



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105121507 B

(45)授权公告日 2017.08.15

(21)申请号 201480021716.8

(22)申请日 2014.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105121507 A

(43)申请公布日 2015.12.02

(30)优先权数据
102013206883.2 2013.04.17 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.10.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/054940 2014.03.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/170072 DE 2014.10.23

(73)专利权人 赢创德固赛有限公司
地址 德国埃森

(72)发明人 M·勒贝特 M·费伦茨 A·莱温
F·舒伯特

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 于辉

(51)Int.Cl.
C08G 65/336(2006.01)
C08G 65/22(2006.01)
C08G 18/00(2006.01)
C08G 18/50(2006.01)

(56)对比文件
CN 100358930 C,2008.01.02,
CN 102432862 A,2012.05.02,
CN 1772784 A,2006.05.17,

审查员 尚子扬

权利要求书9页 说明书32页

(54)发明名称

具有固有地降低的粘度的含有烷氧基甲硅
烷基的粘合密封剂

(57)摘要

本发明提供特定的烷氧基化产物、用于制备
它们的方法、包含这些烷氧基化产物的组合物以
及它们的用途。

1. 式 (I) 的具有固有地降低的粘度的烷氧基化产物:

$M_i D_j T_k Q_l U R_u A P_v$ 式 (I)

其中片段M、D、T和Q未彼此连接,而是通过基团UR和/或AP与彼此连接,所述基团UR和AP未彼此连接,而是相应地通过片段M、D、T或Q与彼此连接,

$i=0$ 至16,

$j=0$ 至10,

$k=0$ 至6,

$l=0$ 至4,

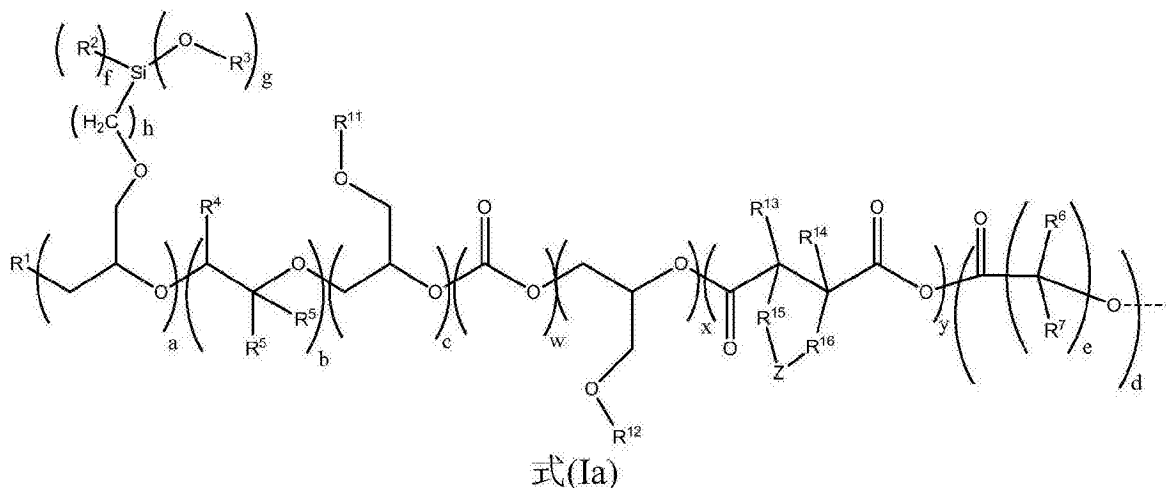
$u=0$ 至17,

$v=0$ 至6,

前提是 $i+j+k+l>1$,

M在每次出现时独立地是任选地被杂原子间断的具有88g/mol的最小数量摩尔质量的带有氧基的烃基,

或是式 (Ia) 或式 (Ib) 或式 (Ic) 的基团:



其中

$a=0$ 至1000,

$b=1$ 至1000,

$c=0$ 至1000,

$d=0$ 至1000,

$w=0$ 至1000的整数,

$x=0$ 至1000,

$y=0$ 至500的整数,

$e=1$ 至10,

$f=0$ 至2,

$g=1$ 至3,

前提是 $g+f=3$ 并且 g 是至少1,

$h=0$ 至10,

并且前提是具有下标a、b、c、d、w、x和y的片段的各个单体单元能够在彼此之间以嵌段

方式构造或服从统计分布,且此外在彼此之间可自由地交换,具有下标w和y的基团中的每一个不允许跟随自身,且各自也不跟随另一基团,

并且其中

R^1 在每次出现时独立地=饱和的或不饱和的、直链的或支链的有机烷基,其任选包含O、S和/或N作为杂原子,

R^2 在每次出现时独立地=具有1至8个碳原子的烷基,

R^3 在每次出现时独立地=具有1至8个碳原子的烷基,

R^4 在每次出现时独立地=氢基、具有1至20个碳原子的烷基,或芳基或烷芳基,

或 R^4 和一个基团 R^5 任选一起形成包含键结至 R^4 和 R^5 的原子的环,

R^5 在每次出现时独立地=氢基或具有1至8个碳原子的烷基,

R^6 、 R^7 在每次出现时独立地=氢基、具有1至20个碳原子的烷基、芳基或烷芳基、和/或烷氧基,

R^{11} 在每次出现时独立地=具有1至24个碳原子的饱和的或不饱和的烷基,其链任选被氧间断,并且任选进一步带有官能团,所述官能团是任选地用醇酯化的羧基,

或是任选地用酸酯化的羟基,

或具有6至20个碳原子的芳基、或具有7至30个的烷芳基,

R^{12} 在每次出现时独立地=具有2至30个C原子的饱和的或不饱和的、脂肪族或芳香族烷基,其链任选被氧间断,并且任选进一步带有官能团,所述官能团包括羧基或羟基,所述羧基任选地用醇酯化,所述羟基任选地用酸酯化;和/或具有7至30个的烷芳基,前提是必须存在至少一个支链的结构要素,

R^{13} 、 R^{14} 在每次出现时独立地=氢和/或有机基团,或任选地, R^{13} 和/或 R^{14} 还任选不存在,并且如果 R^{13} 和 R^{14} 不存在,则存在C=C双键,而不是基团 R^{13} 和 R^{14} ;

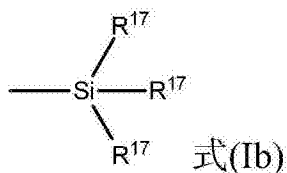
桥接片段Z存在或不存在;

如果所述桥接片段Z不存在,则

R^{15} 、 R^{16} 在每次出现时独立地=氢和/或有机基团,并且如果基团 R^{13} 或 R^{14} 中的一个不存在,则各自的同根基团是亚烷基,即如果 R^{13} 不存在,则 R^{15} 是亚烷基,且如果 R^{14} 不存在,则 R^{16} 是亚烷基;

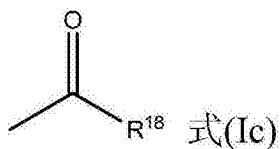
如果所述桥接片段Z存在,则

R^{15} 和 R^{16} =通过所述片段Z环脂族地或芳香族地桥接的烷基,Z表示二价亚烷基或亚烯基,其任选进一步被取代,



其中

R^{17} 在每次出现时独立地=具有1至30个碳原子的直链或支链的、饱和的或不饱和的、任选地进一步被取代的烷基,或芳基或烷芳基,



其中

R^{18} = 任选被取代的直链或环状的、饱和的或不饱和的二价烷基或芳基，

并且如果 j, k 和 l 各自 = 0, 则 M 必须 = 式 (Ia) ;

并且其中, 对于片段 D, T 和 Q 来说:

D 是 t 为 2 的聚醚基团 PE ,

T 是 t 为 3 的聚醚基团 PE , 并且

Q 是 t 为 4 的聚醚基团 PE ,

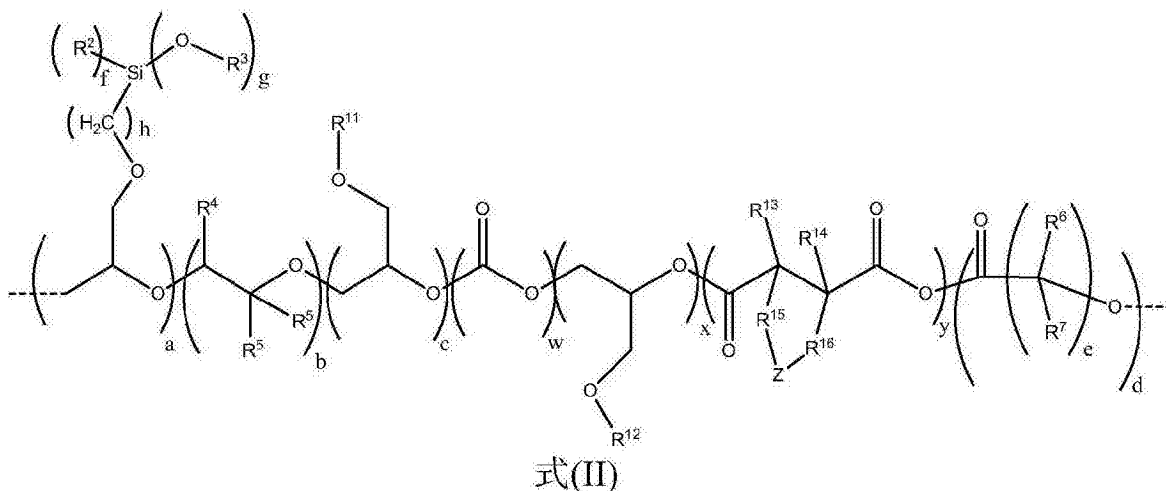
其中

PE 在每次出现时独立地是具有式 $-(D^A)_t-D^X$ 的聚醚基,

其中 $t = 2$ 至 4, 并且

D^X 是 t 价官能的、饱和的或不饱和的、直链的或支链的有机烷基, 其任选包含 O, S, Si 和/或 N 作为杂原子, 基团 D^A 中的每一个共价地键结至基团 D^X ,

并且其中 D^A 是式 (II) 的片段



其中 a 至 h, w, x 和 y 以及 R^2 至 R^{16} 彼此独立地如式 (Ia) 中所定义,

前提是来自式 (Ia) 和式 (II) 的所有下标 a 的总和必须大于或等于 1,

其特征在于来自式 (Ia) 和式 (II) 的所有下标 x 的总和必须大于或等于 1,

UR 在每次出现时独立地是形式 $-U-D^C-U-$ 的相同或不同的二价基团、

或形式 D^D-U- 的单价基团、

或形式 $D^E U_3$ 的三价基团、

或形式 $D^F U_4$ 的四价基团、

其中 U 是 $-C(O)-NH-$ 基团, 其通过氮键结至 D^C, D^E, D^F 或 D^D ,

并且 D^C 在每次出现时独立地是具有 1 至 30 个碳原子的取代的或未取代的、直链的或支链的、饱和的或不饱和的二价烷基, 其选自烷基、烯基、芳基或烷芳基, 其任选地被杂原子间断,

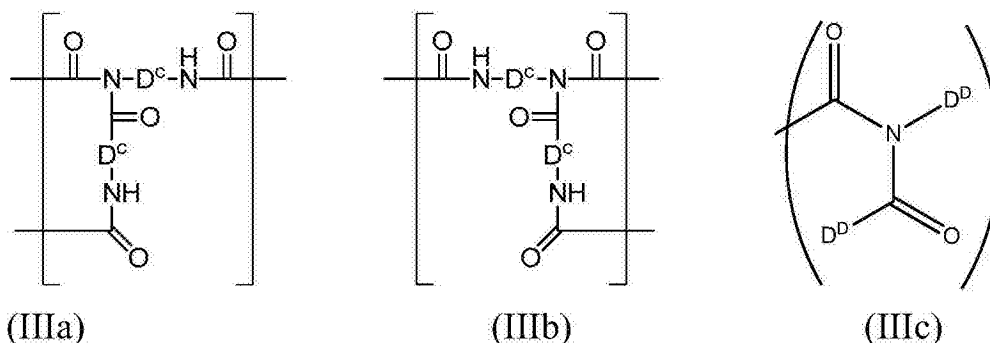
并且 D^D 在每次出现时独立地是具有 1 至 30 个碳原子的直链的或支链的、饱和的或不饱和

的单价烃基,其选自烷基、烯基、芳基或烷芳基,其任选被杂原子间断,和/或任选带有其它官能团,

并且 D^F 在每次出现时独立地是具有1至30个碳原子的取代的或未取代的、直链的或支链的、饱和的或不饱和的三价烃基,其选自烷基、烯基、芳基或烷芳基,其任选被杂原子间断,和/或任选带有其它官能团,

并且 D^F 在每次出现时独立地是具有1至30个碳原子的取代的或未取代的、直链的或支链的、饱和的或不饱和的四价烃基,其选自烷基、烯基、芳基或烷芳基,其任选被杂原子间断,和/或任选带有其它官能团,并且

AP在每次出现时独立地是通式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)的相同或不同的基团:



或者,如果使用具有结构单元 D^E 和/或 D^F 的多异氰酸酯,则AP另外类似于式(IIIa)和/或(IIIb)的结构要素,其中键结至 D^E 的3个氨基甲酸酯单元和/或键结至 D^F 的4个氨基甲酸酯单元彼此独立地已经全部或部分地进行进一步反应,形成如式(IIIa)和(IIIb)的顶部中所示的脲基甲酸酯结构单元;并且,

其特征在于所述式(Ia)和(II)的下标x总计大于或等于2,并且b总计大于或等于0,并且 R^{12} 为具有4至20个碳原子的支链的烷基链。

2. 根据权利要求1所述的烷氧基化产物,其中所述杂原子是O、N和/或S;和/或其中用醇酯化中的醇选自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇和己醇;和/或其中用酸酯化中的酸选自乙酸、丁酸或(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸的聚合物。

3. 根据权利要求1或2所述的烷氧基化产物,其中,

R^4 和一个基团 R^5 一起形成包含键结至 R^4 和 R^5 的原子的环时,所述环含有5至8个碳原子;和/或

R^{11} 在每次出现时独立地=具有1至14个碳原子的饱和的或不饱和的烷基,或 R^{11} 在每次出现时独立地=具有7至30个的烷芳基;和/或

R^{12} 在每次出现时独立地=至多24个C原子的饱和的或不饱和的、脂肪族或芳香族烃基,或具有10至20个的烷芳基;和/或

R^{12} 定义中的官能团羧基任选地用甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或己醇酯化;和/或

R^{12} 定义中的官能团羟基任选地用乙酸、新癸酸或丁酸酯化;和/或

R^{13} 、 R^{14} 在每次出现时独立地=烷基、烯基、亚烷基、烷氧基、芳基和/或芳烷基;和/或

R^{15} 、 R^{16} 在每次出现时独立地=烷基、烯基、亚烷基、烷氧基、芳基和/或芳烷基;和/或

R^{15} 、 R^{16} 定义中的亚烷基是亚甲基= CH_2 ;和/或

PE在每次出现、独立地是具有式 $-(D^A)_t-D^X$ 的聚醚基时,其中t为2至小于4,和/或

所述式(Ia)和(II)的下标x总计大于或等于3。

4. 根据权利要求1或2所述的烷氧基化产物,其特征在於所述式(I)的下标 k 和 $l=0$, $j=0$ 至 2 , $i=2$, $u=j+1$ 且 $v=0$, 并且所述式(Ia)和(II)的下标 x 总计大于或等于 2 且 b 总计是 2 至 300 。

5. 根据权利要求1至2之一所述的烷氧基化产物,其中在式(I)中:

$i=2$ 至 10 ,

$j=0$ 至 6 ,

$k=0$ 至 2 ,

$l=0$ 至 2 ,

$u=(1*j)+(2*k)+(3*l)+1$,

$v=0$,

其中 M 对应于式(Ia), 其中

$a=0$ 至 6 ,

$b=12$ 至 500 ,

$c=0$ 至 4 ,

$d=0$,

$w=0$,

$x=0$ 至 10 ,

$y=0$,

$e=1$ 至 10 ,

$f=0$ 至 2 ,

$g=1$ 至 3 ,

前提是 $g+f=3$

$h=1, 2$ 或 3 , 并且

其中对于式(II)来说:

$a=1$ 至 10 ,

$b=10$ 至 700 ,

$c=0$ 至 2 ,

$d=0$,

$w=0$,

$x=1$ 至 10 ,

$y=0$,

$e=1$ 至 10 ,

$f=0$ 至 2 ,

$g=1$ 至 3 ,

前提是 $g+f=3$,

$h=1, 2$ 或 3 ,

并且其中对于式(Ia)和式(II)来说:

R^2 在每次出现时独立地=甲基或乙基、丙基或异丙基,

R^3 在每次出现时独立地=甲基或乙基、丙基或异丙基,

R^4 在每次出现时独立地=氢、甲基或乙基,

R^5 =氢或甲基或乙基,

R^{11} 在每次出现时独立地=甲基、乙基、丁基、己基、辛基、 C_{12}/C_{14} 烷基、苯基、甲苯基或苄基;

