



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105924637 A

(43)申请公布日 2016.09.07

(21)申请号 201610423165.9

C08G 65/26(2006.01)

(22)申请日 2011.05.26

C08G 18/50(2006.01)

(30)优先权数据

C08G 18/76(2006.01)

61/348,996 2010.05.27 US

(62)分案原申请数据

201180036905.9 2011.05.26

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 张玲 D.阿圭拉 D.巴特查吉

W.库恩斯 B.萨哈

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51)Int.Cl.

C08G 65/336(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

一种生产含可交联甲硅烷基的聚氧化烯聚
合物的方法

(57)摘要

本发明的具体实施方式提供了一种生产甲
硅烷基化的聚氧化烯聚合物的方法，其中该聚
合物的每个分子上具有至少一个可交联的甲硅烷
基和至少一个羟基。该方法包括提供一种在每个
分子上均具有至少一个不饱和基和至少一个醇
类羟基的聚氧化烯聚合物，其中该聚氧化烯聚
合物包括混合在其中的杂质双金属氯化物络合物，
以及其中该聚氧化烯聚合物没有使用金属配位
化合物进行处理；和在该聚氧化烯聚合物中加入
一种在每个分子上均具有氢硅键和可交联甲硅
烷基的化合物和氢化硅烷化催化剂从而进行氢
化硅烷化反应，其中该氢化硅烷化反应在没有金
属配位化合物下进行。

1. 一种生产在每个分子上具有至少一个可交联的甲硅烷基和至少一个羟基的氢化硅烷化聚氧化烯聚合物的方法,该方法包含:

提供在每个分子上均具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物,其中该聚氧化烯聚合物包括混合在其中的杂质双金属氰化物络合物,以及其中该聚氧化烯聚合物没有使用金属配位化合物进行处理,并且没有提纯到明显除去杂质双金属氰化物络合物,所述杂质双金属氰化物络合物包括有机络合剂;和

在该聚氧化烯聚合物中加入提供氢化硅烷化反应物的在每个分子上均具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物和氢化硅烷化催化剂从而进行氢化硅烷化反应,其中氢化硅烷化反应在50℃至100℃的氢化硅烷化反应温度下在没有金属配位化合物存在下进行,并且不会除去或处理存在于所述氢化硅烷化反应物中的所述双金属氰化物络合物,并且该氢化硅烷化反应的氢化硅烷化效率为至少70%,其由¹H-NMR确定。

2. 一种生产含可交联甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的方法,该方法包含:

(a) 提供在每个分子上具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物,其中该聚氧化烯聚合物包括混合在其中的杂质双金属氰化物络合物,和其中该聚氧化烯聚合物没有使用金属配位化合物进行处理,并且没有提纯到明显除去杂质双金属氰化物络合物,所述杂质双金属氰化物络合物包括有机络合剂,

然后在聚氧化烯聚合物中加入提供氢化硅烷化反应物的在每个分子上具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物和氢化硅烷化催化剂从而进行氢化硅烷化反应,其中该氢化硅烷化反应在50℃至100℃的氢化硅烷化反应温度下在没有金属配位化合物下进行,并且不会除去或处理存在于所述氢化硅烷化反应物中的所述双金属氰化物络合物,并且该氢化硅烷化反应的氢化硅烷化效率为至少70%,其由¹H-NMR确定;和

(b) 进行偶联反应,其中在聚合物中存在的羟基参与该偶联反应。

3. 权利要求1或2的方法,其中双金属氰化物络合物是含六氰钴酸锌的络合物,并且其存在量在10ppm-1000ppm之间,其基于聚氧化烯聚合物的重量。

4. 权利要求1或2的方法,其中双金属氰化物络合物包括有机络合剂,其中有机络合剂为乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、2-丁醇、叔丁醇和三羟甲基丙烷中的至少一种。

5. 权利要求4的方法,其中有机络合剂包含叔丁醇。

6. 权利要求5的方法,其中有机络合剂进一步包含聚丙二醇。

7. 权利要求1或2的方法,其中该聚氧化烯聚合物的游离锌离子浓度小于0.10份每一百份聚氧化烯聚合物量。

8. 权利要求1或2的方法,其中氢化硅烷化催化剂是含铂络合物。

9. 权利要求1或2的方法,其中在不饱和基的基础上,氢化硅烷化的收率不少于70%,和氢化硅烷化反应后剩余羟基的百分数与氢化硅烷化反应前的羟基含量相比为不少于80%。

