



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113631606 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 09

(21) 申请号 202080021392.3

(22) 申请日 2020.03.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113631606 A

(43) 申请公布日 2021.11.09

(30) 优先权数据
19165363.3 2019.03.26 EP
19191328.4 2019.08.12 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/057864 2020.03.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/193430 DE 2020.10.01

(73) 专利权人 波利有限公司
地址 德国奥伯豪森

(72) 发明人 K·兰格贝恩斯 M·森罗博

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 刘学媛

(51) Int.Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09J 175/08 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/20 (2006.01)

C08G 18/24 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/71 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111848916 A, 2020.10.30

US 2010125123 A1, 2010.05.20

CN 106459362 A, 2017.02.22

CN 105308109 A, 2016.02.03

CN 105793327 A, 2016.07.20

US 7737228 B2, 2010.06.15

审查员 秦璇

权利要求书4页 说明书45页

(54) 发明名称

用于制备硅烷化的聚合物的组合物和方法
及其用途

(57) 摘要

本发明涉及包含水分交联性聚合物的组合物和用于在金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物催化下制备水分交联性聚合物的方法,和该组合物在CASE领域(涂料、粘合剂、密封和弹性体),尤其是在粘合剂和密封剂领域中的用途。

1. 制备预聚物的方法, 借助组分A与组分B在催化剂存在下在液体介质中的反应, 所述催化剂选自不含锡的、多面体状、低聚的金属倍半硅氧烷, 其中, 组分A为多元醇和组分B为异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 其特征在于, 该组分A相对于该组分B以不足量存在, 其中所述催化剂的含量介于0.001和0.03重量%之间并且所述方法在20℃至80℃的温度下进行。

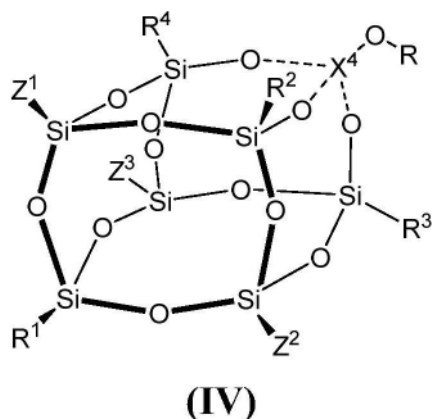
2. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述组分A和组分B以1:2.2的比例使用。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述催化剂选自钛(IV)多八面体倍半硅氧烷。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述催化剂是R¹-POSS-钛(IV)乙氧基化物, 其中R¹是七异丁基。

5. 制备包含至少一种硅烷化的聚合物(SiP)的组合物的方法, 包括以下步骤:

(i) 通过合并至少一种羟基官能化的聚合物作为组分A与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)作为组分B, 在使用根据结构(IV)的金属-硅氧烷-硅醇和/或硅醇盐化合物的情况下, 合成聚合物, 所述羟基官能化的聚合物选自聚氧亚烷基二醇, 聚氧亚烷基三醇, 或其混合物, 并且所述结构(IV)的金属-硅氧烷-硅醇和/或硅醇盐化合物是金属倍半硅氧烷,



其中,

-X⁴选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi, 和

-X⁴与OR连接, 其中, R选自-H、-甲基、-乙基、-丙基、-丁基和-辛基,

-Z¹、Z²和Z³各自独立地表示C1-至C20-烷基、C3-至C8-环烷基、C2-至C20-烯基和C5-至C10-芳基, 和

-R¹、R²、R³和R⁴各自独立地表示C1-至C20-烷基、C3-至C8-环烷基、C2-至C20-烯基, 和C5-至C10-芳基,

其中组分A相对于该组分B以不足量存在,

(ii) 任选地向来自步骤(i)的聚合物混入催化剂, 所述催化剂选自二丁基二月桂酸锡(DBTL)或选自以下的金属-硅氧烷-硅醇和/或硅醇盐化合物: 七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物、七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物或其混合物,

其特征在于所述方法在20℃至80℃的温度下进行, 并且所述催化剂的含量在20至200ppm的范围内。

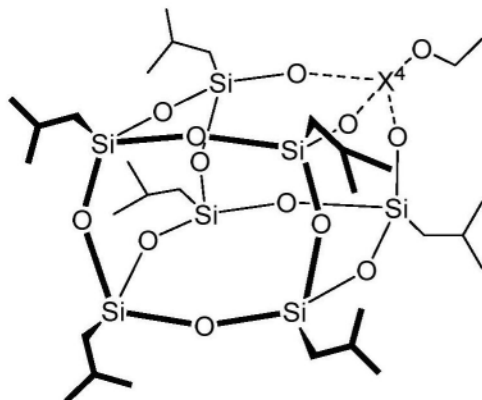
6. 根据权利要求5所述的方法, 其中所述组分A和组分B以1:2.2的比例使用。

7. 根据权利要求5所述的方法, 其中X⁴选自Ti和Sn。

8. 根据权利要求5所述的方法, 其中Z¹、Z²和Z³选自甲基-、乙基-、丙基-、丁基-、己基-、庚基-、辛基-、乙烯基-、烯丙基-、丁烯基-和苯基-, 和苄基-, 并且R¹、R²、R³和R⁴选自甲基-、

乙基-、丙基-、丁基-、己基-、庚基-、辛基-、乙烯基-、烯丙基-、丁烯基-和苯基-，和苄基-。

9. 根据权利要求5所述的方法，其中金属-硅氧烷-硅醇和/或硅醇盐化合物是结构(IVb)的金属倍半硅氧烷



(IVb) ,

其中, X^4 选自 Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn 和 Bi。

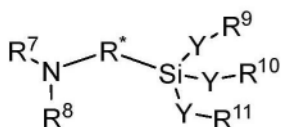
10. 根据权利要求9所述的方法，其中金属-硅氧烷-硅醇和/或硅醇盐化合物是结构(IVb)的金属倍半硅氧烷，其中 X^4 选自 Ti (并且因此是七异丁基POSS-钛(IV)乙氧基化物和 Sn (因此是七异丁基POSS-锡(IV)乙氧基化物)。

11. 根据权利要求5所述的方法，包括以下步骤：

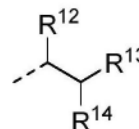
(i) 在 $<60^\circ\text{C}$ 的温度，通过合并至少一种羟基官能化的聚合物与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)，在使用七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物的情况下，合成聚合物，所述羟基官能化的聚合物选自聚氧亚烷基二醇，聚氧亚烷基三醇或其混合物，其具有 500-35000g/mol 的数均分子量(Mn)，

(ii) 任选地向来自步骤(i)的聚合物混入催化剂，所述催化剂选自二丁基二月桂酸锡(DBTL)或七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物、七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物或其混合物。

12. 根据权利要求5或11所述的制备组合物的方法，其特征在于，使各个由步骤(i)获得的聚合物与氨基硅烷(AmSi)反应，所述氨基硅烷(AmSi)选自至少一种通式结构(VIII)的氨基硅烷(AmSi)或其混合物，



(VIII)



(Vb)

其中，

$-R^7$ 为 H，

$-R^8$ 表示 H，任选被取代的、直链或支链的 C1-至 C25-烷基基团，任选被取代的、直链或支链的 C2-至 C25-烯基基团或任选被取代的 C4-至 C18-环烷基基团或任选被取代的 C4-至 C18-芳基基团或通式结构(Vb)的基团，

$-R^*$ 表示 0 或任选被取代的、直链或支链的 C1-至 C25-烷基基团或任选被取代的 C4-至 C18-环烷基基团或任选被取代的 C4-至 C18-芳基基团，和当 $R^*=0$ 时，Si 原子直接与 N 原子键

合,

-R¹²和R¹⁴各自彼此独立地表示H或选自-R¹⁵、-COOR¹⁵和-CN的基团,

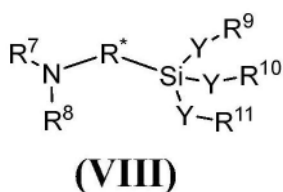
-R¹³表示H或表示选自下组的基团:-CH₂-COOR¹⁵、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁵、-CON(R¹⁵)₂、-CN、-NO₂、-PO(OR¹⁵)₂、-SOR¹⁵和-SO₂OR¹⁵,

-R¹⁵表示任选具有至少一个杂原子的、具有1至20个C原子的烃基,

-R⁹、R¹⁰、R¹¹独立地为H、任选被取代的、直链或支链的C1-至C5-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-烯基基团或任选被取代的C4-至C14-环烷基基团或任选被取代的C4-至C14-芳基基团,和

-每个Y彼此独立地表示O或Si原子与各个基团R⁹、R¹⁰或R¹¹的直接键。

13. 根据权利要求12所述的制备组合物的方法,其特征在于,所述至少一种通式结构(VIII)的氨基硅烷(AmSi)或其混合物,其中至少一种氨基硅烷(AmSi)选择为通式结构(VIII)



其中

-R⁸表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C10-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-炔基基团,任选被取代的C4-至C10-环烷基基团或任选被取代的C4-至C10-芳基基团或根据权利要求12的通式结构(Vb)的琥珀酸衍生物,

-R*表示O或任选被取代的、直链或支链的C1-至C20-烷基基团或任选被取代的C4-至C12-环烷基基团或任选被取代的C4-至C12-芳基基团,和当R*=O时,Si原子直接与N原子键合,

-R⁹、R¹⁰、R¹¹独立地为H、任选被取代的、直链或支链的C1-至C5-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-烯基基团或任选被取代的C4-至C14-环烷基基团或任选被取代的C4-至C14-芳基基团,和

-Y-R⁹和Y-R¹⁰中的Y表示O,和Y-R¹¹中的Y表示O或Si原子与各个基团R¹¹的直接键。

14. 根据权利要求13的方法,其中

通式结构(VIII)的氨基硅烷(AmSi)选自N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)甲基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)甲基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)戊基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)戊基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)己基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)己基]丁胺、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-环己基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-环己基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯或其混合物。

15. 根据权利要求5所述的方法,包括以下步骤:

(i) 在<60℃的温度下,通过合并至少一种羟基官能化的聚合物与异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),在使用七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物的情况下,合成聚合物,所述羟基官能化的聚合物选自聚亚丙基二醇,聚酯多元醇或其混合物,

(ii) 将来自步骤(i)的聚合物与选自N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]丁胺或N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺或其混合物的氨基硅烷(AmSi)反应得到硅烷化的聚合物(SiP),

(iii) 任选地将来自步骤(i)或(ii)的硅烷化的聚合物(SiP)与其他催化剂混合,所述其他催化剂选自二月桂酸二丁基锡(DBTL)、七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物、七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物或其混合物。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中所述羟基官能化的聚合物选自聚亚丙基二醇,聚酯多元醇或其混合物,具有500-35000g/mol的数均分子量(Mn)。

17. 根据前述权利要求任一项的方法可获得的预聚物或硅烷化的聚合物。

用于制备硅烷化的聚合物的组合物和方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及具有水分交联性聚合物的组合物及其制备方法,尤其是硅烷官能化的杂化聚合物的制备方法,以及水分交联性聚合物本身。在另一个方面,本发明涉及这些组合物在CASE领域(涂料、粘合剂、密封和弹性体)中的应用,例如在粘合剂和密封剂中的应用。

背景技术

[0002] 在与水或大气水分接触时和在室温缩合(“交联”)的聚合物,例如硅烷化的聚氨酯是长期以来已知的。它们也被称为水分交联性聚合物。尤其是取决于硅烷基团的含量及其构造,可以形成长链聚合物、宽网眼三维网络或高度交联的体系。

[0003] 水分交联性聚合物,尤其是硅烷化的聚合物聚氨酯已经长期作为粘合剂和密封剂具有各种各样的应用。基于二甲基聚硅氧烷的传统有机硅粘合剂和密封剂以及具有游离异氰酸酯基团的聚氨酯粘合剂和密封剂领域发展成硅烷封端的粘合剂和密封剂。

[0004] 在含聚氨酯的材料(PU)的制备中,金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物作为催化剂是本领域技术人员已知的,例如由EP 3 063 209 B1和US 7,737,228 B2已知。

[0005] 由EP 2 989 155 B1中还已知为了固化硅烷化的聚合物(SiP),尤其是硅烷化的聚氨酯,使用低聚物金属倍半硅氧烷(POMS)。水分交联性硅烷化的聚合物通常具有低储存稳定性。因此,通常需要采取措施来提高聚合物在储存期间的稳定性,例如通过将除水剂添加至相应组合物中。

发明内容

[0006] 因此,本发明的任务在于提供包含至少一种具有改进的储存稳定性的硅烷化的聚合物(SiP)的组合物。

[0007] 根据本发明,所述任务通过提供根据权利要求1可获得的组合物得以解决。有利的衍生方案是从属权利要求或并列权利要求的主题。

[0008] 本发明的核心因此在于,为了提供硅烷化的聚合物(SiP),使至少一种含异氰酸酯的化合物与至少一种异氰酸酯反应性化合物在金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物催化下反应。特别优选的是通过至少一种羟基官能化的聚合物(也即“羟基官能的聚合物”)和至少一种具有异氰酸酯基团的化合物之一的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物催化合成可获得的硅烷化的聚合物。

[0009] 令人惊讶地发现,根据本发明产生的硅烷化的聚合物具有改进的储存稳定性。例如这由下述事实得以表明:在这样产生的SiP固化时,与在常规催化剂存在下合成的SiP相比,会观察到延长的拉丝时间和/或无粘性时间。这既适用于对于固化并未添加其它催化剂的情况,也适用于在添加了另一催化剂之后的情况(参见表A)。

[0010] 拉丝时间和无粘性时间作为固化速率的参数是本领域技术人员已知的。拉丝时间(也称为结皮时间)指示聚合物固化反应或者交联的开始。无粘性时间描述了彻底固化结束的值。具体而言,在此使用至少一种金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物作为制备硅烷化的聚合

物(SiP)的催化剂对于所得到的储存稳定性经证实是特别有效的。尽管拉丝时间和/或无粘性时间延长,但根据本发明的硅烷化的聚合物(SiP)仍具有良好和充分的固化。

[0011] 根据本发明使用金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物还令人惊讶地允许在较低的温度进行硅烷化的聚合物(SiP)的合成。优选地,在低于80°C,优选低于60°C,特别优选低于40°C的温度,非常特别优选在室温就已经可以进行合成。较低的温度的有利之处尤其在于,由此减少了不想要的副产物的产生(例如脲基甲酰胺)。这可以归因于交联反应的更高的特异性。

[0012] 除了由于较低的能量需求和减少不想要的副产物带来的节约资源之外,根据本发明的组合物可以具有改进的可加工性。这可以归因于与使用常规催化剂生产的SiP相比,对于根据本发明的组合物而言在某些情况下典型的更低的粘度。表A中示出了通过使用DBTL作为根据现有技术的催化剂和根据本发明的TiPOSS(作为根据本发明使用的催化剂的实例)产生的组合物的粘度以及其反应性的对比。

[0013] 根据本发明的组合物的另一有利之处在于,在此方面可以减少或完全省略使用含锡催化剂。

[0014] 由于金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物作为催化剂在制备根据本发明的硅烷化的聚合物(SiP)时以及在根据本发明的组合物的随后的固化中的特别的效力,总体上可以减少催化剂使用。取决于用于制备硅烷化的聚合物(SiP)的反应物,需要的催化剂量可以在20至5000ppm范围内,优选在20至200ppm范围内或在3000至4800ppm范围内。

[0015] 该效力还表现在根据本发明的组合物允许使用乙氧基官能化的硅烷而不会过度降低由此获得的SiP的反应性。

[0016] “聚合物”是由链状或支化的分子(大分子)组成的化合物,所述分子又由许多相同/相似甚至不同的单元(即所谓的单体)组成。聚合物在此还包括低聚物。低聚物是具有较少数量的单元的聚合物。除非另有明确定义,否则根据本发明,低聚物属于聚合物的术语。聚合物可以作为均聚物(=由仅一种单体单元组成)、共聚物(=由两种或更多种单体单元组成)或作为聚合物混合物(=聚合物合金、聚合物共混物,即不同聚合物和共聚物的混合物)存在。

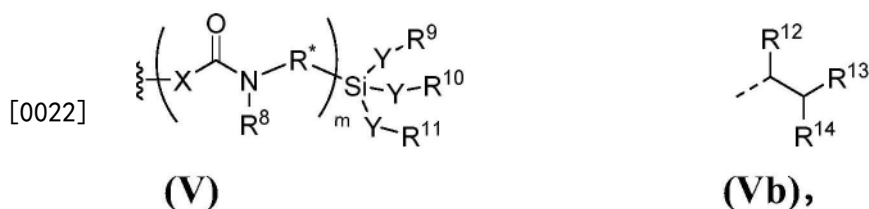
[0017] 在本发明的意义上,“硅烷化的聚合物”涉及硅烷改性的、硅烷官能化的或硅烷封端的聚合物,它们也可互换地被称为SMP、STP或SiP。该定义包括聚合产物(Polymerisate)、缩聚物或加聚物。

[0018] 此外,在此涉及水分交联性聚合物,其可以在水的作用下,或者通过添加水或混合有水的成分,或者通过使它们与大气湿气接触而固化,优选另外使用催化剂。

[0019] 硅烷官能化的聚合物通常惯用地以及根据本发明也被称为杂化聚合物。这些聚合物可以组合烷氧基硅烷基团的固化化学与多元醇或者聚氨酯的化学。烷氧基硅烷基团由有机硅化学已知,异氰酸酯官能的聚合物,尤其是羟基官能的聚合物,提供可杂化聚合物的骨架(“聚合物骨架(polymer backbone)”)的至少一部分。通过反应性硅烷端基由于例如大气水分的进入而进行交联(“固化”)。这些体系的固化机理优选是中性的。