R^{12} 在每次出现时独立地=具有至少一个支链的结构要素并且具有4至20个碳原子、任选地被取代的烷基链,

并且其中对于UR来说:

UR在每次出现时独立地是形式 $-U-D^C-U-$ 的相同或不同的二价基团,其中 D^C 在每次出现时独立地是具有1至30个碳原子的取代的或未取代的、直链的或支链的、饱和的或不饱和的二价烃基,其选自烷基、烯基、芳基或烷芳基。

6. 根据权利要求5中所述的烷氧化化产物,其中

R^4 在每次出现时独立地=氢;和/或

R^{12} 在每次出现时独立地=具有至少一个支链的结构要素并且具有5至16个碳原子的任选地被取代的烷基链。

7. 根据权利要求6中所述的烷氧化化产物,其中

R^{12} 在每次出现时独立地=具有至少一个支链的结构要素并且具有6至12个碳原子的任选地被取代的烷基链。

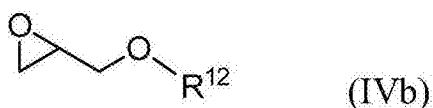
8. 根据权利要求6中所述的烷氧化化产物,其中

R^{12} 在每次出现时独立地= $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ 基团或2-乙基己基。

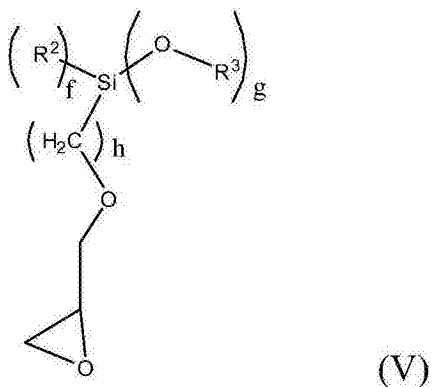
9. 根据权利要求1或2所述的烷氧化化产物,其特征在于存在所述式(I)的至少一种烷氧化化产物,其中在每种情况下彼此独立地i、j、k或l是1,且v和u=0。

10. 根据权利要求1至2之一所述的烷氧化化产物,其特征在于所述式(I)的烷氧化化产物的粘度相对于其中所述式(Ia)和(II)中的下标x=0的原本相同的烷氧化化产物降低了至少10%。

11. 一种用于制备根据式(I)的烷氧化化产物的方法,其特征在于使通式(IVb)的至少一种缩水甘油醚和通式(V)的至少一种缩水甘油醚以及任选存在的至少一种环氧烷反应:



其中 R^{12} 根据式(Ia),



其中f、g、h、 R^2 和 R^3 根据式(Ia)。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其特征在于其被划分成两个方法步骤A和B, 其中在方法步骤A中, 在至少两个步骤中进行所述烷氧基化, 其中第1步骤包括在DMC催化剂的存在下使起始物化合物D^x与少量的环氧丙烷反应, 除所用的起始物以外, 利用该反应构建不超过500至3000g/mol的摩尔质量, 第2步骤包括进一步的环氧丙烷以及式(IVb)的一种或多种化合物和式(V)的一种或多种化合物的添加和反应。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中方法步骤A的所述第2步骤包括进一步的环氧丙烷以及所述式(IVb)的化合物的添加和反应, 而第3步骤包括所述式(V)的一种或多种化合物的添加和反应, 任选地进一步添加环氧丙烷。

14. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中, 在进一步的方法步骤(B) (a) 中, 使式PE的聚醚与二异氰酸酯反应, 并且在第二反应步骤(b) 中, 使所述第一反应步骤(a) 的产物与式H-M的分子反应, 其中PE和M如权利要求1中所定义。

15. 根据权利要求11至13之一所述的方法, 其特征在于利用这样的缩水甘油醚作为式(IVb)的化合物, 其中R¹²=具有总共4至20个碳原子的烷基链。

16. 根据权利要求11至13之一所述的方法, 其特征在于其中R¹²=具5至16个碳原子的烷基链。

17. 根据权利要求16所述的方法, 其特征在于其中R¹²=具6至12个碳原子的烷基链。

18. 根据权利要求11至13之一所述的方法, 其特征在于其中R¹²=2-乙基己基缩水甘油醚。

19. 根据权利要求11至13之一所述的方法, 其特征在于利用3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷-或3-缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷作为式(V)的化合物。

20. 根据权利要求11所述的方法, 其特征在于使其中下标i=2至4且j、k、l=0的式(I)的烷氧基化产物与多异氰酸酯反应, 在这种情况下, 在多异氰酸酯下在反应参与者中必须存在至少两个异氰酸酯基。

21. 一种烷氧基化产物, 其能够通过使以下物质彼此反应获得:

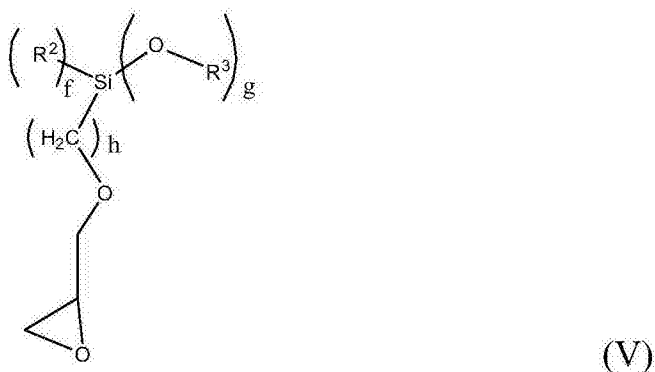
通式(IVb)的至少一种缩水甘油醚:



其中

R¹²在每次出现时独立地=具有2至30个C原子的饱和的或不饱和的、取代的或未取代的脂肪族或芳香族烃基, 前提是必须存在至少一个支链的结构要素,

和通式(V)的至少一种缩水甘油醚:



其中

$f=0$ 至 2 ,

$g=1$ 至 3 ,

前提是 $g+f=3$ 并且 g 是至少 1 ,

$h=0$ 至 10 ,

R^2 在每次出现时独立地=具有 1 至 8 个碳原子的烷基,

R^3 在每次出现时独立地=具有 1 至 8 个碳原子的烷基,

以及至少一种其它可聚合的单体。

22. 一种可固化组合物,其包含至少一种根据权利要求1至10中之一所述的烷氧基化产物和至少一种固化催化剂。

23. 根据权利要求22所述的可固化组合物,其包含至少一种根据在式(Ia)和(II)中具有下标 a 的单元的其它的烷氧基化产物,其中所述其它的烷氧基化产物没有烷氧基甲硅烷基-官能团,其任选地对应于根据权利要求1至6中任一项所述的其中下标 $a=0$ 的烷氧基化产物。

24. 根据权利要求22至23之一所述的可固化组合物,其特征在于所述组合物进一步包含一种或多种促粘剂和/或一种或多种化学水分干燥剂,包含3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷或低聚氨基/烷基烷氧基硅烷作为促粘剂,并且包含乙烯基三乙氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷作为化学水分干燥剂。

25. 根据权利要求22至23之一所述的可固化组合物,其特征在于所述组合物进一步包含选自以下组中的一种或多种佐剂:增塑剂、填料、溶剂和用于调整流变性的添加剂,以及任选存在的选自涵盖以下的组的一种或多种物质:助交联剂、阻燃剂、脱气剂、防腐剂、着色剂、防冻剂、和/或活性稀释剂以及还有络合剂、喷雾助剂、湿润剂、香料、和稳定剂。

26. 根据权利要求22至23之一所述的可固化组合物,其特征在于所述组合物进一步包含选自以下组中的一种或多种佐剂:染料、颜料、和光稳定剂。

27. 根据权利要求22至23之一所述的可固化组合物,其特征在于所述组合物进一步包含选自以下组中的一种或多种佐剂:自由基清除剂和紫外线吸收剂。

28. 根据权利要求22至23之一所述的可固化组合物,其特征在于所述组合物进一步包含选自以下组中的一种或多种佐剂:抗微生物化合物。

29. 根据权利要求22至23之一所述的可固化组合物,其特征在于所述组合物进一步包含选自以下组中的一种或多种佐剂:杀真菌剂。

30. 根据权利要求22至23之一所述的可固化组合物,其特征在于所述组合物是密封剂或粘合剂或用于制备密封剂或粘合剂。

31. 根据权利要求22至23之一所述的可固化组合物,其特征在于所述组合物包含基于总组合物10重量%至小于80重量%的根据权利要求1至4中任一项所述的烷氧基化产物、分数为0.3重量%至3重量%的促粘剂、分数为小于30重量%的增塑剂、分数为18重量%至65重量%的填料、分数为0.2重量%至3重量%的化学水分干燥剂和分数为0.1重量%至5重量%的固化催化剂,在每种情况下均基于总组合物,其中可固化烷氧基化产物与增塑剂的质量比小于所述烷氧基化产物的1.1倍。

32. 根据权利要求22至29之一所述的可固化组合物用于对衬底进行加固、平整、改性、粘合剂粘结、密封和/或涂覆的用途。

具有固有地降低的粘度的含有烷氧基甲硅烷基的粘合密封剂

[0001] 本发明涉及特定的烷氧基化产物、用于制备它们的方法、包含这些烷氧基化产物的组合物以及它们的用途,更特别地作为含有烷氧基甲硅烷基的粘合剂和密封剂。

[0002] 在众多操作程序和制造方法中,粘合剂和粘合密封剂的使用正发挥着日益重要的作用,该粘合剂和粘合密封剂另外实现了密封功能。相对于其它接合(joining)技术如焊接或铆接,例如,这些技术在重量和成本方面提供了优点,而且还在接合的组件之间的应力转移方面提供了优点。

[0003] 此外,相比于不同材料的接合,粘合剂粘结具有如下优点:其能够补偿材料之间的变形行为和热膨胀系数的差异,尤其是在使用弹性粘合剂时,并且因此实际上使得此类材料的组合能够被接合。

[0004] 在文献中存在弹性粘合剂的各种实例。近年来,特别地,基于被称为硅烷改性的聚合物的粘合剂由于它们的普遍可用性而已获得了广泛应用。文献中的许多实例专注于用于众多应用的粘合剂、粘合密封剂和密封剂体系的配制。仅举例来说,在这里可以提及说明书WO 2006/136211A1、EP 1036807B1和WO 2010/004038 A1,它们陈述了本领域内惯用的配制技术和配制组分的基本概念。所用的基础聚合物通常是已在不同的方法中提供有湿交联末端烷氧基硅烷基团的聚醚。该产品群不仅包括由Kaneka公司以名称MS Polymer[®]销售的甲硅烷基化的聚醚,而且还包括所谓的甲硅烷基化的聚氨基甲酸酯(SPUR[®]产品,例如Bayer Materials Science的Desmoseal[®] S)。

[0005] 在这些产品中使用聚醚骨架是有利的,主要由于它们的低玻璃转化温度和由此甚至在低温下也得到确保的弹性变形特性。然而,如说明书P 09012863、JP 09012861和JP 07062222中所述的甲硅烷基化的聚醚特别由于它们在使用条件下的弱分子间相互作用以及相关的降低的分子间的力传送,其不具有用于粘合剂或密封剂中的最佳特征轮廓。

[0006] 如DE 69831518(WO 98/47939 A1)中所述的甲硅烷基化的聚氨基甲酸酯在这里明显是一个优点,因为氨基甲酸酯官能团和同样存在于特定产品中的脲官能团允许高度的分子间力传送及因此所述键的一部分上的高强度。然而,甲硅烷基化的聚氨基甲酸酯也被与聚氨酯相关的问题所困扰,例如缺乏温度稳定性和黄化稳定性,还有对于某些应用来说是不够好的紫外线稳定性。

[0007] 除了前两段落中论述的缺点之外,迄今论述的所有化合物还具有在许多情况下是缺点的另一性质。所有论述的产品都基于大于4000g/mol的高分子量聚醚结构,因此还具有增加的粘度。在许多情况下,粘度过高,阻碍了相应产品的配制。

[0008] 因此,需要如下经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物:其以不受限制的形式保持了此类产品的上述优点,但同时展现出显著更低的粘度,因此具有更有利的加工质量。

[0009] 有不少尝试试图借助于熟练的配制来消除特别是甲硅烷基化的聚醚中的该弱点。例如,特别是向甲硅烷基化的基础聚合物中添加增塑剂对于生成具有更低粘度和更容易的加工质量的烷氧基甲硅烷基官能化聚合物是一种广泛的可能性。此外,可针对反应性稀释剂的使用而改良性能轮廓,如WO 2011/000843 A2(US 2012/108730 A1)中所述的。

[0010] 然而,这一解决方法仅获得了有限的认可,因为通过不得不添加意在影响配制品的粘度的限定组分来配制基础聚合物的配制人员被剥夺了一种重要的自由度-即根据他或她的意愿改变自由配制的自由度。

[0011] 因此,本发明的一个目的是制备经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物,所述聚合物甚至在没有其它物质如增塑剂或反应性稀释剂辅助的情况下也例如具有低于相当的已知的经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物的粘度。本发明的又一目的是提供用于制备此类化合物的简单方法,以及还有提供基于此类基础聚合物的可固化组合物。

[0012] 这一目的已借助于具有固有地降低的粘度的经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物实现。

[0013] 为了本专利申请的目的,具有固有地降低的粘度的经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物是如下那些经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物:同现有技术中已知的相当的经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物相比其具有降低的粘度,并且其降低的粘度并非源于向所述聚合物中添加一种或多种辅助性组分(在其制备之后),而是相反,其降低的粘度是固有地产生的,换句话说“内在地”。在本专利申请的说明书中,表达“降低的粘度”涵括当在相同的测量条件下与相当的经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物相比时,基于具有固有地降低的粘度的经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物其粘度降低至少5%、优选降低至少10%的所有粘度。具有固有地降低的粘度的经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物可以优选地通过描述作为本发明一部分的方法获得。

[0014] 已经惊讶地发现,如果使用具有支链的结构要素(structural element)的缩水甘油醚作为用于制备经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物(共聚物)的单体单元(共聚单体),则可以获得具有固有地降低的粘度的经烷氧基甲硅烷基改性的聚合物。对于本发明的方法来说,这更特别地意味着在制备的烷氧化步骤期间,添加(或通过反应加入)了具有支链的结构要素的缩水甘油醚。通过与不含有具有支链的结构要素的缩水甘油醚的类似聚合物进行比较,产物的粘度显著地降低。这更特别地具有以下优点:无需向本发明的聚合物提供任何其它降低粘度的辅助性组分以获得良好的流动性,并且这降低了成本,显著地简化了对所述聚合物的处置,并且此外允许更自由地配制本发明的聚合物。还有,改善的流动性方便所述制备方法至特别高的程度,因为这里无需降低粘度的辅助性组分也可以降低成本,并且可节省添加降低粘度的辅助性组分的步骤。

[0015] 因此,本发明提供如了下文所述的式(I)的具有固有地降低的粘度的烷氧化产物。

[0016] 此外,还为本发明提供了用于制备式(I)的具有固有地降低的粘度的烷氧化产物的方法。

[0017] 同样,本发明提供包含式(I)的具有固有地产生的粘度的烷氧化产物的组合物,以及还有它们的用途,更特别地是这些烷氧化产物在可固化组合物中的用途。

[0018] 本发明的组合物、用于制备它们的方法以及其用途是以举例方式描述的,而并不意在应当将本发明局限于这些实例性实施方案。如果下文指定了化合物的范围、通式或类别,则它们应当被视为不仅涵盖明确说明的化合物的相应的范围或类群,而且还涵盖可以通过选取单个值(范围)或化合物获得的化合物的所有子范围和子群。如果本说明书引用了文献,则意在这些文献尤其是关于所指出主题的内容应当全部形成本发明的公开内容的一

部分。其中下文给出以百分比表示的数字,除非另有指明,否则它们是以重量%表示的数字。如果下文给出平均值,除非另有指明,否则它们是数量平均值。如果下文给出物理性质如粘度等,除非另有指明,否则它们是例如在25℃下测量的物理性质。在25℃的温度下以101/s的剪切速率使用来自Anton Paar的MCR 301流变计测定粘度。

[0019] 用于本发明目的的烷氧基化产物是那些可以例如通过以下方式制备的反应产物:根据EP 2093244 (US 2010/0041910),和EP 2415796 (US 2012/028022) 及EP 2415797 (US 2012/029090) 以及还有至今尚未公布的申请文本DE 102012203737中所述的后处理方法,借助于双金属氰化物催化剂(DMC催化剂),使带有一个或多个OH基的起始物与环氧丙烷、一种或多种具有支链的结构要素的缩水甘油醚、一种或多种含有环氧基的烷氧基甲硅烷基化合物和取决于实施方案的一种或多种共聚单体反应。

[0020] 具有固有地降低的粘度的最终烷氧基甲硅烷基官能化聚合物的亲水或疏水性质可以通过带有一个或多个OH基的起始物的性质和构造和/或通过合成期间引入的一种或多种共聚单体来调节。