10. 权利要求2的方法,其中偶联反应在不低于50℃下进行。

11. 权利要求1或2的方法,其中在每个分子上具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物的数均分子量为不少于3,000。

12. 权利要求2的方法,其中使用在每个分子上具有至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的聚氧化烯聚合物和在每个分子上具有至少两个异氰酸根基团的化合物进行所述偶联反应。

13. 权利要求2或12的方法,其中使用锡催化剂作为催化剂进行所述偶联反应。
14. 权利要求12的方法,其中在每个分子上具有至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的聚氧化烯聚合物与在每个分子上具有至少两个异氰酸根基团的化合物以使得异氰酸根基团相对于羟基过量的相对量比例反应之后,通过使未反应的异氰酸根基团进一步与每个分子中具有至少两个活性氢原子的化合物反应,进行所述偶联反应。

一种生产含可交联甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的方法

[0001] 本申请是申请日为2011年5月26日，申请号为201180036905.9，发明名称为“一种生产含可交联甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的方法”的中国发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2010年5月27日提交的美国临时专利申请号61/348,996的权利，其在此全部引入作为参考。

技术领域

[0004] 本发明的实施方式涉及生产含可交联甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的方法。

[0005] 发明背景

[0006] 含可交联甲硅烷基的聚氧化烯聚合物作为原料聚合物广泛用于建筑或工业用途的密封材料、粘合剂、涂布材料等。按照多种方法例如美国专利号6,503,995中提交的方法，可以生产该含可交联甲硅烷基的聚氧化烯聚合物。例如，首先，通过使用含有不饱和基和活性氢的化合物作为聚合引发剂和双金属氰化物络合物作为催化剂，使环氧化合物进行开环聚合，可以获得在每个分子中具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物。然后，在氢化硅烷化催化剂的存在下，将聚氧化烯聚合物与在每个分子上具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物反应，从而进行氢化硅烷化反应。然而，根据美国专利权号6,503,995，为了使氢化硅烷化的收率可以接受，聚氧化烯聚合物首先必须具有除去的双金属氰化物络合催化剂，或者在氢化硅烷化反应之前，使用金属配位化合物进行处理。

[0007] 因此，需要一种生产含可交联甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的方法，该方法不需要除去或以其它方式处置双金属氰化物催化剂。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明的实施方式提供了生产高度氢化硅氧烷化的聚氧化烯聚合物的方法，该方法不需要除去或以其它方式处理氢化硅烷化反应物中存在的双金属氰化物(DMC)催化剂络合物。

[0010] 在一个实施方式中，提供生产在每个分子中具有至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的氢化硅烷化聚氧化烯聚合物的方法，该方法包括提供在每个分子中具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物。所述聚氧化烯聚合物包括混合在其中的杂质双金属氰化物络合物，没有用金属配位化合物处理所述聚氧化烯聚合物，并且没有提纯以明显除去杂质双金属氰化物络合物。所述方法进一步提供了向聚氧化烯聚合物加入每个分子中具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物和氢化硅烷化催化剂，从而进行氢化硅烷化反应。在没有金属配位化合物下进行氢化硅烷化反应，并且所述氢化硅烷化反应具有通过¹H-NMR测定至少约70%的氢化硅烷化效率。

[0011] 另一个实施方式中，提供生产含可交联甲硅烷基聚氧化烯聚合物的方法。所述方法包括(a)提供每个分子中具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物，其中所述聚氧化烯聚合物包括混合在其中的杂质双金属氰化物络合物，其中没有用金属配位化合物处理所述聚氧化烯聚合物，并且没有提纯以明显除去杂质双金属氰化物络合物，

然后向聚氧化烯聚合物加入每个分子中具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物和氢化硅烷化催化剂,从而进行氢化硅烷化反应,其中在没有金属配位化合物下进行所述氢化硅烷化反应,并且通过¹H-NMR测定,所述氢化硅烷化反应具有至少约70%的氢化硅烷化效率;(b)进行聚合物中存在的羟基参与的偶联反应。

[0012] 本发明实施方式的说明

[0013] 本发明的实施方式提供了生产高度氢化硅烷化的聚氧化烯聚合物的方法,该方法不需要除去或以其它方式处理氢化硅烷化反应物中存在的双金属氰化物(DMC)催化剂络合物。