[0020] “烷氧基”表示通过氧原子与化合物的主碳链或者主骨架连接的烷基基团。

[0021] 硅烷官能化的聚合物(SiP)包含聚合物骨架(P)以及至少两个端基或官能团或者以下通式(V)的变型



[0023] 其中,

[0024] -X为C、Si或杂原子,并且它们取决于它们的化合价任选地具有一个或更多个基团R⁸,优选为C、N、O、P、S,特别优选C、N或O,非常特别优选N或O,并且各自键合在聚合物骨架中的碳上,

[0025] -R*表示0或任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,并且当R*=0时,Si原子直接与N原子连接,

[0026] -每个Y彼此独立地表示0或Si原子与各个基团R⁹、R¹⁰或R¹¹的直接键,优选至少一个Y表示0,

[0027] -R⁸表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C25-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C18-炔基基团,任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团或通式结构(Vb)的基团,

[0028] -R¹²和R¹⁴各自彼此独立地表示H或来自下组的基团:-R¹⁵、-COOR¹⁵和-CN,

[0029] -R¹³表示H或表示来自下组的基团:-CH₂-COOR¹⁵、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁵、-CON(R¹⁵)、-CN、-NO₂、-PO(OR¹⁵)₂、-SOR¹⁵和-SO₂OR¹⁵,

[0030] -R¹⁵表示任选具有至少一个杂原子的、具有1至20个C原子的烃基,

[0031] -R⁹、R¹⁰和R¹¹彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C20-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C20-烯基基团或任选被取代的C4-至C14-环烷基基团或任选被取代的C4-至C14-芳基基团,

[0032] -m为0或1,并且当m=0时,Si原子直接键合在聚合物骨架(P)中的碳上。

[0033] 如果没有另外指明,则N尤其表示氮。此外,如果没有另外指明,则O尤其表示氧。如果没有另外指明,则S尤其表示硫。如果没有另外指明,则P尤其表示磷。如果没有另外指明,则C尤其表示碳。如果没有另外指明,则H尤其表示氢。如果没有另外指明,则Si尤其表示硅。

[0034] “任选被取代”表示在相应基团中或者在相应残基中,氢原子可以被取代基替代。取代基尤其可以选自下组:C1-至C4-烷基、甲基-、乙基-、丙基-、丁基-、苯基-、苄基-、卤素-、氟-、氯-、溴-、碘-、羟基-、氨基-、烷基氨基-、二烷基氨基-、C1-至C4-烷氧基-、苯氧基-、苄氧基-、氰基-、硝基-和硫代-。当基团被称为任选被取代时,所述基团的0至50个,尤其是0至20个氢原子可以被取代基替代。当基团被取代时,至少一个氢原子被取代基替代。

[0035] 用语“烷基基团”意指饱和的烃链。烷基基团尤其具有通式-C_nH_{2n+1}。用语“C1-至C16-烷基基团”尤其表示在链中具有1至16个碳原子的饱和烃链。C1-至C16-烷基基团的实例是甲基-、乙基-、丙基-、丁基-、异丙基-、异丁基-、仲丁基-、叔丁基-、正戊基-和乙基己基。相应地,“C1-至C8-烷基基团”尤其表示在链中具有1至8个碳原子的饱和烃链。即使没有特别说明,烷基基团也尤其可以被取代。

[0036] “直链(的)烷基基团”表示不含有分支的烷基基团。直链的烷基基团的实例是甲

基-、乙基-、正丙基-、正丁基-、正戊基-、正己基-、正庚基和正辛基。

[0037] “支链(的)烷基基团”表示不是直链的烷基基团,其中碳链尤其因此具有分支。支链的烷基基团的实例是异丙基-、异丁基-、仲丁基-、叔丁基-、仲戊基-、3-戊基-、2-甲基丁基-、异戊基-、3-甲基丁-2-基-、2-甲基丁-2-基-、新戊基-、乙基己基-和2-乙基己基-。

[0038] “烯基基团”表示含有沿着链的至少一个双键的碳链。例如,具有双键的烯基基团尤其具有通式 $-C_nH_{2n-1}$ 。然而,烯基基团也可以具有多于一个双键。用语“C2-至C16-烯基基团”尤其表示在链中具有2至16个碳原子的碳链。氢原子的数量在此取决于烯基基团中的双键的数量而变化。烯基基团的实例是乙烯基-、烯丙基-、2-丁烯基-和2-己烯基-。

[0039] “直链(的)烯基基团”表示不含有分支的烯基基团。直链的烯基基团的实例是乙烯基-、烯丙基-、正-2-丁烯基-和正-2-己烯基-。

[0040] “支链(的)烯基基团”表示不是直链的烯基基团,其中碳链尤其因此具有分支。支链的烯基基团的实例是2-甲基-2-丙烯基-、2-甲基-2-丁烯基-和2-乙基-2-戊烯基-。

[0041] “芳基基团”表示单环(例如苯基-)、双环(例如茛基-、萘基、四氢萘基或四氢茛基)和三环(例如茛基-、四氢茛基-、蒽基或四氢蒽基-)环体系,其中单环体系或双环或三环环体系中的至少一个环是芳族的。C4-至C14-芳基基团尤其表示具有4至14个碳原子的芳基基团。即使没有特别指明,芳基基团尤其也还可以被取代。

[0042] 例如可以将水分固化性硅烷化的聚合物用于根据本发明的组合物中,尤其是硅烷化的聚醚和/或硅烷化的聚氨酯聚合物(SPUR)。可以用于根据本发明的组合物中的硅烷化的聚合物或硅烷封端的聚合物包含至少两个或更多个反应性硅烷基团,例如烷氧基硅烷。

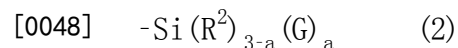
[0043] 可能的根据本发明可使用的硅烷化的聚合物的一个实例是氧亚烷基聚合物,其在聚合物分子的每个末端上具有至少一个反应性硅烷基团。根据本发明的硅烷封端的氧亚烷基聚合物的骨架具有重复通式(1):



[0045] 其中,R为二价有机基团,优选包含1至14个碳原子的直链或支链亚烷基基团,特别优选包含2至4个碳原子的直链或支链亚烷基基团或其混合物。非常特别优选的是聚氧化丙烯骨架、聚氧化乙烯骨架和共聚氧化乙烯/共聚氧化丙烯骨架或其混合物。其它重复单元可以包含以下单元,但不限于此:

[0046] $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 和其他结构类似物。

[0047] 硅烷化的聚合物(SiP)中的反应性硅烷基团可以通过下式(2)来描述:



[0049] 其中,每个 R^2 彼此独立地表示C1-至C20-烷基基团、C6-至C20-芳基基团、C7-至C20-芳烷基基团或其混合物,

[0050] -G可以表示可水解基团或羟基基团,并且当存在两个或更多个G时,它们可以相同或不同,和

[0051] -a表示1至3的整数。

[0052] 在由式(2)描述的反应性硅烷基团中,至少一个可水解或羟基基团由G来代表。

[0053] “可水解(的)基团”根据本发明是通过水,例如来自大气水分的作用或通过添加水或含水成分,可以进入水解反应并且因此可以形成其硅醇的那些。可水解基团例如可以是

烷氧基基团,少见地也可以是Cl-。这些基团(或由其形成的硅醇)以类似的方式与在表面上的OH基团或COOH基团反应并且成键。

[0054] 在本发明的意义上,“硅醇”是其中至少一个羟基基团(OH)连接在硅原子上(-Si-OH)的有机硅化合物。

[0055] 在本发明的意义上,“硅醇盐”是其中至少一个脱质子的羟基官能(R-O-)连接在硅原子上的有机硅化合物(-Si-O-),其中这些带负电的氧原子也可以化学共价连接和/或配位在其它化合物,例如金属上。

[0056] 异氰酸酯反应性化合物根据本发明为可以与异氰酸酯反应的那些。这些化合物可以具有一个或更多个NH、OH或SH官能。

[0057] 异氰酸酯反应性化合物尤其包括羟基官能的化合物类别。多元醇是羟基官能的化合物,尤其是羟基官能的聚合物。用于制备聚氨酯聚合物的合适的多元醇尤其是聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇以及这些多元醇的混合物。

[0058] “聚醚”表示一种聚合物类别。它们是包含至少两个相同或不同的醚基团的长链化合物。根据本发明,当聚合的醚基团被其它基团(例如被聚合的/嵌入的异氰酸酯或其它单体来源的另外的聚合物/低聚物单元)中断时,也称为聚醚。

[0059] 作为聚醚多元醇,也称为聚氧亚烷基多元醇或低聚醚醇,尤其合适的是下述的聚合产物的那些:氧化乙烯、1,2-氧化丙烯、1,2-或2,3-氧化丁烯、氧杂环丁烷、四氢呋喃或其混合物,任选地借助于具有两个或更多个活性氢原子的引发剂分子聚合,所述分子例如为水、氨或具有多个OH或NH基团的化合物,例如1,2-乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、新戊二醇、二亚乙基二醇、三亚乙基二醇、异构的二亚丙基二醇和三亚丙基二醇、异构的丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、1,3-和1,4-环己烷二甲醇、双酚A、氢化双酚A、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油、苯胺以及所述化合物的混合物。

[0060] 可以使用具有低不饱和度(按照ASTM D-2849-69测量并且以毫当量不饱和度每克多元醇(mEq/g)表示)、例如借助于所谓的双金属氰化物络合物催化剂(DMC催化剂)制备的聚氧亚烷基多元醇,以及具有较高不饱和度、例如借助于阴离子型催化剂如NaOH、KOH、CsOH或碱金属醇盐制备的聚氧亚烷基多元醇。特别合适的是聚氧亚乙基多元醇和聚氧亚丙基多元醇,尤其是聚氧亚乙基二醇、聚氧亚丙基二醇、聚氧亚乙基三醇和聚氧亚丙基三醇。

[0061] 尤其合适的是具有低于0.02mEq/g的不饱和度和具有在1000至30000g/mol范围内的分子量的聚氧亚烷基二醇或聚氧亚烷基三醇,以及具有200至20000g/mol的分子量的聚氧亚乙基二醇、聚氧亚乙基三醇、聚氧亚丙基二醇和聚氧亚丙基三醇。同样特别合适的是所谓的氧化乙烯封端的(“EO封端的”,ethylene oxide-endcapped)聚氧亚丙基多元醇。后者特别是例如由此获得的聚氧亚丙基聚氧亚乙基多元醇:将聚氧亚丙基多元醇,尤其是聚氧亚丙基二醇和三醇在聚丙氧基化反应结束之后用氧化乙烯进一步烷氧基化并且由此具有伯羟基基团。在这种情况下优选的是聚氧亚丙基聚氧亚乙基二醇和聚氧亚丙基聚氧亚乙基三醇。此外合适的是羟基基团封端的聚丁二烯多元醇,例如通过1,3-丁二烯与烯丙醇聚合或通过聚丁二烯的氧化制备的那些,以及其氢化产物。此外合适的是苯乙烯-丙烯腈接枝的聚醚多元醇,例如它们以商品名 **Lupranol®** 在商业上可得自Elastogran GmbH, Deutschland公司。

[0062] 作为聚酯多元醇,尤其合适的是带有至少两个羟基基团和根据已知方法制备的聚酯,尤其是根据羟基羧酸的缩聚或脂族和/或芳族多羧酸与二元或多元醇缩聚制备。尤其合适的是由二元至三元醇与有机二羧酸或其酸酐或酯制备的聚酯多元醇,所述二元至三元醇例如为1,2-乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷或前述醇的混合物,所述有机二羧酸或其酸酐或酯例如为琥珀酸、戊二酸、己二酸、三甲基己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二甲酸、马来酸、富马酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、六氢邻苯二甲酸、偏苯三酸和偏苯三酸酐或前述酸的混合物,以及来自内酯,例如 ϵ -己内酯的聚酯多元醇。特别合适的是聚酯二醇,尤其是由己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二甲酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸作为二羧酸或由内酯,例如 ϵ -己内酯和由乙二醇、二乙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二聚脂肪酸二醇和1,4-环己烷二甲醇作为二元醇制备的那些。

[0063] 尤其适合作为聚碳酸酯多元醇的是那些,如它们通过例如上述用于组成聚酯多元醇的醇与碳酸二烷基酯如碳酸二甲酯、碳酸二芳基酯如碳酸二苯酯或光气反应可得。特别合适的是聚碳酸酯二醇,尤其是无定形聚碳酸酯二醇。此外,聚碳酸酯二醇或聚醚-聚碳酸酯二醇可以通过氧化丙烯与 CO_2 聚合可得。

[0064] 另外的合适的多元醇是聚(甲基)丙烯酸酯多元醇。

[0065] 此外合适的是多羟基官能的脂肪和油,例如天然脂肪和油,尤其是蓖麻油,或通过天然脂肪和油的化学改性获得的所谓的油脂化学多元醇,其例如通过不饱和油的环氧化和随后用羧酸或醇开环获得的环氧聚酯或者环氧聚醚,或通过不饱和油的氢甲酰化和氢化获得多元醇。此外合适的是由天然脂肪和油通过分解过程如醇解或臭氧分解和如此获得的分解产物或其衍生物随后化学连接,例如通过酯交换或二聚获得的多元醇。天然脂肪和油的合适的分解产物尤其是脂肪酸和脂肪醇以及脂肪酸酯,尤其是甲酯(FAME),其例如可以通过氢甲酰化和氢化而衍生化成羟基脂肪酸酯。

[0066] 此外,同样合适的是聚烃多元醇,也称为低聚烃醇(Oligohydrocarbonole),例如多羟基官能的乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丁烯共聚物或乙烯-丙烯-二烯共聚物,如它们例如由Kraton Polymers,USA公司生产,或来自二烯如1,3-丁二烯或二烯混合物和乙烯基单体如苯乙烯、丙烯腈或异丁烯的多羟基官能的共聚物,或多羟基官能的聚丁二烯多元醇,例如可以通过1,3-丁二烯和烯丙醇共聚制备并且也可以氢化的那些。此外合适的是多羟基官能的丙烯腈/丁二烯共聚物,如它们例如可以由环氧化物或氨基醇和羧基封端的丙烯腈/丁二烯共聚物(商业上以名称**Hypro®**CTBN可得自Emerald Performance Materials,LLC,USA公司)制备。

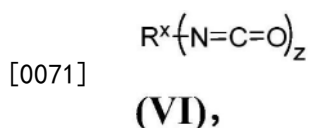
[0067] 这些同样特别优选的多元醇可以具有250至40000g/mol,尤其是1000至30000g/mol的平均分子量和在1.6至3范围内的平均OH官能度。

[0068] 特别合适的多元醇是聚酯多元醇和聚醚多元醇,尤其是聚氧亚乙基多元醇、聚氧亚丙基多元醇和聚氧亚丙基聚氧亚乙基多元醇,优选聚氧亚乙基二醇、聚氧亚丙基二醇、聚氧亚乙基三醇、聚氧亚丙基三醇、聚氧亚丙基聚氧亚乙基二醇和聚氧亚丙基聚氧亚乙基三醇。

[0069] 除了这些所提及的多元醇以外,在制备具有末端异氰酸酯基团的聚合物时(例如

在AmSi路线中),还可以一起使用少量低分子量的二元或多元醇,例如1,2-乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、异构的二丙二醇和三亚丙基二醇、异构的丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、1,3-和1,4-环己烷二甲醇、氢化双酚A、二聚脂肪醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇,糖醇如木糖醇、山梨醇或甘露醇,糖如蔗糖,其它更高级的醇,前述二元或多元醇的低分子量烷氧基化产物,以及前述醇的混合物。

[0070] 含异氰酸酯基团的化合物(异或IsoSi)具有至少一个NCO基团(=异氰酸酯基团)。可以区分为单异氰酸酯($z=1$)以及二和多异氰酸酯($z=\geq 2$)。NCO基团例如可以与醇反应成氨基甲酸酯或与胺反应成脲衍生物。根据本发明的含异氰酸酯的化合物可以由通式(VI)描述。



[0072] 其中

[0073] $-\text{R}^x$ 表示含碳基团,优选表示至少一个芳族或脂族基团或其混合物,特别优选任选被取代的、直链或支链的C1-至C20-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C20-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C20-炔基基团,任选被取代的C4-至C14-环烷基基团或任选被取代的C4-至C14-芳基基团,非常特别优选表示二苯基甲烷、甲苯、二环己基甲烷、己烷或甲基-3,5,5-三甲基环己基,

[0074] R^x 表示 $-(\text{R}^*)-\text{Si}(\text{YR}^{9/10/11})_3$ 基团,其中, R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C25-烯基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,

[0075] $-\text{R}^*$ 表示0或任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,和当 $\text{R}^*=0$ 时,Si原子直接与N原子键合,

[0076] 每个Y彼此独立地表示0或Si原子与各个基团 R^9 、 R^{10} 或 R^{11} 的直接键,优选至少一个Y表示0,和

[0077] $-z$ 为至少1,优选为至少1或2,特别优选为1或2。

[0078] 令人惊讶地发现,权利要求1中所包含的根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物(SiP),在其制备中使用金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物作为催化剂时,在根据本发明的组合物中经证实是特别有利的。

[0079] 用语“催化剂”意指降低特定反应的活化能并且由此提高反应速率的物质。

[0080] 用语“金属-硅氧烷-硅醇(盐)”意指包含一个或更多个硅醇基团和/或硅醇阴离子基团的所有金属-硅氧烷化合物。在本发明的一个实施方案中同样可能的是,仅存在金属-硅氧烷-硅醇盐。只要不详细区分这些不同的情形,则所有组合都包括在内。因此,上述金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物(=金属-硅氧烷-硅醇/硅醇盐化合物)也被称为低聚金属倍半硅氧烷、“POMS”、金属倍半硅氧烷或金属化的倍半硅氧烷。所述术语在下文可互换地使用。

