物与所有或部分填料(F)混合,并且将其与包含交联剂(C)和成分(A)的预混物混合来制备。其他添加剂(诸如(O)抗老化添加剂和(Q)颜料)可以在任何所需阶段加入至混合物中。最终的混合步骤可以在基本上无水条件下进行,并且所得组合物一般贮藏在基本上无水条件下(例如于密封容器中)直至准备使用。

[0199] 或者,当存在交联剂时,组合物可以制备为多部分型(如,2部分型)组合物。在此情况下,将催化剂和交联剂以单独的部分储存,并在即将使用组合物前将这些部分合并。例如,两部分型可固化组合物可以通过如下制备:通过任何便利的手段(如混合)将包含(B)与(C)的成分组合以形成第一(固化剂)部分。第二(基础)部分可通过借助任何便利的手段(如混合)将包含(A)与(B)的成分组合来制备。各成分可以在环境温度或升高温度下和在环境或无水条件下组合,这取决于多种因素,包括选择单部分型还是多部分型组合物。基体部分和固化剂部分可以在使用之前即刻通过任何便利方式(例如混合)组合。基础部分和固化剂部分可以按1:1至10:1的基础:固化剂相对量组合。

[0200] 用于混合成分的设备无具体限制。合适的混合设备的例子可根据所选的各成分的类型和量加以选择。例如,搅拌式间歇操作釜可用于相对低粘度的组合物,诸如将反应形成树胶或凝胶的组合物。或者,可将连续配混设备,例如挤出机如双螺杆挤出机用于更粘稠的组合物以及包含相对较高的量的颗粒的组合物。可用于制备本文所述的组合物的示例性方法包括例如美国专利公布US 2009/0291238和US 2008/0300358所公开的那些。

[0201] 如上文所述制备的这些组合物当被储存在保护组合物免于暴露于水分的容器中时可以是稳定的,但这些组合物在暴露于大气水分时可经由缩合反应而反应。作为另外一种选择,当配制低渗透性组合物时,组合物可以在水分由释水剂释放时固化而形成固化产

物。

[0202] 如上所述制备的组合物及其反应产物具有多种用途。上述成分可用于制备多种类型的包含成分(A)和(B)的组合物。组合物还可以包含上述附加成分中的一种或多种,具体取决于组合物的类型以及组合物和/或组合物反应产物的所需最终用途。例如,上文所述的成分和方法可以用于增链过程中以增加基体聚合物的粘度和/或形成树胶(例如当基体聚合物每分子平均具有一个或两个可水解基团时)。或者,上文所述的成分和方法可以用于配制可固化组合物(例如当基体聚合物每分子具有两个或更多个可水解基团和/或组合物中存在交联剂时)。本文所述的组合物可在暴露于水分时通过缩合反应而反应。例如,组合物可在暴露于大气水分时通过缩合反应而反应。作为另外一种选择,当存在释水剂时,组合物反应水分由释水剂释放。本文所述的各组合物反应形成反应产物。反应产物可具有选自树胶、凝胶、橡胶或树脂的形式。

实例

[0203] 这些例子旨在说明本发明的一些实施例,而不应解释为限制权利要求书中所述的本发明的范围。参考例子不应该认为是现有技术,除非这样指明。如下成分用于下面的实例中。乙酰丙酮铁(III),批号1013088, (“Fe(AcAc)₃”); Fe(2,2,6,6-四甲基-3,5-庚二酮)₃,批号a263087, (“Fe(TMH)₃”); Fe(三氟乙酰丙酮)₃,批号b3354071 (“Fe(F3AcAc)₃”); 三乙醇铁,批号a 6990028, (“Fe(OEt)₃”); 硬脂酸铁(II),批号a 3754107 (“Fe(St)₂”); 以及乙酸铁(II),批号a4918029 (“Fe(ac)₂”)各自购自施特雷姆化学品公司(Strem Chemicals, Inc.)。 (2-乙基己酸)铁(III),批号13s043 (“Fe(2EHA)₃”)购自美国宾夕法尼亚州拉德诺的VWR国际有限责任公司。三异丙醇铁,批号lotc03t032 (“Fe(OiPr)₃”)以及溶剂油中的50% 2-乙基己酸铁(III) (“Fe(EHA)₃”)购自阿法埃莎公司。乙酸亚铁 (“Fe(oac)₂”)购自西格玛奥德里奇公司。丙烯酸铁96% (“Fe(acr)₃”)购自阿法埃莎公司。2,4-戊二酮铁(III) (“Fe(PDO)₃”)购自盖勒斯特公司。粘度为90-120cst、商品名为DMS-S21 (“PDMS”)的硅烷醇封端的聚二甲基硅氧烷购自盖勒斯特公司。甲基三甲氧基硅烷 (“MTM”)和正丁基三甲氧基硅烷 lot7f-10749 (“nbts”)也购自盖勒斯特公司。以下每个实例所用的溶剂为甲苯、二甲基亚砷 (“DMSO”)或甲苯和DMSO的1:1体积比混合物。

实例1铁配体络合物的形成和缩合反应

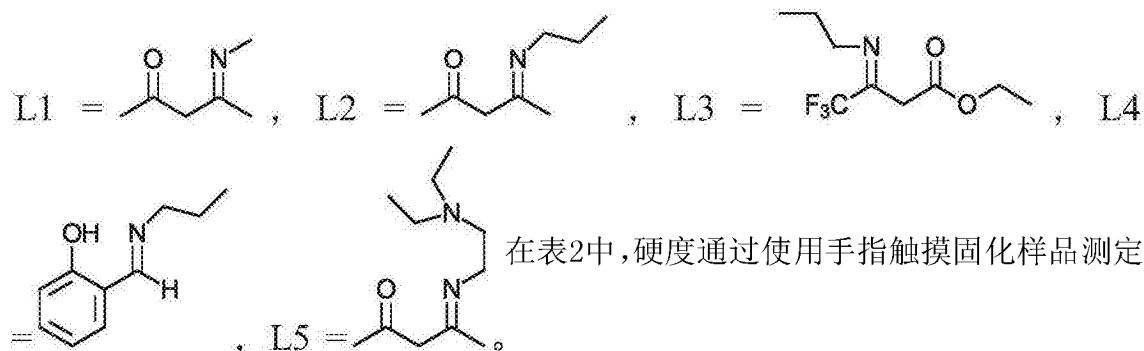
[0204] 前体溶液通过将前体(50重量%,购自英国柴郡的嘉达国际有限公司(Centec International Limited of Cheshire, U.K.))以0.2摩尔(M)浓度与甲苯混合来制备。通过将0.4摩尔(M)浓度的每种配体与甲苯混合来制备表1中示出的每种配体的溶液。然后将等体积的前体溶液和配体溶液混合在一起,在70℃下加热一小时形成反应产物。将30μL和60μL这些反应产物加入5mL小瓶中的0.136g甲基三甲氧基硅烷MTM/2.1g聚二甲基硅氧烷-二醇的混合物(室温下粘度为90cSt至120cSt)中。剧烈搅拌得到的包含组合物的小瓶1min(几百rpm,均匀混合各组合物)。然后将小瓶各自盖上穿孔板,置于维持在室温和50%相对湿度水平(RH)的恒湿箱中。48小时视觉粘度测量通过将样品与装有不同粘度参考标准品的小瓶在室温下进行并置视觉比较而测定。在将样品首先暴露于水分后48小时进行测量。基于最密切匹配的参考标准品的小瓶,指定各样品的视粘度测量值。参考标准品为不同粘度的DOW CORNING® 200流体 (“200流体”),它们可从美国密歇根州米德兰道康宁公司商购获得。视觉粘度描述及其对应的标准品在下表1中示出。0或1的值表明样品在48小时中未表现出

缩合反应。2至5的值表明缩合反应越来越多地发生。重复实验因多种因素而存在正常变化，诸如进行视觉粘度测量的操作者以及是否在不同的时间进行重复实验。

表1-视觉粘度测量

0-无变化	50cSt 200流体
1-略粘稠	500cSt 200流体
2-粘稠	1000cSt 200流体
3-非常粘稠	5000cSt 200流体
4-极其粘稠	50000cSt 200流体
5-不流动	未观察到流动

[0205] 表2显示了根据实例1使用如下所示的配体制备的样品的配体、金属前体、配体：金属比、反应条件(时间和温度)以及结果(48小时视觉粘度和外观)。表2显示了根据上述方法制备的六个配体和对应的铁络合物，以及样品中加入30或60微升(μL)催化剂时的48小时视觉粘度。作为对比，2-乙基己酸铁(III)和DBTDL也用作制备对照样品的催化剂。在表2中，



在表2中，硬度通过使用手指触摸固化样品测定。

表2-实例

样品	催化剂	30 μL		60 μL	
		粘度	硬度	粘度	硬度
1	Fe-2EHA/L1 = 1 : 2	5	S	5	H
2	Fe-2EHA/L2 = 1 : 2	5	MH	5	H
3	Fe-2EHA/L3 = 1 : 2	5	S	5	MH
4	Fe-2EHA/L4 = 1 : 2	5	MH	5	H
5	Fe-2EHA/L5 = 1 : 2	5	MH	5	MH
Ref 1	Fe-2EHA	5	S, S	5	S, S
Ref 2	DBTDL	5	S	5	H

[0206] 对于表2中的各配体，制备了阴性对样品，其中除了不使用前体外，根据实例1的方法对配体进行测试。在各情况下，48小时视觉粘度值均为1。

[0207] 实例表明，上文所述用于成分(A)的并且如本文所述测试的催化剂能够催化缩合反应。本文所述的组合物可以不含锡催化剂，诸如上文所述的那些。不希望受理论束缚，据认为，与含锡催化剂的相同组合物相比，本文所述的作为成分(A)的催化剂可在一些缩合反应可固化组合物中提供替代的、相当的或更好的固化性能。

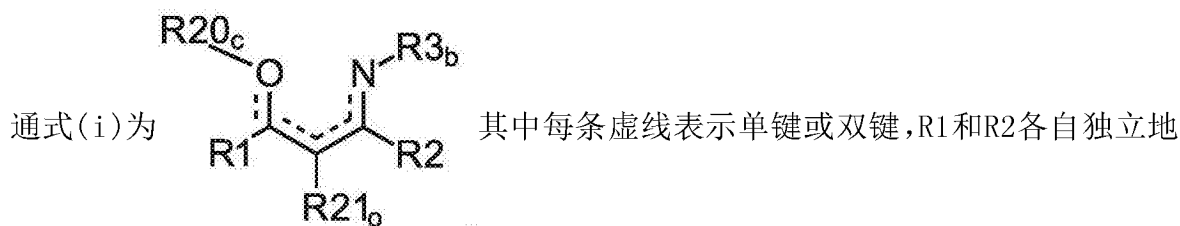
[0208] 在本发明的一个实施例中，组合物包含：

(A)催化有效量的成分的反应的催化活性反应产物，所述成分包括

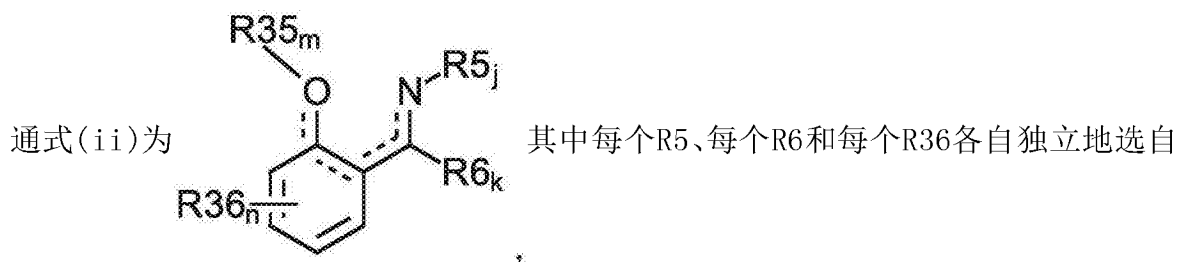
成分i)，通式M-A_n的金属前体，其中M为选自Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、

Nd、Sm、Er和Yb的一个金属原子,每个A独立地为可取代的取代基,并且下标a为1至针对M所选的金属原子的最大化合价数;以及

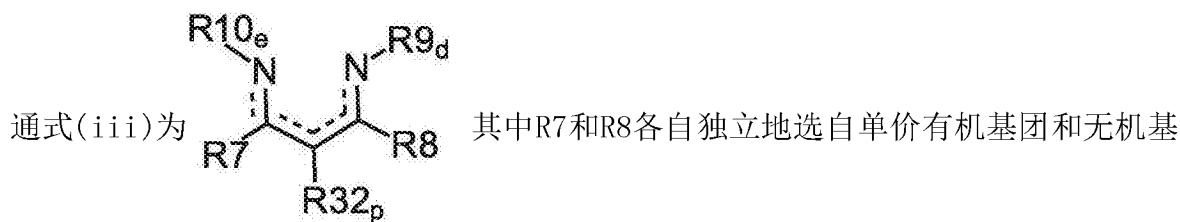
成分ii),配体,其选自通式(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)的配体及其两者或更多者的组合,其中