[0021] 根据EP 2 093 244,与其中所公开的结构有关的其公开内容在此作为本说明书的一部分完全并入,首次可以制备如下的烷氧基化产物:其带有烷氧基甲硅烷基,并且与直到此时已知的现有技术相反,其展现了无规地或以嵌段方式沿聚醚链分布且不仅仅位于链末端的烷氧基甲硅烷基。此外,这些化合物的区别在于由于反应而导致的位于末端的OH基。

[0022] 在一个分子中存在OH基和水解敏感性烷氧基甲硅烷基是所述化合物的固有反应性和用以形成三维聚合物网络的准备好的可交联性的基础。然而,实验已经显示OH基的反应性可能过高,无法实现对单组分粘合剂和密封剂配方所施加要求来说充足的保存期。保存期在该背景下意指针对所完成的含催化剂的配制品在储存于标准的商用厚壁药筒中时的交联或胶凝化的稳定性。所述化合物特别包括式(I)的那些。

[0023] 在本发明的说明书中,术语“烷氧基化产物”或“聚醚”不仅涵盖聚醚、聚醚醇(polyetherol, polyether alcohol)和聚醚酯醇(polyetheresterol),而且还涵盖聚醚碳酸酯醇(polyethercarbonatol),其任选地彼此同义地使用。在说明书中,表述“聚”并非必须一定意味着在分子或聚合物中存在多个醚官能团或醇官能团。相反,这只是表示至少存在单个单体结构单元的重复单元或组合物,它们具有相对较高的摩尔质量,并还具有一定的多分散度。

[0024] 结合本发明,措辞片段“聚”不仅仅涵盖在分子中具有一种或多种单体的至少3个重复单元的化合物,而且还更特别地涵盖具有分子量分布并且平均分子量为至少200g/mol的化合物的那些组合物。该定义考虑了以下事实,即在相关技术领域中,通常已经将此类化合物鉴别为聚合物,即使它们似乎并不满足根据OECD或REACH指南的聚合物定义。

[0025] 下面的(Ia)和(II)中的不同片段可以服从统计分布。统计分布可以具有嵌段构造,所述构造具有任意数目的嵌段和任意序列,或它们可以服从无规分布;它们还可以交替构造或可以沿着链形成梯度;特别地,它们还可以形成混杂形式,其中任选地,具有不同分布的基团可以相继连接。式(I)、(Ia)和(II)描述了具有摩尔量分布的聚合物。因此,所述下标表示所有单体单元的数量平均值。

[0026] 用于式中的下标数a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o、p、q、r、s、t、u、v、w、x和y以及还有所示下标的数值范围可以理解为实际上存在的结构和/或其混合物的可能统计分布

的平均值。这甚至适用于因此本身例如针对式 (Ia) 和 (II) 所准确再现的结构式。

[0027] 本发明具有固有地降低的粘度的烷氧基化产物包含以下式 (I) 的结构要素：

[0028] $M_i D_j T_k Q_l UR_u AP_v$ 式 (I)，

[0029] 因以下事实而值得注意：片段M、D、T和Q未彼此连接，而是通过基团UR和/或AP与彼此连接，基团UR和AP未彼此连接，而是相应地通过片段M、D、T或Q与彼此连接。就下标来说：

[0030] $i=0$ 至16，优选1至12，更优选2至6

[0031] $j=0$ 至10，优选1至8，更优选2至6，尤其优选大于或等于1

[0032] $k=0$ 至6，优选大于0至4，更特别地0.5至2，

[0033] $l=0$ 至4，优选大于0至3，更特别地0.5至2，

[0034] $u=0$ 至17，优选1至15，更优选2至10，更特别地2至8，

[0035] $v=0$ 至6，优选大于0至4，更特别地0.1至2。

[0036] 前提是 $i+j+k+l \geq 1$ ，

[0037] 并且M的有效替代方案如下：

[0038] M在每次出现时独立地是可以任选地被杂原子间断的具有88g/mol的最小数量摩尔质量的带有氧基的烃基，优选包含O、N和/或S作为杂原子的饱和的或不饱和的、直链的或支链的有机烃基，更优选为优选具有8至400个碳原子的聚醚，尤其优选下式的烃基：

[0039] $R''-O-(CH_2-CH_2O)_m-(CH_2-CH(R')O)_o-(CH_2-CH(C_6H_5)-O)_r-$

[0040] 或

[0041] $R''-O-(CH_2-CH_2O)_m-(CH_2-CH(R')O)_o-$

[0042] 其中

[0043] $m=0$ 至200，优选8至100，更优选10至50

[0044] $o=0$ 至200，优选8至100，更优选10至50

[0045] $r=0$ 至100，优选1至10，

[0046] R' 在每次出现时独立地=未被取代的或任选地被取代的-例如被烷基、芳基或卤代烷基或卤代芳基取代的-具有总共1至12个C原子的烷基或芳基，优选甲基或乙基，更优选甲基，并且

[0047] R'' 在每次出现时独立地=具有1至4个C原子的烷基、基团-C(O)- R''' （其中 R''' =烷基）、基团-CH₂-O- R' 、烷基芳基例如苄基、基团-C(O)-NH- R' 、基团C(O)-OR'（其中 R' 如上文所述定义），优选甲基或乙酰基，

[0048] 或M是具有1至24个碳原子、优选1至14个碳原子的饱和的或不饱和的烷基，其链可以被氧间断并且可以进一步带有官能团，例如任选地用醇例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或己醇酯化的羧基，

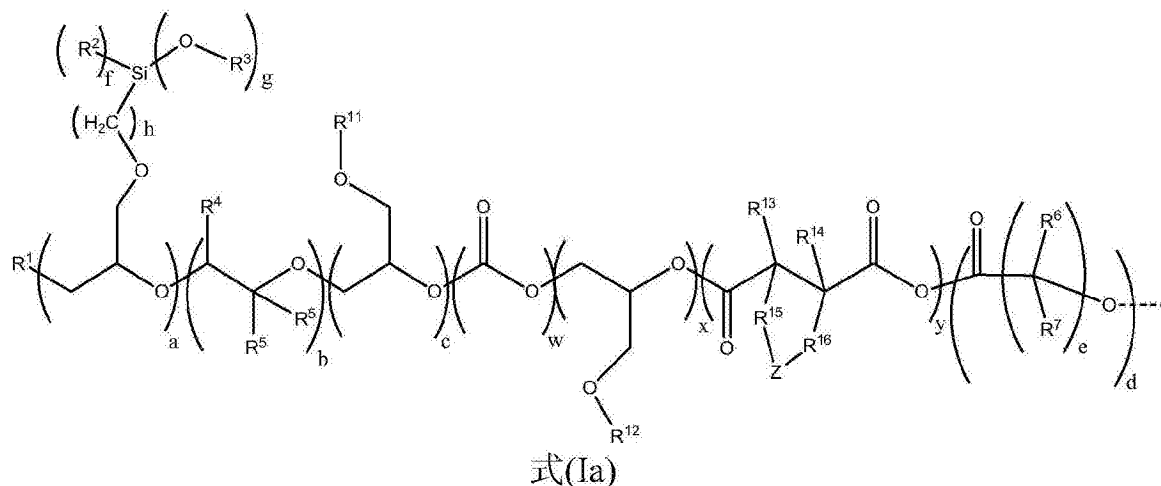
[0049] 任选地用酸如乙酸、丁酸或(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸的聚合物酯化的羟基，

[0050] 或具有6至20个碳原子的芳基，

[0051] 或具有7至30个、优选7至20个碳原子的烷芳基，

[0052] 或M是式 (Ia) 或式 (Ib) 或式 (Ic) 的基团，其中式 (Ia) 为

[0053]



[0054] 其中

[0055] $a=0$ 至1000, 优选1至500, 更优选大于1至100, 尤其优选0至50,[0056] $b=0$ 至1000, 优选1至500, 更优选大于1至400, 尤其优选10至300,[0057] $c=0$ 至1000, 优选1至100, 更优选大于1至80, 尤其优选0至50,[0058] $d=0$ 至1000, 优选1至100, 更优选大于1至80, 尤其优选0至50,[0059] $w=0$ 至1000, 优选1至200, 更优选大于1至100, 尤其是0至70,[0060] $x=0$ 至1000, 优选1至500, 更优选大于1至100, 尤其优选0至50,[0061] $y=0$ 至500, 优选1至300, 更优选2至200, 且尤其优选0至100,[0062] $e=1$ 至10,[0063] $f=0$ 至2,[0064] $g=1$ 至3[0065] 前提是 $g+f=3$ [0066] $h=0$ 至10, 优选1至6, 尤其优选1、2或3,[0067] 前提是具有下标 a 、 b 、 c 、 d 、 w 、 x 和 y 的基团在分子链上可自由交换, 具有下标 w 和 y 的基团中的每一个不允许跟随自身, 且各自也不跟随另一基团,[0068] 并且前提是具有下标 a 、 b 、 c 、 d 、 w 、 x 和 y 的片段以及取代基 R^1 的聚氧化烯链的各种单体单元可以在彼此之间以嵌段方式构造, 在这种情况下, 单个嵌段还可以多样地发生, 并且可以在彼此之间具有统计分布或服从统计分布, 此外, 在以任何顺序排布的意义在彼此之间可自由地交换, 限制是具有下标 w 和 y 的基团的每一个不能跟随自身, 各自也不跟随另一基团,

[0069] 并且其中

[0070] R^1 在每次出现时独立地=饱和的或不饱和的、直链的或支链的有机烃基, 其可以包含O、S和/或N作为杂原子,

[0071] 所述烃基优选含有1至400个碳原子, 优选2、3或4至200个碳原子,

[0072] R^2 在每次出现时独立地=具有1至8个碳原子的烷基, 更特别地是甲基或乙基、丙基、异丙基,[0073] R^3 在每次出现时独立地=具有1至8个碳原子的烷基, 更特别地是甲基、乙基、丙

基、异丙基,

[0074] R^4 在每次出现时独立地=氢基、具有1至20个碳原子的烷基,或芳基或烷芳基,

[0075] 优选氢、甲基、乙基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、苄基,更优选氢、甲基或乙基,

[0076] R^5 在每次出现时独立地=氢基或具有1至8个碳原子的烷基,

[0077] 优选氢、甲基或乙基,尤其优选氢,

[0078] 或 R^4 和一个基团 R^5 可以一起形成包含键结至 R^4 和 R^5 的原子的环,该环优选含有5至8个碳原子,

[0079] R^6 和 R^7 在每次出现时独立地=氢基、具有1至20个碳原子的烷基、芳基或烷芳基和/或烷氧基,优选甲基,

[0080] R^{11} 在每次出现时独立地=具有1至24个碳原子、优选1至14个碳原子的饱和的或不饱和的无支链的烷基,其链可以被氧间断并且可以进一步带有官能团,例如任选地用醇例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或己醇酯化的羧基,任选地用酸如乙酸、丁酸或(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸的聚合物酯化的羟基,或具有6至20个碳原子的芳基,或具有7至30个、优选7至20个碳原子的烷芳基,优选甲基、乙基、丁基、己基、辛基、 C_{12}/C_{14} 、苯基、甲苯基或苄基和/或烯丙基或(聚)(甲基)丙烯酸酯,更优选丁基、 C_{12}/C_{14} 或苄基;

[0081] R^{12} 在每次出现时独立地=具有2至30个C原子、更特别地至多24个C原子的饱和的或不饱和的、脂肪族或芳香族烃基,其链可以被氧间断并且可以进一步带有官能团,例如羧基或羟基,羧基可以任选地用醇、优选用甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或己醇酯化,羟基可以任选地用酸、优选用乙酸、新癸酸或丁酸酯化;和/或具有6至20个碳原子的芳基;和/或具有7至30个、优选10至20个碳原子的烷芳基,前提是必须存在至少一个支链的结构要素,其中支链的结构要素出于本发明的目的涵盖具有至少一个键结至至少3个其它碳原子的碳原子的所有非直链取代的或未取代的、饱和的或不饱和的烃基,所述支链的结构要素的烃基可以任选地被杂原子间断,限制是芳香族和脂肪族环不应被视为构成所述支链的结构要素;

[0082] 优选地, R^{12} 是异丁基、叔丁基、2-戊基、3-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基丙基、2-乙基己基、2-丙基庚基、2-丁基辛基、2-甲基十一烷基、2-丙基壬基、2-乙基癸基、2-戊基庚基、2-己基癸基、2-丁基十四烷基、2-十二烷基十六烷基、2-十四烷基十八烷基、3,5,5-三甲基己基、异壬基、异十三烷基、异肉豆蔻基、异硬脂基、三苯基甲基、 $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团)或2-辛基十二烷基,更优选异丁基、叔丁基、2-乙基己基、3,5,5-三甲基己基、异壬基、异十三烷基、 $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团),非常优选异丁基、 $-C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团)、3,5,5-三甲基己基、异壬基、异十三烷基或2-乙基己基,尤其是异丁基、 $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团,其可例如作为Cardura E 10P从Momentive获得)或2-乙基己基,

[0083] 如果 R^{11} 已经含有基于甲基丙烯酸或基于甲基丙烯酸的聚合物的支链,则必须存在至少一个根据 R^{12} 的进一步分支,以允许获得本发明的粘度效应;

[0084] R^{13} 、 R^{14} 在每次出现时独立地=氢和/或有机基团,优选烷基、烯基、亚烷基、烷氧基、芳基和/或芳烷基,或任选地, R^{13} 和/或 R^{14} 还可以不存在,并且如果 R^{13} 和 R^{14} 不存在,则存在C=C双键,而不是基团 R^{13} 和 R^{14} ,

[0085] 桥接片段Z可以存在或不存在;

[0086] 如果所述桥接片段Z不存在,则

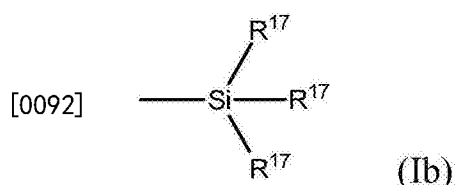
[0087] R^{15} 和 R^{16} 在每次出现时独立地=氢和/或有机基团,优选烷基、烯基、亚烷基、烷氧基、芳基和/或芳烷基,并且如果基团 R^{13} 或 R^{14} 中的一个不存在,则各自的同根基团(germinal radical)(即如果 R^{13} 不存在,则 R^{15} ,如果 R^{14} 不存在,则 R^{16})是亚烷基,优选亚甲基($=CH_2$);

[0088] 如果所述桥接片段Z存在,则

[0089] R^{15} 和 R^{16} =通过片段Z环脂族地或芳香族地桥接的烃基,其中Z表示二价亚烷基或亚烯基,其可以进一步被取代,

[0090] 具有下标y的片段可以例如通过合并环酐获得;优选的环酐是琥珀酸酐、马来酸酐、衣康酸酐、戊二酸酐、己二酸酐、柠康酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐和偏苯三酸酐及还有多官能化酸酐,如均苯四酸二酐、二苯甲酮-3,3',4,4'-四羧酸二酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、或马来酸酐的自由基聚合的均聚物或马来酸酐与乙烯、异丁烯、丙烯腈、乙酸乙烯酯或苯乙烯的自由基聚合的共聚物;特别优选的酐是琥珀酸酐、马来酸酐、衣康酸酐、戊二酸酐、己二酸酐、柠康酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐;

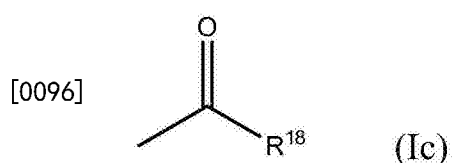
[0091] 式(Ib)中:



[0093] 其中

[0094] R^{17} 在每次出现时独立地=具有1至30个碳原子的直链或支链的、饱和的或不饱和的、任选地进一步被取代的烷基,或芳基或烷芳基,优选甲基、乙基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、苄基,更优选甲基或乙基,

[0095] 式(Ic)中:



[0097] 其中 R^{18} 在每次出现时独立地是可以被取代的直链或环状的、饱和的或不饱和的二价烷基,优选甲基、乙基、丙基或异丙基,

[0098] 或芳基,优选苯基,

[0099] 或至少双取代的芳基,其可以优选带有至少一个其它羧酸官能团,优选乙酸酯基团、丙酸酯基团、邻苯二甲酸基团、六氢邻苯二甲酸基团或马来酸基团,

[0100] 并且如果j、k和l各自=0,则M必须=式(Ia);

[0101] 并且其中,对于片段D、T和Q来说:

[0102] D是t为2的聚醚基团PE,

[0103] T是t为3的聚醚基团PE,并且

[0104] Q是t为4的聚醚基团PE,

[0105] 其中

[0106] PE在每次出现时独立地是式-(D^A)_t-D^X的聚醚基,

[0107] 其中 $t=2$ 至 4 ,优选 2 至小于 4 ,并且

[0108] D^x 是 t 价官能的、饱和的或不饱和的、直链的或支链的有机烷基,其可以包含O、S、Si和/或N作为杂原子,并且基团 D^A 中的每一个共价键结至基团 D^x ;