[0081] 根据本发明的一个实施方案,组合物含有在至少一种金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合

物催化下制备的水分固化性硅烷化的 (SiP), 其中, 该金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物在这种情况下以在 0.001 至 1.5%, 优选 0.002 至 0.5% 范围内的重量份额存在, 各自基于组合物的总重量计。根据本发明的组合物含有在各种实施方案中借助通过金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物以在 0.000001 至 0.001 mol/kg 或 0.0001 至 0.1 mol/kg, 尤其是 von 0.000028 至 0.00014 mol/kg 或 0.001 至 0.01 mol/kg 范围内的摩尔浓度催化制备的硅烷化的聚合物, 各自基于组合物的总重量计。

[0082] 在本发明的一个实施方案中, 金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物可以以单体、低聚物和/或聚合物形式存在, 以用于制备根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物 (SiP), 其中, 从低聚物到聚合物的过渡根据一般定义是无界限的。

[0083] 优选地, 金属在低聚和/或聚合的金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物中以链的末端和/或内部形式存在。

[0084] 在根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物 (SiP) 的制备中, 链状金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物为直链、支链和/或笼状的。

[0085] 在一个优选的实施方案中, 根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物 (SiP) 的制备中的链状金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物具有笼状结构。

[0086] 在本发明的意义上, 将“笼状”或低聚或聚合的“笼状结构”理解为链状金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物的三维排布, 其中, 链的各个原子形成化合物的多面基本结构的顶点。在此, 至少两个面被彼此相连的原子所跨越, 其中产生一个共同的交点。在化合物的一个实施方案中, 形成例如该化合物的立方基本结构。单笼状结构或也是单独存在的笼状结构, 即由个别存在的笼定义的化合物, 是结构 (IVc)。在化合物内部具有多个笼的化合物可以由化合物 (I) 以及 (Ia) 至 (Id) 来描述。根据本发明, 笼可以“开放”或“封闭”方式存在。取决于所有顶点是否被连接、结合或配位而产生封闭的笼状结构。封闭笼的一个实例是结构 (II)、(IV)、(IVb)、(IVc)。

[0087] 根据本发明, 术语“核状”以其中含有多少个金属原子来描述化合物的成核情况。一个单核化合物具有一个金属原子, 而多核或者双核化合物在一个化合物内部具有两个金属原子。所述金属在此可以直接彼此连接或通过其取代基相连。根据本发明的单核化合物的实例例如由结构 (IV)、(IVb)、(IVc)、(Ia)、(Ib) 或 (Ic) 表示; 双核化合物由结构 (Id) 表示。

[0088] 单核单笼状结构由金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物 (IV)、(IVb) 和 (IVc) 代表。单核双笼状结构例如为结构 (Ia)、(Ib) 或 (Ic)。

[0089] 优选地, 根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物 (SiP) 的制备中的金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物包括低聚金属倍半硅氧烷。

[0090] 尤其是根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物 (SiP) 中的金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物包括多面体金属倍半硅氧烷。

[0091] 在一个实施方案中, 根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物 (SiP) 的制备中的金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物具有通式 $R^*_q Si_r O_s M_t$, 其中, 每个 R^* 彼此独立地选自任选被取代的 C1-至 C20-烷基、任选被取代的 C3-至 C8-环烷基、任选被取代的 C2-至 C20-烯基、任选被取代的 C5-至 C10-芳基、-OH 和 -O- (C1-至 C10-烷基),

[0092] 每个 M 彼此独立地选自 s 和 p 区金属、d 和 f 区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,

尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0093] q为4至19的整数,

[0094] r为4至10的整数,

[0095] s为8至30的整数,和

[0096] t为1至8的整数。

[0097] 在另一实施方案中,根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物(SiP)的制备中的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物具有通式 $R^{\#}_4Si_4O_{11}Y_2Q_2X_4Z_3$,其中,每个X彼此独立地选自Si、 $M^1-M^3L^1_{\Delta}$ 、 M^3 或 $-Si(R^8)-O-M^3L^1_{\Delta}$,其中, M^1 和 M^3 彼此独立地选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,和

[0098] 其中, L^1 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^1 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 R^8 选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基;

[0099] 每个Z彼此独立地选自 L^2 、 R^5 、 R^6 和 R^7 ,其中, L^2 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^2 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基,和-O-异丁基;

[0100] 每个 $R^{\#}$ 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基;每个Y彼此独立地表示 $-O-M^2-L^3_{\Delta}$,或两个Y合并并且一起表示 $-O-M^2(L^3_{\Delta})-O-$ 或 $-O-$,其中, L^3 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^3 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和每个 M^2 彼此独立地选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0101] 每个Q彼此独立地表示 H 、 $M^4L^4_{\Delta}$ 、 $-SiR^8$ 、 $-M^3L^1_{\Delta}$ 、与X的 M^3 连接的单键或与基团 $-Si(R^8)-O-M^3L^1_{\Delta}$ 的Si原子连接的单键,其中, M^3 、 R^8 和 L^1 如对于X所定义,其中, M^4 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,和其中 L^4 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^4 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,

[0102] 条件是,至少一个X表示 M^3 、 $-M^3L^1_{\Delta}$ 或 $-Si(R^8)-O-M^3L^1_{\Delta}$ 。

[0103] 本领域技术人员已知的是, L^1_{Δ} 、 L^2_{Δ} 、 L^3_{Δ} 、 L^4_{Δ} 的可能的配体数量(Δ)直接由所使用的金属原子的自由价数目给出,其中,价数描述金属的化合价。

[0104] 在另一实施方案中,根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物(SiP)的制备中的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物具有通式 $(Y_{0.25}R^{\#}SiO_{1.25})_4(Z_{0.75}Y_{0.25}XO)_4(OQ)_2$,其中,每个X彼此

独立地选自 Si 、 $\text{M}^1\text{-M}^3\text{L}^1_{\Delta}$ 、 M^3 或 $\text{-Si(R}^8\text{)-O-M}^3\text{L}^1_{\Delta}$,其中, M^1 和 M^3 彼此独立地选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,和其中 L^1 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^1 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 R^8 选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C6-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C6-至C10-芳基;

[0105] 每个Z彼此独立地选自 L^2 、 R^5 、 R^6 和 R^7 ,其中, L^2 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^2 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基;

[0106] 每个 $\text{R}^{\#}$ 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C6-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C6-至C10-芳基;

[0107] 每个Y彼此独立地表示 $\text{-O-M}^2\text{-L}^3_{\Delta}$,或两个Y合并并且一起表示 $\text{-O-M}^2(\text{L}^3_{\Delta})\text{-O-}$ 或 -O- ,其中, L^3 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^3 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和每个 M^2 彼此独立地选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0108] 每个Q彼此独立地 $\text{H-M}^4\text{L}^4_{\Delta}$ 、 $\text{-SiR}^8\text{-M}^3\text{L}^1_{\Delta}$ 、与X对的 M^3 连接的单键或与基团 $\text{-Si(R}^8\text{)-O-M}^3\text{L}^1_{\Delta}$ 的Si原子连接的单键,其中, M^3 、 R^8 和 L^1 如对于X所定义,其中, M^4 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,和其中 L^4 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^4 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基、和-O-异丁基、

[0109] 条件是,至少一个X表示 M^3 、 $\text{-M}^3\text{L}^1_{\Delta}$ 或 $\text{-Si(R}^8\text{)-O-M}^3\text{L}^1_{\Delta}$ 。

[0110] 优选地,根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物(SiP)的制备中的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物具有通式 $\text{Si}_4\text{O}_9\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{X}^1\text{X}^2\text{X}^3\text{OQ}^1\text{OQ}^2\text{Y}^1\text{Y}^2\text{Z}^1\text{Z}^2\text{Z}^3$,其中, X^1 、 X^2 和 X^3 彼此独立地选自Si或 M^1 ,其中, M^1 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0111] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 彼此独立地选自 L^2 、 R^5 、 R^6 和 R^7 ,其中, L^2 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^2 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基;

[0112] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基;

[0113] Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示 $\text{-O-M}^2\text{-L}^3_{\Delta}$,或 Y^1 和 Y^2 合并并且一起表示 $\text{-O-M}^2(\text{L}^3_{\Delta})\text{-O-}$ 或 -O- ,其中, L^3 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷

基),或其中 L^3 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和 M^2 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,和

[0114] X^4 表示 $-M^3L^1_{\Delta}$ 或 M^3 ,和 Q^1 和 Q^2 各自表示H或与 M^3 连接的单键,其中, L^1 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^1 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 M^3 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0115] 或

[0116] X^4 表示 $-M^3L^1_{\Delta}$ 和 Q^2 表示H或与 M^3 连接的单键,和 Q^1 表示H、 $M^4L^4_{\Delta}$ 或 $-SiR^8$,其中, M^4 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第2、3、4、5和8副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,尤其是选自Zn、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Pt、Ga、Sn和Bi,其中, L^4 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^4 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 R^8 选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基,

[0117] 或

[0118] X^4 、 Q^1 和 Q^2 彼此独立地表示 $-M^3L^1_{\Delta}$,

[0119] 或

[0120] X^4 表示 $-Si(R^8)-O-M^3L^1$, Q^2 表示与 X^4 的Si原子连接的单键,和 Q^1 表示 $-M^4L^4_{\Delta}$,

[0121] 或

[0122] X^4 表示 $-Si(R^8)-O-M^3L^1_{\Delta}$, Q^2 表示与 X^4 的Si原子连接的单键和 Q^1 表示与 X^4 的 M^3 原子连接的单键。

[0123] 在另一实施方案中,硅烷化的聚合物(SiP)的制备中的金属倍半硅氧烷具有通式

[0124] $(X^4)(Z^1Y^1X^2O)(Z^2X^1O_2)(Z^3X^3O_2)(R^1Y^2SiO)(R^3SiO)(R^4SiO_2)(R^2SiO_2)(Q^1)(Q^2)$,其中, X^1 、 X^2 和 X^3 彼此独立地选自Si或 M^1 ,其中, M^1 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0125] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 彼此独立地选自 L^2 、 R^5 、 R^6 和 R^7 ,其中, L^2 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^2 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基;

[0126] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C6-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C6-至C10-芳基;

[0127] Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示 $-O-M^2-L^3_{\Delta}$,或 Y^1 和 Y^2 合并并且一起表示 $-O-M^2(L^3_{\Delta})-O-$ 或 $-O-$,其中, L^3 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^3 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异

丁基,和 M^2 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,和

[0128] X^4 表示 $-M^3L^1_{\Delta}$ 或 M^3 ,和 Q^1 和 Q^2 各自表示H或与 M^3 连接的单键,其中, L^1 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^1 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 M^3 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0129] 或

[0130] X^4 表示 $-M^3L^1_{\Delta}$,和 Q^2 表示H或与 M^3 连接的单键,和 Q^1 表示H、 $M^4L^4_{\Delta}$ 或 $-SiR^8$,其中, M^4 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第2、3、4、5和8副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,尤其是选自Zn、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Pt、Ga、Sn和Bi,其中, L^4 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^4 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 R^8 选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C6-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C6-至C10-芳基,

[0131] 或

[0132] X^4 、 Q^1 和 Q^2 彼此独立地表示 $-M^3L^1_{\Delta}$,

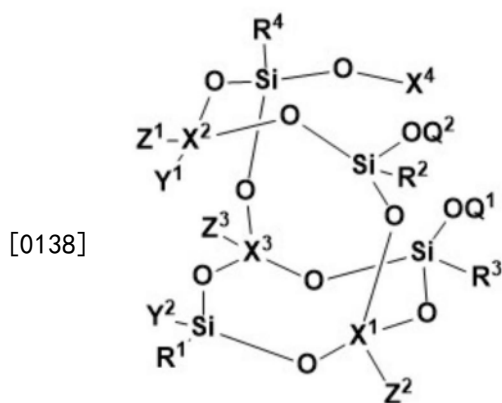
[0133] 或

[0134] X^4 表示 $-Si(R^8)-O-M^3L^1_{\Delta}$, Q^2 表示与 X^4 的Si原子连接的单键,和 Q^1 表示 $-M^4L^4_{\Delta}$,

[0135] 或

[0136] X^4 表示 $-Si(R^8)-O-M^3L^1_{\Delta}$, Q^2 表示与 X^4 的Si原子连接的单键,和 Q^1 表示与 X^4 的 M^3 原子连接的单键。

[0137] 在本发明的另一种意义上,根据本发明使用的基于金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物的催化剂可以由结构(I)描述,



的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0141] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 彼此独立地选自 L^2 、 R^5 、 R^6 和 R^7 ,其中, L^2 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^2 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基;

[0142] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基;

[0143] Y^1 和 Y^2 彼此独立地表示-O- M^2 - L^3_{Δ} ,或 Y^1 和 Y^2 合并并且一起表示-O- M^2 (L^3_{Δ})-O-或-O-,其中, L^3 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^3 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 M^2 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn、Bi,

[0144] 和 X^4 表示- $M^3L^1_{\Delta}$ 或 M^3 ,和 Q^1 和 Q^2 各自表示H或与 M^3 连接的单键,其中, L^1 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^1 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 M^3 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn、Bi,

[0145] 或

[0146] X^4 表示- M^3L^1 和 Q^2 表示H或与 M^3 连接的单键,和 Q^1 表示H、 $M^4L^4_{\Delta}$ 或-Si R^8 ,其中, M^4 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,和其中 L^4 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^4 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 R^8 选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C6-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C6-至C10-芳基,

[0147] 或

[0148] X^4 、 Q^1 和 Q^2 彼此独立地表示- $M^3L^1_{\Delta}$,

[0149] 或

[0150] X^4 表示-Si(R^8)-O- $M^3L^1_{\Delta}$, Q^2 表示与 X^4 的Si原子连接的单键,和 Q^1 表示- $M^4L^4_{\Delta}$,

[0151] 或

[0152] X^4 表示-Si(R^8)-O- $M^3L^1_{\Delta}$, Q^2 表示与 X^4 的Si原子连接的单键,和 Q^1 表示与 X^4 的 M^3 原子连接的单键。

[0153] 在另一优选的实施方案中,硅烷化的聚合物的制备中的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物具有通式(I),其中, X^1 、 X^2 和 X^3 彼此独立地表示Si,

[0154] X^4 表示- $M^3L^1_{\Delta}$,和 Q^1 和 Q^2 各自表示与 M^3 连接的单键,其中, L^1 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^1 选自-OH、-O-甲

基、-0-乙基、-0-丙基、-0-丁基、-0-辛基、-0-异丙基和-0-异丁基,和其中 M^3 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

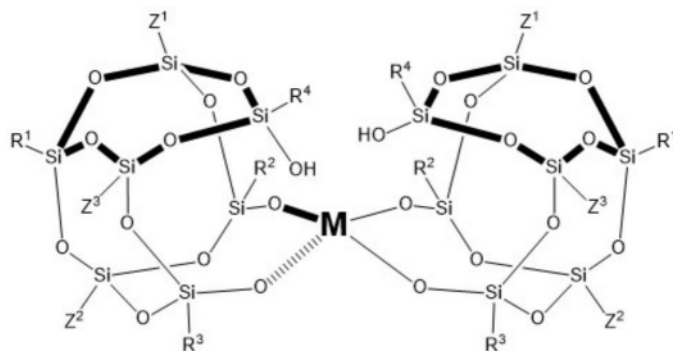
[0155] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基,

[0156] R^1 、 R^2 、 R^3 各自彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基,

[0157] Y^1 和 Y^2 合并并且一起形成-0-。

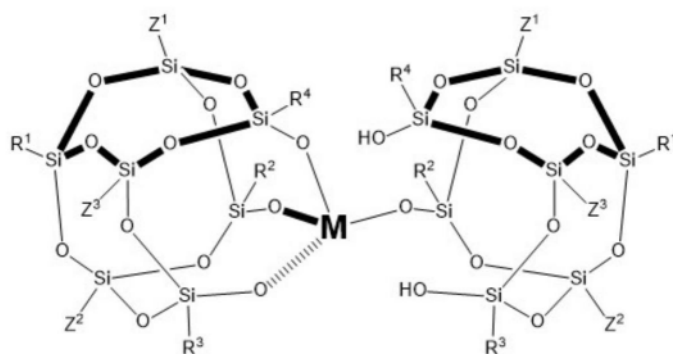
[0158] 在一个实施方案中,在根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物(SiP)的制备中的根据式(I)的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物取决于现有的金属当量而以单核形式作为单体或以多核形式作为二聚体(双核)、三聚体(三核)、多聚体(多核)和/或由此组成的混合物存在,从而例如也可以是根据式(Ia)至(Id)的结构,

[0159] 另外的根据本发明可使用的多核金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物是结构(Ia)、(Ib)、(Ic)或(Id),