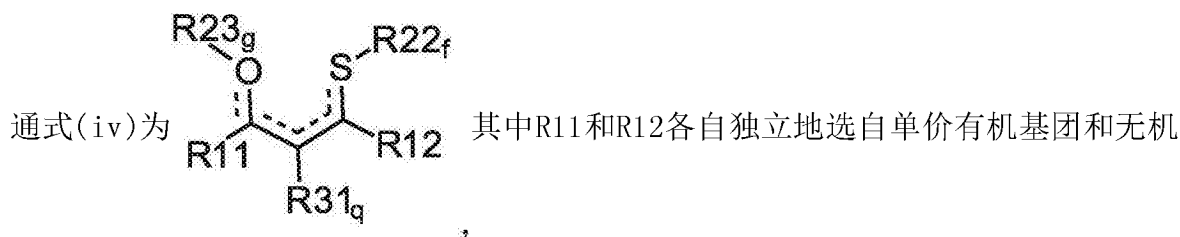
选自单价有机基团和无机基团;每个R3独立地选自H、单价有机基团、无机基团和卤素;下标b为1或2;每个R20独立地为H或单价有机基团;下标c为0或1;下标o为1或2;并且每个R21独立地为H或单价有机基团;



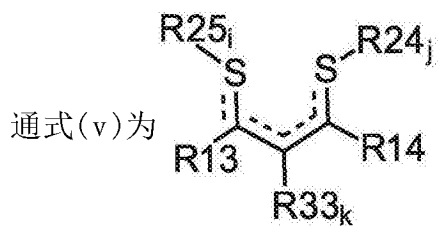
H、单价有机基团、无机基团和卤素,每个R35独立地为H或单价有机基团,下标j为1或2,下标k为1或2,下标m为0或1,并且下标n为0至4;



团,R9和R10各自独立地选自H、单价有机基团和无机基团,下标d和下标e各自独立地为1或2,每个R32独立地为H或单价有机基团,并且下标p为1或2;

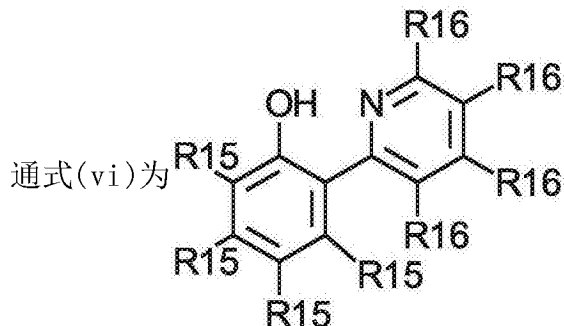


基团,R22和R23各自独立地选自H和单价有机基团,下标f和下标g各自独立地为0或1,每个R31独立地为H或单价有机基团,并且下标q为1或2;



其中R13和R14各自独立地选自单价有机基团和无机

基团,每个R24和每个R25各自独立地选自单价有机基团和H,下标h和下标i各自独立地为0或1,每个R33独立地选自单价有机基团和H,并且下标k为1或2;并且



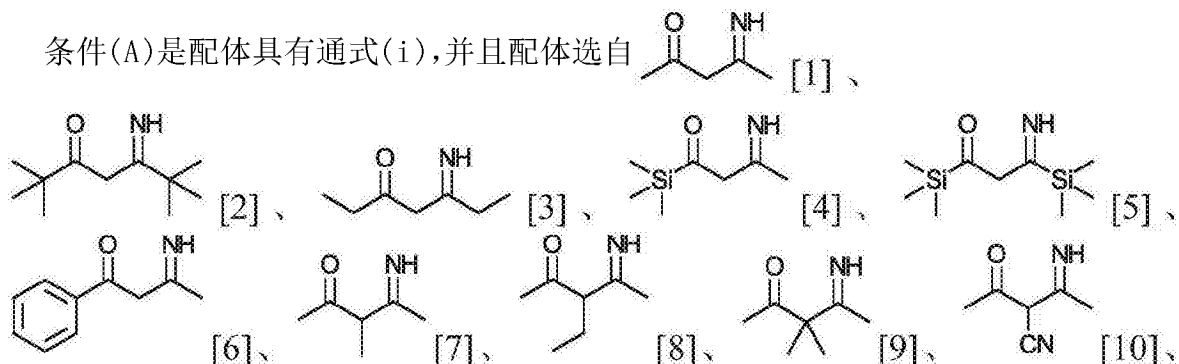
其中每个R15和每个R16各自独立地选自H和

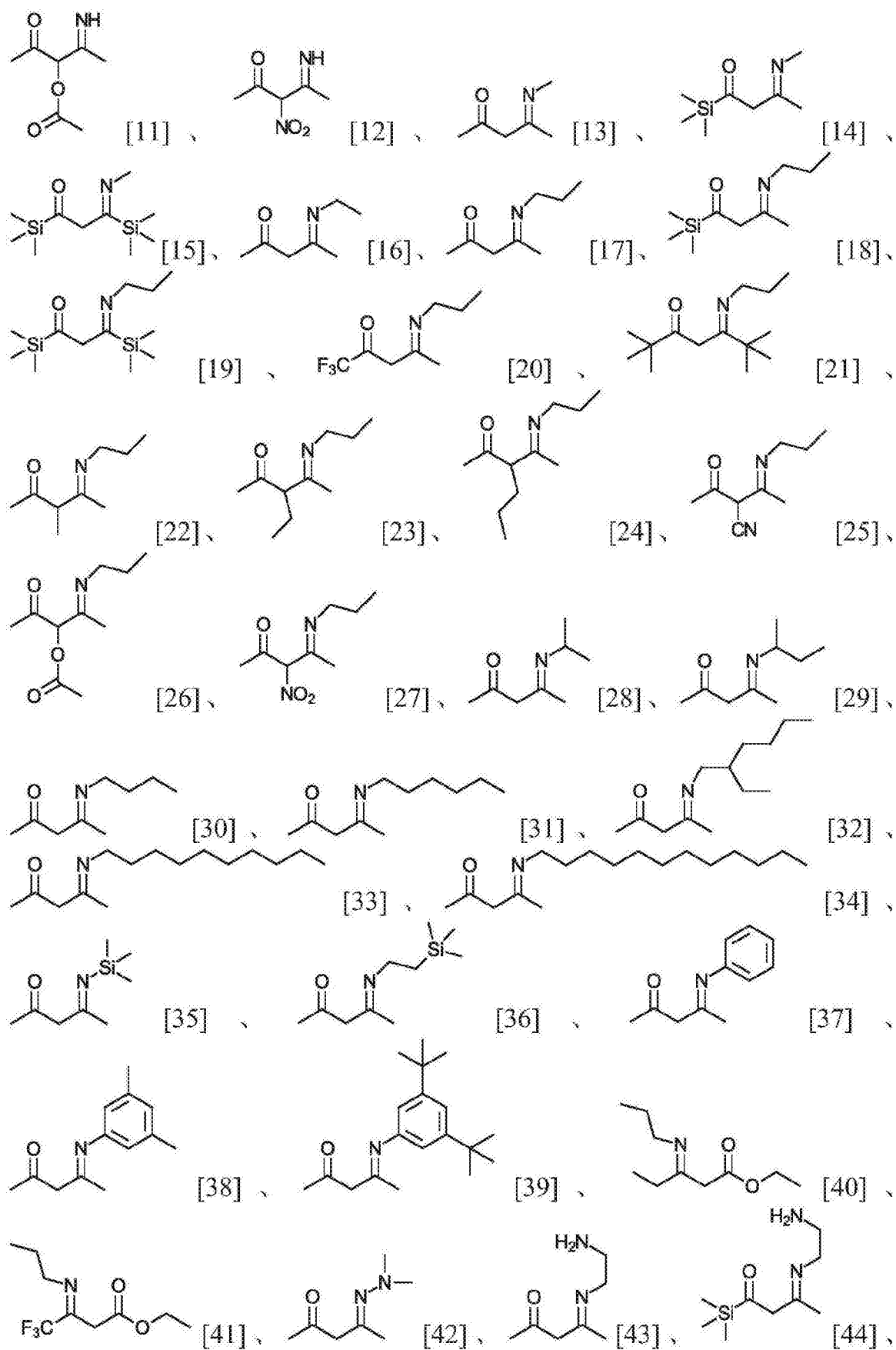
单价有机基团;以及

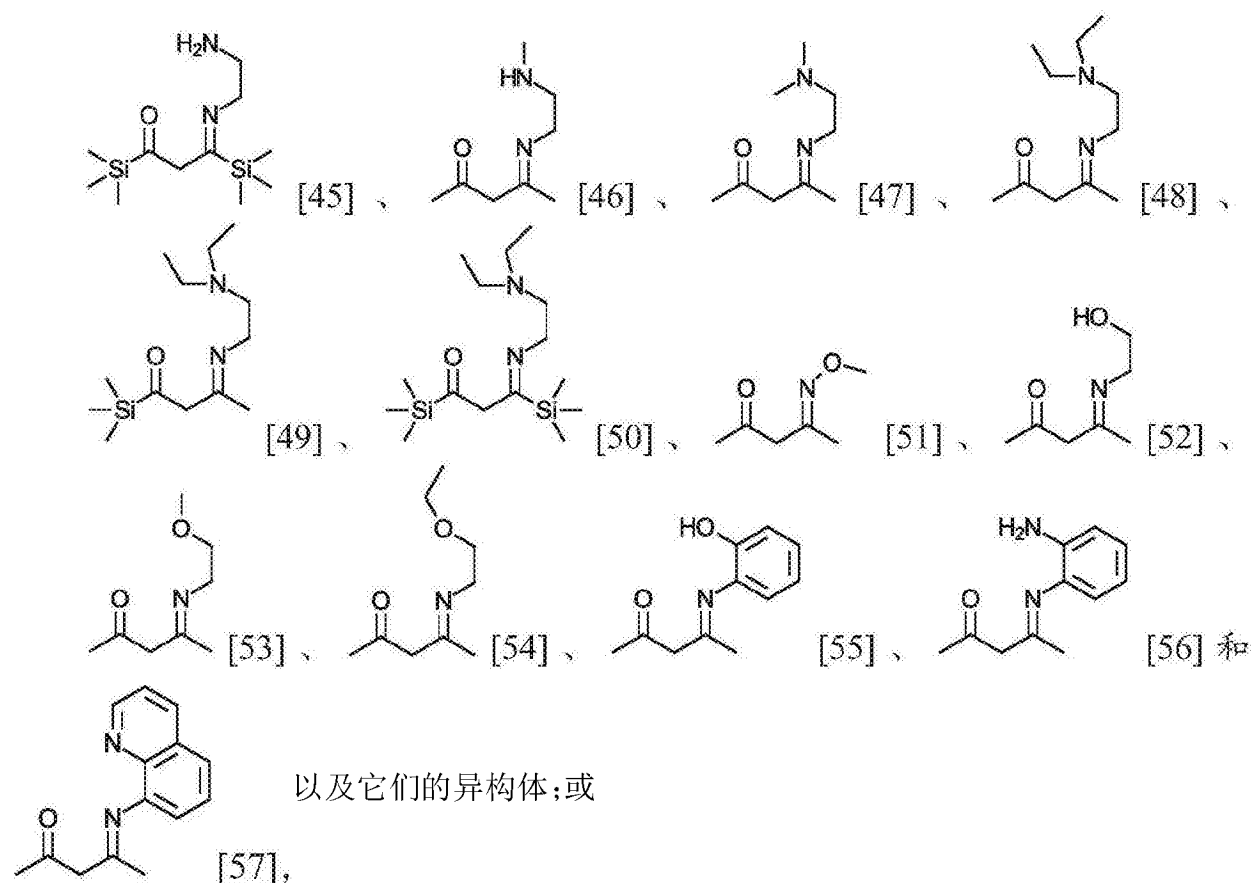
(B)平均每个分子具有一个或多个可水解取代基的含硅基体聚合物。

[0209] 在第二实施例中,满足条件(A)至(F)中的一者,其中:

条件(A)是配体具有通式(i),并且配体选自

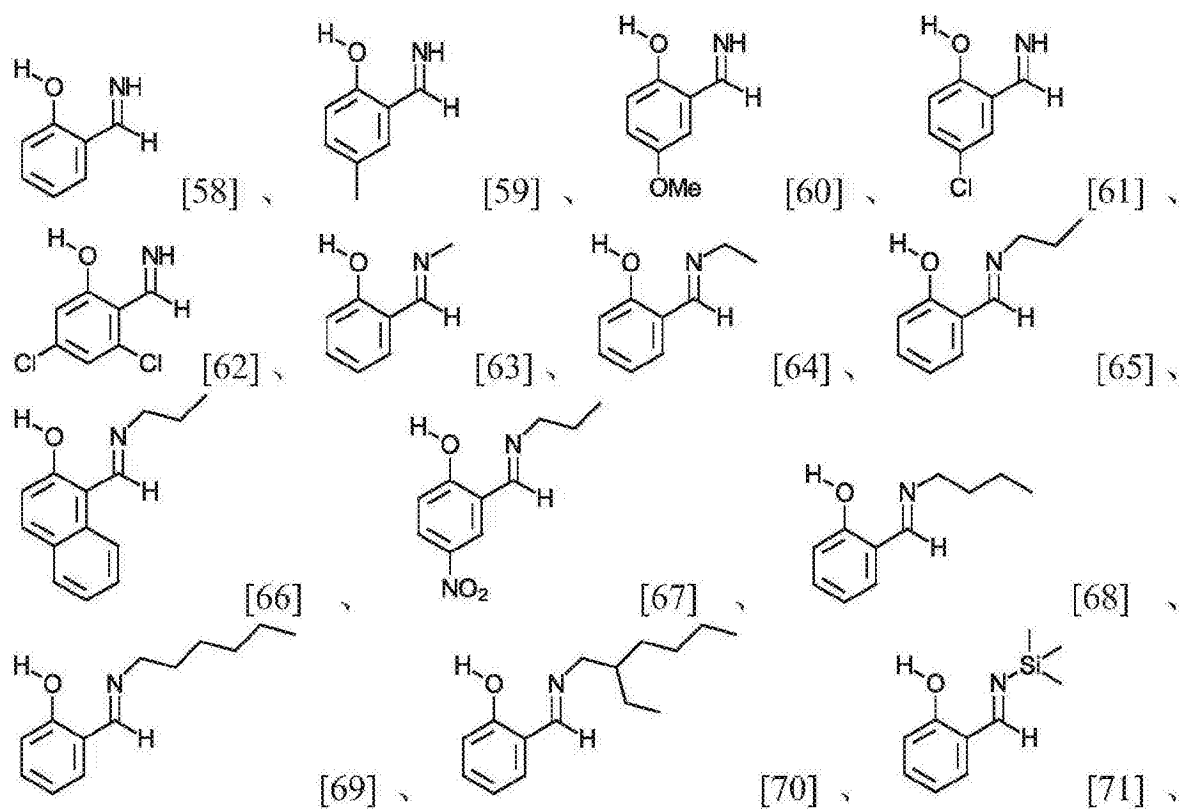


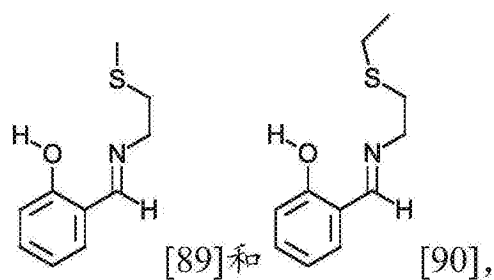
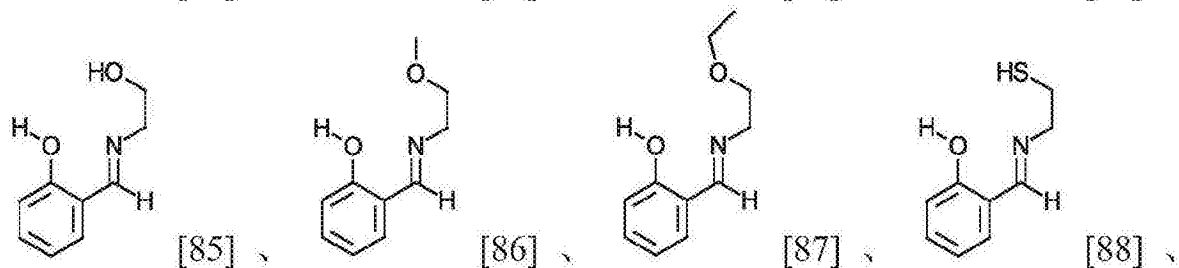
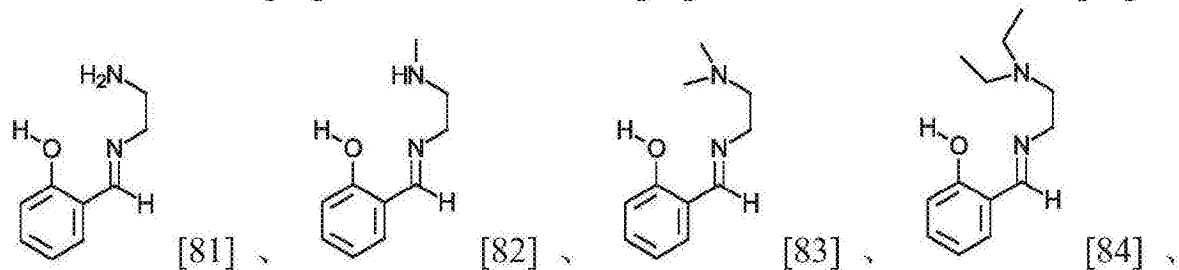
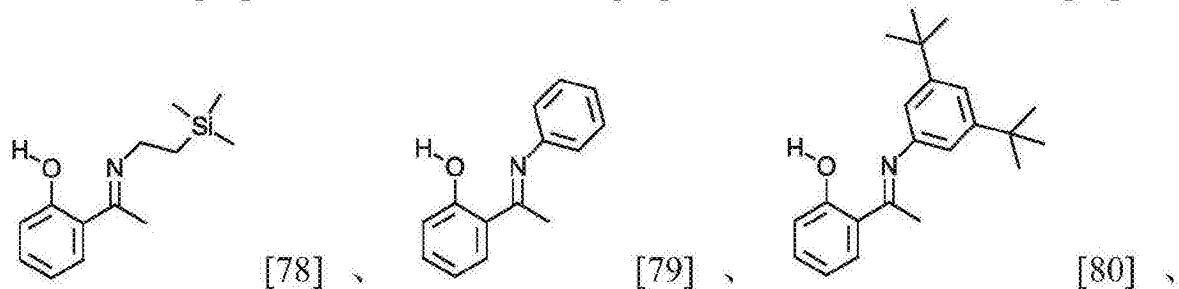
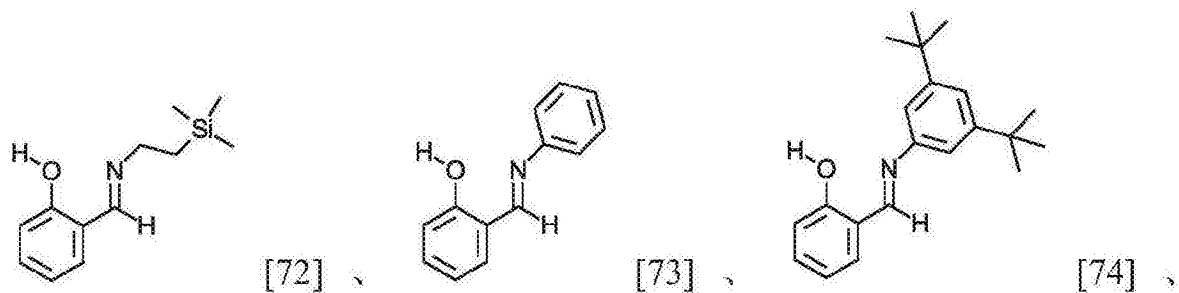