[0014] 所述氢化硅烷化反应物包括至少一种每个分子中具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物和至少一种每个分子中具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物。

[0015] 通过使用含有不饱和基和活性氢的化合物作为聚合引发剂和双金属氰化物催化剂络合物作为催化剂,使环氧化合物进行开环聚合,可以生产在每个分子中具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物(以下简称“聚氧化烯聚合物”)。

[0016] 可以用作聚合引发剂的含活性氢化合物没有限制,但是可以是适用于与双金属氰化物络合物结合的任何化合物,例如包括醇羟基、酚羟基或羧基的化合物。

[0017] 所述含醇羟基化合物可以包括烯丙醇、甲代烯丙醇、三羟甲基丙烷单烯丙醚、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、丙三醇单烯丙醚、丙三醇二烯丙基醚;其环氧乙烷加成物或环氧丙烷加成物和每个分子中包含至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的类似化合物;羟基封端烃化合物例如羟基封端聚丁二烯等。该用作聚合引发剂的含活性氢化合物可以单独使用或多种组合使用。

[0018] 可以用于开环聚合的单环氧化物可以包括没有不饱和基的单环氧化物例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、环氧异丁烷、表氯醇和氧化苯乙烯;以及含不饱和基单环氧化物例如烯丙基缩水甘油醚、甲代烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、一氧化丁二烯和环戊二烯一氧化物。这些可以单独使用或多种组合使用。

[0019] 根据本发明实施方式,所述DMC催化剂络合物可以包含选自钾、锌、钴、铁、铬、铂和/或铱的金属。例如,DMC催化剂络合物可以包括部分从六氰钴酸钾K₃[Co(CN)₆]制备的六氰钴酸锌Zn₂[Co(CN)₆]₂。已经报告了一些催化剂制备方法:该DMC催化剂和制备方法是本领域已知的,参见例如美国专利3,427,334;3,941,849;4,477,589;5,158,922;5,470,813和5,482,908。

[0020] 本发明实施方式中,DMC催化剂络合物包括有机络合剂。合适的络合剂可以包括水溶性脂族醇,例如乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、2-丁醇、叔丁醇和三羟甲基丙烷。另一个实施方式中,所述催化剂还可以包括多元醇络合剂,参见例如美国专利5,482,908,5,545,601;5,637,673和5,789,626。一个实施方式中,所述络合剂是叔丁醇。又一个实施方式中,所述络合剂可以是水溶性脂族醇(例如叔丁醇)和多元醇(例如聚丙二醇)的组合。

[0021] 一些实施方式中,可以活化DMC催化剂络合物。例如,引入反应器之前可以活化所述催化剂(例如到达催化剂入口之前)。例如,引入反应器(例如在催化剂入口)时,可以活化所述催化剂。例如,引入反应器(例如反应器内反应室)之后,可以活化所述催化剂。

[0022] 一些实施方式中,DMC催化剂络合物存在浓度可以是约10ppm至约1000ppm,约

10ppm至约100ppm,约10ppm至约50ppm,或约20ppm至约30ppm,基于得到的聚氧化烯聚合物重量。

[0023] 可以按照本领域通常已知方法进行开环聚合反应。可以连续或间歇进行所述开环聚合反应。

[0024] 在连续方法中,将聚合引发剂和催化剂混合物连续装入连续式反应器例如连续搅拌槽反应器(CSTR)或管式反应器。将单环氧化物进料引入反应器,并连续除去产物。该连续方法的实例公开于例如EP912625。

[0025] 在间歇法中,可以通过首先混合聚合引发剂和DMC催化剂络合物进行聚合反应。可以用可商购的均化器,例如IKA Ultra Turrax T25高速搅拌器均化固体催化剂分散体。一个实施方式中,以约20000rpm均化所述分散体约1分钟。替代地可以将所述催化剂分散在溶剂中,然后与聚合引发剂混合。所述溶剂可以是非质子的极性溶剂例如丙酮、DMSO或THF。替代地所述溶剂可以是非质子的非极性溶剂例如苯、甲苯或二甲苯。搅拌的同时,可以用惰性气体例如氮气或氩气冲洗所述混合物几次。可以引入惰性气体,使得反应容器的内压力为约1巴至约10巴,或约2巴至约5巴。可以约10rpm至约1000rpm进行搅拌,优选约100rpm至约700rpm。一个实施方式中,以约500rpm进行所述搅拌。替代地,继续搅拌所述混合物的同时,可以施加真空,以降低反应容器中压力至约0.01–0.5巴。