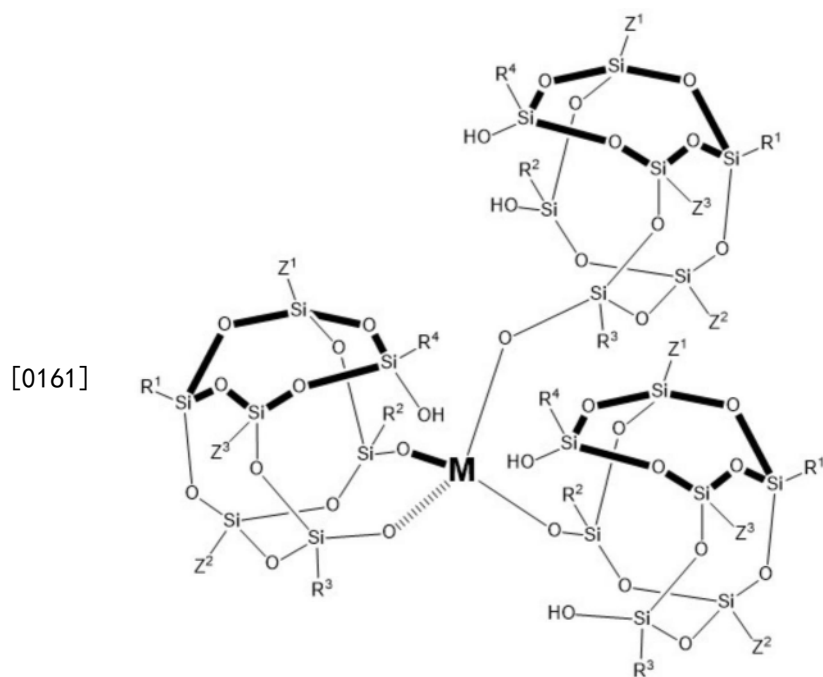


(Ia)

[0160]



(Ib)



(Ic)

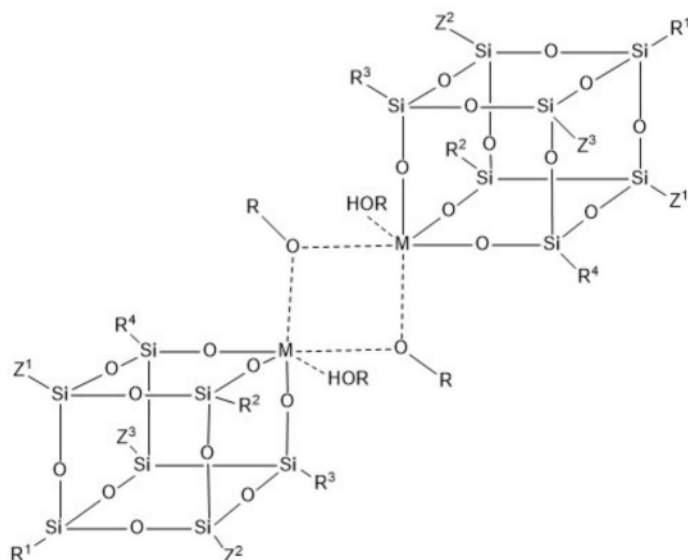
[0162] 其中,

[0163] M选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,和每个R (R^1 至 R^4)彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基、任选被取代的C5-至C10-芳基、-OH和-O- (C1-至C10-烷基)。四价金属M在此代表多个笼的共同部分。在这种情况下,本领域技术人员知晓,金属M的键的数量取决于金属M的化合价。结构式(Ia)至(Ic)任选地进行相应调整。

[0164] 在根据本发明的组合物的一个实施方案中,在制备硅烷化的聚合物(SiP)时,使用根据式(I)、(Ia)、(Ib)和(Ic)的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物的混合物。

[0165] 此外,根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物(SiP)的制备中的根据式(Id)的多核金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物具有六配位的金属中心,从而根据式(Id)的结构是可能的

[0166]

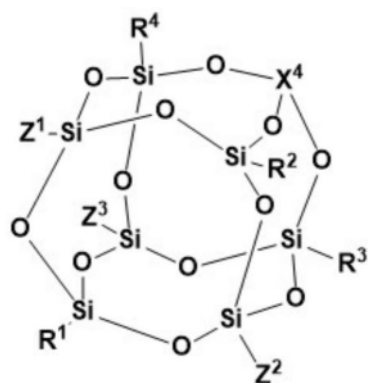


(Id),

[0167] 其中,每个M独立地选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,和每个R彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基、任选被取代的C5-至C10-芳基、-OH和-O- (C1-至C10-烷基)。

[0168] 在本发明的意义上,术语“单核”描述基于金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物的根据本发明的催化剂的单独的,即个别存在的笼状结构。基于金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物的单核催化剂可以由结构(IV)以及同样由结构(I)和(II)所涵盖。

[0169]



(II)

[0170] 其中,

[0171] X^4 表示 $-M^3L^1_{\Delta}$,其中, L^1 选自-OH和-O- (C1-至C10-烷基),尤其是-O- (C1-至C8-烷基)或-O- (C1-至C6-烷基),或其中 L^1 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 M^3 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0172] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-

环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基；

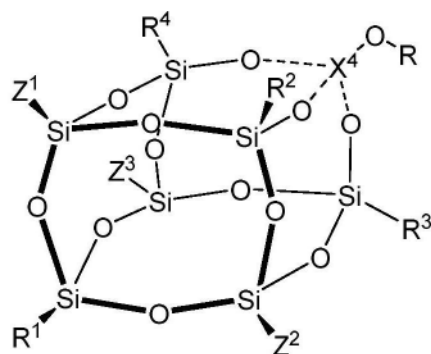
[0173] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基。

[0174] 此外,用于制备根据本发明的硅烷化的聚合物中的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物涉及结构通式(II),其中, X^4 表示 $-M^3L^1_{\Delta}$,其中 L^1 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^1 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 M^3 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和铜系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

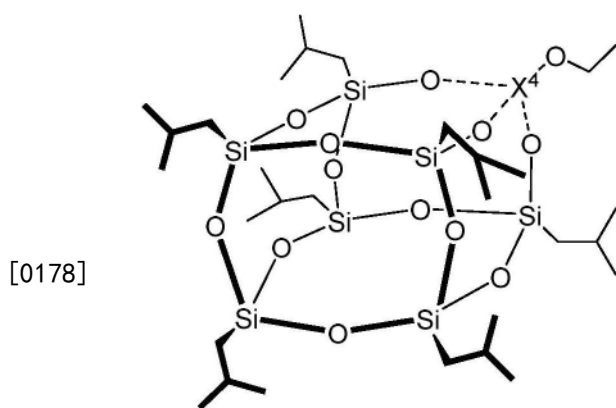
[0175] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 彼此独立地选自 L^2 、 R^5 、 R^6 和 R^7 ,其中, L^2 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^2 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和

[0176] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基。

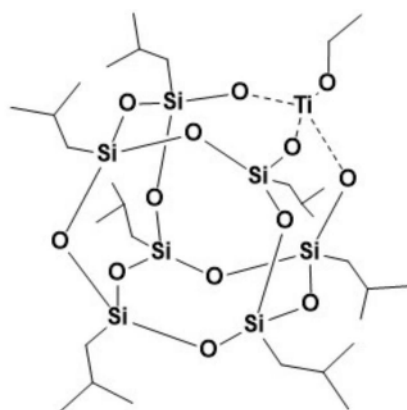
[0177] 在特别有利的实施方案中,根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物(SiP)可以通过采用七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)作为金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物的催化反应制备。在此,缩写“TiPOSS”表示结构式(IV)的单核钛金属化的倍半硅氧烷,并且可以在本发明的意义上等价于“七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物”使用。



(IV)



(IVb)



(IVc)

[0179] 在根据本发明的组合物中,硅烷化的聚合物(SiP)的制备中的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物可以为含有结构(I)、(Ia)、(Ib)、(Ic)、(Id)、(II)、(IV)、(IVb)、(IVc)的混合物。

[0180] 在一个优选的实施方案中,金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物中的金属为钛。

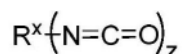
[0181] 在另一优选的实施方案中,组合物可以另外含有选自下组的催化剂:金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,如七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS),七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS),钛酸四烷基酯,如钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四正丙酯、钛

酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、钛酸四异丁酯、钛酸四仲丁酯、钛酸四辛酯、钛酸四(2-乙基己基)酯,钛酸二烷基酯((RO)₂TiO₂,其中R例如表示异丙基、正丁基、异丁基),如钛酸异丙基-正丁基酯;钛-乙酰丙酮酸根螯合物,如二异丙氧基-双(乙酰丙酮酸)钛酸酯、二异丙氧基-双(乙酰丙酮酸乙酯)钛酸酯、二正丁基-双(乙酰丙酮酸)钛酸酯、二正丁基-双(乙酰丙酮酸乙酯)钛酸酯、三异丙氧化物-双(乙酰丙酮酸)钛酸酯,四烷氧基锆,如四乙氧基锆,四丁氧基锆,四丁酸锆,四丙氧基锆,羧酸锆,如二乙酸锆;锆-乙酰丙酮酸根螯合物,如四(乙酰丙酮酸)合锆、乙酰丙酮酸三丁氧基锆、二丁氧基锆(双乙酰丙酮酸),三烷氧基铝,如三异丙氧基铝、三丁氧基铝;铝-乙酰丙酮酸根螯合物,如三(乙酰丙酮酸)铝和三(乙酰丙酮酸乙酯)合铝,有机锡化合物如二月桂酸二丁基锡(DBTL)、马来酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、锡(II)-2-乙基己酸盐(辛酸锡)、环烷酸锡、二新癸酸二甲基锡、二新癸酸二辛基锡、乙醇酸二甲基锡、二月桂酸二辛基锡,二甲基硫醇类,二丁基硫醇类,二辛基硫醇类,二丁基二巯基乙酸锡,二辛基乙醇酸锡,二甲基乙醇酸锡类,二丁基氧化锡的溶液,锌盐和有机羧酸的反应产物(羧酸盐)如2-乙基己酸锌(II)或新癸酸锌(II),羧酸铋和羧酸锌的混合物,铋盐和有机羧酸的反应产物如三(2-乙基己酸)铋(III)和三(新癸酸)铋(III)以及铋络合物化合物,有机铅化合物如辛酸铅,有机钒化合物,氨化合物如丁胺、辛胺、二丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二亚乙基三胺、油胺、环己胺、苄胺、二乙氨基丙胺、苯二甲胺、三亚乙基二胺、胍、二苯基胍、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、吗啉、N-甲基吗啉、2-乙基-4-甲基咪唑和1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一烯-7(DBU),这些胺与羧酸或其它酸的盐或其混合物,优选金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、二丁基二月桂酸锡(DBTL)、2-乙基己酸锡(II)(辛酸锡)、2-乙基己酸锌(II)、新癸酸锌(II)、三(2-乙基己酸)铋(III)、三(新癸酸)铋(III)或其混合物,特别优选金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)或七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)、二丁基二月桂酸锡(DBTL)或其混合物,非常特别优选七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)、二丁基二月桂酸锡(DBTL)或其混合物。

[0182] 根据本发明,硅烷化的聚合物(SiP)可以以两种路线通过至少一种异氰酸酯反应性化合物,尤其是羟基官能化的聚合物和至少一种具有异氰酸酯基团的化合物的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物催化的合成来制备。

[0183] 在一种根据本发明的路线中,通过异氰酸酯反应性化合物,尤其是羟基官能化的聚合物和二或多异氰酸酯化合物(Iso)的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物催化的合成来进行合成。随后将含异氰酸酯基团的预聚物与氨基硅烷(AmSi)反应成根据本发明的硅烷化的聚合物(SiP)。根据本发明将该合成路线称为“AmSi路线”。

[0184] 作为用于制备根据本发明的聚合物的二或多异氰酸酯(Iso),可以使用商业异氰酸酯,尤其是通式(VI)的二或多异氰酸酯



[0185]

(VI),

[0186] 其中

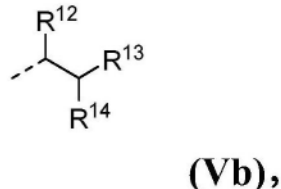
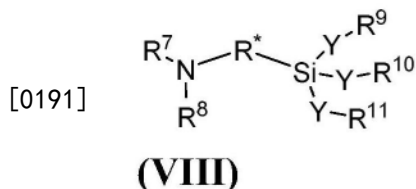
[0187] -R^x表示含碳基团,优选表示至少一个芳族或脂族基团或其混合物,特别优选任选

被取代的、直链或支链的C1-至C20-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C20-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C20-炔基基团,任选被取代的C4-至C14-环烷基基团或任选被取代的C4-至C14-芳基基团,非常特别优选表示二苯基甲烷、甲苯、二环己基甲烷、己烷或甲基-3,5,5-三甲基环己基,和

[0188] -z为至少2,优选为2或>2。

[0189] 合适的二异氰酸酯例如是亚甲基二苯基异氰酸酯(MDI),尤其是4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(2,4'-MDI)、2,2'-亚甲基二苯基异氰酸酯(2,2'-MDI)、4,4'-二异氰酸酯基二环己基甲烷(H_{12} MDI)、2-甲基五亚甲基-1,5-二异氰酸酯、1,12-十二烷基二异氰酸酯、赖氨酸和赖氨酸酯二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、全氢化-2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、全氢化-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDI)、3-异氰酸酯甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(=异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或其三聚体(HDI-三聚体)、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯和/或2,4,4-1,4-双-(异氰酸酯)环己烷、1,4-双-(异氰酸酯)苯(PPDI)、1,3-和/或1,4-双-(异氰酸酯基甲基)-环己烷、间和/或对二甲苯二异氰酸酯(m-和/或p-XDI)、间和/或对四甲基-1,3-二甲苯二异氰酸酯、间和/或对四甲基-1,4-二甲苯二异氰酸酯、双-(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)-萘、1,3-双(异氰酸酯-4-甲基-苯基)-2,4-二氧化-1,3-二氮杂环丁烷、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸酯基二苯基(TODI)、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,3-双(异氰酸酯甲基)苯或其混合物,优选4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或其三聚体(HDI-三聚体)或其混合物,非常特别优选4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),前述异氰酸酯的低聚物和聚合物,以前述异氰酸酯的任意混合物。

[0190] 随后与式(VIII)的氨基硅烷(AmSi)反应,提供硅烷化的聚合物(SiP)。



[0192] 其中

[0193] -R⁷为H,

[0194] -R⁸表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C25-烯基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团或通式结构(Vb)的基团,

[0195] -R*表示0或任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,和当R*=0时,Si原子直接与N原子键合,

[0196] -R¹²和R¹⁴各自彼此独立地表示H或选自-R¹⁵、-COOR¹⁵和-CN的基团,

[0197] -R¹³表示H或表示选自下组的基团:-CH₂-COOR¹⁵、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁵、-CON(R¹⁵)、-CN、-NO₂、-PO(OR¹⁵)₂、-SOR¹⁵和-SO₂OR¹⁵,

[0198] -R¹⁵表示任选具有至少一个杂原子的、具有1至20个C原子的烃基,

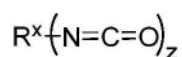
[0199] $-R^9$ 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C25-烯基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,

[0200] -每个Y彼此独立地表示O或Si原子与各个基团 R^9 、 R^{10} 或 R^{11} 的直接键。

[0201] “氨基硅烷”是指其有机基团具有氨基基团的有机硅烷。“伯氨基硅烷”是指具有键合在有机基团上的伯氨基基团,即 NH_2 的氨基硅烷。“仲氨基硅烷”是指具有键合在两个有机基团上的仲氨基基团,即NH基团的氨基硅烷。

[0202] 根据本发明的硅烷化的聚合物(SiP)可以以第二路线获得。根据本发明将该第二合成路线称为“IsoSi路线”或“异氰酸酯基路线”。

[0203] 通过式(VI),优选式(VII)的异氰酸酯基硅烷(IsoSi)与具有相对于异氰酸酯基团呈反应性的官能端基,尤其是羟基基团、巯基基团和/或氨基基团的聚合物反应。该反应可以以0.9:1.1至1.1:0.9的异氰酸酯基团比相对于异氰酸酯基团呈反应性的官能端基的化学计量比,或以稍微过量的相对于异氰酸酯基团呈反应性的官能端基,例如在20℃至100℃的温度,在一起使用至少一种金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物作为催化剂的情况下进行,



[0204]

(VI),

[0205] 其中,

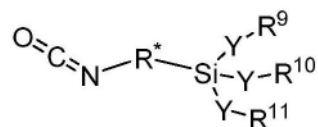
[0206] $-R^x$ 表示 $-(R^*)-Si(YR^{9/10/11})_3$ 基团,其中, R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C25-烯基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,

[0207] $-R^*$ 表示O或任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,优选任选被取代的、直链或支链的C1-至C15-烷基基团,和当 $R^*=O$ 时,Si原子直接与N原子键合,

[0208] -每个Y彼此独立地表示O或Si原子与各个基团 R^9 、 R^{10} 或 R^{11} 的直接键,优选至少一个Y表示O,和

[0209] -z为至少1,优选为1。

[0210] 优选地,在本发明的意义上,异氰酸酯基硅烷(IsoSi)选自下述通式(VII)的化合物



[0211]

(VII),

[0212] 其中

[0213] -每个Y彼此独立地表示O或Si原子与各个基团 R^9 、 R^{10} 或 R^{11} 的直接键,优选至少一个Y表示O,

[0214] $-R^9$ 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C20-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C20-烯基基团或任选被取代的C4-至C14-环烷基基团或

任选被取代的C4-至C14-芳基基团,和

[0215] $-R^*$ 表示0或任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,和当 $R^*=0$ 时,Si原子直接与N原子键合。

[0216] 在本发明的另一方面中,根据本发明的硅烷化的聚合物(SiP)的合成,既可以在其中氨基硅烷具有一个或更多个乙氧基基团的AmSi路线中,也可以在其中异氰酸酯基硅烷具有一个或更多个乙氧基基团的IsoSi路线中,使用乙氧基官能化的硅烷。

[0217] 根据本发明的硅烷化的聚合物(SiP)中的端基可以由通式(V)来描述



[0219] 其中

[0220] $-X$ 为C、Si或杂原子,并且它们取决于它们的化合价任选地具有一个或更多个基团 R^8 ,优选为C、N、O、P、S,特别优选C、N或O,非常特别优选N或O,并且各自键合在聚合物骨架中的碳上,