以及它们的异构体;或

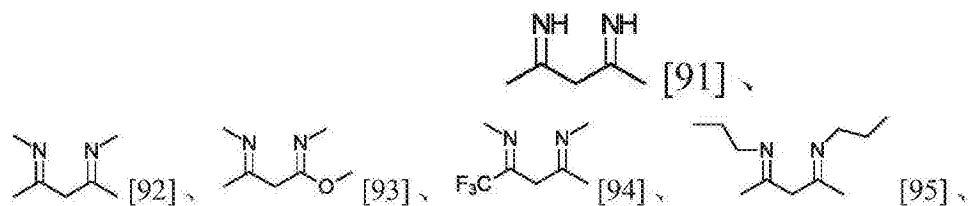
条件(B)是配体具有通式(ii),并且配体选自

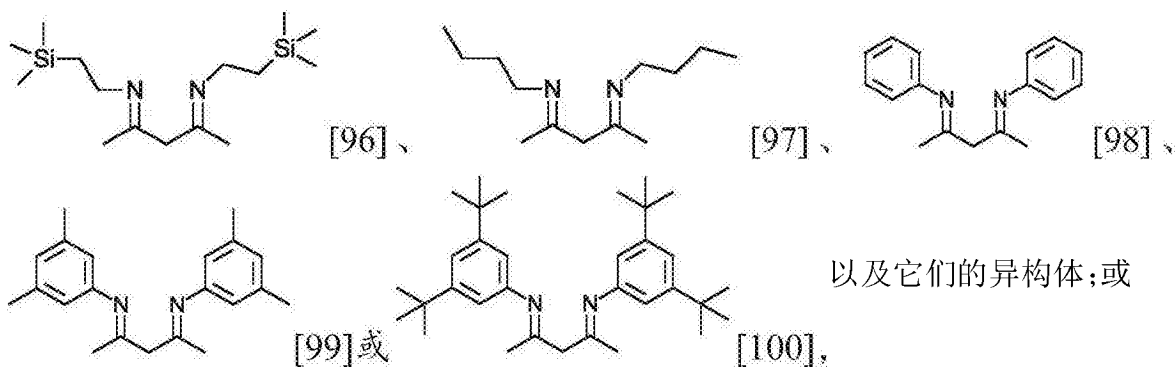




以及它们的异构体;或

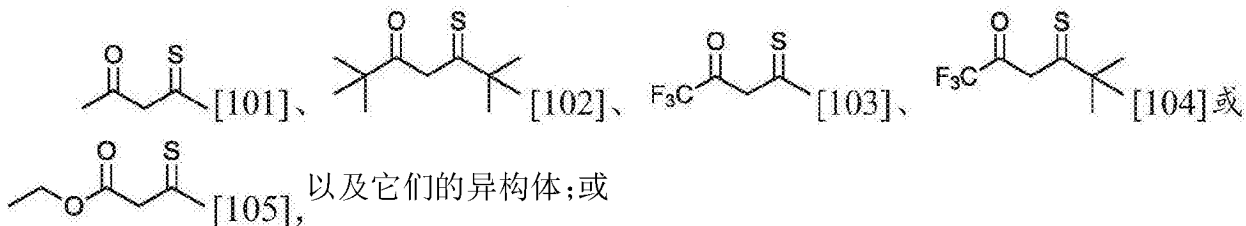
条件(C)是配体具有通式(iii),并且配体选自





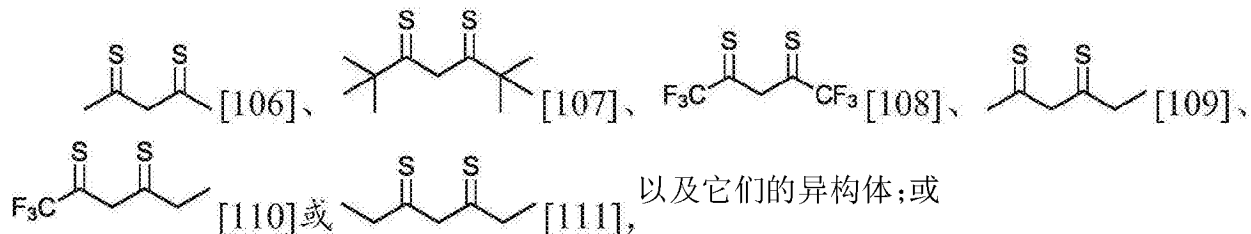
以及它们的异构体;或

条件(D)是配体具有通式(iv),并且配体选自



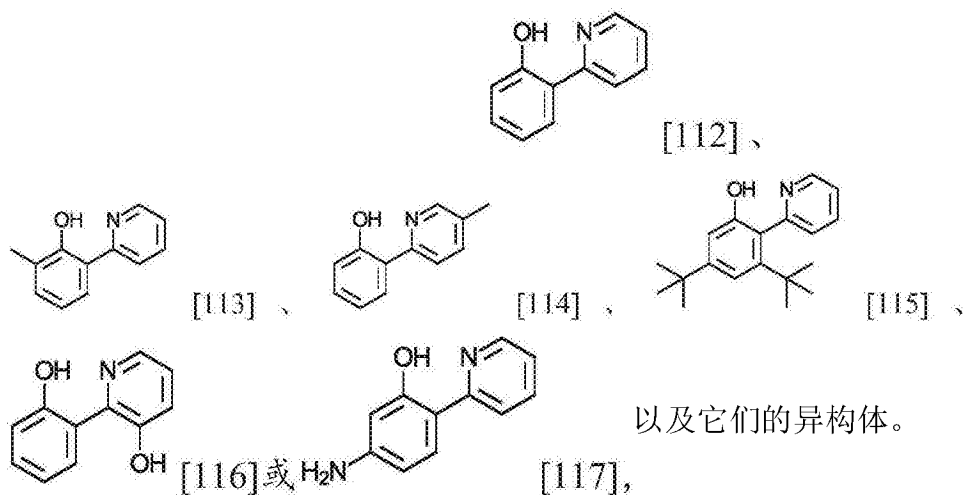
以及它们的异构体;或

条件(E)是配体具有通式(v),并且配体选自



以及它们的异构体;或

条件(F)是配体具有通式(vi),并且配体选自



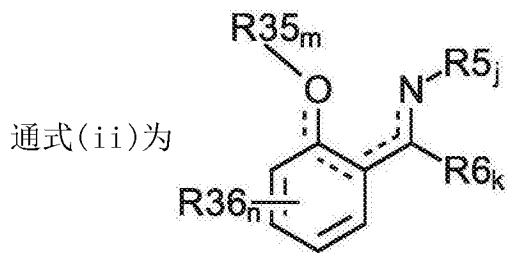
以及它们的异构体。

[0210] 在第三实施例中,组合物包含:

(A)催化有效量的成分的反应的催化活性反应产物,所述成分包括

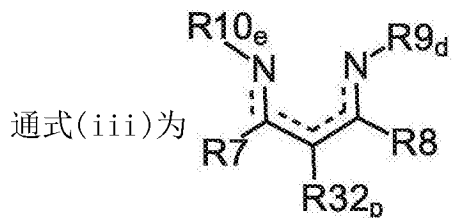
成分i),通式M-A_a的金属前体,其中M为选自Al、Fe、Ti、Zr、Hf、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb的一个金属原子,每个A独立地为可取代的取代基,并且下标a为1至针对M所选的金属原子的最大化合价数;以及

成分ii),配体,其选自通式(ii)、(iii)、(iv)、(v)的配体及其两者或更多者的组合,其中



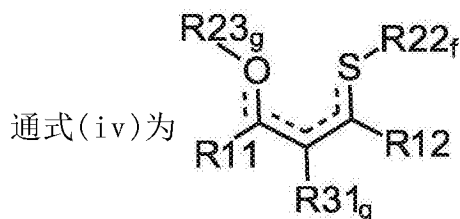
其中每个R5、每个R6和每个R36各自独立地选自

H、单价有机基团、无机基团和卤素,每个R35独立地为H或单价有机基团,下标j为1或2,下标k为1或2,下标m为0或1,并且下标n为0至4;



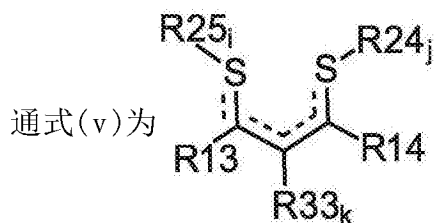
其中R7和R8各自独立地选自单价有机基团和无机基

团,R9和R10各自独立地选自H、单价有机基团和无机基团,下标d和下标e各自独立地为1或2,每个R32独立地为H或单价有机基团,并且下标p为1或2;



其中R11和R12各自独立地选自单价有机基团和无

机基团,R22和R23各自独立地选自H和单价有机基团,下标f和下标g各自独立地为0或1,每个R31独立地为H或单价有机基团,并且下标q为1或2;



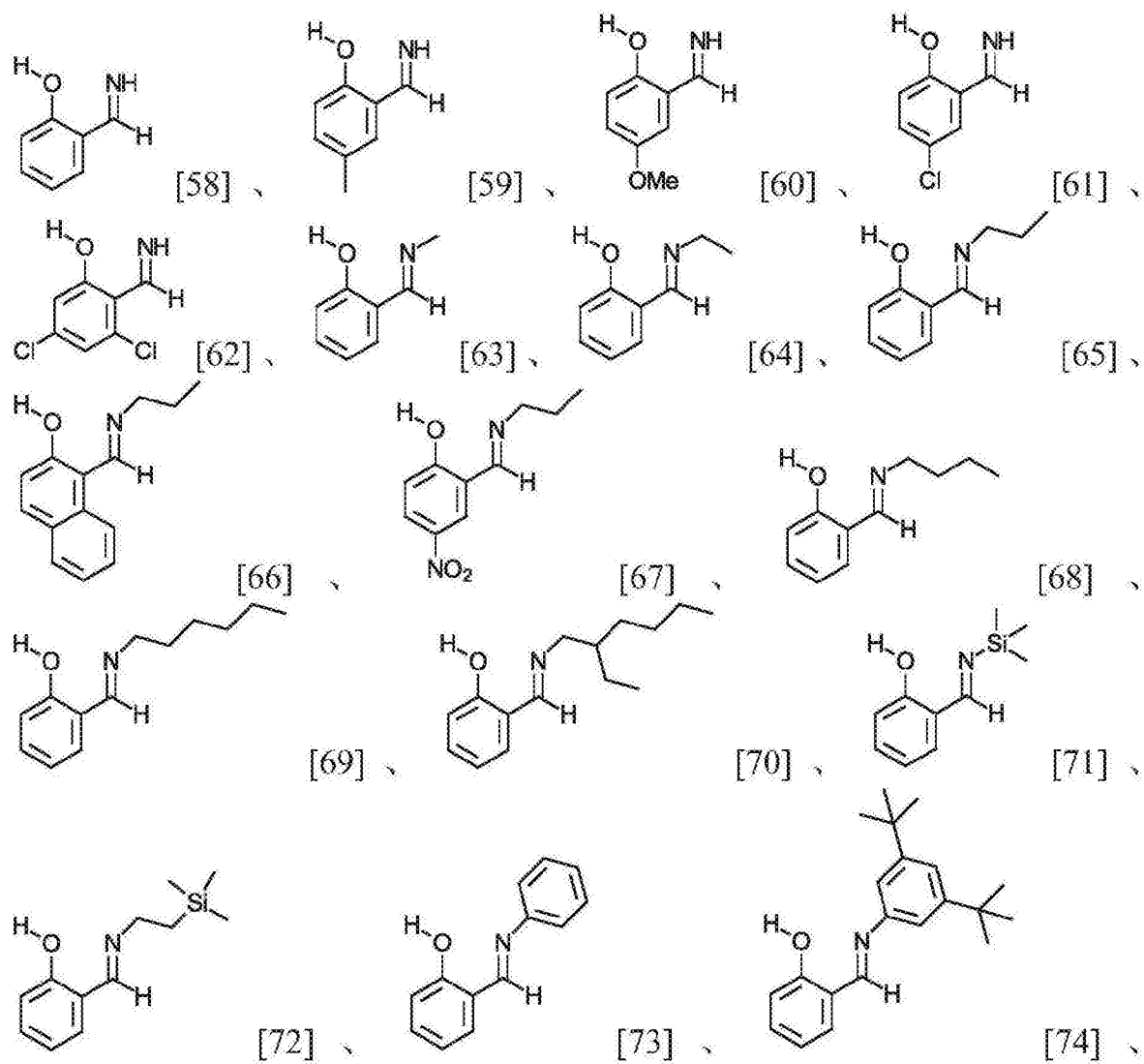
其中R13和R14各自独立地选自单价有机基团和无机

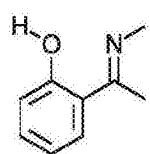
基团,每个R24和每个R25各自独立地选自单价有机基团和H,下标h和下标i各自独立地为0或1,每个R33独立地选自单价有机基团和H,并且下标k为1或2;以及

(B)平均每个分子具有一个或多个可水解取代基的含硅基体聚合物。

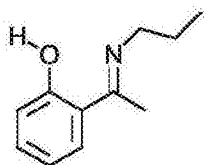
[0211] 在第四实施例中,满足条件(A)至(D)中的一者,其中:

条件(A)是配体具有通式(ii),并且配体选自

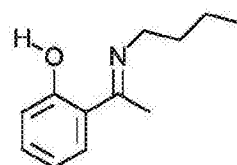




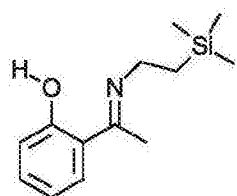
[75]、



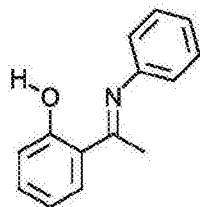
[76]、



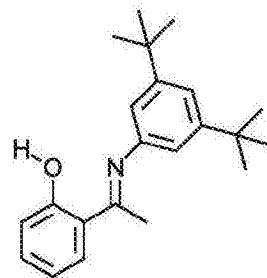
[77]、



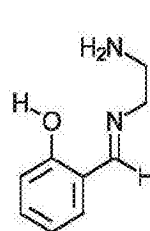
[78]、



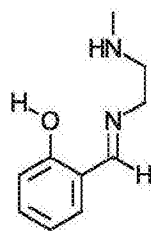
[79]、



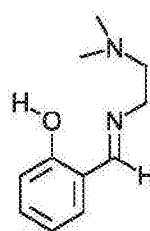
[80]、



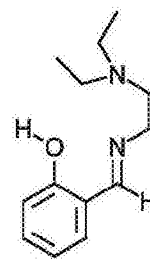
[81]、



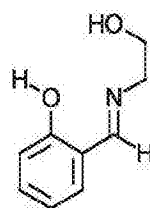
[82]、



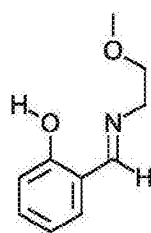
[83]、



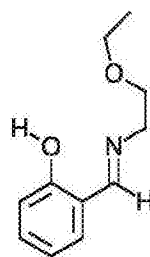
[84]、



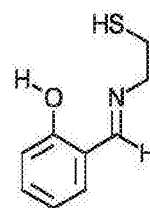
[85]、



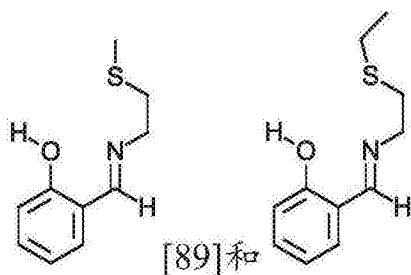
[86]、



[87]、



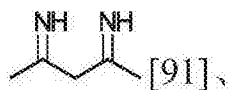
[88]、



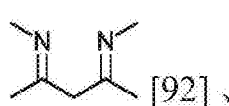
[89]和[90]、

以及它们的异构体;或

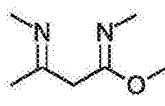
条件(B)是所述配体具有通式(iii),并且所述配体选自



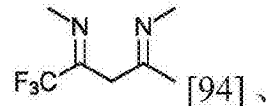
[91]、



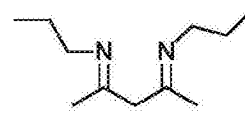
[92]、



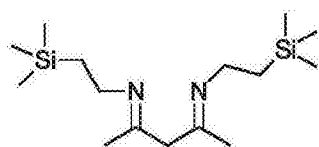
[93]、



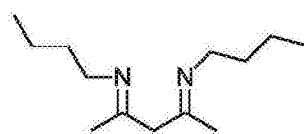
[94]、



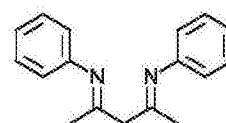
[95]、



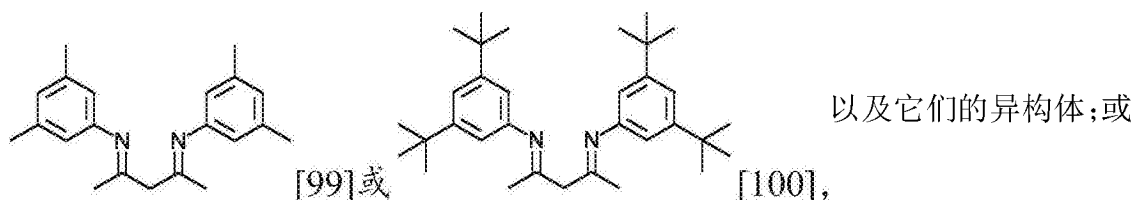
[96]、



[97]、

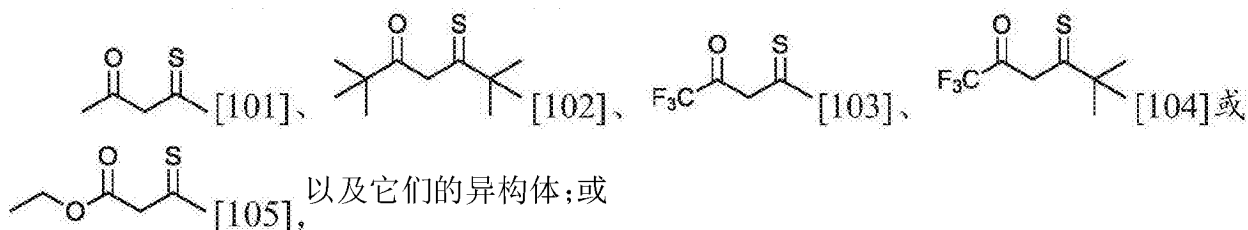


[98]、



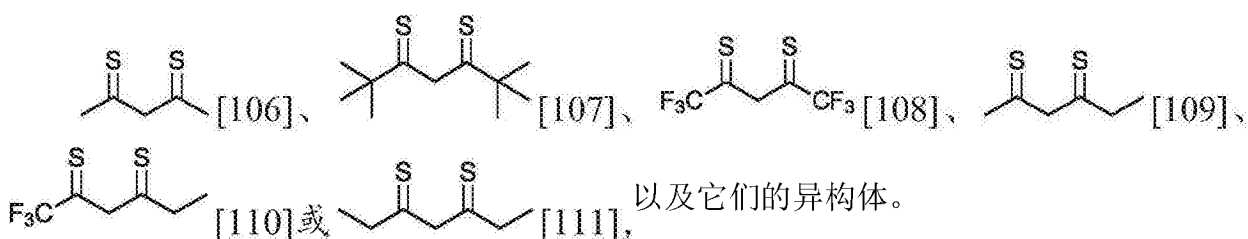
以及它们的异构体;或

条件(C)是配体具有通式(iv),并且配体选自



以及它们的异构体;或

条件(D)是配体具有通式(v),并且配体选自



以及它们的异构体。

[0212] 在第五实施例中,M为Fe,并且下标a为2或3。

[0213] 在第六实施例中,上述组合物中的任一者还包含不同于成分(A)和(B)的至少一种另外的成分,其中所述至少一种另外的成分选自:(C)交联剂;(D)干燥剂;(E)增量剂、增塑剂或它们的组合;(F)填料;(G)处理剂;(H)杀生物剂;(J)阻燃剂;(K)表面改性剂;(L)增链剂;(M)封端剂;(N)非反应性粘合剂;(O)抗老化添加剂;(P)释水剂;(Q)颜料;(R)流变添加剂;(S)载体;(T)增粘剂;(U)腐蚀抑制剂;以及它们的组合。

[0214] 在第七实施例中,当根据实例2的方法测试时,上述组合物中的任一者的缩合反应生成视觉粘度值在2至5的范围内的反应产物。

[0215] 在第八实施例中,上述组合物中的任一者根据如下方法制备,该方法包括将包含成分(A)和成分(B)的成分混合,以制成组合物。

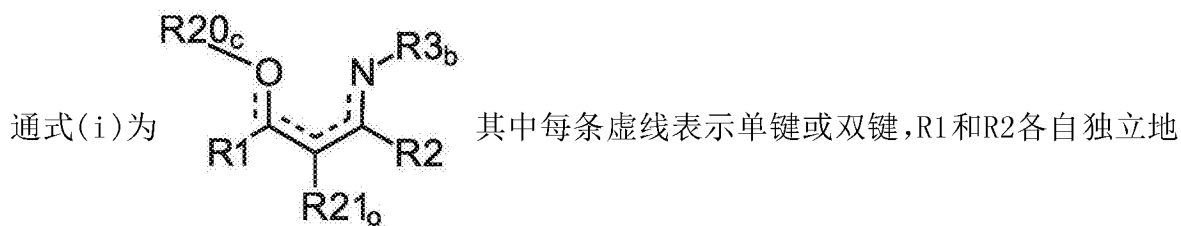
[0216] 在第九实施例中,第七实施例的方法还包括将组合物暴露于水分中,以制备反应产物。

[0217] 在第十实施例中,第八实施例的方法制备的反应产物具有选自树胶、凝胶、橡胶和树脂的形式。

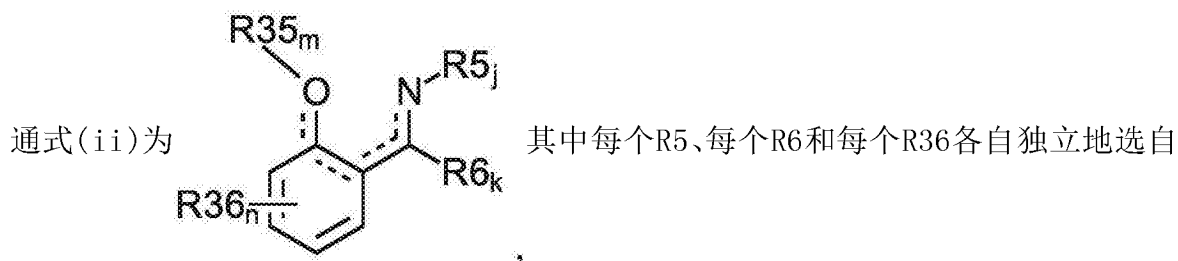
[0218] 在第十一实施例中,方法包括使成分发生反应,该成分包括:

成分i),通式M-A_a的金属前体,其中M为选自Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Ce、Sm和Yb的一个金属原子,每个A独立地为可取代的取代基,并且下标a为1至针对M所选的金属原子的最大化合价数;以及

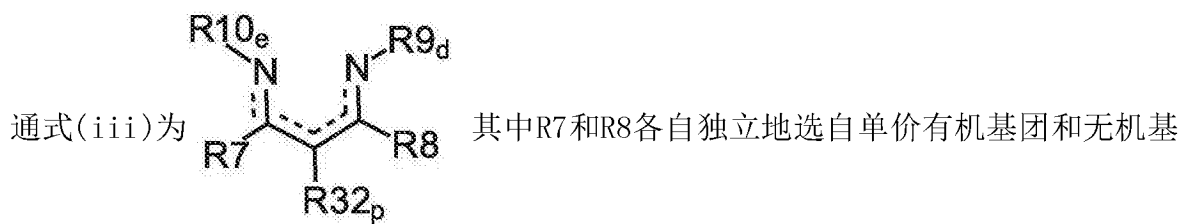
成分ii),配体,其选自通式(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)的配体及其两者或更多者的组合,其中



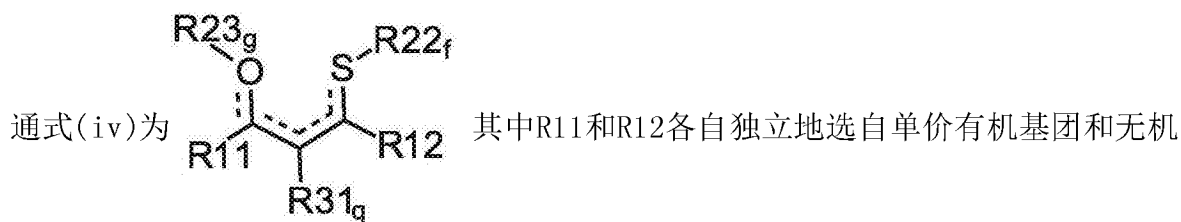
选自单价有机基团和无机基团;每个R3独立地选自H、单价有机基团、无机基团和卤素;下标b为1或2;每个R20独立地为H或单价有机基团;下标c为0或1;下标o为1或2;并且每个R21独立地为H或单价有机基团;



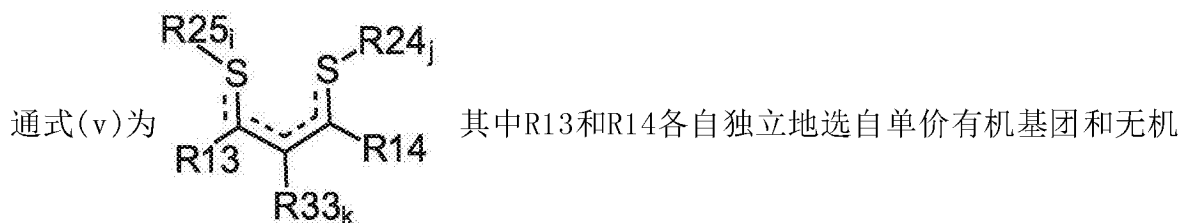
H、单价有机基团、无机基团和卤素,每个R35独立地为H或单价有机基团,下标j为1或2,下标k为1或2,下标m为0或1,并且下标n为0至4;



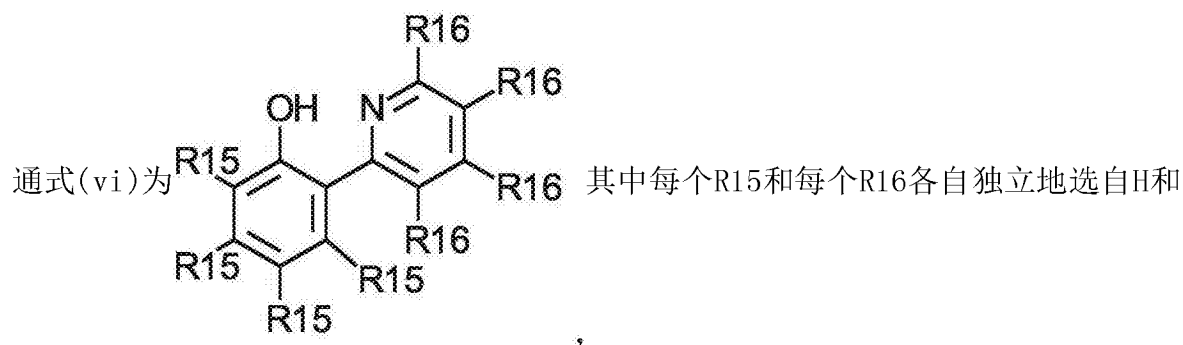
团,R9和R10各自独立地选自H、单价有机基团和无机基团,下标d和下标e各自独立地为1或2,每个R32独立地为H或单价有机基团,并且下标p为1或2;



基团,R22和R23各自独立地选自H和单价有机基团,下标f和下标g各自独立地为0或1,每个R31独立地为H或单价有机基团,并且下标q为1或2;