[0109] 所述烷基优选含有 8 至 1500 个碳原子,

[0110] 所述烷基的碳链优选被氧原子间断,

[0111] 所述烷基优选含有含硅原子的取代基,

[0112] 所述含硅原子的取代基优选烷氧基甲硅烷基,

[0113] 所述被氧原子间断的烷基优选聚氧化烯基团、聚醚基团和/或聚醚

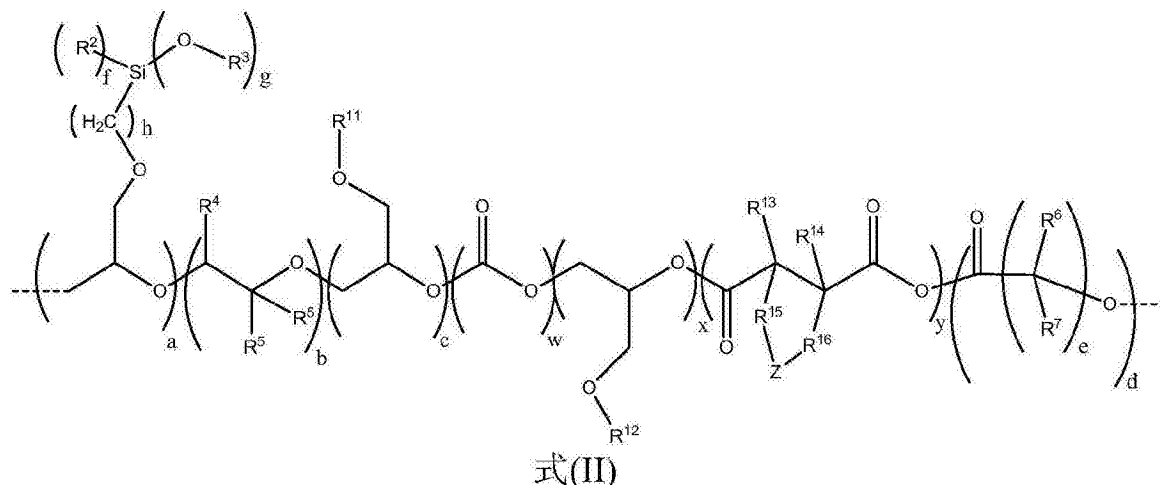
[0114] 烷氧基,

[0115] 或 D^x 可以是单稠合或多稠合的酚基,

[0116] 或更优选地, D^x 可以是 t 重羟基化的醇、聚醚醇、聚酯醇、硅氧烷、全氟化的聚醚醇、(聚)氨基甲酸酯或糖的 t 价基团,优选OH官能的聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚醚酯或全氟化的聚醚和它们的共聚物,尤其优选OH官能的聚醚或聚酯,

[0117] 并且其中 D^A 是式(II)的片段

[0118]



[0119] 其中 a 至 h 、 w 、 x 和 y 及 R^2 至 R^{16} 每次出现时独立地如式(Ia)中所定义,

[0120] 前提是来自式(Ia)和式(II)的所有下标 a 的总和必须大于或等于 1 ,

[0121] 并且其中来自式(Ia)和式(II)的所有下标 x 的总和必须大于或等于 1 。

[0122] 在一个特别优选的实施方案中,聚醚基团D可以从二羟基取代的化合物开始制备的聚醚,聚醚基团T可以从三羟基取代的化合物开始制备的聚醚,聚醚基团Q可以从四羟基取代的化合物开始制备的聚醚,和/或片段M可以从单羟基取代的化合物开始制备的聚醚。

[0123] UR在每次出现时独立地是形式 $-U-D^C-U-$ 的相同或不同的二价基团、

[0124] 或形式 D^D-U- 的单价基团、

[0125] 或形式 $D^E U_3$ 的三价基团、

[0126] 或形式 $D^F U_4$ 的四价基团、

[0127] 其中U是 $-C(O)-NH-$ 基团,其通过氮键结至 D^C 、 D^E 、 D^F 或 D^D ,并且

[0128] D^C 在每次出现时独立地是具有 1 至 30 个碳原子的取代的或未取代的、直链的或支

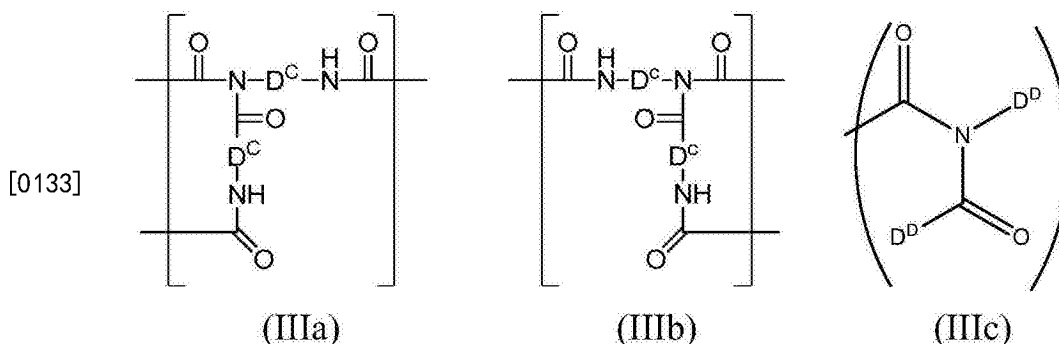
链的、饱和的或不饱和的二价烃基,其选自烷基、烯基、芳基或烷芳基,可以任选地被杂原子如O、N和/或S间断,或是芳基或烷芳基;优选地, D^C 是具有6-30个碳原子的二价烃基;尤其优选地, D^C 是异佛尔酮基团,

[0129] D^E 在每次出现时独立地是具有1至30个碳原子的取代的或未取代的、直链的或支链的、饱和的或不饱和的三价烃基,其选自烷基、烯基、芳基或烷芳基,可以任选地被杂原子如O、N和/或S间断,并且可以任选地带有其它官能团,例如脲基甲酸酯基或缩二脲基,并且

[0130] D^F 在每次出现时独立地是具有1至30个碳原子的取代的或未取代的、直链的或支链的、饱和的或不饱和的四价烃基,其选自烷基、烯基、芳基或烷芳基,可以任选地被杂原子如O、N和/或S间断,并且可以任选地带有其它官能团,例如脲基甲酸酯基或缩二脲基,并且

[0131] D^D 在每次出现时独立地是具有1至30个碳原子的直链的或支链的、饱和的或不饱和的单价烃基,其选自烷基、烯基、芳基或烷芳基,可以任选地被杂原子如O、N和/或S间断,并且还可以进一步例如用烷基-三烷氧基硅烷基团或烷基烷基二烷氧基硅烷基团取代,所述烃基具有优选1至30个、更优选2至18个且非常优选3至10个碳原子,且更特别地是甲基、乙基、丙基或丁基、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷;优选地, D^D 是具有4-20个碳原子的单价烃基,更优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、辛基、癸基、十二烷基、苯基、甲苯基、苄基、异丙基苯基或硬脂基,更优选甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、苯基、甲苯基、异丙基苯基或硬脂基;非常优选地, D^D 是丁基。

[0132] AP在每次出现时独立地是通式(IIIa)、(IIIb)或(IIIc)的相同或不同的基团:



[0134] 片段UR可以称为氨基甲酸酯单元。片段AP可以称为脲基甲酸酯单元。

[0135] 如果使用具有结构单元 D^E 和/或 D^F 的多异氰酸酯,则所得到的结构具有类似于式(IIIa)和/或(IIIb)的任意复杂度,因此有意地没有包括其图形表示。而是,本领域技术人员能够直观地想象到,键结至 D^E 的3个氨基甲酸酯单元和/或键结至 D^F 的4个氨基甲酸酯单元已经全部或部分地经受进一步反应,形成如式(IIIa)和(IIIb)的顶部部分中所示的脲基甲酸酯结构单元。

[0136] 基团 R^{11} 可以带有其它官能团,例如(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸的聚合物。因此可以任选存在的羟基用丙烯酸和/或甲基丙烯酸酯化。(甲基)丙烯酸的双键是例如通过紫外线诱导例如而可自由基聚合的。

[0137] (甲基)丙烯酸系基团的聚合可以发生在制备聚醚之后。其还可以与本发明的烷氧基化产物、与本发明方法的产物以及还可以根据本发明在使用后进行。

[0138] D^X 是t价官能的有机烃基。所述官能团的特征在于它能够引发环氧烷、环酸酐和/或酸内酯的开环聚合。在这种意义上,它代表了起始化合物。所述聚合可以任选地催化地进

行。充当催化剂的可以是酸、碱和含金属原子的络合物。优选的是被称为DMC催化剂的催化剂。本领域技术人员已知的加成反应的共同规则在这里适用-例如,所述起始物优先在环氧烷的被更少取代的一侧上或在内酯的羰基碳上反应。这在式(II)的情况下对应于所述式中的各自片段的左侧。

[0139] 如果继续进行,所述烷氧化产物的OH官能团可以与异氰酸酯官能团反应而形成氨基甲酸酯。伴随这一反应的一般是一系列的次级反应(例如异氰酸酯基与氨基甲酸酯单元形成脲基甲酸酯基的加成反应),所述次级反应的程度可以通过反应条件的选择来控制。

[0140] 优选式(I)的具有固有地降低的粘度的本发明的烷氧化产物,其中下标I和j彼此独立地是1、2、3或4,并且 $u = (j-1)$ 至 $(j+1)$ 和/或式(Ia)和(II)中的x总计大于1,而且k和l是0。尤其优选式(I)的固有地降低的粘度的本发明的烷氧化产物,其中式(Ia)和(II)中的下标x总计大于或等于2,优选大于或等于3,和/或a优选大于或等于1,和/或b总计大于或等于2,优选8至400,更优选10至300,和/或 R^{12} 是具有至少一个支链的结构要素并且具有4至20个碳原子、优选具有5至16个碳原子、更优选具有6至12个碳原子的烷基链,因为这些烷氧化产物展现了特别突出的流动性,并且以尤其高的程度促进所述制备方法;和/或式(I)的具有固有地降低的粘度的本发明的烷氧化产物,其中满足下文所陈述的其它优选参数:

[0141] 优选式(I)的具有固有地降低的粘度的烷氧化产物,其中式(I)的下标k和l=0, $j=0$ 至2, $i=2$, $u=j+1$ 且 $v=0$,并且式(Ia)和(II)中的下标x总计大于或等于2, a总计大于或等于1且b总计是2至300。还优选式(I)的具有固有地降低的粘度的烷氧化产物,其中式(I)的下标i和 $j=0$ 且 $k+l \geq 1$,并且式(Ia)和(II)的下标a总计大于或等于1且b总计是2至300。进一步优选式(I)的具有固有地降低的粘度的烷氧化产物,其中存在式(I)的至少一种烷氧化产物,其中在每种情况下彼此独立地, i、j、k或l是1且v和 $u=0$ 。此外,优选式(I)的具有固有地降低的粘度的烷氧化产物,其中式(I)的下标j、k、l和 $v=0$, $i=3$ 至4且 $u=1$ 。式(I)的具有固有地降低的粘度的本发明的烷氧化产物、更特别地是烷氧化产物的上述优选实施方案值得注意的原因在于,式(I)的烷氧化产物相对于其中式(Ia)和(II)中的下标 $x=0$ 的其它方面相同的烷氧化产物的粘度降低了至少10%,优选降低了至少15%,更优选降低了至少20%、25%、30%、40%或50%。

[0142] 特别优选二羟基官能化的聚醚PE的烷氧化产物/聚合物。特别优选从环氧丙烷(P0)、3-缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷(GLYE0)和具有支链的结构要素的缩水甘油醚(例如2-乙基己基缩水甘油醚)以及任选地此外环氧乙烷(E0)和/或无支链的结构要素的缩水甘油醚制备的二价聚醚PE。尤其优选排他性地从2-乙基己基缩水甘油醚、GLYE0和P0制备的二羟基官能化的聚醚PE,或排他性地从2-乙基己基缩水甘油醚、GLYE0和P0以及E0制备的二羟基官能化的聚醚PE。

[0143] 起始物 D^x 优选是选自以下的化合物:聚环氧乙烷、聚酯、聚碳酸酯、聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚醚酯、聚醚醇、聚醚碳酸酯、聚酰胺、聚氨基甲酸酯和基于糖的烷氧化产物,其可以任选地具有一个或多个烷氧基甲硅烷基。优选具有至少一个OH基和小于150℃的熔点的那些化合物 D^x ;更优选地, D^x 经OH封端、具有小于100℃的熔点和500-8000g/mol之间的摩尔质量;尤其优选具有2至6个经OH封端的端且具有小于90℃的熔点和500-4000g/mol的摩尔质量的起始物 D^x 。优选的起始物 D^x 是通过环氧乙烷任选地与环氧丙烷组合的反应制

备的羟基封端的聚醚。所有所述的起始物还可以任何期望的混合物使用。特别优选的起始物D^x是含羟基的聚酯,例如Desmophen® 1700 (Bayer);聚酯多元醇,如Stepanpol® PS-2002 (Stepan公司)、Priplast 1838 (Croda);和聚碳酸酯,例如Oxymer® M112 (Perstorp)、Desmophen® C1200 (Bayer)、Desmophen® C2200 (Bayer);以及还有各种经OH封端的树枝状聚合物,例如,Boltorn® H2004 (Perstorp)。尤其优选的起始物是聚丙二醇和聚四氢呋喃(可以各种分子量以Terathane® (Invista)和PolyTHF® (BASF)例如PolyTHF 2000获得)。

[0144] 特别优选式(I)的具有固有地降低的粘度的本发明的烷氧基化产物,其中片段M没有烷氧基甲硅烷基和/或烷基甲硅烷基。

[0145] 进一步特别优选本发明的烷氧基化产物,基于单个分子,每个基团UR具有以数量平均值计超过一个的烷氧基甲硅烷基。

[0146] 进一步优选式(I)的本发明的烷氧基化产物,其中k、l、v=0。进一步优选其中下标i是2、下标j是1至3且下标u是2至4的烷氧基化产物。

[0147] 在尤其优选的实施方案中,本发明的烷氧基化产物是具有式(I)的那些,其中

[0148] i=2至10,优选大于2至6,更优选2

[0149] j=0至6,优选1、2、3或4

[0150] k=0、1或2,优选0

[0151] l=0、1或2,优选0

[0152] u=(1*j)+(2*k)+(3*l)+1

[0153] v=0

[0154] 其中M对应于式(Ia),其中

[0155] a=0至50,优选大于1至20,更优选0至4,

[0156] b=10至500,更优选12至250,

[0157] c=0至20,优选0至4,

[0158] d=0至20,优选0,

[0159] w=0至20,优选0,

[0160] x=0至50,优选大于0至20,更优选1至10,非常优选大于1至8,尤其优选0至4,

[0161] y=0至20,优选0,

[0162] e=1至10,

[0163] f=0至2,

[0164] g=1至3,

[0165] 前提是g+f=3,

[0166] h=1、2或3并且

[0167] R¹在每次出现时独立地=饱和的或不饱和的、直链的或支链的有机烷基,其可以包含O、S和/或N作为杂原子;所述烷基优选含有1至400个碳原子,优选2、3或4至200个碳原子;更优选具有2至12个、优选具有3至6个碳原子的烷基,更优选丁基,

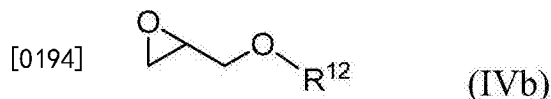
[0168] 其中对于式(II)来说:

- [0169] $a=1$ 至50,优选大于1至20,更优选2至10,尤其是0至6,
- [0170] $b=10$ 至700,更优选12至350,
- [0171] $c=0$ 至20,优选0,
- [0172] $d=0$ 至20,优选0,
- [0173] $w=0$ 至20,优选0,
- [0174] $x=0$ 至50,优选大于0至20,更优选1至10,非常优选2至8,
- [0175] $y=0$ 至20,优选0,
- [0176] $e=1$ 至10,
- [0177] $f=0$ 至2
- [0178] $g=1$ 至3
- [0179] 前提是 $g+f=3$
- [0180] $h=1,2$ 或3
- [0181] 并且其中对于式 (Ia) 和式 (II) 来说: (这里未排他性地叙述的基团如下文所定义的)
- [0182] R^2 在每次出现时独立地=甲基或乙基、丙基或异丙基,优选甲基或乙基,
- [0183] R^3 在每次出现时独立地=甲基或乙基、丙基或异丙基,优选甲基或乙基,
- [0184] R^4 在每次出现时独立地=氢或甲基、乙基、辛基、癸基、十二烷基、苯基或苄基,更优选氢或甲基或乙基,
- [0185] R^5 在每次出现时独立地=氢、甲基或乙基,尤其优选氢,
- [0186] R^{11} 在每次出现时独立地=丁基、 C_{12}/C_{14} 烷基、苯基、甲苯基或苄基;
- [0187] R^{12} 在每次出现时独立地=具有至少一个支链的结构要素并且具有4至20个碳原子、优选具有5至16个碳原子、更优选具有6至12个碳原子的任选地被取代的烷基链,其优选地选自异丁基、叔丁基、2-戊基、3-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基丙基、2-乙基己基、2-丙基庚基、2-丁基辛基、2-甲基十一烷基、2-丙基壬基、2-乙基癸基、2-戊基庚基、2-己基癸基、2-丁基十四烷基、2-十二烷基十六烷基、2-十四烷基十八烷基、3,5,5-三甲基己基、异壬基、异十三烷基、异肉豆蔻基、异硬脂基、三苯基甲基、 $C(0)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团) 或2-辛基十二烷基,更优选异丁基、叔丁基、2-乙基己基、3,5,5-三甲基己基、异壬基、异十三烷基、 $C(0)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团),非常优选异丁基、 $C(0)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团,可例如作为Cardura E 10P从Momentive获得) 或2-乙基己基,
- [0188] 其中对于UR来说:
- [0189] UR在每次出现时独立地是形式 $-U-D^C-U-$ 的相同或不同的二价基团,其中 D^C 在每次出现时独立地是具有1至30个碳原子的取代或未取代的、直链的或支链的、饱和的或不饱和的二价烃基;尤其优选地, D^C 是异佛尔酮基团;
- [0190] 因为这些烷氧基化产物展现了特别突出的流动性,并且还以异常高的程度促进所述制备方法。
- [0191] EP 2 093 244描述了带有环氧官能团的烷氧基硅烷在已知双金属氰化物催化剂存在下以有利方式进行选择性烷氧基化的可能性。利用其中所公开的方法,不仅在末端,而且还在氧化烯单元的序列内以可再生方式进行聚氧化烯化合物的单个和/或多个烷氧基甲