[0221] $-R^*$ 表示0或任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,优选任选被取代的、直链或支链的C1-至C15-烷基基团,和当 $R^*=0$ 时,Si原子直接与N原子键合,

[0222] 每个Y彼此独立地表示0或Si原子与各个基团 R^9 、 R^{10} 或 R^{11} 的直接键,优选至少一个Y表示0,

[0223] $-R^8$ 表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C25-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C18-炔基基团,任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团或通式结构(Vb)的基团,

[0224] $-R^{12}$ 和 R^{14} 各自彼此独立地表示H或选自 $-R^{15}$ 、 $-COOR^{15}$ 和 $-CN$ 的基团,

[0225] $-R^{13}$ 表示H或表示选自下组的基团: $-\text{CH}_2-\text{COOR}^{15}$ 、 $-\text{COOR}^{15}$ 、 $-\text{CONHR}^{15}$ 、 $-\text{CON}(R^{15})$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{PO}(\text{OR}^{15})_2$ 、 $-\text{SOR}^{15}$ 和 $-\text{SO}_2\text{OR}^{15}$,

[0226] $-R^{15}$ 表示任选具有至少一个杂原子的、具有1至20个C原子的烃基,

[0227] $-R^9$ 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地表示H或C1-或C2-烷基基团,优选至少 R^9 为C2-烷基基团,和

[0228] $-m$ 为0或1,和当 $m=0$ 时,Si原子直接键合在聚合物骨架(P)中的碳上。

[0229] 在一个优选的实施方案中,通过至少一种单核金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物催化,通过选自具有NH、OH或SH官能的化合物的至少一种异氰酸酯反应性化合物(组分A)和一种或更多种选自异氰酸酯(Iso)和/或异氰酸酯基硅烷(IsoSi)的具有至少一个异氰酸酯基团的化合物的合成,制备硅烷化的聚合物(SiP)。

[0230] 在另一优选的实施方案中,通过至少一种单核单笼状-金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物催化,通过选自聚丙二醇、聚酯多元醇或其混合物的至少一种羟基官能化的聚合物(组分A)和一种或更多种选自4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯

(IPDI) 或其混合物和/或3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯或其混合物的具有至少一个异氰酸酯基团的化合物的合成,制备硅烷化的聚合物(SiP)。

[0231] 在另一优选的实施方案中,通过至少一种单核-钛-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)催化,通过选自聚丙二醇、聚酯多元醇或其混合物的至少一种羟基官能化的聚合物(组分A)和一种或更多种选自4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或其混合物和/或3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯或其混合物的具有至少一个异氰酸酯基团的化合物的合成,制备硅烷化的聚合物(SiP)。

[0232] 在所有上述组合的另一替代性实施方案中,通过与选自N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]丁胺或其混合物的氨基硅烷(AmSi)反应,制备硅烷化的聚合物(SiP)。

[0233] 在非常特别优选的实施方案中,通过组分A与组分B的用七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)催化的合成,制备根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物(SiP),所述组分A选自聚丙二醇、聚酯多元醇或其混合物,所述组分B选自3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯或其混合物。

[0234] 在另一非常特别优选的实施方案中,通过组分A与组分B的用七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)催化的合成以及随后用氨基硅烷硅烷化,制备根据本发明的组合物的硅烷化的聚合物(SiP),所述组分A选自聚丙二醇、聚酯多元醇或其混合物,所述组分B选自4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或其混合物,所述氨基硅烷选自N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]丁胺或其混合物。

[0235] 在最优选的实施方案中,所有上述组合在硅烷化的聚合物(SiP)的合成中具有七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)作为催化剂。

[0236] 在替代性实施方案中,实施方案中的所有上述组合代替硅烷化的聚合物(SiP)的合成中的七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS),具有七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)或两种催化剂的混合物。在还最优选的实施方案中,在硅烷化的聚合物(SiP)的合成中,仅包含七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)作为催化剂。

[0237] 在一个优选的实施方案中,所有上述组合的根据本发明的组合物具有另一种催化剂,其选自金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)或七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)、二丁基二月桂酸锡(DBTL)或其混合物。

[0238] 在特别优选的实施方案中,根据本发明的组合物的所有上述组合具有二丁基二月桂酸锡(DBTL)作为第二催化剂。

[0239] 在另一优选的实施方案中,它们包括添加剂,所述添加剂选自包括下述的组:一种或更多种填料,选自无机和有机填料,尤其是天然、研磨或沉淀碳酸钙,其任选地被脂肪酸,尤其是硬脂酸涂覆,硫酸钡(重晶石),滑石,石英粉,石英砂,白云石,硅灰石,高岭土,煅烧高岭土,云母(硅酸铝钾),分子筛,铝氧化物,铝氢氧化物,氢氧化镁,二氧化硅,包括来自热解过程的高分散的二氧化硅,工业生产的炭黑,石墨,金属粉末,如铝、铜、铁、银或钢等金属

粉末,PVC粉末或中空球,一种或更多种粘附促进剂,选自硅烷,尤其是氨基硅烷,如3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、3-氨基丙基-二甲氧基-甲基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基-三甲氧基硅烷、N-(2-氨基-乙基)-3-氨基丙基-甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-N'-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺以及其用乙氧基或异丙氧基代替在硅上的甲氧基基团的类似物,具有仲氨基基团的氨基硅烷,如尤其是N-苯基-、N-环己基-和N-烷基氨基硅烷,此外还有巯基硅烷、环氧基硅烷、(甲基)丙烯酰基硅烷、酸酐基硅烷、氨基甲酸酯基硅烷、烷基硅烷和亚氨基硅烷,以及这些硅烷的低聚形式,以及来自伯氨基硅烷与环氧基硅烷或(甲基)丙烯酰基硅烷或酸酐基硅烷的加合物。尤其合适的是3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、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、N-(2-氨基乙基)-N'-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]乙二胺、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三甲氧基硅烷和相应的用乙氧基基团代替甲氧基基团的硅烷,以及这些硅烷的低聚形式,一种或更多种除湿剂,选自硅烷,尤其是四乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷或在硅烷基团的 α 位具有官能团的有机基烷氧基硅烷,尤其是N-(甲基二甲氧基甲硅烷基甲基)-O-甲基-氨基甲酸酯、(甲基丙烯酰氧基甲基)硅烷、甲氧基甲基硅烷、原甲酸酯以及氧化钙或分子筛,一种或更多种增塑剂,选自羧酸酯,如邻苯二甲酸酯,尤其是1,2-环己烷二甲酸二异壬基酯、邻苯二甲酸辛酯、邻苯二甲酸二异壬酯或邻苯二甲酸二异癸酯,己二酸酯,尤其是己二酸二辛酯,壬二酸酯,癸二酸酯,多元醇,尤其是聚氧亚烷基多元醇或聚酯多元醇,二醇醚,二醇酯,柠檬酸酯,尤其是柠檬酸三乙酯,有机磷酸酯或磺酸酯,聚丁烯或由天然脂肪或油衍生的脂肪酸甲酯或乙酯,一种或更多种UV稳定剂,选自有机(二苯甲酮类、苯并三唑类、草酰苯胺类、苯基三嗪类)和无机(二氧化钛、氧化铁、氧化锌)UV吸收剂以及抗氧化剂,选自空间受阻的酚、胺和亚磷酸盐/酯和亚膦酸盐/酯,一种或更多种触变剂,选自层状硅酸盐,如膨润土,蓖麻油的衍生物,氢化蓖麻油,聚酰胺,聚氨酯,脲化合物,气相二氧化硅,纤维素醚或疏水改性的聚氧乙烯,一种或更多种润湿剂,选自非离子型、阴离子型和阳离子型表面活性剂或其组合。

[0240] 在另一优选的实施方案中,根据本发明的组合物除了除水剂以外,还优选包含乙烯基烷氧基硅烷,特别优选乙烯基三甲氧基硅烷(VTMO)。在这种情况下始终可能的是,至少一种硅烷化的聚合物(SiP)的组成中的烷氧基硅烷的烷氧基取代基(例如甲氧基或乙氧基)可以与至少一种除水剂彼此交换。

[0241] 用于制备组合物的优选的方法包括以下步骤:

[0242] (i) 在 $<80^{\circ}\text{C}$ 的温度,优选在 $<60^{\circ}\text{C}$,尤其优选在室温,通过合并至少一种羟基官能化的聚合物与一种或更多种异氰酸酯(Iso)和/或一种或更多种异氰酸酯基硅烷(IsoSi),在使用金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)或其混合物的情况下,合成聚合物或者硅烷化的聚合物(SiP),所述至少一种羟基官能化的聚合物选自聚丙二醇、聚酯多元醇或其混合物,优选具有 $500-35000\text{g/mol}$,特别优选约 2000g/mol 或约 19000g/mol 的数均分子量(M_n)或其混合物,所述异氰酸酯(Iso)选自4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或其混合物,所述异氰酸酯基硅烷(IsoSi)选自3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯或其混合物,

[0243] (ii) 任选地使从步骤(i)获得的聚合物与氨基硅烷(AmSi)反应成硅烷化的聚合物

(SiP),所述氨基硅烷(AmSi)选自N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]丁胺,或N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺或其混合物,

[0244] (iii) 任选地向来自步骤(i)或者(ii)的硅烷化的聚合物(SiP)混入另一种催化剂,所述催化剂选自二丁基二月桂酸锡(DBTL)、七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)或其混合物,优选七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)。

[0245] 在根据本发明的硅烷化的聚合物(SiP)的制备中,优选首先预置全部含异氰酸酯基团的化合物(组分B)或全部异氰酸酯反应性化合物,尤其是羟基官能化的聚合物(组分A),随后添加各种其它组分A或者B,然后混入至少一种金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物和使组分彼此反应。由在这种情况下得到的中间产物任选地随后通过与氨基硅烷(AmSi)反应制备最终产物。当另外还使用一种或更多种组分时,原则上可以将它们在任意时间点添加至反应混合物。

[0246] 根据本发明的方法优选在至少0℃,特别优选至少20℃和优选最高150℃,尤其是最高80℃的温度进行。

[0247] 根据本发明的方法优选在排除(大气)水分和在周围气氛的压力,即约900至1100hPa下进行。

[0248] 根据本发明的方法可以连续地,例如在管式反应器或列管反应器中在多个相邻或相继的计量添加位置,或间歇地,例如在具有搅拌工具的常规反应容器中进行。

[0249] 本发明的特别优选的实施方案

[0250] 1. 包含至少一种硅烷化的聚合物(SiP)的组合物,所述硅烷化的聚合物可通过至少一种异氰酸酯反应性化合物,尤其是至少一种羟基官能化的聚合物(组分A)和一种或更多种具有至少一个异氰酸酯基团的化合物(组分B)的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物催化的合成获得。

[0251] 2. 根据实施方案1的组合物,其特征在于,该金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物作为单体、低聚物和/或作为聚合物存在,其中,一个或多个金属存在于链端和/或链内。

[0252] 3. 根据实施方案1或2的组合物,其特征在于,该金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物具有通式 $R^*_qSi_rO_sM_t$,其中,每个 R^* 彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C6-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基、任选被取代的C6-至C10-芳基、-OH和-O-(C1-至C10-烷基),每个M彼此独立地选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

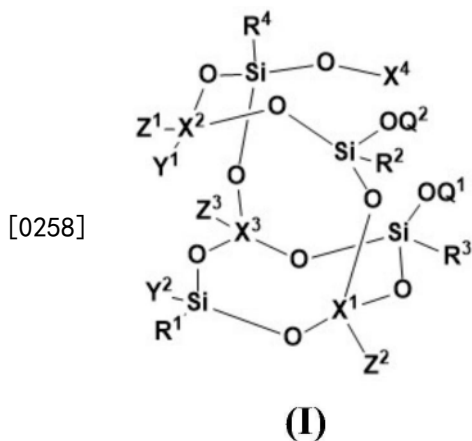
[0253] q 为4至19的整数,

[0254] r 为4至10的整数,

[0255] s 为8至30的整数,和

[0256] t 为1至8的整数。

[0257] 4. 根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物具有通式结构(I),



[0259] 其中

[0260] X^1 、 X^2 和 X^3 彼此独立地选自Si或 M^1 ,其中, M^1 选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,

[0261] 尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属, 优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi; 尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi。

[0262] Z^1 、 Z^2 和 Z^3 彼此独立地选自 L^2 、 R^5 、 R^6 和 R^7 ，其中， L^2 选自-OH和-O-（C1-至C10-烷基），尤其是-O-（C1-至C8-烷基）或-O-（C1-至C6-烷基），或其中 L^2 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基；

[0263] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 彼此独立地选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基；

[0264] Y¹和Y²彼此独立地表示-O-M²-L³_Δ,或Y¹和Y²合并并且一起表示-O-M²(L³_Δ)-O-或-O-,其中,L³选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中L³选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中M²选自s和p区金属、d和f区过渡金属、镧系和锕系金属和半金属,

[0265] 尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi。

[0266] 和

[0267] X^4 表示 $-M^3L^1_{\Delta}$ 或 M^3 ,和 Q^1 和 Q^2 表示H或各自表示与 M^3 连接的单键,其中, L^1 选自-OH和-0-(C1-至C10-烷基),尤其是-0-(C1-至C8-烷基)或-0-(C1-至C6-烷基),或其中 L^1 选自-OH、-0-甲基、-0-乙基、-0-丙基、-0-丁基、-0-辛基、-0-异丙基和-0-异丁基,和其中 M^3 选自s和p区金属,d和f区过渡金属,镧系和铪系金属和半金属,

[0268] 尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi。

[0269] 或

[0270] X^4 表示 $-M^3L^1_{\Delta}$,和 Q^2 表示H或与 M^3 连接的单键,和 Q^1 表示H、 $M^4L^4_{\Delta}$ 或 $-SiR^8$,其中, M^4 选自s和p区金属,d和f区过渡金属,镧系和锕系金属和半金属,

[0271] 尤其是选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,

[0272] 和其中, L^4 选自-OH和-O-(C1-至C10-烷基),尤其是-O-(C1-至C8-烷基)或-O-(C1-至C6-烷基),或其中 L^4 选自-OH、-O-甲基、-O-乙基、-O-丙基、-O-丁基、-O-辛基、-O-异丙基和-O-异丁基,和其中 R^8 选自任选被取代的C1-至C20-烷基、任选被取代的C3-至C8-环烷基、任选被取代的C2-至C20-烯基和任选被取代的C5-至C10-芳基,

[0273] 或

[0274] X^4 、 Q^1 和 Q^2 彼此独立地表示 $-M^3L^1_{\Delta}$,

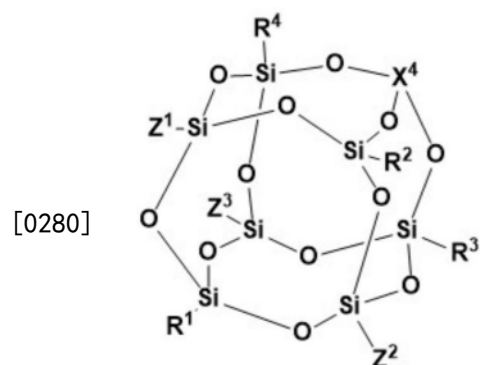
[0275] 或

[0276] X^4 表示 $-\text{Si}(R^8)-O-M^3L^1_{\Delta}$, Q^2 表示与 X^4 的Si原子连接的单键,和 Q^1 表示 $-M^4L^4_{\Delta}$,

[0277] 或

[0278] X^4 表示 $-\text{Si}(R^8)-O-M^3L^1_{\Delta}$, Q^2 表示与 X^4 的Si原子连接的单键,和 Q^1 表示与 X^4 的 M^3 原子连接的单键。

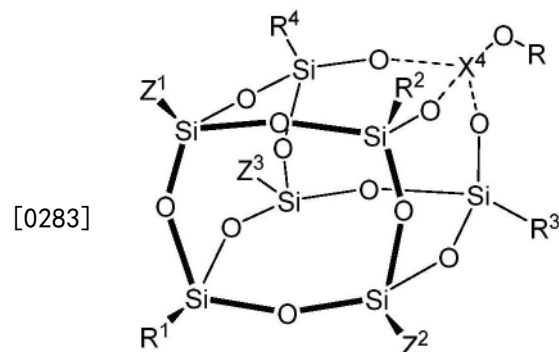
[0279] 5.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物具有结构式(II)



(II)

[0281] 其中, X^4 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Z^1 、 Z^2 和 Z^3 根据权利要求4所定义。

[0282] 6.根据实施方案5的组合物,其特征在于,结构(IV)的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物为金属倍半硅氧烷,



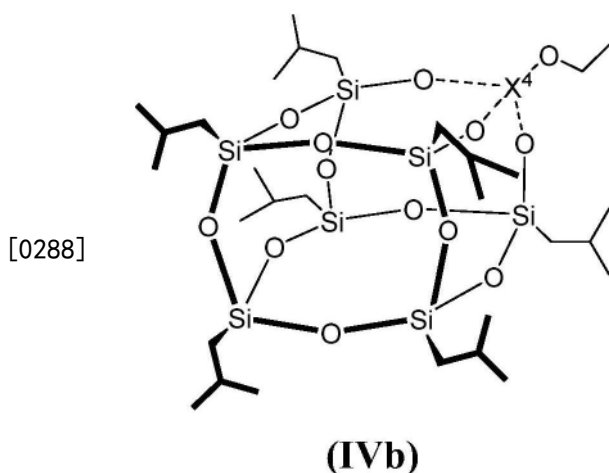
(IV)