基团,每个R24和每个R25各自独立地选自单价有机基团和H,下标h和下标i各自独立地为0或1,每个R33独立地选自单价有机基团和H,并且下标k为1或2;并且

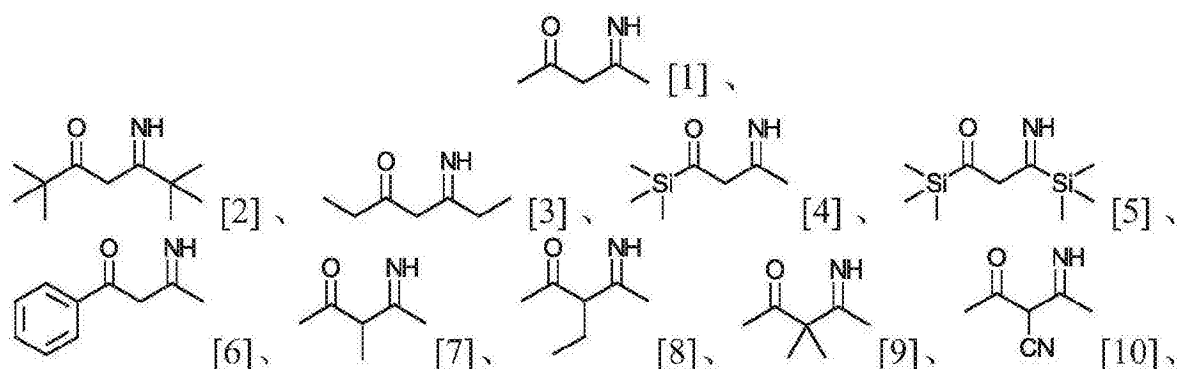


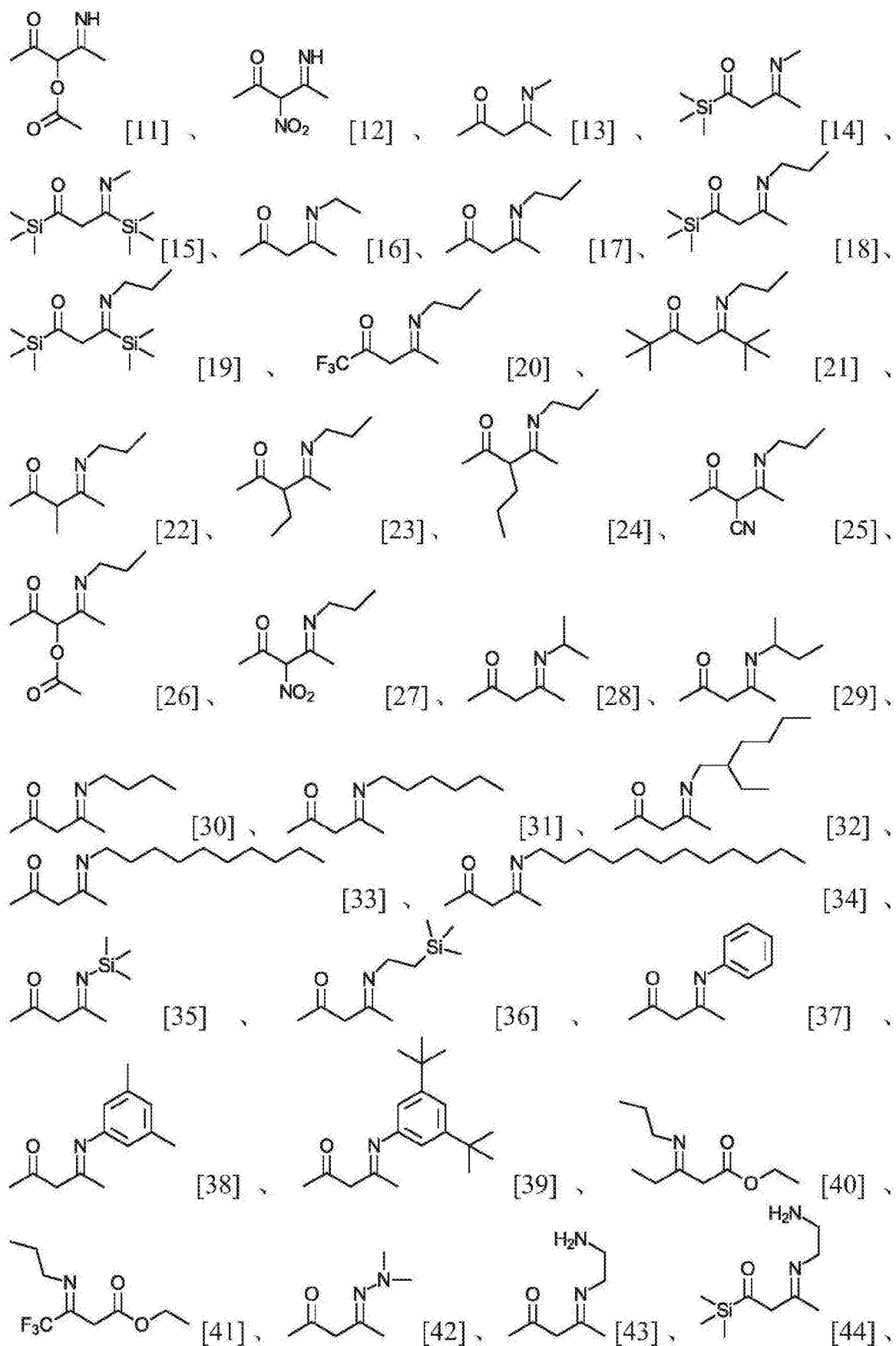
单价有机基团；

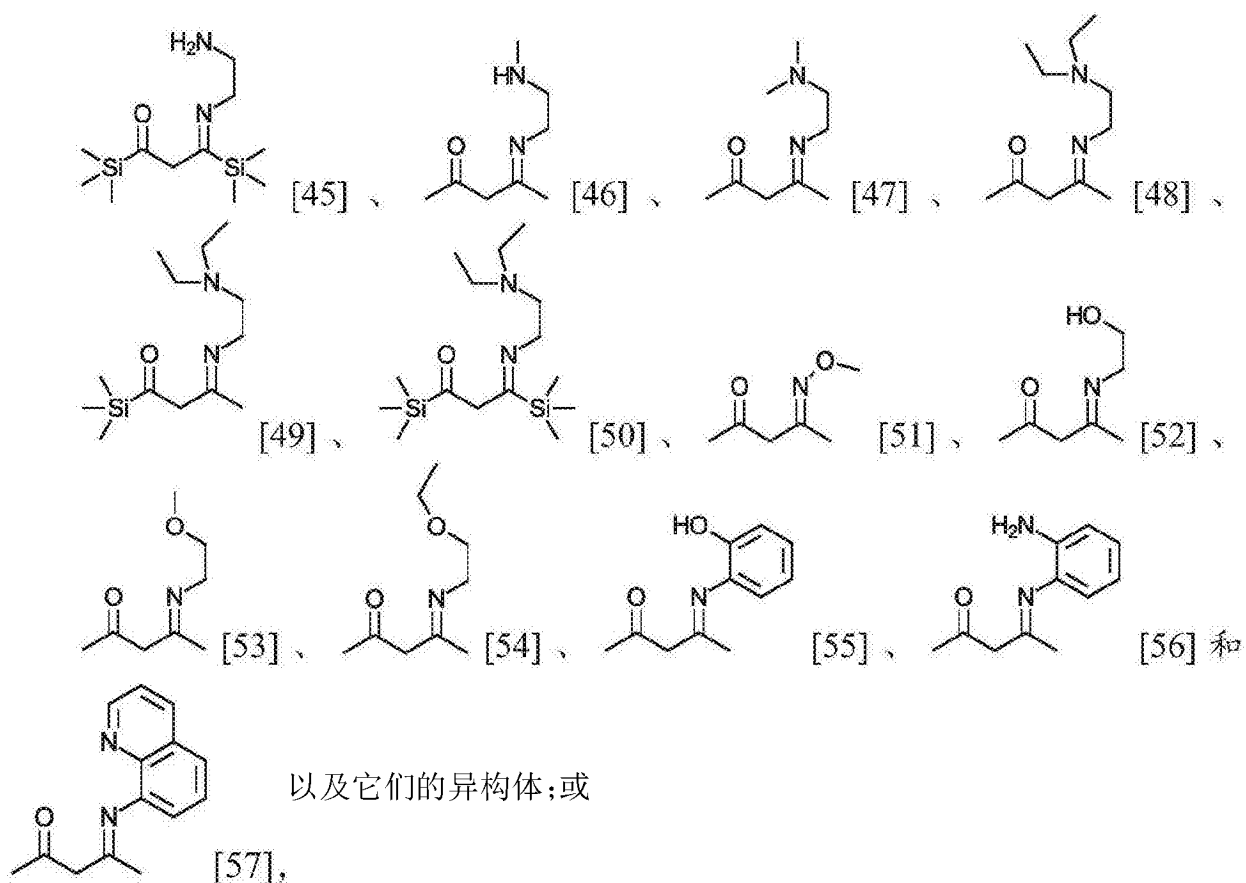
从而制得包含金属-配体络合物的反应产物。

[0219] 在第十二实施例中,满足条件(A)至(F)中的一者,其中:

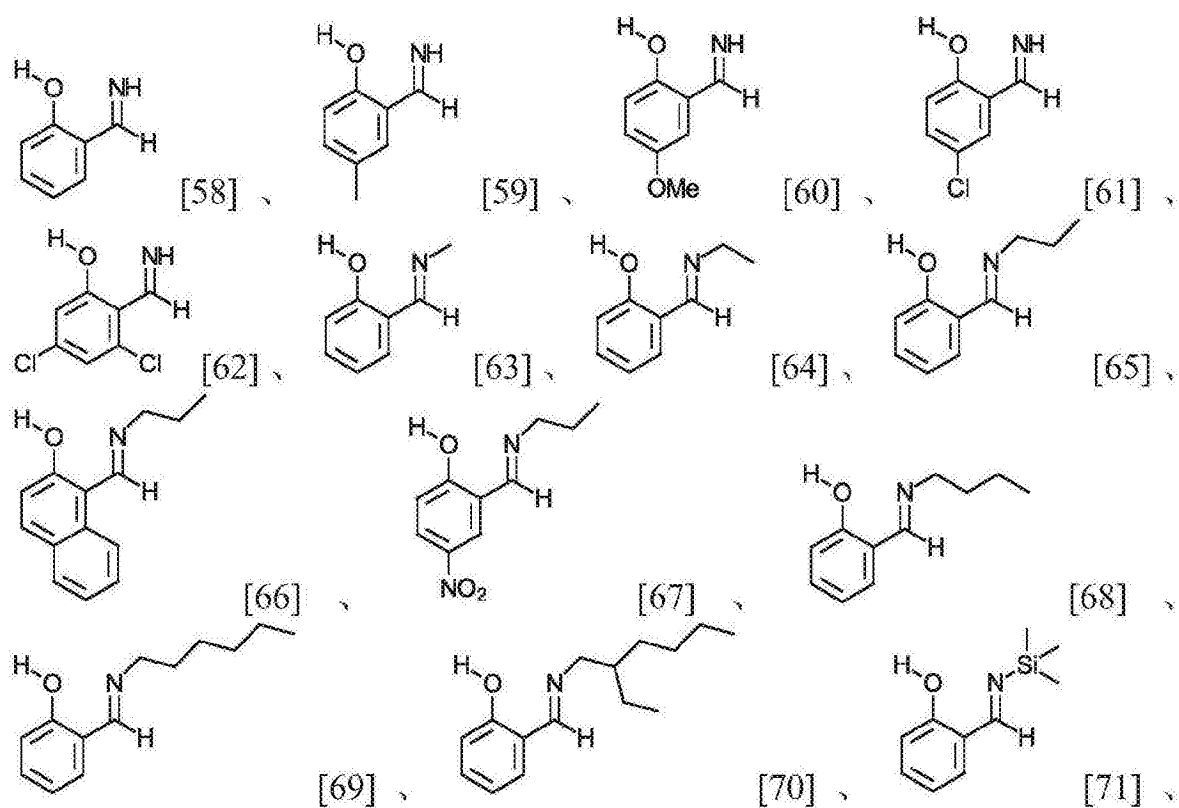
条件(A)是配体具有通式(i),并且配体选自

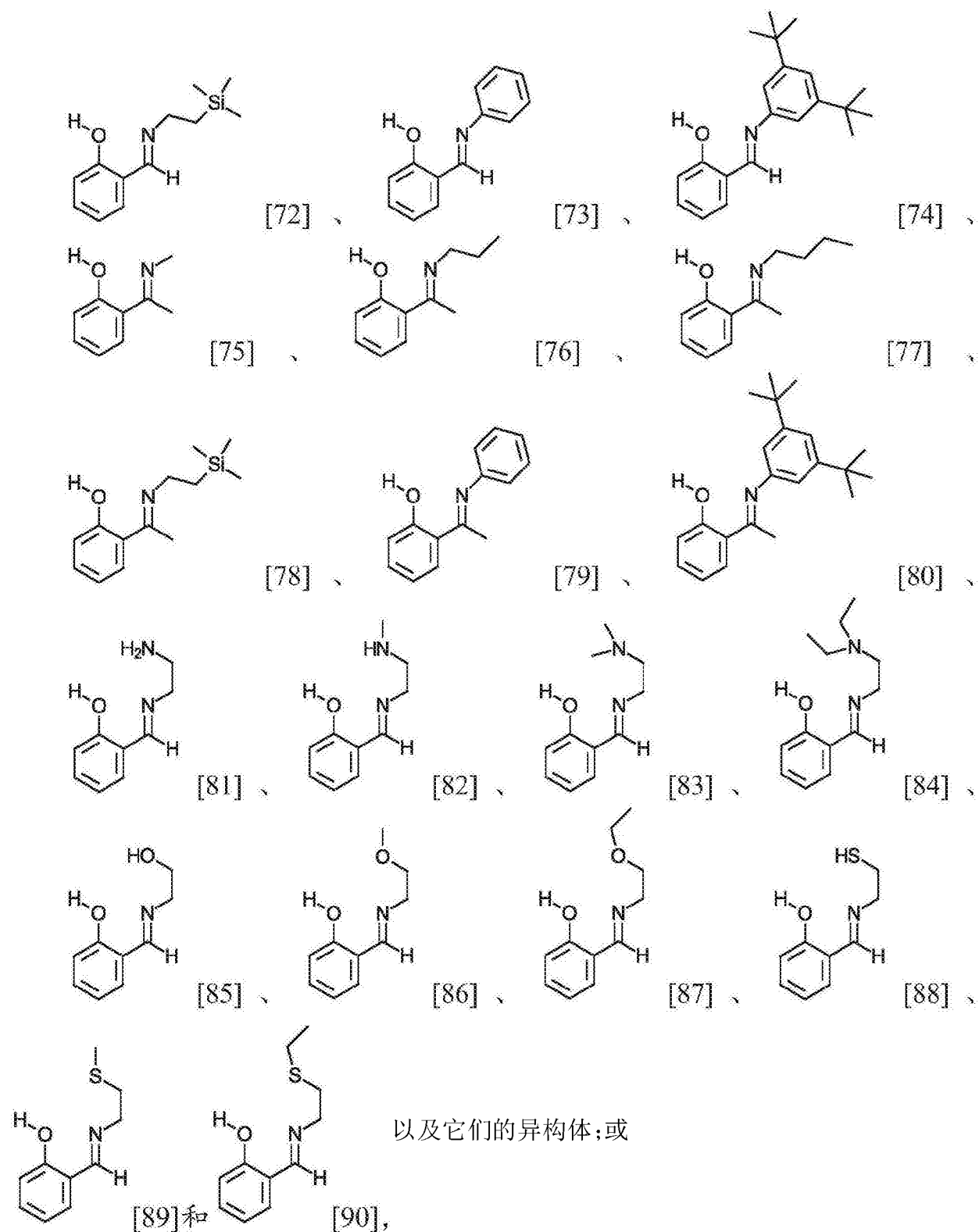




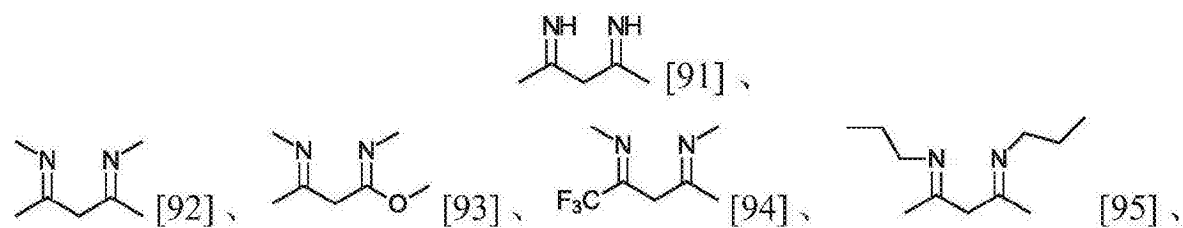


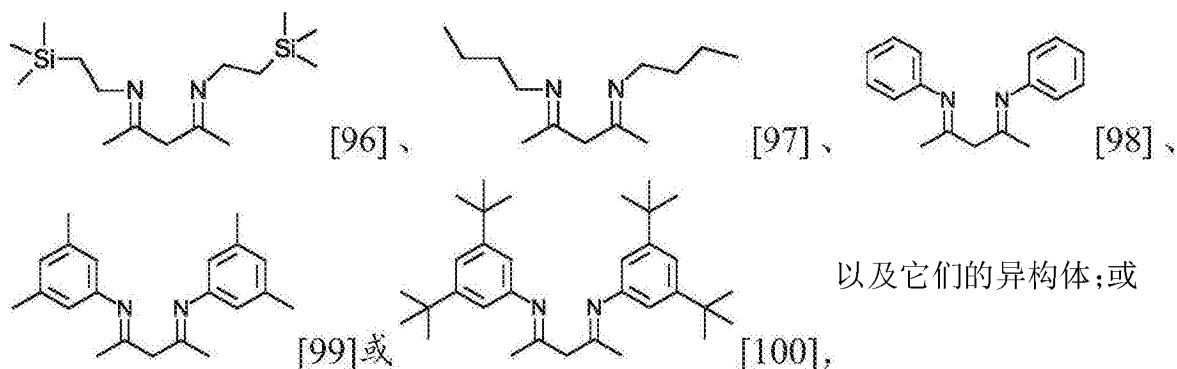
条件(B)是配体具有通式(ii),并且配体选自



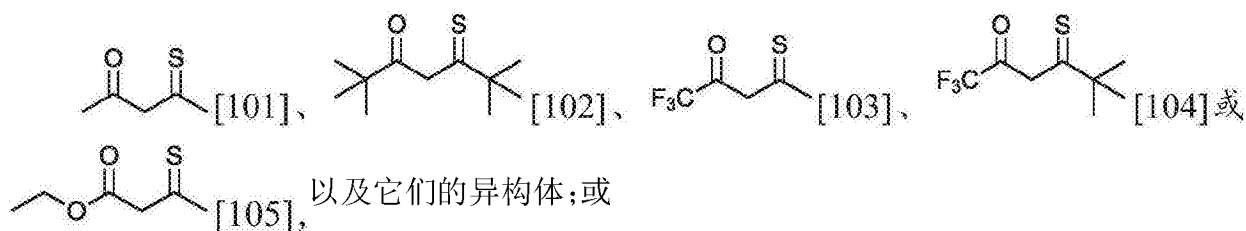


条件(C)是配体具有通式(iii),并且配体选自

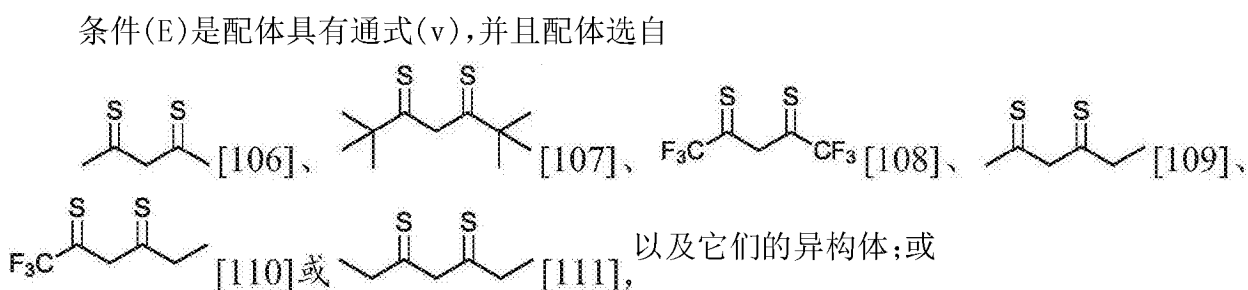




以及它们的异构体;或

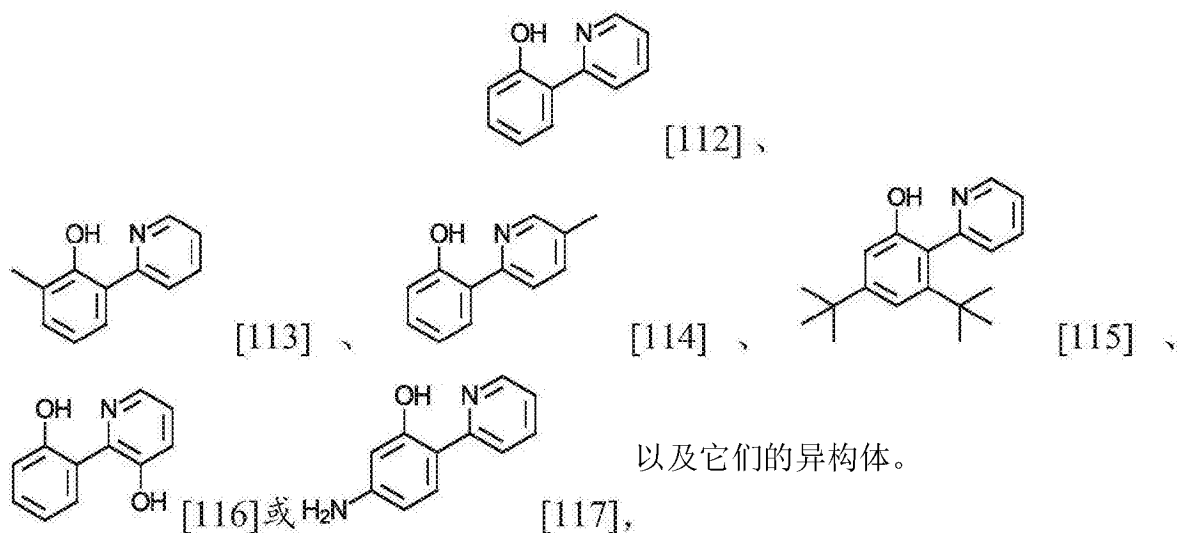


以及它们的异构体;或



以及它们的异构体;或

条件(F)是配体具有通式(vi),并且配体选自



以及它们的异构体。

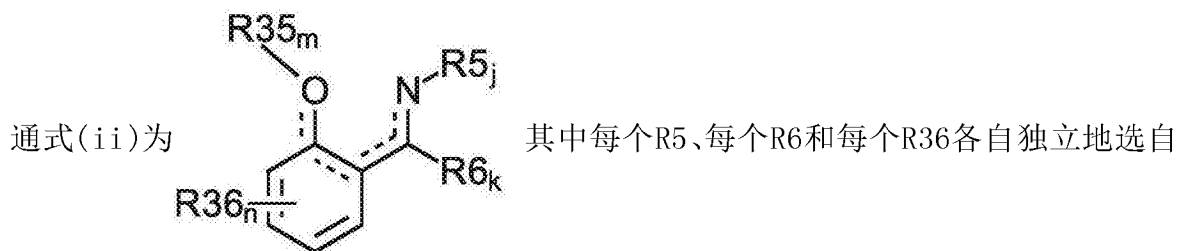
[0220] 在第十三实施例中,方法包括使成分发生反应,该成分包括:

(A)催化有效量的成分的反应的催化活性反应产物,所述成分包括

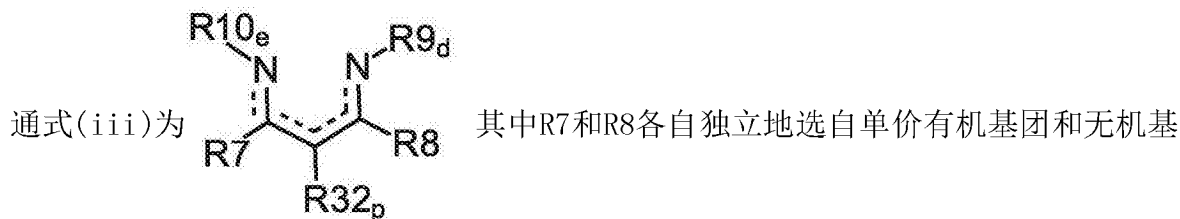
成分i),通式M-A_a的金属前体,其中M为选自Al、Fe、Ti、Zr、Hf、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er和Yb的一个金属原子,每个A独立地为可取代的取代基,并且下标a为1至针对M所选的金属原子的最大化合价数;以及

成分ii),配体,其选自通式(ii)、(iii)、(iv)、(v)的配体及其两者或更多者的组合,其

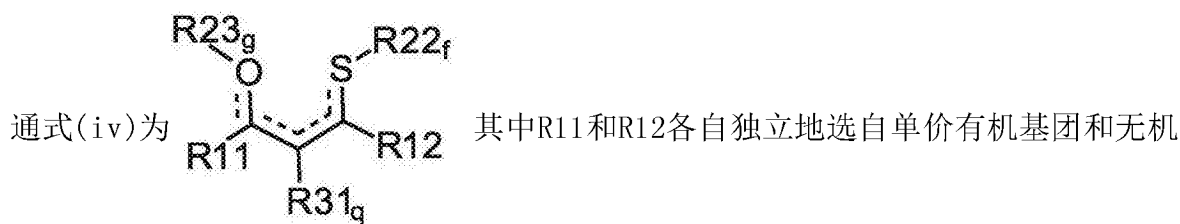
中



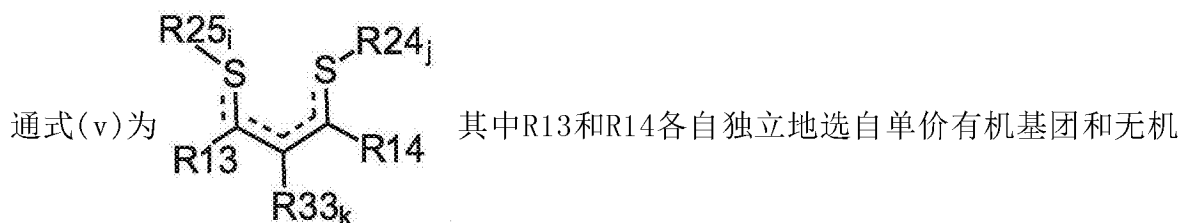
H、单价有机基团、无机基团和卤素,每个R35独立地为H或单价有机基团,下标j为1或2,下标k为1或2,下标m为0或1,并且下标n为0至4;