硅烷基改性得以产生了可能性。EP 2 093 244的全部公开内容被认为是本说明书的重要组成部分。

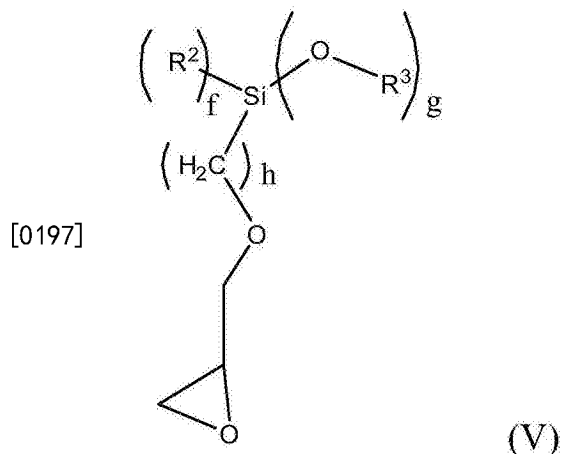
[0192] 本发明的产物优选可通过烷氧基化方法使用双金属氰化物催化剂(DMC催化剂)获得。

[0193] 优选地,本发明的烷氧基化产物可通过使以下物质彼此反应获得:通式(IVb)的至少一种缩水甘油醚、通式(V)的至少一种缩水甘油醚和至少一种不同于式(IVb)和(V)的其它可聚合的单体:



[0195] 其中

[0196] R^{12} 在每次出现时独立地=具有2至30个C原子的饱和的或不饱和的、取代的或未取代的脂肪族或芳香族烃基,前提是必须存在至少一个支链的结构要素;优选地, R^{12} 在每次出现时独立地是具有至少一个支链的结构要素并且具有4至20个碳原子、优选具有5至16个碳原子、更优选具有6至12个碳原子的任选地被取代的烷基链,其优选地选自异丁基、叔丁基、2-戊基、3-戊基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、2-甲基-2-丁基、3-甲基-2-丁基、2,2-二甲基丙基、2-乙基己基、2-丙基庚基、2-丁基辛基、2-甲基十一烷基、2-丙基壬基、2-乙基癸基、2-戊基庚基、2-己基癸基、2-丁基十四烷基、2-十二烷基十六烷基、2-十四烷基十八烷基、3,5,5-三甲基己基、异壬基、异十三烷基、异肉豆蔻基、异硬脂基、三苯基甲基、 $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团)或2-辛基十二烷基,更优选异丁基、叔丁基、2-乙基己基、3,5,5-三甲基己基、异壬基、异十三烷基、 $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团),非常优选异丁基、 $C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团,可例如作为Cardura E 10P从Momentive获得)或2-乙基己基,



[0198] 其中

[0199] $f=0$ 至2,

[0200] $g=1$ 至3,

[0201] 前提是 $g+f=3$ 并且 g 是至少1,

[0202] $h=0$ 至10,并且

[0203] R^2 在每次出现时独立地=具有1至8个碳原子的烷基,

[0204] R^3 在每次出现时独立地是具有1至8个碳原子的烷基,

[0205] 并且,该其它可聚合的单体优选地选自环氧烷、缩水甘油醚、内酯、环二羧酸酐和其混合物,更特别地是环氧烷,特别优选在完成的产物中产生式(Ia)和(II)的下标b、c、d、w和/或y的片段、尤其优选下标b的片段的单体。

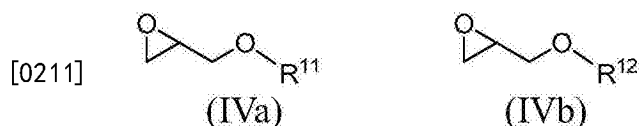
[0206] 产生如式(Ia)和(II)中所示的下标b的片段的有用环氧烷化合物是例如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷(环氧丙烷)、1,2-甲基-2-环氧丙烷(环氧异丁烷)、环氧氯丙烷、2,3-环氧-1-丙醇、1,2-环氧丁烷(环氧丁烷)、2,3-环氧丁烷、2,3-二甲基-2,3-环氧丁烷、1,2-环氧戊烷、1,2-甲基-3-乙氧戊烷、1,2-环氧己烷、1,2-环氧环己烷、1,2-环氧庚烷、1,2-环氧辛烷、1,2-环氧壬烷、1,2-环氧癸烷、1,2-环氧十一烷、1,2-环氧十二烷、苯基环氧乙烷、1,2-环氧环庚烷、1,2-环氧环己烷、乙烯基环氧环己烷、(2,3-环氧丙基)苯、乙烯基环氧乙烷、3-苯氧基-1,2-环氧丙烷、2,3-环氧甲基醚、2,3-环氧乙基醚、2,3-环氧异丙基醚、硬脂酸(3,4-环氧丁基)酯、乙酸4,5-环氧戊基酯、2,3-环氧丙烷甲基丙烯酸酯、2,3-环氧丙烷丙烯酸酯、丁酸缩水甘油基酯、缩水甘油酸甲基酯、2,3-环氧丁酸乙酯、4-(三甲基甲硅烷基)丁烷1,2-环氧化物、4-(三乙基甲硅烷基)丁烷1,2-环氧化物、3-(全氟甲基)氧化丙烯、3-(全氟乙基)氧化丙烯、3-(全氟丁基)氧化丙烯、4-(2,3-环氧丙基)吗啉、1-(环氧乙烷-2-基甲基)吡咯烷-2-酮。优选采用环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷。特别优选采用环氧乙烷和环氧丙烷。

[0207] 通过开环产生式(Ia)和(II)中所示的具有下标d的片段的内酯的非穷尽集合包括戊内酯或己内酯,其可以未被取代或被烷基取代,优选被甲基取代。优选使用 ϵ -己内酯或 δ -戊内酯,更特别地是 ϵ -己内酯。

[0208] 作为通过反应合并产生具有下标y的片段的饱和的、不饱和的或芳香族的环状二羧酸酐,优选使用琥珀酸酐、辛(烯)基琥珀酸酐、癸(烯)基琥珀酸酐和十二(烯)基琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、二氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐。在烷氧基化过程期间,各自的酐单体可以按任何顺序以及以可变的量连续地或与环氧化物进料在时间上并行进行开环共聚,以形成聚醚酯。还可以使用所述酐的混合物。此外,可以在反应开始前向起始物 D^x 添加酐,并且是在如上文所述的计量添加之前。然而,还可以既向起始物 D^x 添加酐,又在烷氧基化期间在所述反应的进一步过程中对计量加入其它的酐。

[0209] 特别优选使用琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐,更特别地使用马来酸酐和六氢邻苯二甲酸酐。

[0210] 产生具有式(Ia)和(II)中所示的下标c的片段的缩水甘油醚符合通式(IVa);产生具有下标x的片段的那些符合通式(IVb)。



[0212] 其中 R^{11} 和 R^{12} 如上文所述定义。

[0213] 优选地, R^{11} 对应于甲基、乙基、己基、辛基、 C_{12}/C_{14} 、苯基、甲基苯基或苄基和/或烯丙基,且更优选地,它是烯丙基、甲基苯基或 C_{12}/C_{14} 基团,更特别地是 C_{12}/C_{14} 基团。尤其优选采用 C_{12} - C_{14} 缩水甘油醚(例如作为Ipo^x® RD 24获得)。

[0214] 本发明的方法优选使用式 (IVb) 的化合物, 其中 R^{12} = 具有4至20个碳原子、优选具有5至16个碳原子、更优选具有6至12个碳原子的烷基链, 或异丙基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基。此外, 可以使用例如从羰基合成 (oxo-process) 醇或Guerbet醇与环氧氯丙烷的反应获得的缩水甘油醚。本领域技术人员已知的羰基合成醇通常在烷基链上带有2至4个甲基的支链。本领域技术人员同样已知的Guerbet醇通常在2位具有烷基支链; 举出的实例包括上述的2-乙基己醇以及还有2-丁基辛醇、2-己基癸醇和/或2-辛基十二醇。

[0215] 下文给出了两种上述产物类别的实例性支链醇, 其在烷基上的基团对应于基团式 (IVb) 中的 R^{12} 。可以有利地使用异丁醇、叔丁醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基丁醇、3-甲基丁醇、2-甲基-2-丁醇、3-甲基-2-丁醇、2,2-二甲基丙醇、2-乙基己醇、2-丙基庚醇、2-丁基辛醇、2-甲基十一烷醇、2-丙基壬醇、2-乙基癸醇、2-戊基庚醇、2-己基癸醇、2-丁基十四烷醇、2-十二烷基十六烷醇、2-十四烷基十八烷醇、3,5,5-三甲基己醇、异壬醇、异十三烷基醇、异肉豆蔻基醇、异硬脂基醇、三苯基甲醇或2-辛基十二醇。

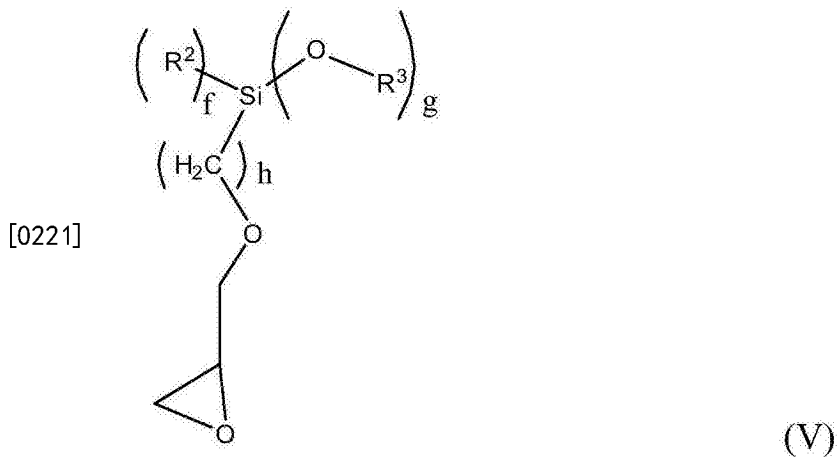
[0216] 特别优选采用式 (IVb) 的缩水甘油醚, 其中 R^{12} = 异丁基、叔丁基、3,5,5-三甲基己基、异壬基、异十三烷基、 $-C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团, 例如作为Cardura E 10P从Momentive获得)、2-乙基己基或2-辛基十二烷基。

[0217] 特别优选采用式 (IVb) 的缩水甘油醚, 其中 R^{12} = 异丁基、 $-C(O)-(CH_2)_5-C-(CH_3)_3$ (新癸酸的基团, 可例如作为Cardura E 10P从Momentive获得)、2-乙基己基 (例如作为Grilonit RV 1807、Grilonit RV 18074.1或IPOX RD 17获得); 非常特别优选使用2-乙基己基缩水甘油醚 (例如作为Grilonit RV 1807、Grilonit RV 18074.1或IPOX RD 17获得) 作为通式 (IVb) 的缩水甘油醚。

[0218] 作为缩水甘油醚, 还可以使用多官能缩水甘油醚, 如1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、环己二甲醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚、聚甘油-3缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚或季戊四醇四缩水甘油醚, 并且通过该手段还可以将支链的结构要素引入根据式 (Ia) 和 (II) 的式 (I) 的最终烷氧基化产物中。

[0219] 取决于所用的环氧官能化烷氧基硅烷和所用的任何其它单体, 可以制备式 (I) 的改性烷氧基化产物以及还有任意构造的混合物。

[0220] 产生式 (Ia) 和 (II) 中所示的具有下标a的片段的有用的环氧烷化合物可对应于通式 (V):



[0222] 其中f、g、h、R²和R³如上文所定义。

[0223] 式(V)的被环氧基取代的烷氧基硅烷的非穷尽集合包括例如3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三丙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三异丙氧基硅烷、双(3-缩水甘油基氧基丙基)二甲氧基硅烷、双(3-缩水甘油基氧基丙基)二乙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基己基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基己基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基乙基二甲氧基硅烷。

[0224] 作为本发明方法中的式(V)的化合物,优选使用3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基-或-三乙氧基硅烷,其分别可例如以商品名DYNASYLAN[®] GLYMO和DYNASYLAN[®] GLYEO(Evonik Degussa GmbH的商标)获得。特别优选使用缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷,因为以这种方式可以在作为湿交联组分应用的情况下避免甲醇排放物。

[0225] 提供式(Ia)的基团R¹的化合物在本发明的背景下可理解为可以是具有固有地降低的粘度的最终烷氧基化产物的端基的物质。

[0226] 基团R¹优选来自式(VI)的含羟基的化合物

[0227] R¹-H (VI)

[0228] 其中R¹=R^x-O-和R^x=有机基团,所述有机基团可以具有其它OH基,并且可以任选地具有一个或多个烷氧基甲硅烷基,因此其中式(VI)中所示的氢是羟基的一部分。优选使用具有31至10000g/mol、更优选50至2000g/mol、更特别地60至200g/mol的摩尔质量的化合物。这些化合物可以彼此以任何期望的混合物使用或作为纯物质使用。还可以使用被含有烷氧基甲硅烷基的取代基侧位取代、或被烷氧基甲硅烷基直接取代的羟基化合物,如EP 2093244中所述的甲硅烷基聚醚,以作为起始化合物。

[0229] 在本发明的一个特定实施方案中,可以使用通过环氧官能化单体和任选存在的其它共聚单体的发明性加成反应获得的类型R¹-H的化合物,作为用于烷氧基化的起始物,结果形成更特别地是式(Ia)的烷氧基化产物。

[0230] 用于本发明方法中的式R¹-H的化合物优选地选自醇、聚醚醇或酚的组。所用的优选起始化合物是一元或多元聚醚醇或醇。优选使用一元至四元聚醚醇或醇。特别优选采用一元聚醚醇或醇。有利地使用具有50至2000g/mol的摩尔质量的低分子量聚醚醇,其已经依次预先通过DMC-催化的烷氧基化制备。

[0231] 具有脂肪族和环脂肪族OH基的化合物、具有OH官能团的任何化合物都是合适的。这些包括例如酚、烷基酚和芳基酚。

[0232] 作为式D^x(其中t=2至4)的具有2-至4-倍OH官能度的起始化合物,例如,优选使用具有62至10000g/mol、优选92至7000g/mol、更优选122至5000g/mol且尤其优选2000至4000g/mol的摩尔质量的化合物。起始化合物可以彼此以任何期望的混合物使用或作为纯物质使用。还可以使用被含有烷氧基甲硅烷基的取代基侧位取代、或被烷氧基甲硅烷基直接取代的羟基化合物,如EP 2093244中所述的甲硅烷基聚醚,以作为起始化合物。有利地用作起始物化合物的是具有62至4000g/mol的摩尔质量的低分子量聚醚醇,其已经依次预先通过DMC-催化的烷氧基化制备。

[0233] 具有脂肪族和环脂肪族OH基的化合物、具有OH官能团的任何化合物都是合适的。这些包括例如酚、烷基酚和芳基酚或碳水化合物如糖,例如,其中特别合适的起始化合物是

双酚A和线性酚醛。

[0234] 如果式(I)的参数j、k和l各自=0,则具有式(Ia)的一个或多个单元M的平均分子量 M_w 优选在1000至50 000g/mol之间,更优选在2000与20000g/mol之间,还特别优选4000至14 000g/mol,且产物在室温下优选是液体。

[0235] 根据式(I)的一个或多个单元D的烷氧基化产物的平均摩尔质量 M_w 优选在4000至50 000g/mol之间,更优选在8000与20 000g/mol之间且特别优选10 000至16 000g/mol。式(I)的烷氧基化产物在室温下优选是液体。