[0284] 其中

[0285] $-X^4$ 选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,非常特别优选选自Ti和Sn,非常特别优选为Ti,和

[0286] $-X^4$ 与OR连接,其中,R选自-H、-甲基、-乙基、-丙基、-丁基、-辛基、-异丙基和-异丁基, Z^1 、 Z^2 和 Z^3 各自彼此独立地表示C1-至C20-烷基,C3-至C8-环烷基,C2-至C20-烯基和C5-至C10-芳基,尤其是选自甲基-、乙基-、丙基-、异丙基-、丁基-、异丁基-、己基-、庚基-、辛基-、乙烯基-、烯丙基-、丁烯基-和苯基-和苄基-,和 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 各自彼此独立地表示C1-至C20-烷基、C3-至C8-环烷基、C2-至C20-烯基和C5-至C10-芳基,尤其是选自甲基-、乙基-、丙基-、异丙基-、丁基-、异丁基-、己基-、庚基-、辛基-、乙烯基-、烯丙基-、丁烯基-和苯基-,和苄基-。

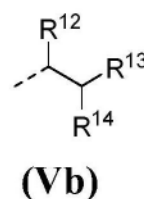
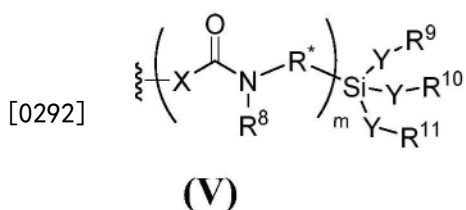
[0287] 7.根据实施方案6的组合物,其特征在于,该金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物为结构(IVb)的金属倍半硅氧烷,



[0289] 其中, X^4 选自第1、2、3、4、5、8、10和11副族的金属和第1、2、3、4和5主族的金属,优选选自Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn和Bi;尤其优选选自Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn和Bi,非常特别优选选自Ti(所以为七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS))和Sn(所以为七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)),非常特别优选Ti(所以为七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS))。

[0290] 8.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该硅烷化的聚合物(SiP)的聚合物骨架(P)具有选自下述的组成部分:聚氨酯、聚脲、聚醚、聚酯、酚树脂、聚亚烷基、聚(甲基)丙烯酸酯、聚酰胺、聚己内酯、聚丁二烯或聚异戊二烯以及聚碳酸酯或其混合物,优选选自聚氨酯、聚脲、聚(甲基)丙烯酸酯或聚醚或其混合物,非常特别优选聚醚。

[0291] 9.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该硅烷化的聚合物(SiP)具有至少两个通式(V)的端基,



[0293] 其中,

[0294] -X为C、Si或杂原子,并且它们取决于它们的化合价任选地具有一个或更多个基团 R^8 ,优选为C、N、O、P、S,特别优选C、N或O,非常特别优选N或O,并且各自键合在聚合物骨架中的碳上,

[0295] -R*表示O或任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,和当 $R^*=O$ 时,Si原子直接与N原子键合,

[0296] -每个Y彼此独立地表示O或Si原子与各个基团 R^9 、 R^{10} 或 R^{11} 的直接键,优选至少一个Y表示O,

[0297] - R^8 表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C16-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C16-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C16-炔基基团,任选被取代的C4-至C14-环烷基基团或任选被取代的C4-至C14-芳基基团或通式结构(Vb)的基团,

[0298] - R^{12} 和 R^{14} 各自彼此独立地表示H或选自- R^{15} 、- $COOR^{15}$ 和-CN的基团,

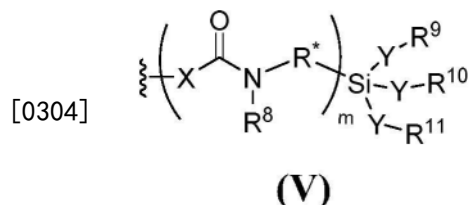
[0299] - R^{13} 表示H或表示选自下组的基团:- CH_2-COOR^{15} 、- $COOR^{15}$ 、- $CONHR^{15}$ 、- $CON(R^{15})$ 、-CN、- NO_2 、- $PO(OR^{15})_2$ 、- SOR^{15} 和- SO_2OR^{15} ,

[0300] - R^{15} 表示任选具有至少一个杂原子的、具有1至20个C原子的烃基,

[0301] - R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C5-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-烯基基团或任选被取代的C4-至C14-环烷基基团或任选被取代的C4-至C14-芳基基团,

[0302] -m为0或1,和当m=0时,Si原子直接键合在聚合物骨架(P)中的碳上。

[0303] 10.根据实施方案9的组合物,其特征在于,该硅烷化的聚合物(SiP)具有聚醚聚合物骨架,该骨架具有至少两个通式(V)的端基,



[0305] 其中

[0306] -X为N或O和N任选地具有基团 R^8 ,

[0307] -R*表示O或任选被取代的、直链或支链的C1-至C20-烷基基团或任选被取代的C4-至C12-环烷基基团或任选被取代的C4-至C12-芳基基团,优选任选被取代的、直链或支链的C1-至C15-烷基基团,和当 $R^*=O$ 时,Si原子直接与N原子键合,

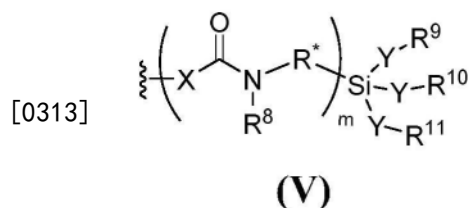
[0308] -Y- R^9 和Y- R^{10} 中的Y表示O,和Y- R^{11} 中的Y表示O或Si原子与各个基团 R^{11} 的直接键,

[0309] - R^8 表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C10-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-炔基基团,任选被取代的C4-至C10-环烷基基团或任选被取代的C4-至C10-芳基基团或根据权利要求9的通式结构(Vb)的琥珀酸衍生物,

[0310] - R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C4-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C5-烯基基团或任选被取代的C4-至C10-环烷基基团或任选被取代的C4-至C10-芳基基团,优选彼此独立地为H或C1-至C2-烷基基团,和

[0311] -m为0或1,和当m=0时,Si原子直接键合在聚合物骨架(P)中的碳上,优选m=1。

[0312] 11.根据实施方案10的组合物,其特征在于,该硅烷化的聚合物(SiP)具有聚醚聚合物骨架,该聚醚聚合物骨架具有至少两个通式(V)的端基,



[0314] 其中

[0315] -R*表示0或任选被取代的、直链或支链的C1-至C15-烷基基团或任选被取代的C4-至C6-环烷基基团或任选被取代的C4-至C6-芳基基团,优选任选被取代的、直链或支链的C1-至C10-烷基基团,特别优选为C1-烷基基团(=α-硅烷)或C3-烷基基团(=γ-硅烷),和当R*=0时,Si原子直接与N原子键合,

[0316] -R⁸表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C8-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C8-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C8-炔基基团,任选被取代的C4-至C6-环烷基基团或任选被取代的C4-至C6-芳基基团,

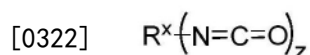
[0317] -R⁹、R¹⁰和R¹¹彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C4-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C5-烯基基团或任选被取代的C4-至C6-环烷基基团或任选被取代的C4-至C6-芳基基团,优选彼此独立地为H或C1-至C2-烷基基团,和

[0318] -m为0或1,和当m=0时,Si原子直接键合在聚合物骨架(P)中的碳上,优选m=1。

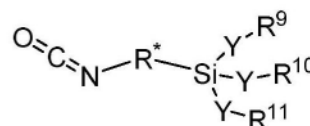
[0319] 12.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,羟基官能化的聚合物选自聚氧亚烷基二醇或聚氧亚烷基三醇,尤其是聚氧亚乙基-和聚氧亚丙基二醇和三醇,高官能度的多元醇如山梨醇,季戊四醇开始的多元醇,氧化乙烯封端的聚氧亚丙基多元醇,聚酯多元醇,苯乙烯-丙烯腈,丙烯酸-甲基丙烯酸酯,(聚)脲接枝的或包含它的聚醚多元醇,聚碳酸酯多元醇,CO₂-多元醇,多羟基官能的脂肪和油,尤其是蓖麻油,聚炔多元醇如二羟基聚丁二烯,基于聚四氢呋喃的聚醚(PTMEG),基于聚醚醇或聚酯醇与二异氰酸酯反应的OH封端的预聚物,聚丙二醇,聚酯多元醇或其混合物,优选聚丙二醇、聚酯多元醇或其混合物。

[0320] 13.根据实施方案12的组合物,其特征在于,该羟基官能化的聚合物选自聚氧亚烷基二醇,聚氧亚烷基三醇,尤其是聚氧亚乙基-和聚氧亚丙基二醇和三醇,KOH催化的羟基官能化的聚醚或双金属氰化物络合物(DMC)催化的羟基官能化的聚醚或其混合物。

[0321] 14.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该组分B选自通式结构(VI)的芳族和/或脂族异氰酸酯(Iso)或其混合物或通式结构(VII)的异氰酸酯基硅烷(IsoSi)或其混合物,



(VI)



(VII)

[0323] 其中

[0324] -R^x表示含碳基团,优选表示至少一个芳族或脂族基团或其混合物,特别优选任选

被取代的、直链或支链的C1-至C16-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C16-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C16-炔基基团,任选被取代的C4-至C14-环烷基基团或任选被取代的C4-至C14-芳基基团,非常特别优选二苯基甲烷、甲苯、二环己基甲烷、己烷或甲基-3,5,5-三甲基环己基,

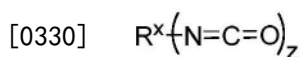
[0325] -每个Y彼此独立地表示O或Si原子与各个基团 R^9 、 R^{10} 或 R^{11} 的直接键,优选至少一个Y表示O,

[0326] -z为至少1,优选为至少2,

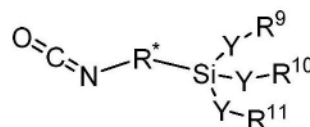
[0327] - R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C5-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-烯基基团或任选被取代的C4-至C8-环烷基基团或任选被取代的C4-至C8-芳基基团,和

[0328] - R^* 表示O或任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,和当 $R^*=O$ 时,Si原子直接与N原子键合。

[0329] 15.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该组分B选自通式结构(VI)的芳族和/或脂族异氰酸酯(Iso)或其混合物或通式结构(VII)的异氰酸酯基硅烷(IsoSi)或其混合物,



(VI)



(VII)

[0331] 其中

[0332] - R^x 表示二苯基甲烷、甲苯、二环己基甲烷、己烷或甲基-3,5,5-三甲基环己基,优选表示二苯基甲烷或己烷或甲基-3,5,5-三甲基环己基,非常特别优选表示二苯基甲烷或甲基-3,5,5-三甲基环己基,和

[0333] -z为至少2,优选为2,

[0334] -Y- R^9 和Y- R^{10} 中的Y表示O,和Y- R^{11} 中的Y表示O或Si原子与各个基团 R^{11} 的直接键,

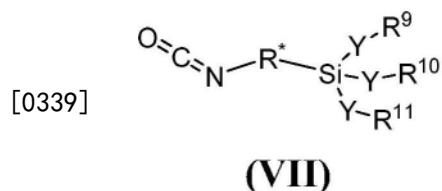
[0335] - R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 彼此独立地表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C3-烷基基团,以及

[0336] - R^* 表示O或任选被取代的、直链或支链的C1-至C15-烷基基团或任选被取代的C4-至C6-环烷基基团或任选被取代的C4-至C6-芳基基团,优选任选被取代的、直链或支链的C1-至C10-烷基基团,特别优选为C1-烷基基团($=\alpha$ -硅烷)或C3-烷基基团($=\gamma$ -硅烷),和当 $R^*=O$ 时,Si原子直接与N原子键合。

[0337] 16.根据实施方案15的组合物,其特征在于,至少一种通式结构(VI)异氰酸酯(Iso)选自聚合、低聚或单体亚甲基二苯基异氰酸酯(MDI),尤其是4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)、2,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(2,4'-MDI)、2,2'-亚甲基二苯基异氰酸酯(2,2'-MDI)、4,4'-二异氰酸酯基二环己基甲烷(H_{12} MDI)、2-甲基五亚甲基-1,5-二异氰酸酯、1,12-十二烷基二异氰酸酯、赖氨酸和赖氨酸酯二异氰酸酯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、全氢化-2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、全氢化-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯基-2,2,6-三甲基环己烷(TMCDI)、3-异氰酸酯甲基-3,5,5-三

甲基环己基异氰酸酯(=异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或其三聚体(HDI-三聚体)、2,2,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯和/或2,4,4-1,4-双-(异氰酸酯)环己烷、1,4-双-(异氰酸酯)苯(PPDI)、1,3-和/或1,4-双-(异氰酸酯基甲基)-环己烷、间和/或对二甲苯二异氰酸酯(m-和/或p-XDI)、间和/或对四甲基-1,3-二甲苯二异氰酸酯、间和/或对四甲基-1,4-二甲苯二异氰酸酯、双-(1-异氰酸酯基-1-甲基乙基)-萘、1,3-双(异氰酸酯-4-甲基-苯基)-2,4-二氧化-1,3-二氮杂环丁烷、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸酯基二苯基(TODI)、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,3-双(异氰酸酯甲基)苯或其混合物,优选4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或其三聚体(HDI-三聚体)或其混合物,非常特别优选4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(4,4'-MDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或其混合物。

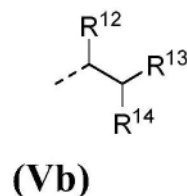
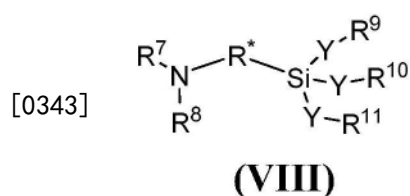
[0338] 17. 根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,至少一种异氰酸酯基-硅烷(IsoSi)选择通式结构(VII)或为其混合物,



[0340] 其中, R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 和 R^* 根据权利要求14或15所定义,优选 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 为甲基基团或乙基基团或其混合物,优选选自3-(三乙氧基甲硅烷基)甲基异氰酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)甲基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基异氰酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基异氰酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)戊基异氰酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)戊基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)己基异氰酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)己基异氰酸酯或其混合物,优选3-(三甲氧基甲硅烷基)甲基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)甲基异氰酸酯、3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯或其混合物,特别优选3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯、3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯,或其混合物。

[0341] 18. 根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,通过与氨基硅烷(AmSi)的反应制备该硅烷化的聚合物(SiP)。

[0342] 19. 根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,至少一种氨基硅烷(AmSi)选择通式结构(VIII)或为其混合物,



[0344] 其中,

[0345] $-R^7$ 为H,

[0346] $-R^8$ 表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团,任选被取代的、直链

或支链的C2-至C25-烯基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团或通式结构(Vb)的基团,

[0347] -R*表示0或任选被取代的、直链或支链的C1-至C25-烷基基团或任选被取代的C4-至C18-环烷基基团或任选被取代的C4-至C18-芳基基团,和当R*=0时,Si原子直接与N原子键合,

[0348] -R¹²和R¹⁴各自彼此独立地表示H或选自-R¹⁵、-COOR¹⁵和-CN的基团,

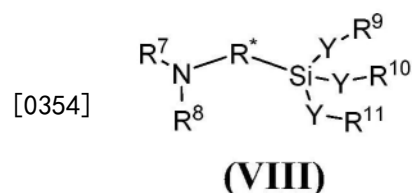
[0349] -R¹³表示H或表示选自下组的基团:-CH₂-COOR¹⁵、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁵、-CON(R¹⁵)、-CN、-NO₂、-PO(OR¹⁵)₂、-SOR¹⁵和-SO₂OR¹⁵,

[0350] -R¹⁵表示任选具有至少一个杂原子的、具有1至20个C原子的烃基,

[0351] -R⁹、R¹⁰、R¹¹和R*根据权利要求10或11所定义,和

[0352] -每个Y彼此独立地表示0或Si原子与各个基团R⁹、R¹⁰或R¹¹的直接键,优选至少一个Y表示0。

[0353] 20.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,至少一种氨基硅烷(AmSi)选择通式结构(VIII)或为其混合物,



[0355] 其中,

[0356] -R⁸表示H,任选被取代的、直链或支链的C1-至C10-烷基基团,任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-烯基基团或任选被取代的、直链或支链的C2-至C10-炔基基团,任选被取代的C4-至C10-环烷基基团或任选被取代的C4-至C10-芳基基团或根据权利要求19的通式结构(Vb)的琥珀酸衍生物,

[0357] -R*表示0或任选被取代的、直链或支链的C1-至C20-烷基基团或任选被取代的C4-至C12-环烷基基团或任选被取代的C4-至C12-芳基基团,优选任选被取代的、直链或支链的C1-至C15-烷基基团,特别优选为C1-烷基基团(=α-硅烷)或C3-烷基基团(=γ-硅烷)和当R*=0时,Si原子直接与N原子键合,

[0358] -R⁹、R¹⁰、R¹¹根据权利要求10或11所定义,优选R⁹、R¹⁰、R¹¹为甲基基团或乙基基团或其混合物,和

[0359] -Y-R⁹和Y-R¹⁰中的Y表示0,和Y-R¹¹中的Y表示0或Si原子与各个基团R¹¹的直接键。

[0360] 21.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该通式结构(VIII)的氨基硅烷(AmSi)选自N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)甲基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)甲基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)乙基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)乙基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丁基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丁基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)戊基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)戊基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)己基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)己基]丁胺、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-环己基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-环己基-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-(3-三甲氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯

或其混合物,优选N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)甲基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)甲基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-(3-三甲氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯、N-(3-三乙氧基甲硅烷基-丙基)-氨基-琥珀酸二乙酯,特别优选N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]丁胺、N-[3-(三乙氧基甲硅烷基)甲基]丁胺、N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)甲基]丁胺或其混合物。

[0361] 22.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物以在0.000001至0.001mol/kg或0.0001至0.1mol/kg,尤其是0.000028至0.00014mol/kg或0.001至0.01mol/kg范围内的摩尔浓度存在,各自基于组合物的总重量计。

[0362] 23.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物以0.001至1.5%,优选0.002至0.5%的重量份额存在,各自基于组合物的总重量计。

[0363] 24.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该硅烷化的聚合物(SiP)具有在500至100000mPa·s范围内,优选在2000至25000mPa·s范围内的粘度。

[0364] 25.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,根据前述权利要求任一项所述的硅烷化的聚合物(SiP),与在二丁基二月桂酸锡(DBTL)催化下制备的硅烷化的聚合物(SiP)相比,粘度的降低>5%。

[0365] 26.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该硅烷化的聚合物(SiP)具有介于500与100000g/mol之间的数均分子量(Mn)。

[0366] 27.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该硅烷化的聚合物(SiP)具有约1.6或更小的分子量分布(Mw/Mn)。

[0367] 28.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,该组合物是水分固化性的,优选另外使用催化剂。

[0368] 29.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,所述组合物可以通过大气水分作用和室温,在10-30℃范围内,优选在18-25℃范围内,特别优选在20至23℃固化。

[0369] 30.根据前述实施方案任一者的组合物,其特征在于,所述组合物另外包含催化剂,所述催化剂选自金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物如七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS),七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS),钛酸四烷基酯如钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四正丙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、钛酸四异丁酯、钛酸四仲丁酯、钛酸四辛酯、钛酸四(2-乙基己基)酯、钛酸二烷基酯((RO)₂TiO₂,其中R例如表示异丙基、正丁基、异丁基),如异丙基-正丁基钛酸酯;钛-乙酰丙酮酸根螯合物,如二异丙氧基-双(乙酰丙酮酸)钛酸酯,二异丙氧基-双(乙酰丙酮酸乙酯)钛酸酯、二正丁基-双(乙酰丙酮酸)钛酸酯、二正丁基-双(乙酰丙酮酸乙酯)钛酸酯、三异丙氧化物-双(乙酰丙酮酸)钛酸酯,四烷氧基化锆,如四乙氧基锆、四丁氧基锆、四丁酸锆、四丙氧基锆,羧酸锆,如二乙酸锆;锆-乙酰丙酮酸根螯合物,如四(乙酰丙酮酸)合锆、乙酰丙酮酸三丁氧基锆、二丁氧基锆(双乙酰丙酮酸),三烷氧基铝,如三异丙氧基铝、三丁氧基铝;铝-乙酰丙酮酸根螯合物,如三(乙酰丙酮酸)铝和三(乙酰丙酮酸乙酯)合铝,有机锡化合物如二月桂酸二丁基锡(DBTL)、马来酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、锡(II)-2-乙基己酸盐(辛酸锡)、环烷酸锡、二新癸酸二甲基锡、二新癸酸二辛基锡、乙醇酸二甲基锡、二月桂酸二辛基锡,二甲基硫醇类,二丁基硫醇类,二辛基硫醇类,二丁基二巯基乙酸锡,二辛基乙醇酸锡,二甲基乙醇酸锡类,二丁基氧化锡的溶

液, 锌盐和有机羧酸的反应产物(羧酸盐) 如2-乙基己酸锌(II) 或新癸酸锌(II), 羧酸铋和羧酸锌的混合物, 铋盐和有机羧酸的反应产物如三(2-乙基己酸) 铋(III) 和三(新癸酸) 铋(III) 以及铋络合物化合物, 有机铅化合物如辛酸铅, 有机钒化合物, 胺化合物如丁胺、辛胺、二丁胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二亚乙基三胺、油胺、环己胺、苄胺、二乙氨基丙胺、苯二甲胺、三亚乙基二胺、胍、二苯基胍、2,4,6,-三(二甲氨基甲基) 苯酚、吗啉、N-甲基吗啉、2-乙基-4-甲基咪唑和1,8-二氮杂双环(5.4.0) 十一烯-7(DBU), 这些胺与羧酸或其它酸的盐或其混合物, 优选金属-硅氧烷-硅醇(盐) 化合物, 尤其是七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、二丁基二月桂酸锡(DBTL)、2-乙基己酸锡(II) (辛酸锡)、2-乙基己酸锌(II)、新癸酸锌(II)、三(2-乙基己酸) 铋(III)、三(新癸酸) 铋(III) 或其混合物, 特别优选金属-硅氧烷-硅醇(盐) 化合物, 尤其是七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS) 或七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)、二丁基二月桂酸锡(DBTL) 或其混合物, 非常特别优选七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)、二丁基二月桂酸锡(DBTL) 或其混合物。

[0370] 31. 根据前述实施方案任一者的组合物, 其中, 所述组合物另外包含一种或更多种添加剂, 所述添加剂选自填料、粘附促进剂、除湿剂、增塑剂、UV稳定剂、触变剂、润湿剂或其组合, 其中优选一种或更多种添加剂为硅烷。

[0371] 32. 组合物, 其包含以下组分或能够通过合并以下组分而获得:

[0372] 2至50g根据前述权利要求任一项的硅烷化的聚合物(SiP),

[0373] 0至35g增塑剂

[0374] 5至65g白垩

[0375] 0至15g二氧化钛

[0376] 0至5g除水剂

[0377] 0至5g粘附促进剂, 以及

[0378] 0至2g根据前述权利要求任一项的催化剂,

[0379] 各自基于组合物的总重量计。

[0380] 33. 根据实施方案32的组合物, 其包含以下组分或能够通过合并以下组分而获得:

[0381] 10至40g根据前述权利要求任一项的硅烷化的聚合物(SiP),

[0382] 5至30g增塑剂

[0383] 15至55g白垩

[0384] 1至10g二氧化钛

[0385] 0.25至3g除水剂

[0386] 0.25至3g粘附促进剂, 以及

[0387] 0至1g根据前述权利要求任一项的催化剂,

[0388] 各自基于组合物的总重量计。

[0389] 34. 根据实施方案33的组合物, 其包含以下组分或能够通过合并以下组分而获得:

[0390] 15至35g根据前述权利要求任一项的硅烷化的聚合物(SiP),

[0391] 10至25g增塑剂

[0392] 25至50g白垩

[0393] 1.5至5g二氧化钛

[0394] 0.5至2g除水剂

[0395] 1至2.5g粘附促进剂,以及

[0396] 0至0.8g根据前述权利要求任一项的催化剂,

[0397] 各自基于组合物的总重量计。

[0398] 35. 用于制备根据前述实施方案任一者的组合物的方法,包括以下步骤:

[0399] (i) 通过合并至少一种异氰酸酯反应性化合物,尤其是根据权利要求12或13的羟基官能化的聚合物与一种或更多种根据权利要求14、15或16的异氰酸酯(Iso),或一种或更多种根据权利要求14、15或17的异氰酸酯基硅烷(IsoSi),在使用根据前述权利要求任一项的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是根据权利要求6或7的七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、根据权利要求6或7的七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)或其混合物的情况下,合成聚合物,

[0400] (ii) 任选地向来自步骤(i)的聚合物混入催化剂,所述催化剂选自二丁基二月桂酸锡(DBTL)或根据前述权利要求任一项的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是根据权利要求6或7的七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、根据权利要求6或7的七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)或其混合物。

[0401] 36. 根据实施方案33的用于制备组合物的方法,包括以下步骤:

[0402] (i) 通过合并至少一种羟基官能化的聚合物与一种或更多种根据权利要求14、15或16的异氰酸酯(Iso)或一种或更多种根据权利要求14、15或17的异氰酸酯基硅烷(IsoSi),优选3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯或3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基异氰酸酯或其混合物,在使用根据前述权利要求任一项的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是根据权利要求6或7的七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、根据权利要求6或7的七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)或其混合物的情况下,合成聚合物,所述至少一种羟基官能化的聚合物选自根据权利要求12或13的羟基官能化的聚合物或其混合物,其具有500-35000g/mol,优选约2000g/mol或约19000g/mol的数均分子量(Mn),

[0403] (ii) 任选地向来自步骤(i)的聚合物混入催化剂,所述催化剂选自二丁基二月桂酸锡(DBTL)或根据前述权利要求任一项的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是根据权利要求6或7的七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、根据权利要求6或7的七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)或其混合物。

[0404] 37. 根据实施方案36的用于制备组合物的方法,包括以下步骤:

[0405] (i) 在<80℃的温度,优选在<60℃的温度,尤其优选在室温,通过合并至少一种羟基官能化的聚合物与一种或更多种根据权利要求14、15或16的异氰酸酯(Iso),或一种或更多种根据权利要求14、15或17的异氰酸酯基硅烷(IsoSi),优选3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯或3-(三乙氧基甲硅烷基)-丙基异氰酸酯或其混合物,在使用根据前述权利要求任一项的金属-硅氧烷-硅醇(盐)化合物,尤其是根据权利要求6或7的七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)、根据权利要求6或7的七异丁基POSS-锡(IV)-乙氧基化物(SnPOSS)或其混合物的情况下,合成聚合物,所述至少一种羟基官能化的聚合物选自根据权利要求12或13的羟基官能化的聚合物或其混合物,其具有500-35000g/mol,优选约2000g/mol或约19000g/mol的数均分子量(Mn),

[0406] (ii) 任选地向来自步骤(i)的聚合物混入催化剂,所述催化剂选自二丁基二月桂

酸锡 (DBTL) 或根据前述权利要求任一项所述的金属-硅氧烷-硅醇 (盐) 化合物, 尤其是根据权利要求6或7的七异丁基POSS-钛 (IV) -乙氧基化物 (TiPOSS)、根据权利要求6或7的七异丁基POSS-锡 (IV) -乙氧基化物 (SnPOSS) 或其混合物。

[0407] 38. 根据实施方案35、36或37的用于制备组合物的方法, 其特征在于, 使各个由步骤 (i) 获得的聚合物与根据权利要求19、20或21的氨基硅烷 (AmSi), 优选与N-[3-(三乙氧基甲硅烷基) 丙基] 丁胺或N-[3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基] 丁胺或其混合物反应。

[0408] 39. 根据前述实施方案任一者的组合物在CASE领域 (涂料、粘合剂、密封和弹性体) 中的用途。

实施例

[0409] 实施例I)

[0410] 试验所需的聚合物的制备:

[0411] 将以下物质用于制备异氰酸酯预聚物和杂化聚合物 (硅烷封端的预聚物STP):

[0412] -4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯 (4,4'-MDI), Alfa Aesar

[0413] -Wannate IPDI (IPDI), DKSH

[0414] -PolyU L 4000 (低一元醇聚氧亚丙基二醇, OH值27mg KOH/g, 粘度1000mPa*s), PolyU GmbH

[0415] -PolyU L 12000 (低一元醇聚氧亚丙基二醇, OH值10mg KOH/g, 粘度6000mPa*s), PolyU GmbH

[0416] -二丁基二月桂酸锡 (DBTL), BNT-Cat 422, 20%和1%, 溶于 **Hexamoll®** DINCH, BASF

[0417] -七异丁基POSS-钛 (IV) -乙氧基化物 (TiPOSS)

[0418] -TiPOSS, 20%和1%溶于 **Hexamoll®** DINCH, BASF

[0419] -乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMO), Acros Organics

[0420] -N-[3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基] 丁胺, DOG Deutsche **Ölfabrik**

[0421] -3-(三甲氧基甲硅烷基) 丙基异氰酸酯, Acros Organics

[0422] A) 采用不同的异氰酸酯制备异氰酸酯预聚物

[0423] MDI:

[0424] A1) 预聚物1: 4,4'-MDI与PolyU L 4000反应和TiPOSS作为催化剂

[0425] 在反应容器中, 在氮气气氛下将31.3g 4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯在55°C熔化并且在30min.内在搅拌下向其中混入250g升温至50°C的PolyU L 4000。将混合物冷却至室温并且向其中混入0.625g的1% TiPOSS在DINCH中的溶液 (相当于22ppm TiPOSS)。在室温在3h反应时间之后, 借助滴定法获得1.9重量%的游离异氰酸酯基团含量 (计算值1.9重量)。获得的预聚物的粘度为5000mPa*s。

[0426] A1的对比试验

[0427] A2) 预聚物2: 4,4'-MDI与PolyU L 4000反应和DBTL作为催化剂

[0428] 在反应容器中, 在氮气气氛下将31.3g 4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯在55°C熔化并且在30min.内在搅拌下向其中混入250g升温至50°C的PolyU L 4000。将混合物冷却至室

温并且向其中混入0.625g的1%DBTL在DINCH中的溶液(相当于22ppm DBTL)。在室温在3h反应时间之后,借助滴定法获得1.9重量%的游离异氰酸酯基团含量(计算值1.9重量)。获得的预聚物的粘度为22000mPa*s。

[0429] IPDI:

[0430] A3) 预聚物3:IPDI与PolyU L 4000反应和TiPOSS作为催化剂

[0431] 在反应容器中,在氮气气氛下预置250g PolyU L 4000并且在搅拌下向其中混入0.156g的20%TiPOSS在DINCH中的溶液(相当于122ppm TiPOSS)。随后在30min内在搅拌下滴加27.79g IPDI。在室温在3h反应时间之后,借助滴定法获得1.9重量%的游离异氰酸酯基团含量(计算值1.9重量)。获得的预聚物的粘度为4000mPa*s。

[0432] A3的对比试验

[0433] A4) 预聚物4:IPDI与PolyU L 4000反应和DBTL作为催化剂

[0434] 在反应容器中,在氮气气氛下预置250g PolyU L 4000并且在搅拌下向其中混入0.156g的20%DBTL在DINCH中的溶液(相当于122ppm DBTL)。随后在30min内滴加27.79g IPDI。在室温在9h反应时间之后,借助滴定法获得1.9重量%的游离异氰酸酯基团含量。获得的预聚物的粘度为3500mPa*s。在48℃重复该反应,在3h反应时间之后可以确定1.9%的游离异氰酸酯基团含量(计算值1.9重量),粘度为7000mPa*s。

[0435] B) 制备硅烷封端的聚合物(STP),也称为硅烷化的聚合物

[0436] 来自异氰酸酯预聚物(A1至A4)与仲三甲氧基甲硅烷胺(氨基硅烷)的反应的硅烷封端的多元醇

[0437] B1) 硅烷封端的杂化聚合物STP 1:包含TiPOSS的预聚物1(来自A1)与N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺的反应

[0438] 向259g预聚物1(0.006g TiPOSS)在氮气气氛下在室温下在搅拌下混入27.2g N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺。在2h之后结束反应,不再能够检测到游离异氰酸酯。获得的硅烷封端的聚合物的粘度为15000mPa*s。随后添加1%VTMO。

[0439] B1的对比试验

[0440] B2) 硅烷封端的聚合物STP 2:包含DBTL的预聚物(来自A2)与N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺的反应

[0441] 向264.3g预聚物2(0.006g DBTL)在氮气气氛下在室温在搅拌下混入27.6g N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺。在2h之后结束反应,不再能够检测到游离异氰酸酯。获得的硅烷封端的聚合物的粘度为43000mPa*s。随后添加1%VTMO。

[0442] B3) 硅烷封端的聚合物STP 3:包含TiPOSS的预聚物3(来自A3)与N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺的反应

[0443] 向257.8g预聚物3(0.029g TiPOSS)在氮气气氛下在室温在搅拌下混入27.33g N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺。在2h之后结束反应,不再能够检测到游离异氰酸酯。获得的硅烷封端的聚合物的粘度为11000mPa*s。随后添加1%VTMO。

[0444] B3的对比试验

[0445] B4) 硅烷封端的杂化聚合物STP 4:包含DBTL的预聚物4(来自A4)与N-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺反应

[0446] 向269.2g预聚物4(0.029g DBTL)在氮气气氛下在室温在搅拌下混入28.52g N-

[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]丁胺。在2h之后结束反应,不再能够检测到游离异氰酸酯。获得的硅烷封端的聚合物的粘度为17,000mPa*s。随后添加1%VTMO。

[0447] C)来自PolyU L 12000与3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯的反应的硅烷封端的杂化多元醇

[0448] B5)硅烷封端的杂化聚合物STP 5:3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯和PolyU L 12000的反应,采用TiPOSS作为催化剂

[0449] 在反应容器中,在氮气气氛下预置200g PolyU L 12000并且在搅拌下向其中混入5g的20%TiPOSS在DINCH中的溶液(相当于4700ppm TiPOSS)。随后在30min内滴加7.31g 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯。在2h之后结束反应,不再能够检测到游离异氰酸酯。获得的硅烷封端的聚合物的粘度为8900mPa*s。随后添加2%VTMO。

[0450] B6的对比试验

[0451] B6)硅烷封端的杂化聚合物STP 6:3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯和PolyU L 12000的反应,采用DBTL作为催化剂

[0452] 在反应容器中,在氮气气氛下预置200g PolyU L 12000并且在搅拌下向其中混入5g的20%DBTL在DINCH中的溶液(相当于4700ppm DBTL)。随后在30min内滴加7.31g 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯。在2h之后结束反应,不再能够检测到游离异氰酸酯。获得的硅烷封端的聚合物的粘度为9100mPa*s。随后添加2%VTMO。

[0453] 测试来自反应B1至B6的硅烷封端的聚合物STP 1至STP 6的固化行为

[0454] 硅烷封端的聚合物的固化行为的测试通过如下进行:在2mm厚样本上,在23℃/50%相对空气湿度,另外添加或不添加TiPOSS和DBTL,测定拉丝时间FZ和无粘性时间KF。