团,R9和R10各自独立地选自H、单价有机基团和无机基团,下标d和下标e各自独立地为1或2,每个R32独立地为H或单价有机基团,并且下标p为1或2;



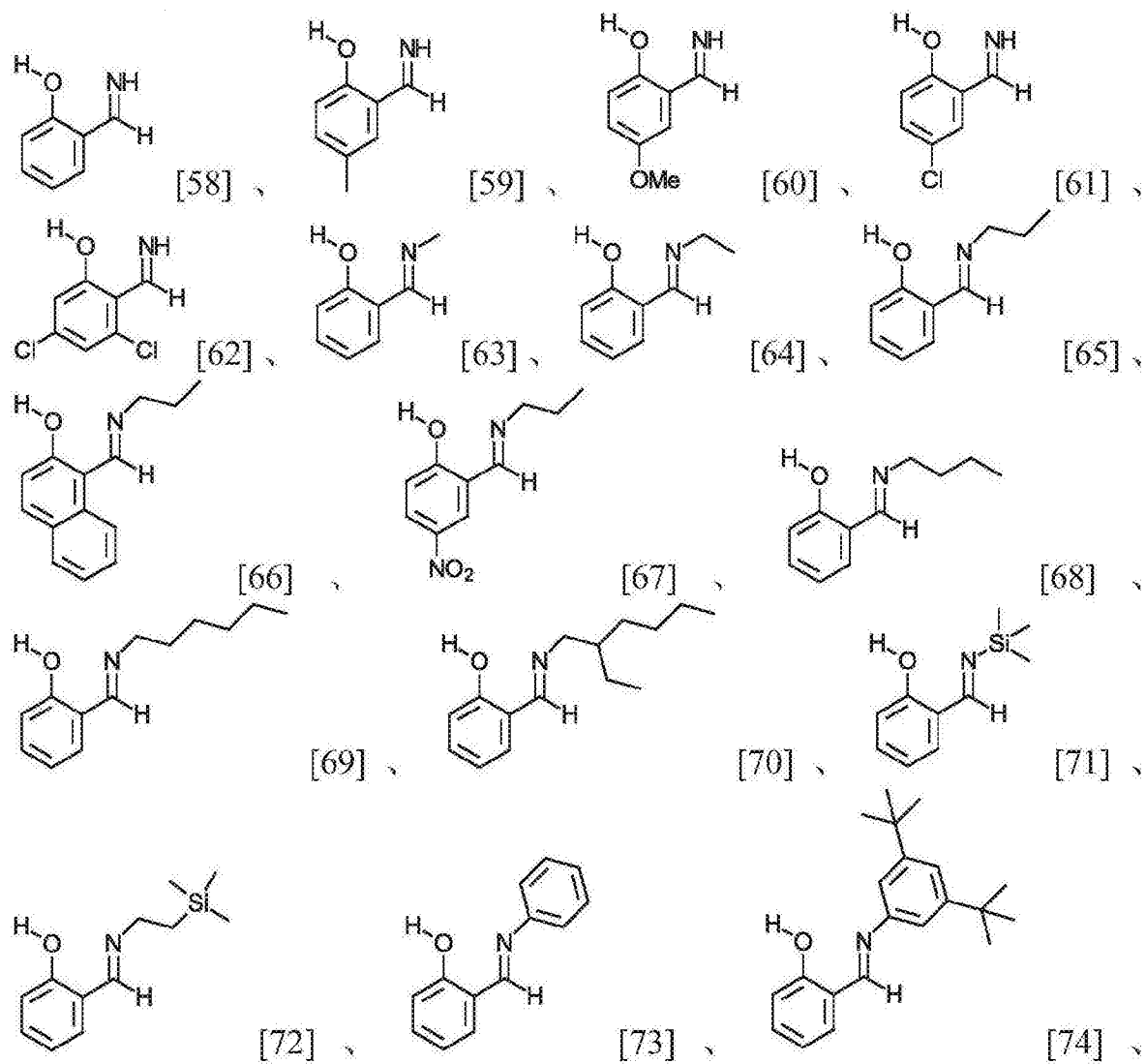
基团,R22和R23各自独立地选自H和单价有机基团,下标f和下标g各自独立地为0或1,每个R31独立地为H或单价有机基团,并且下标q为1或2;

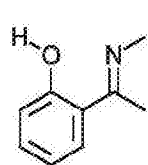


基团,每个R24和每个R25各自独立地选自单价有机基团和H,下标h和下标i各自独立地为0或1,每个R33独立地选自单价有机基团和H,并且下标k为1或2;从而形成包含金属-配体络合物的反应产物。

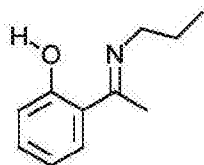
[0221] 在第十四实施例中,满足条件(A)至(D)中的一者,其中:

条件(A)是配体具有通式(ii),并且配体选自

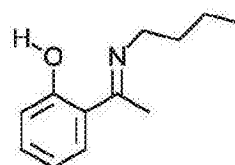




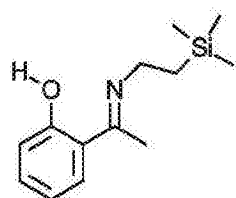
[75]、



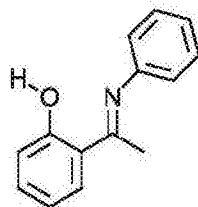
[76]、



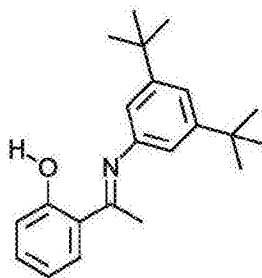
[77]、



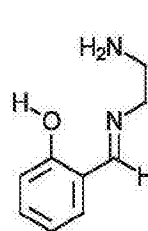
[78]、



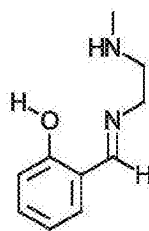
[79]、



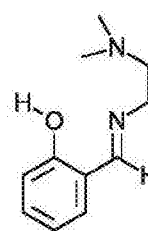
[80]、



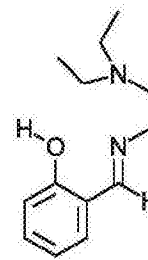
[81]、



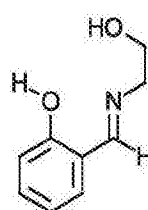
[82]、



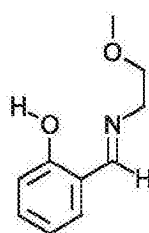
[83]、



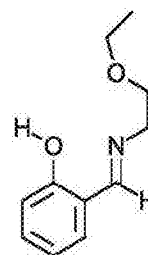
[84]、



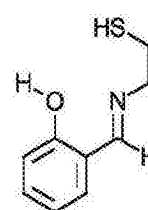
[85]、



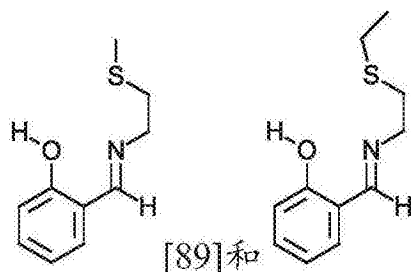
[86]、



[87]、



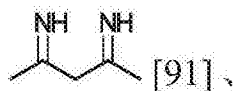
[88]、



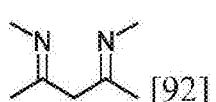
[89]和[90]、

以及它们的异构体;或

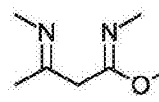
条件(B)是所述配体具有通式(iii),并且配体选自



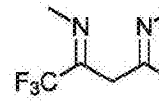
[91]、



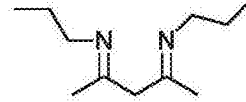
[92]、



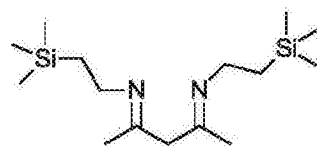
[93]、



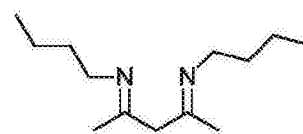
[94]、



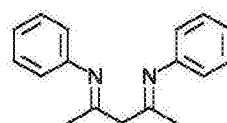
[95]、



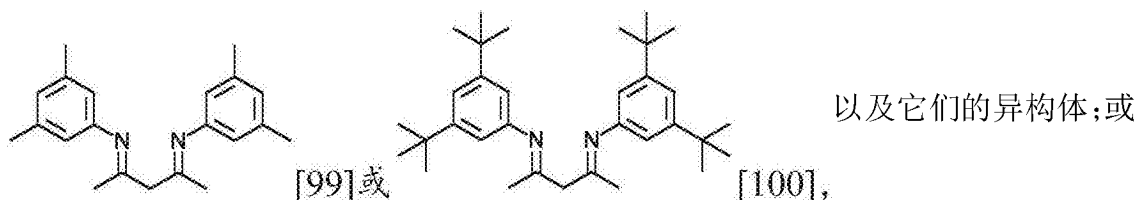
[96]、



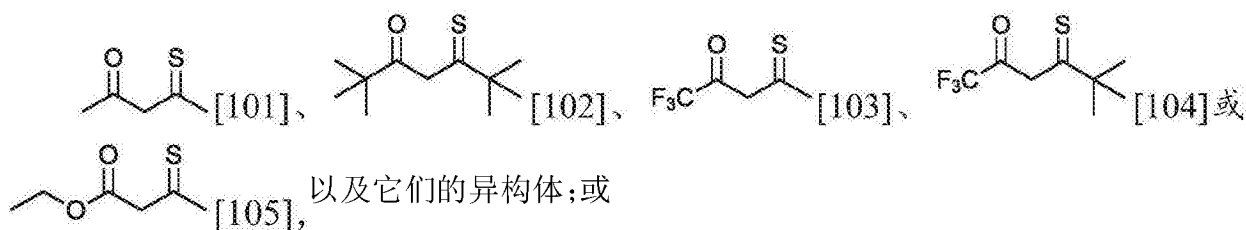
[97]、



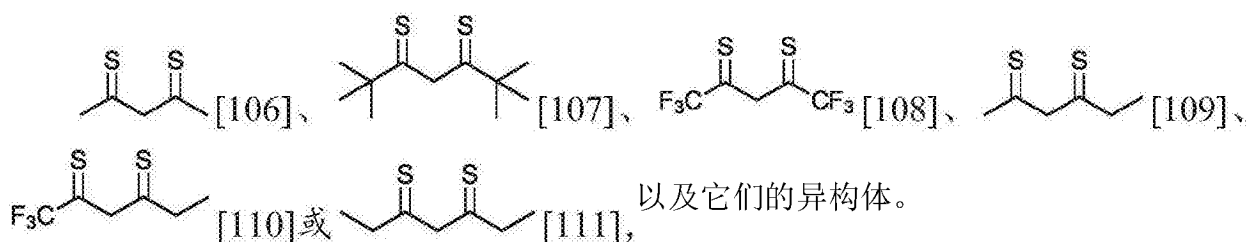
[98]、



条件(C)是配体具有通式(iv),并且配体选自



条件(D)是配体具有通式(v),并且配体选自



[0222] 在第十五实施例中,M为Fe,并且下标a为2或3。

[0223] 在第十六实施例中,第十一至第十五实施例中的任一者的方法,还包括加热金属前体和配体。

[0224] 在第十七实施例中,方法还包括从反应产物中移除副产物,以得到不含副产物的金属-配体络合物。

[0225] 在第十八实施例中,反应产物通过该方法制备。

[0226] 在第十九实施例中,反应产物包含:

a)金属-配体络合物,和

b)得自金属前体和配体的反应或得自其中的副反应的副产物。