[0236] 本发明的烷氧基化产物中的部分M、D、T和Q的亲水性/疏水性可以通过选择合适的起始物分子和/或用于烷氧基化的合适的共聚单体来调节。

[0237] 有各种可以获得本发明的烷氧基化产物的方式。本发明的烷氧基化产物的制备优选根据下文描述的本发明的方法进行。

[0238] 式(I)的烷氧基化产物的一个特征在于它们可以可再生地且以靶向方式按照结构组成和摩尔质量来制备。单体单元的序列可以在宽范围内改变。环氧化物单体可以根据需要彼此无规地或以嵌段阵列并入聚合物链中。通过反应组分的开环反应插入至所得聚合物链中的片段在可以任何期望顺序排布的意义在它们的序列中彼此可自由地交换,限制是环醚以及还有二氧化碳以随机插入存在于聚醚结构中,换句话说,不是以均匀的嵌段,并且也并不直接彼此相邻。

[0239] 因此,这里所给出的式中再现的下标d以及所指定的下标的数值范围应当理解为实际上存在的结构和/或其混合物的可能统计分布的平均值。这甚至适用于因此本身准确再现的结构式,例如对于式(Ia)和/或(II)来说。

[0240] 取决于所用的环氧官能化烷氧基硅烷和所用的任何其它单体,以及还有可能是二氧化碳,可以获得酯改性的或碳酸酯改性的甲硅烷基聚醚。式(Ia)和(II)的化合物中的烷氧基甲硅烷基单元优选三烷氧基甲硅烷基单元,更特别地是三乙氧基甲硅烷基单元。

[0241] 如 ^{29}Si -NMR和GPC考察所示,不仅在DMC-催化的制备期间,而且还例如在下游加工步骤中,链末端OH基的与方法相关的存在均提供了在硅原子上进行酯交换反应的可能性。在此类反应中,形式上,通过氧原子键结至硅的烷基R被长链改性的烷氧基甲硅烷基聚合物基团替代。双峰和多峰GPC曲线证实,烷氧基化产物不仅包括如式(I)中所示的非酯交换物质,而且还包括具有两倍、在一些情况下三倍或甚至多倍的摩尔质量的那些分子。因此,式(I)仅得到复杂化学实体的简化再现。

[0242] 因此,所述烷氧基化产物表示混合物,其还可以包含如下化合物:其中式(Ia)中的下标f+g的总和的统计平均值小于3,因为一些OR基团可以被甲硅烷基聚醚基团替代。因此所述组合物包含通过消除 $\text{R}^3\text{-OH}$ 以及与式(II)的其它分子的反应性OH基的缩合反应而在硅原子上形成的物质。该反应可以进行多次,直至例如硅上的所有 R^3O 基团已被式(II)的其它分子替代。这些化合物的典型 ^{29}Si -NMR谱中存在超过一个信号,这强调了具有不同的取代模式的甲硅烷基的存在。

[0243] 式(I)、(Ia)和(II)的化合物中的下标a、b、c、d、e、f、g、h、i、j、k、l、m、n、o、p、q、r、s、t、u、v、w、x和y的报告值和优选范围因此应当被理解为不同的单个地难以确定的物质的平均值。化学结构和摩尔质量的多样性还反映在通常 ≥ 1.5 的 M_w/M_n 的宽摩尔质量分布上,这是式(I)的烷氧基化产物所特有的,并且对于常规的基于DMC的聚醚来说是完全不同寻常

的。

[0244] 与EP 2 093 244中所述的用于将环氧官能化烷氧基硅烷烷氧基化的方法密切相关的是以下特定特征:始终有一个存在于一个或多个链末端处的OH官能团,所述OH官能团源于最后的相应环氧化物单体的环氧化物开环,所述环氧化物单体连接至生长的分子链的OH官能化末端。

[0245] 在EP 2415796 (US 2012/028022) 和未公布的专利申请DE 10 2012 203737中,目的是使得能够降低式(I)的端羟基的烷氧基化产物的OH基的反应性,所述烷氧基化产物不排除性地带有末端烷氧基甲硅烷基。在这些背景下,可能显示,OH基的反应性的降低允许大幅度改善固化/聚合的烷氧基甲硅烷基化的烷氧基化产物的保存期以及断裂伸长率。这可以通过在预聚物的链端处的羟基上引入端帽(endcap)来实现。

[0246] 本发明的产物可以众多种方式制备,特别是借助于遵循EP 2 093 244、EP 2415796 (US 2012/028022) 或EP 2415797 (US 2012/029090) 中所述的方法的方法来制备。本发明的烷氧基化产物优选通过如下文所述的本发明方法来制备。

[0247] 用于制备根据式(I)的具有固有地降低的粘度的本发明的烷氧基化产物的本发明方法因以下事实而值得注意:使通式(IVb)的至少一种缩水甘油醚和通式(V)的至少一种缩水甘油醚以及任选存在的至少一种环氧烷反应。优选的是,基于所制备的烷氧基化产物的总量,使用通式(IVb)的至少一当量的缩水甘油醚。

[0248] 用于制备具有固有地降低的粘度的本发明的烷氧基化产物的本发明方法可以优选地由至多两个方法步骤组成。在方法步骤A中,优选进行烷氧基化反应,其可以在多个阶段中实施,并且其任选地在所谓的封端反应的方法步骤B之后。

[0249] 方法步骤A

[0250] 在方法步骤A中,利用含有环氧基的化合物(环氧烷和缩水甘油醚)进行起始化合物的经DMC催化的烷氧基化。

[0251] 为了通过本发明的方法开始烷氧基化反应,将由一种或多种OH官能化的起始化合物D^x和双金属氰化物催化剂组成的起始混合物进料至反应器中,所述混合物可以任选地已预先在悬浮介质中被浆化。

[0252] 所用的悬浮介质可以是聚醚或惰性溶剂,或者有利地,一种或多种起始化合物D^x,或可选择地,两种组分的混合物。

[0253] 进料至反应器中的起始混合物是混合的环氧丙烷或至少一种其它环氧化合物。为了开始烷氧基化反应并且为了活化双金属氰化物催化剂,通常首先仅添加待计量加入的环氧化物的总量的一部分。环氧化物与起始物的反应性基团、更特别地是起始混合物中的OH基的摩尔比在开始阶段优选地在0.1:1至10:1之间,更优选在0.2:1至5:1之间,更特别地在0.4:1至3:1之间。如果在添加环氧化物之前,任选地在减压下通过例如蒸馏从反应混合物中去除存在的任何反应抑制物质,则可以是有利的。

[0254] 例如通过监测压力和/或温度,可以检测到放热反应的开始。在气态环氧烷的情况下,反应器内压力的突然下降指示环氧烷被合并,因此反应已经开始并且已经到达开始阶段的末端。在非气态缩水甘油醚/酯或环氧官能化烷氧基硅烷的情况下,反应的开始由到来的热变化指示。

[0255] 在开始阶段后,换句话说在反应引发后,取决于目的摩尔质量,将进一步的起始化

合物和进一步的环氧烷同时计量加入,或者仅将进一步的环氧烷计量加入。或者,也可以将不同的环氧烷化合物以及式(IVa)、(IVb)和(V)的化合物的任意混合物用于加成反应,并且这些化合物还可以任何期望的顺序连续地单独地进行加成反应。

[0256] 为了例如降低反应混合物的粘度的目的,可以在惰性溶剂中实施反应。合适的惰性溶剂包括烃,尤其是甲苯、二甲苯或环己烷。然而,这不太优选。

[0257] 在根据本发明的产物中,被计量的环氧化物(包括已经在开始阶段添加的环氧化物)的总和相对于所用的起始化合物、更特别地相对于所用起始化合物中OH基数量的摩尔比优选 $1-10^5:1$,更特别地是 $1-10^4:1$ 。

[0258] 环氧烷化合物的加成反应优选在60至250℃的温度下,更优选在90至160℃的温度下发生。烷氧基化进行的压力优选0.02至100巴的绝对压力,更优选0.05至20巴绝对压力且特别是0.2至2巴绝对压力。通过在低于大气压的压力下实施烷氧基化,可以非常安全地实施所述反应。烷氧基化还可以任选地在惰性气体(例如氮气)存在下或-为了制备聚醚碳酸酯-在二氧化碳存在下,在优选1至20巴的绝对压力的低于大气压的压力下进行。

[0259] 可以用于制备酯改性的聚醚的内酯或环酐可以正好在开始阶段添加至起始物/催化剂混合物中,或在与环氧烷进料并行的稍后时间点提供。单体还可以在每种情况下与环氧烷交替地连续地计量加入反应器中。

[0260] 环氧烷单体与环酐的摩尔比在这里是可变的。通常使用相对于酐至少等摩尔量的环氧烷单体。优选地,环氧烷以摩尔过量使用,以确保完全的酐转化。

[0261] 或者,可以在烷氧基化期间以相对于环氧烷单体化学计量过量或不足地添加内酯。

[0262] 在单体添加和后续反应之后,在适当的情况下,为了完成单体转化,通常通过真空蒸馏、气提或其它除臭方法去除存在的未反应单体和任何其它挥发性组分的任何残余物。挥发性次级组分可以不连续地(间歇地)或连续地去除。在基于DMC催化的本发明方法中,通常无需过滤。

[0263] 所述方法步骤可以在相同或不同的温度下进行。在反应开始时进料至反应器中的由开始物质、DMC催化剂和任选地悬浮介质构成的混合物可以根据WO 98/52689的教导在单体计量进料开始之前通过汽提而预处理。在那种情况下,可通过反应器进料管线将惰性气体混合至反应混合物中,并借助于连接至反应器系统的真空单元,通过施加低压,从反应混合物中去除挥发性更高的组分。以这种简单的方式,就可以清除例如可以抑制催化剂的物质如低级醇或水的反应混合物。惰性气体的添加和挥发性更高的组分的同时去除可能是有利的,特别是在加速/开始反应时,因为抑制性化合物也可能由于反应物的添加或由于次级反应而进入反应混合物中。

[0264] 用于本发明方法中的双金属氰化物催化剂(DMC催化剂)优选EP 2093 244中所述的那些,更特别地是其中被描述为优选和特别优选的那些DMC催化剂。

[0265] 在反应混合物中,催化剂浓度优选>0至1000wppm(质量ppm),更优选>0至500wppm,非常优选0.1至300wppm且尤其优选1至200wppm。该浓度基于形成的烷氧基化产物的总质量。

[0266] 催化剂优选被计量加入反应器中仅一次。应当使催化剂的量达到向所述方法提供足够的催化活性的程度。催化剂可作为固体或以催化剂悬浮体的形式被计量进料。如果使

用悬浮体,则起始物D^x是特别合适的悬浮介质。然而,优选地,不进行悬浮。

[0267] 如果本发明方法的步骤A在至少三个阶段中与烷氧基化进行,则可以有利的。在阶段1中,使起始物化合物D^x与少量的环氧丙烷在如上所述的DMC催化剂存在下反应。除所用的起始物以外,然后添加进一步的环氧丙烷,以建立优选不超过500至5000g/mol、更优选不超过1000至3000g/mol的摩尔质量。

[0268] 在阶段2中,添加进一步的环氧丙烷和/或环氧乙烷,添加式(IVb)的至少一种缩水甘油醚和任选存在的式(IVa)的一种或多种上述缩水甘油醚;在阶段3中,添加式(V)的一种或多种化合物,任选地进一步添加环氧丙烷和/或环氧乙烷;阶段2和3还可以组合为一个阶段。

[0269] 然而,在所要求保护的方法的一个特定的实施方案中,还可以将上述阶段2和3组合并且将式(IVb)的至少一种缩水甘油醚和任选存在的式(IVa)的一种或多种上述缩水甘油醚与式(V)的一种或多种化合物一起同时计量加入,任选地进一步添加环氧丙烷和/或环氧乙烷。

[0270] 由于阶段3中式(V)化合物与环氧丙烷的混合物的加成反应,在聚合物链/聚合物嵌段上统计地引入了烷氧基硅烷官能团。实施阶段2和3的顺序是任意的。优选地,在阶段1之后,首先实施阶段2,然后进行阶段3。阶段2和3可以连续实施多次。在多次实施阶段2和3的情况下,所用的环氧烷以及还有式(IVa)、(IVb)和(V)的组分可以是相同或不同的。上文所给出的详细方法描述仅用于改进的说明且表示反应参与者的一个优选添加顺序。其一定不能被用于推断存在具有降低的粘度的本发明的烷氧基化产物的严格嵌段式构造的基础。

[0271] 优选在70-160℃的温度下,更优选在80-150℃下,非常优选在100-145℃的温度下,尤其优选在110-130℃下实施阶段1。优选在70-160℃的温度下,更优选在80-150℃下,非常优选在100-145℃的温度下,尤其优选在110-130℃下实施阶段2。优选在70-140℃的温度下,更优选在75-120℃下,非常优选在80-110℃的温度下实施阶段3。如果将阶段2和3组合,则反应温度应当适于在阶段3下优选的温度。

[0272] 方法步骤B

[0273] 如果随后实施方法步骤B,且其中烷氧基化产物的一个或多个末端OH基以使得不再存在游离OH基的方式反应,则可以有利的。

[0274] 在方法步骤B的一个优选实施方案中,可以利用硅烷醇形成物或单异氰酸酯、优选利用单异氰酸酯实施所述反应,如专利申请EP 2415797 (US 2012/029090)中所述。

[0275] 可以使用的合适的单异氰酸酯在其最简单的含义上是异氰酸烷基酯、异氰酸芳基酯和异氰酸芳基烷基酯。优选可以使用异氰酸甲酯、异氰酸乙酯、异氰酸丁酯、异氰酸己酯、异氰酸辛酯、异氰酸十二烷基酯和异氰酸硬脂基酯;异氰酸丁酯是尤其优选的。

[0276] 特别合适的单官能化异氰酸酯还是进而在分子中带有可交联烷氧基甲硅烷基的那些。这些优选地包括异氰酸基烷基-三烷氧基硅烷和异氰酸基烷基-烷基二烷氧基硅烷。

[0277] 可以使用的合适的烷氧基硅烷官能的单异氰酸酯包括异氰酸基三甲氧基硅烷、异氰酸基甲基三乙氧基硅烷、(异氰酸基甲基)甲基二甲氧基硅烷、(异氰酸基甲基)甲基二乙氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷和3-异氰酸基丙基甲基二乙氧基硅烷。这里优选使用3-异氰酸基丙基三

甲氧基硅烷和-三乙氧基硅烷。

[0278] 在用于制备式(I)的具有固有地降低的粘度的本发明的烷氧基化产物的方法步骤B的进一步特别优选的实施方案中,该步骤值得注意,在第一反应步骤(a)中,式PE的聚醚与二异氰酸酯反应,在第二反应步骤(b)中,来自第一反应步骤(a)的产物/产物混合物与式H-M的分子反应。式PE的聚醚描述于上文中。式H-M的分子是含有键结至描述于上文中的片段M的氢的化合物。

[0279] 在本发明方法中,二异氰酸酯优选以相对于聚醚PE摩尔过量使用。

[0280] 在用于制备式(I)的具有固有地降低的粘度的本发明的烷氧基化产物的方法步骤B的进一步特别优选的实施方案中,如果式(I)中的下标j、k和l是0,则片段M可以在进一步的反应步骤中排他性地与多异氰酸酯反应,在此情况下,目的在于不仅要聚醚的末端OH官能团定量转化,而且还要用于多异氰酸酯的异氰酸酯基定量转化。因此,根据该反应原理,通过对应的多异氰酸酯,可以根据多异氰酸酯中异氰酸酯基的数量来构造烷氧基甲硅烷基聚醚片段M的二聚体、三聚体或四聚体。

[0281] 此外,在本发明方法的方法步骤B的反应步骤(b)的特别优选的实施方案中,聚醚PE被选择为在产物中存在多于基团UR的烷氧基甲硅烷基。

[0282] 两个反应(a)和(b)优选在时间上彼此分开进行。在这种情况下,优选地,聚醚PE首先与二异氰酸酯反应。在该步骤中,化学计量比例决定了产物中的UR片段的数量。在第二反应步骤(b)中,未被反应消耗的异氰酸酯基与分子H-M反应。

[0283] 与分子H-M的反应对应于封端过程。该反应步骤的目的在于通过反应优选消耗所有的异氰酸酯基。

[0284] 用于制备根据式(I)的烷氧基甲硅烷基化合物的本发明方法的方法步骤B优选地利用异佛尔酮二异氰酸酯在过渡金属催化剂存在下实施,并且详细地描述于尚未公布的专利申请DE 10 2012 203737中。然而,原则上所有已知的异氰酸酯都适合作为含有异氰酸酯基的化合物。在根据本发明的教导的含义上,优选例如具有低于800g/mol的数均摩尔质量的芳香族、脂肪族和环脂肪族多异氰酸酯。因此,例如,来自以下系列的二异氰酸酯具有适合性:2,4-/2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二异氰酸亚甲基二苯酯(MDI)、三异氰酸基壬烷(TIN)、二异氰酸萘基酯(NDI)、4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷、异氰酸3-异氰酸基甲基-3,3,5-三甲基环己酯(异佛尔酮二异氰酸酯=IPDI)、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、2-甲基五亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯(THDI)、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸基环己烷、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基二环己基甲烷、2,2-双(4,4'-二异氰酸基二环己基)丙烷、3-异氰酸基甲基-1-甲基-1-异氰酸基环己烷(MCI)、1,3-二异辛基氰酸基-4-甲基环己烷、1,3-二异氰酸基-2-甲基环己烷和 $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -四甲基-间-或-对-亚二甲苯基二异氰酸酯(TMxDI)以及还有由这些化合物组成的混合物。