[0455] 表A:硅烷封端的聚合物STP 1至STP 6的固化行为

	STP 1 FZ/KF	STP 2 FZ/KF	STP 3 FZ/KF	STP 4* FZ/KF	STP 5 FZ/KF	STP 6 FZ/KF
	AmSi 路线		AmSi 路线		IsoSi 路线	
	MDI (MDI 途径)		IPDI (IPDI 途径)		3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基-异氰酸酯	
STP 的粘度 mPas	15000	43000	11000	17000	8900	9100
没有添加额外的催化剂*	10h / 48h	3.5h / 6h	24h / 48h	10h / 48h	6h / 12h	60min / 3.5h
+0.25 重量% TiPOSS	90min /	25min / 1.5h	2h /	45min /	50min / 2.5h	20min /
(= 2500 ppm)	2.5h		3h	2h		1.5h
+0.25 重量% DBTL (= 2500 ppm)	80min / 2.5h	20min / 1.5h	1.5h / 3h	35min / 3h	30min / 1.5h	50min / 2.5h

[0458] *来自在48℃进行反应的对比

[0459] STP 1、3、5=采用TiPOSS;STP 2、4、6=采用DBTL

[0460] 结论:

[0461] 采用TiPOSS制备的硅烷封端聚合物(STP 1、STP 3和STP 5,没有另外添加催化剂,标记的表格区域)明显延长的拉丝时间或无粘性时间表明,与采用DBTL制备的化合物相比,针对水侵入(空气水分、残留水分、制剂原料等)的稳定性可以明显得到提高。

[0462] 由此产生的有利之处简述如下:

[0463] 由此为加工者带来的好处在于,加工更不水分敏感性的杂化聚合物。这具体意味着:

[0464] 1.在配制密封剂配方时其它组分和原料的残留水分问题不大,

[0465] 2.额外获得提高的加工安全性,

[0466] 3.改进了根据本发明的组合物的储存稳定性,和

[0467] 4.对于杂化聚合物以及密封剂配方的稳定化而言,需要更少的除水剂(例如VTMO-其根据H332在吸入时是危害健康的以及根据EU-GHS-分类和标签的H225是易燃的)。

[0468] 5.可以使用更少的含锡催化剂,优选完全省略含锡催化剂。

[0469] 6.一般减少所需催化剂量。

[0470] 实施例II)

[0471] 本发明还涉及基于多元醇、二或多异氰酸酯以及基于TiPOSS催化剂的用于制备聚氨酯预聚物和聚氨酯体系的方法和组合物。

[0472] 根据本发明优选的基于TiPOSS的催化剂是在EP 2 989 155 B1和EP 2 796 493 A1中公开的那些。关于催化剂,全面参考这些文献的公开内容。特别优选的是根据EP 2 989 155 B1的权利要求5的催化剂(金属倍半硅氧烷)。

[0473] 与二丁基二月桂酸锡(DBTDL)和2-乙基己酸锡(II)(辛酸锡)相比,示例性在各种非发泡的和发泡的聚氨酯体系上研究七异丁基POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS)用于形成聚氨酯化合物的活性研究。特别关注IPDI途径对硅烷化的聚氨酯(SPUR)制备的影响。在此使用不同的多元醇和异氰酸酯在相同催化剂含量的TiPOSS和DBTDL或者辛酸锡,在室温(23°C/50%相对空气湿度)研究了CASE、软质泡沫和柔性泡沫(块状泡沫)应用领域的模型配方的固化行为。为简单起见,在下述假设下进行研究:异氰酸酯与多元醇之间可以发生完全化学计量转化(指数100)。原则上,该研究也适用于预聚物的制备。通过测定和比较起始时间、拉丝时间和无粘性时间来确定所研究催化剂的催化活性。

[0474] 1.)在非发泡的聚氨酯配方中研究TiPOSS/DBTDL

[0475] a)丙二醇多元醇

[0476] 多元醇A组分由聚丙二醇和以在邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)中的20%溶液存在的催化剂TiPOSS组成。为了对比催化活性,使用DBTDL制备对应的相同多元醇A组分。催化剂量为各自0.2重量百分比(未考虑溶剂量)。为了研究分子量的影响,另外使分子量由低(MW~2000)到高(MW~18000)变化,因为可以假设本来已惰性的聚亚丙基多元醇的反应性随着分子量升高而进一步下降和因此特别好地观察反应性差异。因此,测试了MW~2000(Rokopol D2002,PCC Rokita)、MW~8000(Rokopol LDB 8000)、MW~12000(Rokopol LDB 12000)和MW~18000(Rokopol LDB 18000)的聚亚丙基多元醇。

[0477] 作为交联剂组分,使用异氰酸酯P-MDI(Voranate M230,Dow)、IPDI(Wanate IPDI,

DKSH)和HDI-三聚体-异氰脲酸酯(Vestanat HT2500/100)。多元醇A组分与异氰酸酯B组分之间的反应通过将两种组分用常规螺旋桨式搅拌器在1000U/min搅拌10s来进行。在搅拌过程结束之后,将获得的反应物料浇铸在厚度~6mm的板中(10g)。借助于起始时间、拉丝时间和无粘性时间测定固化特性。

[0478] 已发现,与对应的DBTDL催化的交联相比,在室温使用所述聚亚丙基多元醇的TiPOSS催化的聚氨酯固化明显加速。取决于所研究的多元醇和异氰酸酯组合,反应加速介于2倍与100倍之间。总体而言,当将TiPOSS用于所使用的HDI三聚异氰脲酸酯时,反应加速倍数特别令人惊讶地增加,而对于IPDI的增加幅度较小。

[0479] SPUR技术的结论:

[0480] 因为DMC多元醇与IPDI异氰酸酯之间的反应是SPUR的商业生产的决定性反应(杂化聚合物),因此该认识非常重要。因为我们已经可以确定在室温和1:1化学计量时已经明显的反应增加,所以预期在SPUR预聚物生产的通常条件下,期望采用相当低的催化剂用量(1/5至1/10)和/或温度降低(<80℃)和/或反应时间的缩短。因为在该制备时副产物的形成导致不期望的粘度升高,因此预期明显改进反应进行和产物质量。

[0481] 鉴于SPUR产品的经济意义日益增加,可以预期使用TiPOSS催化剂具有相对于锡催化剂的成本优势以及产品优势。

[0482] a) 丙二醇多元醇,乙二醇标记的(Ethylenglykol-getippt)

[0483] 为了评价这些观察是否也可以转移到更具反应性的聚醚多元醇上,示例性研究了MW~4000和f=2以及MW~4850和f=3的聚醚多元醇,它们在末端具有“标记的”乙氧基。已发现,用TiPOSS和DBTDL催化的多元醇体系的反应性差异在使用反应性聚醚三元醇时结果更小。在此也可以观察到,通过TiPOSS的交联的反应性加速对于HDI三聚体是特别有效的。

[0484] 2.) TiPOSS/DBTL在硅烷封端的聚氨酯中的活性研究

[0485] 硅烷封端的聚氨酯的拉丝速率和彻底固化速率的测定在6mm SPUR板上进行,所述板通过混合硅烷封端的聚氨酯与各自0.2重量百分比的TiPOSS和DBTL(各自在溶液中,20%于DINP中)制备。采用常规螺旋桨式搅拌器在氩气惰性气氛中在排除空气的情况下进行混合。将混合的材料在23℃/50%相对空气湿度下固化。

[0486] 3.) TiPOSS/DBTDL在聚氨酯软质泡沫配方中的活性研究

[0487] 多元醇A组分由反应性的、用乙氧基基团标记的聚醚三元醇(Rokopol M 5020, f=3)、水和催化剂TiPOSS组成,所述催化剂在邻苯二甲酸二异壬酯(DINP)中以20%溶液存在。为了比较催化活性,使用DBTDL制备相应的相同多元醇A组分。催化剂量各自为0.2重量百分比(未考虑溶剂DINP)。为了比较,使用较不易反应的聚亚丙基多元醇(Rokopol D 2002, f=2)进行反应。

[0488] 作为交联组分,使用异氰酸酯P-MDI(Voranate M230)。多元醇A组分与异氰酸酯B组分之间的反应通过将两种组分用常规螺旋桨式搅拌器在2500U/min搅拌10s来进行。按化学计量进行反应。在搅拌过程结束之后,将获得的反应物料(20g)浇铸在烧杯中。借助于起始时间和无粘性时间测定固化特性。

[0489] 已发现,TiPOSS的活性在使用乙氧基化的多元醇时与DBTDL的活性相当。相比之下,由纯聚亚丙基多元醇组成的配方的固化过程由于TiPOSS被更强烈地加速。

[0490] 4.) TiPOSS/辛酸锡在聚氨酯块状泡沫配方中的活性研究

[0491] 多元醇A组分由基于Desmophen 2200B的标准聚酯多元醇、胺催化剂(N,N-二甲基哌嗪和N,N-二甲基十六烷基胺)、泡孔稳定剂、水和在DINP中以20%溶液存在的催化剂TiPOSS组成。为了比较催化活性,使用辛酸锡制备相应的相同多元醇A组分。TiPOSS和辛酸锡的催化剂量各自为0.03重量百分比。

[0492] 作为交联组分,使用异氰酸酯Desmodur T65和具有约12%的NCO含量的预聚物。按化学计量比进行反应(指数100)。多元醇A组分与异氰酸酯B组分之间的反应通过将两种组分用Visco Jet搅拌元件在1000U/min搅拌10s来进行。在搅拌过程结束之后,将获得的反应物料(~400g)浇铸在2L木箱中并且借助于起始时间和无粘性时间测定固化特性。

[0493] 已发现,TiPOSS的活性与辛酸锡的活性相当。由采用TiPOSS反应获得的泡沫具有更小的容积质量,强度性质和压缩硬度因此更小。

[0494] 5.) 总体结论/应用

[0495] a) 在制备SPUR预聚物时使用TiPOSS

[0496] DMC-多元醇与IPDI之间的反应的所述强烈的反应提升可以被用于商业制造SPUR(杂化聚合物)。在这种情况下,可假设使用相当低的催化剂量(1/5至1/10)和/或温度降低(<80°C)和/或缩短反应时间。因为通常在该制备时副产物的形成导致不期望的粘度提高,因此可以明显改进反应进行和产品质量,包括更低的产品粘度(对配制者而言非常重要)。

[0497] b) 采用TiPOSS制备KOH基PU预聚物

[0498] 由KOH基多元醇与脂族和芳族异氰酸酯的反应获得的预聚物的构成可以采用明显更少的催化剂量TiPOSS(1/5至1/10)和/或温度降低(<80°C)和/或缩短反应时间来制备。因为在该制备时副产物的形成导致不期望的粘度升高,因此预期明显改进反应进行和产物质量。

[0499] c) TiPOSS用于基于HDI和其它脂族异氰酸酯的PU漆和双组分透明灌封(Klarverguss)体系

[0500] 通过将TiPOSS用作催化剂,提高了双组分聚氨酯透明灌封体系和PU漆中的固化速率。通过提高分子量,明显改进了漆和灌封料的机械性质。

[0501] d) TDI泡沫/在制备块状泡沫时使用TiPOSS

[0502] 在制备TDI基块状泡沫时可以通过使用TiPOSS作为催化剂而省去使用对健康有害的锡化合物-如同在第5.)点中提及的应用那样。在此没有产品质量的损害。

[0503] e) FIPFG(现场发泡的泡沫垫片)-密封泡沫

[0504] 基于TiPOSS催化的固化的FIPFG过程的双组分聚氨酯体系的制备是特别有利的,因为固化过程由于TiPOSS相对于DBTL更高的反应性而得以加速。此外,可以在没有对健康有害的锡化合物的情况下制备聚氨酯产物,从而特别是对于医药领域、厨房应用等的密封材料的制备而言是重要的。

[0505] f) TiPOSS在水分固化性单组分异氰酸酯封端的预聚物中的应用

[0506] 单组分异氰酸酯封端的预聚物的固化可以通过使用TiPOSS来加速。可以省去使用对健康有害的锡化合物。在将这些预聚物用作常规地板覆盖物的粘合剂时,这特别重要,因为由此可以避免即使只有少量锡通过脚部皮肤的可能污染。

[0507] 6.) 具体实施方案

[0508] 七异丁基-POSS-钛(IV)-乙氧基化物TiPOSS的活性研究

[0509] 与DBTL对比

[0510] 表1:

[0511]	异氰酸酯	催化剂	来自 KOH 催化的反应的多元醇 f=2, MW=2000, PO f=2, MW=4000, PO, EO 标记的 f=3, MW=4800, PO, EO 标记的
	P-MDI*	TiPOSS 0.2% vs. DBTL 0.2%	+
[0511]	异氰酸酯	催化剂	来自 DMC 催化的反应的多元醇 f=2, MW=8000, PO f=2, MW=12000, PO f=3, MW=18000, PO
	P-MDI	TiPOSS 0.2% vs. DBTL 0.2%	++

[0512] 表2:

[0513]	SPUR	催化剂	活性
	硅烷化的聚氨酯 (非芳族)	TiPOSS 0.2% vs. DBTL 0.2%	+

[0514] 缩略语表:

[0515] 涂料、粘合剂、密封剂、弹性体 (CASE)

[0516] 邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)

[0517] 二丁基二月桂酸锡 (DBTDL或DBTL)

[0518] 2-乙基己酸锡 (II) (辛酸锡)

[0519] 硅烷化的聚氨酯/硅烷化的聚氨酯树脂 (SPUR)

[0520] 七异丁基POSS-钛 (IV) -乙氧基化物 (TiPOSS)

[0521] 二甲基环硅氧烷 (DMC)

[0522] 聚氨酯 (PU)

[0523] 氢氧化钾 (KOH)

[0524] FIPFG (英文: foamed in place foam gaskets-密封泡沫)

[0525] 钛 (Ti)

[0526] 多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS)

[0527] 实施方案, 尤其是对于实施例II

[0528] 1. 通过组分A与组分B在催化剂存在下在液体介质中的反应制备预聚物的方法, 其

中,组分A为多元醇和组分B为交联性组分(交联剂),其特征在于,该组分A相对于该组分B以不足量存在,尤其是以至少1:1.05,优选1:2.2的比例使用组分A和组分B,和该催化剂选自不含锡的、多面体状、低聚的金属倍半硅氧烷,优选选自钛(IV)-聚八面体倍半硅氧烷。

[0529] 2.通过在催化剂存在下在液体介质中合并具有组分A和组分B的双组分体系制备聚氨酯的方法,其中,组分A为多元醇和组分B为交联性组分(交联剂),其特征在于,该组分A和B单独存在,和该催化剂优选与组分A一起配制,和该组分A和B以1.2:1.0至1.0:1.2的比例存在。

[0530] 3.用于制备聚氨酯体系的方法,其特征在于,根据实施方案1或2之一使用催化剂制备预聚物或可制备预聚物,该催化剂选自不含锡的、多面体状、低聚的金属倍半硅氧烷,优选选自钛(IV)-聚八面体倍半硅氧烷。

[0531] 4.根据实施方案3的方法,其特征在于,使该预聚物在与氨基硅烷反应之前官能化。

[0532] 5.根据前述实施方案之一的方法,其特征在于,添加助剂。

[0533] 6.根据实施方案5的方法,其特征在于,该助剂选自水、泡孔稳定剂、胺催化剂、填料、粘附促进剂、除湿剂、增塑剂、UV稳定剂、触变剂或其组合,其中优选一种或更多种添加剂为一种或者更多种硅烷。

[0534] 7.根据实施方案6的方法,其特征在于,该胺催化剂可以为N,N-二甲基哌嗪和/或N,N-二甲基十六烷基胺或其混合物。

[0535] 8.根据前述实施方案之一的方法,其特征在于,该催化剂为R¹-POSS-钛(IV)-乙氧基化物(TiPOSS),其中,R¹为烷基、烯丙基基团或芳基基团或其混合物,优选R¹为七异丁基基团。

[0536] 9.根据前述实施方案之一的方法,其特征在于,催化剂含量为介于0.0001和5重量%之间,优选介于0.001和2重量%之间,更优选介于0.01和0.3重量%之间,特别优选为0.2,更特别优选为0.03。

[0537] 10.根据前述实施方案之一的方法,其特征在于,该交联剂为异氰酸酯。

[0538] 11.根据实施方案10的方法,其特征在于,该异氰酸酯为芳族和/或脂族的,优选亚甲基二苯基异氰酸酯(MDI)和/或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和/或六亚甲基二异氰酸酯三聚体(HDI-三聚体)或其混合物。

[0539] 12.根据前述实施方案之一的方法,其特征在于,该多元醇为聚氧亚丙基二醇,优选具有介于2000g/mol和18000g/mol之间的摩尔质量,特别优选具有介于12000g/mol和18000g/mol之间的摩尔质量。

[0540] 13.根据前述实施方案1至11之一的方法,其特征在于,该多元醇为乙氧基化的多元醇,优选为用乙氧基基团标记的聚醚三元醇,特别优选具有介于2000g/mol和4850g/mol之间的摩尔质量。

[0541] 14.根据前述实施方案1至11之一的方法,其特征在于,该多元醇为聚酯多元醇,优选Desmophen 2200B。

[0542] 15.根据前述实施方案之一的方法,其特征在于,该多元醇来源于KOH和/或DMC催化的反应。

[0543] 16.根据前述实施方案之一的方法,其特征在于,该液体介质为有机溶剂,优选邻

苯二甲酸二异壬酯(DINP)。

[0544] 17. 根据前述实施方案之一的方法, 其特征在于, 该方法是没有锡的。