[0285] 所用的用于制备式(I)的烷氧基化产物的优选的二异氰酸酯可以是六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和/或4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷;特别地,可以优选使用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。同样适合作为含异氰酸酯的起始组分的是上述异氰酸酯与本身或与彼此形成脲二酮或异氰脲酸酯的反应产物。可以以举例方式提到 Desmodur® N3300、Desmodur® N3400 或 Desmodur® N3600 (全部来自 Bayer Material Science, Leverkusen, DE)。另外也适合的是异氰酸酯衍生物,如脲基甲

酸酯或缩二脲。可以以举例方式提到 Desmodur® N100、Desmodur® N75MPA/BA 或 Desmodur® VPLS2102 (全部来自 Bayer Material Science, Leverkusen, DE)。

[0286] 说明书 EP 2415797 (US 2012/029090) 和它们与其中所述公开的方法相关的公开内容在此全部被认为是本专利申请的一部分。

[0287] 如果实施方法步骤 B, 使 >20 重量%、优选 >50 重量% 且更优选 >75 重量% 的所获得的烷氧基化产物不再具有游离 OH 基, 则可以有利的。

[0288] 本发明的烷氧基化产物可以例如用于制备可固化组合物。

[0289] 本发明的可固化组合物一个特征在于它们包含式 (I) 的本发明的一种或多种上述烷氧基化产物和至少一种固化催化剂。

[0290] 如果本发明的组合物仅包含其中 $i=2, j=1$ 至 4, $k=0, l=0, u=(j+1)$ 且 $v=0$ 至 4 的如上文所述定义的式 (I) 的烷氧基化产物, 并且不包含其中 $i=0, j=1, k=0, l=0, u=0$ 且 $v=0$ 的式 (I) 的烷氧基化产物, 则可以有利的。

[0291] 然而, 如果本发明的组合物不但包含式 (I) (其中 $i=1$ 至 2, $j=1$ 至 4, $k=0, l=0, u=(j+1)$ 且 $v=0$ 至 4, 如上文所述定义) 的烷氧基化产物, 而且还包含式 (I) (其中 $i=0, j=1, k=0, l=0, u=0$ 且 $v=0$) 的烷氧基化产物, 则也可能有利。如果两种烷氧基化产物均存在于本发明的组合物中, 则式 (I) (其中 $i=1$ 至 2, $j=1$ 至 4, $k=0, l=0, u=(j+1)$ 且 $v=0$ 至 4) 的烷氧基化产物与式 (I) (其中 $i=0, j=1, k=0, l=0, u=0$ 且 $v=0$) 的烷氧基化产物的质量比 (质量份数比) 是 100: >0 至 10:90, 优选在 95:5 与 15:85 之间, 更优选在 80:20 与 30:70 之间。优选地, 作为烷氧基甲硅烷基, 式 (I) (其中 $i=0, j=1, k=0, l=0, u=0$ 且 $v=0$) 的烷氧基化产物还主要地或排他性地、优选排他性地具有乙氧基甲硅烷基、优选三乙氧基甲硅烷基。

[0292] 然而, 如果本发明的组合物不但包含式 (I) (其中 $i=1$ 至 4, $j=0, k=0, l=0, u=1$ 且 $v=0$ 至 2, 如上文所述定义) 的烷氧基化产物, 而且还包含式 (I) (其中 $i=1, j=0, k=0, l=0, u=0$ 且 $v=0$) 的烷氧基化产物, 则也可以有利。如果两种烷氧基化产物均存在于本发明的组合物中, 则式 (I) (其中 $i=1$ 至 2, $j=0, k=0, l=0, u=1$ 且 $v=0$ 至 4) 的烷氧基化产物与式 (I) (其中 $i=1, j=0, k=0, l=0, u=0$ 且 $v=0$) 的烷氧基化产物的质量比 (质量份数比) 是 100: >0 至 10:90, 优选在 95:5 与 15:85 之间, 更优选在 80:20 与 30:70 之间。优选地, 作为烷氧基甲硅烷基, 式 (I) (其中 $i=0, j=1, k=0, l=0, u=0$ 且 $v=0$) 的烷氧基化产物还主要地或排他性地、优选排他性地具有乙氧基甲硅烷基、优选三乙氧基甲硅烷基。

[0293] 本发明的烷氧基化产物在本发明组合物中的分数优选 10 重量% 至小于 90 重量%, 更优选 15 重量% 至 70 重量%, 非常优选 20 重量% 至 65 重量%。

[0294] 作为固化催化剂 (用于本发明组合物的交联或聚合、或其化学固定至粒子表面或宏观表面), 可以使用通常用于烷氧基硅烷的水解和缩合的催化剂。作为固化催化剂, 优选使用有机锡化合物, 如二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮酸二丁锡、二乙酸二丁锡、二辛酸二丁锡或二月桂酸二辛锡、二乙酰丙酮酸二辛锡、二酮酸二辛锡、二辛基锡氧烷 (stannoxane)、二羧酸二辛锡和二辛基氧化锡, 例如, 优选二乙酰丙酮酸二辛锡、二月桂酸二辛锡、二酮酸二辛锡、二辛基锡氧烷、二羧酸二辛锡和二辛基氧化锡, 更优选二乙酰丙酮酸二丁锡和二月桂酸二辛锡。此外, 还可以使用锌盐, 如辛酸锌、乙酰丙酮酸锌和 2-乙基己酸锌, 或四烷基铵化合物, 如 N,N,N-三甲基-N-2-羟丙基氢氧化铵、N,N,N-三甲基-N-2-羟丙基-2-乙基己酸铵或 2-乙基己酸胆碱。优选使用辛酸锌 (2-乙基己酸锌) 和四烷基铵化合物,

更优选使用辛酸锌。此外,还可以使用铋催化剂,例如Borchi[®]催化剂;钛酸盐,例如异丙醇钛(IV);铁(III)化合物,例如乙酰丙酮酸铁(III);铝化合物,如三异丙醇铝、三-叔丁醇铝和其它醇盐以及还有乙酰丙酮酸铝;钙化合物,如乙二胺四乙酸钙二钠或二乙酰丙酮酸钙;或者胺,例如三乙胺、三丁胺、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、1,8-二氮杂-二环[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯、N,N-双(N,N-二甲基-2-氨基乙基)甲胺、N,N-二甲基环己基胺、N,N-二甲基苯基胺、N-乙基吗啉等。有机或无机Brønsted酸,如乙酸、三氟乙酸、甲磺酸、对甲苯磺酸或苯甲酰氯、盐酸、磷酸、其单酯和/或二酯,例如磷酸丁酸、磷酸(异)丙酯、磷酸二丁酯等,也适合作为催化剂。当然还可以使用两种或更多种催化剂的组合。

[0295] 固化催化剂占本发明组合物的比例分数基于总组合物优选0.1重量%至5重量%,更优选0.15重量%至2重量%,且非常优选0.2重量%至0.75重量%。

[0296] 本发明的组合物可以进一步包含选自以下组成的组的佐剂:增塑剂、填料、溶剂、促粘剂、用于调整流变的称为流变添加剂的添加剂和干燥剂,更特别地是化学水分干燥剂。

[0297] 本发明的组合物优选包含一种或多种促粘剂和/或一种或多种干燥剂,更特别地是化学水分干燥剂。

[0298] 作为促粘剂,在本发明的组合物中可能存在从现有技术已知的促粘剂,更特别地是氨基硅烷。作为促粘剂,可以优选使用带有烷氧基甲硅烷基且另外具有伯胺基或叔胺基、乙烯基、硫醇基、芳基或者环氧乙烷基的化合物,如3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Dynasylan[®] AMMO (Evonik))、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Dynasylan[®] DAMO (Evonik))、N-(正丁基)氨基丙基三甲氧基硅烷(Dynasylan[®] 1189, (Evonik))、3-巯基丙基三甲氧基硅烷(Dynasylan[®] MTMO, Evonik)、3-缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷(Dynasylan[®] GLYE0, (Evonik))、3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷(Dynasylan[®] GLYMO, Evonik)、苯基三甲氧基硅烷(Dynasylan[®] 9165或 Dynasylan[®] 9265, Evonik)或低聚的氨基/烷基烷氧基硅烷,例如 Dynasylan[®] 1146 (Evonik),在每种情况下均为单独的或呈混合物形式。存在的优选的促粘剂是例如3-氨基丙基三乙氧基硅烷(Geniosil[®] GF 93 (Wacker)、Dynasylan[®] AME0 (Evonik))和/或(3-氨基丙基)甲基二乙氧基硅烷(Dynasylan[®] 1505 (Evonik))、3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Dynasylan[®] AMMO (Evonik))、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(Dynasylan[®] DAMO (Evonik))、Dynasylan[®] 1146 (Evonik),特别优选3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、Dynasylan[®] 1146,且更特别优选3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 Dynasylan[®] 1146。

[0299] 促粘剂占本发明组合物的比例分数基于总组合物优选大于0重量%至5重量%，更优选0.5重量%至4重量%且非常优选1重量%至2.5重量%。

[0300] 如果出于例如结合通过配制组分引入或随后通过分配操作或储存而引入的水分或水的目的，本发明的组合物包含干燥剂，则可以是有利的。可以用于本发明组合物中的干燥剂原则上是从现有技术已知的所有干燥剂。作为化学干燥剂，可能例如使用单独的或混合物形式的乙烯基三甲氧基硅烷 (Dynasylan[®] VTM0, Evonik 或 Geniosil[®] XL 10, Wacker AG)、乙烯基三乙氧基硅烷 (Dynasylan[®] VTE0, Evonik 或 Geniosil[®] GF 56, Wacker)、乙烯基三乙酰氧基硅烷 (Geniosil[®] GF 62, Wacker)、N-三甲氧基甲硅烷基甲基0-甲基氨基甲酸酯 (Geniosil[®] XL 63, Wacker)、N-二甲氧基(甲基)甲硅烷基甲基0-甲基氨基甲酸酯、N-甲基[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]氨基甲酸酯 (Geniosil[®] GF 60, Wacker)、乙烯基二甲氧基甲基硅烷 (Geniosil[®] XL 12, Wacker)、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷 (Geniosil[®] GF58, Wacker)、双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺 (Dynasylan[®] 1122, Evonik)、双(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)胺 (Dynasylan[®] 1124)、N-二甲氧基(甲基)甲硅烷基甲基0-甲基氨基甲酸酯 (Geniosil[®] XL 65, Wacker) 或低聚的乙烯基硅烷，例如 Dynasylan[®] 6490 和 Dynasylan[®] 6498 (两者均可从Evonik获得)。优选使用乙烯基三甲氧基硅烷 (Dynasylan[®] VTM0, Evonik 或 Geniosil[®] XL10, Wacker AG)、乙烯基三乙氧基硅烷 (Dynasylan[®] VTE0, Evonik 或 Geniosil[®] GF 56, Wacker) 作为干燥剂。作为化学水分干燥剂，本发明的组合物优选包含乙烯基三甲氧基硅烷 (Dynasylan[®] VTM0, Evonik 或 Geniosil[®] XL 10, Wacker AG)。此外，除了化学干燥之外或作为替代，还可以使用物理干燥剂，例如沸石、分子筛、无水硫酸钠或无水硫酸镁。

[0301] 干燥剂占本发明组合物的比例分数基于总组合物优选大于0重量%至5重量%，更优选0.2重量%至3重量%。

[0302] 本发明的组合物可以包含选自增塑剂、填料、溶剂和用于调整流变的添加剂(流变添加剂)组成的组的一种或多种佐剂。

[0303] 可以例如从邻苯二甲酸酯、聚酯、酚的烷基磺酸酯、环己烷二甲酸酯或聚醚的组中选择增塑剂。所用的增塑剂是仅不同于式(I)的本发明的烷氧基化产物的那些化合物。

[0304] 当增塑剂存在于本发明的组合物中时，增塑剂占本发明组合物的比例分数基于总组合物优选大于0重量%至90重量%，更优选2重量%至70重量%，非常优选5重量%至50重量%。

[0305] 作为填料，可能例如使用沉淀或研磨的白垩、其通常为无机碳酸盐、沉淀或研磨的硅酸盐、沉淀或热解二氧化硅、玻璃粉末、空心玻璃珠(称为泡)、金属氧化物如TiO₂、Al₂O₃，例如天然或沉淀硫酸钡、补强纤维如玻璃纤维或碳纤维、长纤维或短纤维硅灰石、软木、碳黑或石墨。有利地是可以使用疏水化填料，因为这些产物引入较少的水，并且改进了配制品的保存期。

[0306] 如果填料存在于本发明的组合物中,则填料在本发明组合物中的分数基于总组合物优选1重量%至70重量%,对于这里指定的除热解二氧化硅以外的填料来说,特别优选的浓度是30重量%至65重量%。如果使用热解二氧化硅,则2重量%至20重量%的热解二氧化硅的分数是特别优选的。

[0307] 作为优选除填料之外还存在的流变添加剂,其可以例如选自例如可以商标名Crayvallac[®]从Cray Valley获得的酰胺蜡、氢化植物油和脂肪、热解法二氧化硅如Aerosil[®] R202或R805(两者均可从Evonik获得)、或Cab-O-Sil[®] TS 720或TS 620或TS 630(由Cabot出售)的组。如果热解二氧化硅已用作填料,则可以不添加流变添加剂。

[0308] 如果流变添加剂存在于本发明的组合物中,取决于期望的流变性质,流变添加剂在本发明组合物中的分数基于总组合物优选大于0重量%至10重量%,更优选2重量%至6重量%。

[0309] 本发明的组合物可以包含溶剂。这些溶剂可以例如用于降低非交联混合物的粘度,或可以促进其对表面的粘附。所预期的溶剂原则上包括所有溶剂以及还有溶剂混合物。此类溶剂的优选实例是醚,例如叔丁基甲基醚;酯,例如乙酸乙酯或乙酸丁酯或碳酸二乙酯;以及还有醇,例如甲醇、乙醇以及还有丙醇和丁醇的各种区域异构体,举例来说,或二醇类,其可根据具体应用进行选择。另外,可以采用芳香族和/或脂肪族溶剂以及还有卤化溶剂例如二氯甲烷、氯仿、四氯甲烷、氢氟烃(FREON)等,以及还有无机溶剂,例如水、CS₂、超临界CO₂等。

[0310] 必要时,本发明的组合物可以进一步包含选自涵盖以下的组的一种或多种物质:助交联剂、阻燃剂、脱气剂、抗微生物化合物和防腐剂、染料、着色剂和颜料、防冻剂、杀真菌剂和/或活性稀释剂以及还有络合剂、喷雾助剂、湿润剂、香料、光稳定剂、自由基清除剂、紫外线吸收剂和稳定剂,更特别地是抵抗热和/或化学暴露和/或来自紫外光和可见光的暴露的稳定剂。

[0311] 作为紫外线稳定剂,可以例如使用基于受阻酚类体系的已知产品。作为光稳定剂,可能例如使用称为HALS胺的那些。可以使用的稳定剂的实例是本领域技术人员已知且由以下组成的产品或产品组合:例如 Tinuvin[®] 稳定剂(Ciba),例如Tinuvin[®] 1130、Tinuvin[®] 292或Tinuvin[®] 400,优选与Tinuvin[®] 292组合的Tinuvin[®] 1130。其用量由所需稳定化程度确定。

[0312] 另外,可以将可固化组合物与助交联剂混合,用于增加机械硬度和降低流动倾向。这种助交联剂通常是能够提供3个、4个或更多个可交联基团的物质。在本发明的背景下的实例是3-氨基丙基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷。

[0313] 本发明的优选组合物包含式(I)的至少一种烷氧基化产物和增塑剂、填料、促粘剂、干燥剂或(固化)催化剂。

[0314] 本发明的特别优选的组合物含有基于总组合物10重量%至90重量%或小于80重量%的式(I)的烷氧基化产物(其中每个式(I)的烷氧基化产物具有优选平均在2.0与8.0之间的乙氧基甲硅烷基官能团)、基于总组合物0.3重量%至5.0重量%,优选0.5重量%至4.0重量%且更优选1.0重量%至2.5重量%的促粘剂、基于总组合物小于30重量%的增塑剂(其中式(I)的烷氧基化产物与增塑剂的质量比更优选小于式(I)的烷氧基化产物的1.1

倍)、基于总组合物1重量%至70重量%的填料、基于总组合物0.2重量%至3.0重量%的化学水分干燥剂和基于总组合物0.1%至5.00重量%、优选0.2重量%至3.00重量%且更特别地0.1重量%至0.5重量%的固化催化剂。在尤其优选的组合物中,配制成分的所述分数应选择为使分数的总和合计达100重量%。

[0315] 本发明的组合物可以例如是密封剂或粘合剂,或可以用于制备密封剂或粘合剂。

[0316] 本发明的组合物、更特别地是由此获得的本发明的组合物在与迄今市售且在技术上被采用的产品相当的时期内固化,并且在以相对厚的层中施加之后也非常有效地遍及其深度地交联。对于不同的衬底如钢、铝、各种塑料和矿物衬底如石、混凝土和灰浆的侧面(flank)粘合和结合,举例来说,特别良好。

[0317] 本发明的组合物可以更特别地用于对衬底进行加强、平整、改性、粘合地粘结、密封和/或涂覆。合适的衬底的实例是建筑业或车辆构造中的微粒(particulate)或片状衬底,建筑元件、组件,金属,尤其建筑材料如铁、钢、不锈钢和铸铁,尤其基于固体金属氧化物或非金属氧化物或碳化物、氧化铝、氧化镁或氧化钙的陶瓷材料,矿物衬底或有机衬底,更特别地是软木和/或木材,衬底矿物,木材或软木的木屑板和纤维板面板,复合材料例如木质复合物如MDF板(中密度纤维板)、WPC物件(木塑复合物)、木屑板面板、软木物件、层压物件、陶瓷,且还有天然纤维和合成纤维(或包含它们的衬底)或不同衬底的混合物。本发明的组合物特别优选用于密封和/或涂覆建筑业或车辆构造中的微粒或片状衬底,用于密封和粘结建筑元件和组件,且还用于涂覆多孔或无孔的微粒或片状衬底,用于对表面进行涂覆和改性,以及用于在金属上、尤其在建筑材料如铁、钢、不锈钢和铸铁上施加,用于在陶瓷材料、尤其基于固体金属氧化物或非金属氧化物或碳化物、氧化铝、氧化镁或氧化钙的那些上施加,在矿物衬底或有机衬底上、更特别地在软木和/或木材上施加,用于结合、加强和平整不平的、多孔的或易碎的衬底例如衬底矿物、由木材或软木制成的木屑板和纤维板面板、复合材料例如木质复合物如MDF板(中密度纤维板)、WPC物件(木质塑料复合物)、木屑板面板、软木物件、层压物件、陶瓷,而且还有天然纤维和合成纤维或不同衬底的混合物。

[0318] 由于这种广谱的粘结性,因此它们还适于粘结包含所述衬底的材料组合。在这种情况下,表面是平滑的还是粗糙的还是多孔的并不关键。粗糙的或多孔的表面由于与粘合剂接触面积较大而是优选的。

[0319] 本发明的组合物优选在10℃-40℃的温度范围内施加,并且也在这些条件很好地固化。由于水分依赖性的固化机制,因此不小于35%至不超过75%的相对湿度对于有效固化来说是特别优选的。固化的粘合粘结体(组合物)可以在-10℃至80℃的温度范围内使用。利用本发明组合物产生的粘结体对T<60℃的水稳定,并且对非溶胀性溶剂稳定。该粘结体不耐受可溶胀所述配制品的溶剂,例如甲醇、乙醇、甲苯、四氢呋喃、丙酮和异丙醇。

[0320] 在烷基化产物的交联反应期间形成的乙醇的可溶胀性是基本要求,因为所形成的乙醇即使在大的广泛的粘结体内也不会阻碍固化。乙醇朝向边缘输送,并在此处蒸发。因此,本发明的配制品确保了广泛的粘结体的快速固化。

[0321] 在下文所列的实施例中,以举例方式描述了本发明,而不希望将本发明限定于实施例中所述的实施方案,本发明的应用范围从整个说明书和权利要求中显现。

实施例:

[0322] 概述

[0323] 使用Anton Paar的MCR301流变计,在具有1mm的间隙宽度的板/板装置中测定在25℃下随剪切速率而变化的粘度。上板的直径是40mm。读出 10s^{-1} 的剪切速率下的粘度,并且将其列于表1和2中。

[0324] 实施例1:

[0325] 用于非本发明配制品的基于PPG的烷氧基甲硅烷基官能聚醚的合成

[0326] (比较实施例):

[0327] 向5升高压釜中进料353g PPG 2000,并且添加150ppm(基于总批料)的六氰合钴酸锌-双金属氰化物催化剂。为了使反应器为惰性,向其中装入氮至3巴,然后降低至大气压力。再重复该程序两次。在搅拌下将反应器的内容物加热至130℃且抽空至约20毫巴,以去除挥发性组分。30分钟后,将80g环氧丙烷计量加入抽空的反应器中以活化催化剂。内压力最初上升约0.8巴。约6分钟后,反应开始,如从反应器压力的下降显而易见。此时,在约50分钟的时程内连续计量加入1218g环氧丙烷。后面是一小时的后反应,在此期间温度降低至95℃。在该温度下,以使得温度保持不变的速率连续计量加入196g Dynasylan[®] GLYE0(来自Evonik)和1233g环氧丙烷的混合物。在进一步的一小时后反应后,通过施加压力(P<100毫巴)实施除臭,以去除未反应的环氧烷的残余物。此后,历时15分钟将500ppm Irganox[®] 1135(来自BASF)在搅拌下加入。这得到了无色的高粘度产物:所用反应物基于1摩尔起始物的相应摩尔比可以参见表1。

[0328] 实施例2和3:

[0329] 用于非本发明配制品的基于PPG的烷氧基甲硅烷基官能聚醚的合成

[0330] (比较实施例):

[0331] 在调适初始量的情况下,以与实施例1相同的方式进行合成,得到所用反应物基于1摩尔起始物的列于表1中的摩尔比。在实验之前将用于实施例3的起始物在80℃下熔化。

[0332] 实施例4-8:

[0333] 具有固有地降低的粘度的烷氧基甲硅烷基官能聚醚的合成(本发明):

[0334] 以与实施例1-3相同的方式进行合成,目的产物通过向各自的起始分子上添加三个嵌段来构造。在添加从作为环氧烷的PO构造的第一嵌段后,在30分钟的后反应之后,添加第二嵌段,其中与PO一样,计量加入2-乙基己基缩水甘油醚(EHGE/原材料: IPOX RD 17)。计量添加之后是一小时的后反应。

[0335] 在最后的第三嵌段中,添加Dynasylan[®] GLYE0与PO的混合物,之后是一小时的后反应时间。前两个嵌段在130℃下添加,第三嵌段在95℃下添加。最后,将反应混合物在95℃下脱气15分钟,并将500ppm抗氧化剂(Irganox[®] 1135)搅拌加入。所用反应物基于1摩尔起始物的摩尔比可以参见表1。

[0336] 实施例9:

[0337] 具有固有地降低的粘度的烷氧基甲硅烷基官能聚醚的合成(本发明):

[0338] 以与实施例4-8相同的方式进行合成,目的产物通过向各自的起始分子上添加两个嵌段来构造。在添加从作为环氧烷的PO构造的第一嵌段后,在30分钟后反应后,没有添加

第二嵌段；而是通过计量添加不仅有PO而且还有2-乙基己基缩水甘油醚(EHGE/原材料：IPOX RD 17)以及还有Dynasylan[®] GLYE0,直接添加根据表1的第三嵌段。计量添加之后是一小时的后反应。

[0339] 在130℃下添加第一嵌段,在95℃下添加第二嵌段。最后,将反应混合物在95℃下脱气15分钟,并将500ppm抗氧化剂(Irganox[®] 1135)搅拌加入。所用反应物基于1摩尔起始物的摩尔比可以参见表1。

[0340] 表1:

[0341]

		嵌段						粘度
实施例	起始物	1.	2.		3.			(25℃)
号		n _{PO} [mol.]	n _{PO} [mol.]	n _{EHGE**} [mol.]	n _{GLYEO} [mol.]	n _{PO} [mol.]	n _{EHGE**} [mol.]	[Pa · s]
1	PPG 2000*	119	0	0	4	120.5	0	11.0
4	PPG 2000*	18	97	4	4	120.5	0	6.2
5	PPG 2000*	18	93	8	4	120.5	0	3.3
2	PPG 2000*	87	0	0	4	103	0	12.1
6	PPG 2000*	18	65	4	4	103	0	6.0
7	PPG 2000*	34	61	8	4	103	0	3.5
3	PolyTHF 2000 ⁺	51.7	0	0	3	71.8	0	22.9
8	PolyTHF 2000 ⁺	13.2	34.5	4	3	71.8	0	6.0
9	PolyTHF 2000 ⁺	51.7	0	0	3	67.8	4	6.4

[0342] *具有2000g/mol的平均分子量的聚丙二醇聚醚

[0343] **2-乙基己基缩水甘油醚=EHGE=IPOX RD 17 (IpoX Chemicals)

[0344] ⁺Poly THF[®] 2000 (购自BASF)是具有2000g/mol的平均分子量的聚四氢呋喃。

[0345] 封端(根据DE 102012203737的方法):

[0346] 随后通过方法A或B,用IPDI使实施例1-9中制备的烷氧基化产物反应。

[0347] 根据方法A的实施例

[0348] 实施例10:

[0349] 将185.4g来自实施例1的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入,并加热至60℃。然后添加5.8g IPDI,将混合物搅拌5分钟,添加0.2g TIB Kat 722。将混合物搅拌45分钟且加热至80℃,添加11.6g通式C₄H₉O [CH₂CH(CH₃) O]_{5.6}H的聚醚。此后再搅拌3小时。

[0350] 实施例11:

[0351] 将509.4g来自实施例4的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入,并加热至60℃。然后添加15.51g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.6g TIB Kat722。将混合物搅拌45分钟且加热至80℃,并且添加31.1g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌3小时。

[0352] 实施例12:

[0353] 将505.1g来自实施例5的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入,并加热至60℃。然后添加14.95g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.6g TIB Kat722。将混合物搅拌45分钟且加热至80℃,并且添加30.0g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌3小时。

[0354] 实施例13:

[0355] 将706.8g来自实施例2的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入,并加热至60℃。然后添加26.8g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.8g TIB Kat722。将混合物搅拌45分钟且加热至80℃,并且添加53.5g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌3小时。

[0356] 实施例14:

[0357] 将703.7g来自实施例6的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入,并加热至60℃。然后添加25.64g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.8g TIB Kat722。将混合物搅拌45分钟且加热至80℃,并且添加51.4g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌3小时。

[0358] 实施例15:

[0359] 将725.3g来自实施例7的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入,并加热至60℃。然后添加25.5g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.8g TIB Kat722。将混合物搅拌45分钟且加热至80℃,并且添加51.0g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌3小时。

[0360] 根据方法B的实施例

[0361] 实施例16:

[0362] 将703.1g来自实施例2的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入且加热至70℃。然后添加26.5g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.05g TIB Kat216(二月桂酸二辛锡)。将混合物搅拌30分钟,并且添加53.2g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌5小时。

[0363] 实施例17:

[0364] 将701.2g来自实施例6的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入且加热至70℃。然后添加25.5g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.05g TIB Kat216(二月桂酸二辛锡)。将混合物搅拌30分钟,并且添加51.2g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌5小时。

[0365] 实施例18:

[0366] 将722.5g来自实施例7的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入且加热至70℃。然后添加25.4g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.05g TIB Kat216(二月桂酸二辛锡)。将混合物搅拌30分钟,并且添加50.88g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌5小时。

[0367] 实施例19:

[0368] 将2681.5g来自实施例3的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入且加热至70℃。然后添加143.1g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.19g TIB Kat216(二月桂酸二辛锡)。将混合物搅拌30分钟,并且添加286.8g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌5小时。

[0369] 实施例20:

[0370] 将1181.4g来自实施例8的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入且加热至70℃。然后添加59.9g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.08g TIB Kat216(二月桂酸二辛锡)。将混

合物搅拌30分钟,并且添加120.1g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌5小时。

[0371] 实施例21:

[0372] 将1069.7g来自实施例9的甲硅烷基聚醚作为初始进料加入且加热至70℃。然后添加54.3g IPDI,将混合物搅拌5分钟,并且添加0.07g TIB Kat216(二月桂酸二辛锡)。将混合物搅拌30分钟,并且添加108.8g通式 $C_4H_9O[CH_2CH(CH_3)O]_{5.6}H$ 的聚醚。此后再搅拌5小时。

[0373] 实施例11、12、14、15、17、18、20和21是根据本发明的;实施例10、13、16和19充当比较实施例。

[0374] 表2:

实施例	来自以下实施例的烷氧基化产物的反应	方法	粘度(25℃) [Pa · s]
10	1	A	68.4
11	4	A	46.0
12	5	A	35.5
13	2	A	72.0
14	6	A	32.6
15	7	A	22.2
16	2	B	34.5
17	6	B	23.6
18	7	B	15.0
19	3	B	59.0
20	8	B	32.2
21	9	B	36.8

[0376] 室温可涂覆的粘合剂/密封剂配制品的制备:

[0377] 将25.9重量%的根据相应实施例的烷氧基化产物与18.1重量%的邻苯二甲酸二异十一烷基酯、51.1重量%的沉淀白垩(Socal[®] U1S2,Solvay)、0.5重量%的二氧化钛(Kronos[®] 2360,Kronos)、1.4重量%的促粘剂(Dynasylan[®] AMM0,Evonik)、1.1重量%的干燥剂(Dynasylan[®] VTM0,Evonik)、1.5重量%的抗氧化剂/稳定剂混合物(Irganox[®] 1135: Tinuvin[®] 1130: Tinuvin[®] 292比率=1:2:2)和0.4重量%的固化催化剂(TIB[®] KAT 223,TIB)在混合器(Speedmixer[®] FVS 600,Hauschild)中非常充分地混合。将完成的配制品转移至PE药筒中并且在涂覆前在室温下储存最少24小时。由于上文所指定的实施例中的烷氧基化产物的配制品在所有情况下均相同,因此已经基于用作所述配制品的基础的烷氧基化产物的识别,进行对结果的讨论。

[0378] 根据DIN 53504测定断裂力和断裂伸长率：

[0379] 通过刀涂以2mm的层厚度向PE表面涂覆所述配制品。将膜在23℃和50%的相对湿度下储存7天。然后使用成型切割机和肘杆式压机，从薄膜冲压出S2哑铃形样本。

[0380] 将以这种方式产生的哑铃形样本夹置于万能测试机(来自Shimadzu)中进行测试，对以恒定速度(200mm/min)拉伸样本时的断裂力和断裂伸长率进行测定。

[0381] 根据DIN EN 1465测定搭接粘结体的拉伸剪切强度

[0382] 将所制备的配制品用于制备搭接粘结体。这是使用两个不锈钢衬底(V2A, 1.4301)进行的。搭接粘结体的面积是500mm²。将所述粘结体在23℃和50%的相对湿度下固化。21天后，将粘结体夹置于万能测试机(来自Shimadzu)中，并且以恒定速度(10mm/min)对所述粘结体施力，直至所述粘结体破裂。确定断裂力。

[0383] 表3：

[0384] 固化的配制品在S2哑铃形样本上以及在两个V2A钢板的搭接粘结体上的特征性机械值：

[0385]

根据以下实施例 的聚合物	S2哑铃形样本		粘结体
	断裂伸长率 [%]	断裂应力 [N/mm ²]	断裂应力 [N/mm ²]
10	171	1.7	1.5
11	199	1.7	1.5

[0386]

12	163	1.5	1.4
13	212	1.7	1.3
14	170	1.7	1.6
15	170	1.7	1.3
16	189	1.6	1.3
17	163	1.8	1.5
18	147	1.6	1.3
19	184	1.3	1.2
20	181	1.6	1.3
21	143	1.8	1.8

[0387] 从表1和2中所示的粘度明显看出，通过用相应摩尔数的IPOX RD 17替代4mol或8mol的PO，显著降低了本发明的烷氧基化产物的粘度。

[0388] 根据表1，对于具有端OH基的烷氧基化产物来说，用4mol IPOX RD17替代4mol PO使粘度降低至少40%，用8mol IPOX RD 17替代8mol PO使粘度降低至少60%；在表2中也可

以读出相同趋势,对于没有端OH基的烷氧化产物来说,用4mol IPOX RD 17替代4mol PO使粘度降低至少25%,用8mol IPOX RD 17替代8mol PO使粘度降低至少40%。用2mol IPOX RD 17替代2mol PO,使粘度降低至少10%,用1mol IPOX RD 17替代1mol PO,使粘度降低至少5%,这实现了类似有说服力的结果。此外,利用式(Ia)和(II)中除基团R¹²以外的支化结构要素可获得相当的结果。此外,结果显示粘度的降低水平在很大程度上可以通过支链结构要素的摩尔分数来控制。

[0389] 具有固有地降低的粘度的本发明的烷氧化产物的特征性机械值汇总于表3中,没有显示与来自比较实施例的具有增加的粘度的烷氧化产物的特征性机械值的显著偏差。

[0390] 因此惊讶地发现,本发明的烷氧化产物的化学特性的变化对基于本发明的烷氧化产物的配制品的关键表现性质没有明显影响,并且仍然可以获得在性能上相当但具有显著降低的粘度的产品。