[0026] 然后加热催化剂和聚合引发剂的混合物至约90°C到160°C,或约120°C至约140°C,然后向反应器加入最初量的单环氧化物,直至反应容器中压力达到约1巴至约10巴,优选约2巴至约5巴。一个实施方式中,加热所述混合物至约120°C,用氧化烯加压所述反应容器至约3巴。可以计量所述单环氧化物进入所述反应容器。例如,可以经过约0.5小时至约30小时将所述单环氧化物加入反应容器,或约10小时至约20小时。全部单环氧化物加入时,可以继续在反应温度搅拌反应容器内容物,以在约0.5小时至约5小时内完成单环氧化物反应。可以计量连续量单环氧化物进入所述反应容器,或分批加入反应容器内容物,以进一步聚合并提高反应产物分子量。可以在类似于最初量的单环氧化物反应的反应条件,或在不同的反应条件,例如不同的反应温度和/或反应搅拌速度,进行进一步单环氧化物反应。

[0027] 得到的不饱和聚氧化烯聚合物的分子量以数均分子量计算可以是约1,000至约30,000,或约5000至12,000。可以通过测量端基确定数均分子量。特别地,当所述聚氧化烯聚合物是直线型聚合物时,可以通过从已知方法获得的每单位重量羟值(OHV;meq/g)和不饱和值(IV;meq/g),随后用公式: $2000/(IV+OHV)$ 计算,确定所述分子量。替代地,可以使用PEG标准通过凝胶渗透色谱测定数均分子量。

[0028] 得到的聚氧化烯聚合物可以具有低浓度游离锌离子。聚氧化烯聚合物中游离锌离子的浓度可以例如低于0.2,0.15,0.10,0.075,0.05,0.025,0.01,0.0075,0.005,0.0025或0.001份每百份聚氧化烯聚合物。

[0029] 令人惊讶地,与美国专利号6,503,995教导相反,根据本发明实施方式,所述不饱和聚氧化烯聚合物可以进行氢化硅烷化反应,不需要除去或以其它方式处理(例如向聚氧化烯聚合物加入金属配位化合物)不饱和聚氧化烯聚合物中存在的DMC催化剂络合物。即使不除去或处理DMC催化剂络合物,根据本发明实施方式可以高氢化硅烷化效率氢化硅烷化不饱和聚氧化烯聚合物。一些实施方式中,以至少约70%,例如约70%至95%氢化硅烷化效率氢化硅烷化所述不饱和聚氧化烯聚合物。这包括以80至95%的氢化硅烷化效率氢化硅烷

化不饱和聚亚烷基氧化物聚合物,进一步包括以氢化硅烷化效率85至92%封端的氢化硅烷化聚合物。此处使用的“氢化硅烷化效率”=[$100 \times ((\text{氢化硅烷化多元醇上的不饱和基团量}) / (\text{多元醇上最初可用于氢化硅烷化的不饱和基团总量}))$],可以使用 $^1\text{H-NMR}$ 测量。

[0030] 可以在氢化硅烷化催化剂的存在下,通过反应聚氧化烯聚合物与具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物,氢化硅烷化所述不饱和聚氧化烯聚合物。

[0031] 可以用如下所示的通式(I)代表每个分子中具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物:

[0032] $\text{H}-(\text{Si}(\text{R}^1_{2-b})(\text{X}_b)\text{O}_m\text{Si}(\text{R}^2_{3-a})\text{X}_a)$ (I)

[0033] 其中 R^1 和 R^2 是相同或不同的,每个代表包含1至20个碳原子的烷基,包含6至20个碳原子的芳基或包含7至20个碳原子的芳烷基或由 $\text{R}^3_3\text{SiO}-$ 代表的三有机硅氧烷基,当存在多个 R^1 或 R^2 基团时,它们可以是相同或不同的; R^3 是包含1至20个碳原子的一价烃基,并且所述三个 R^3 基可以互相是相同或不同的; X 代表羟基或可水解基团,当存在两个或更多个 X 基团时,它们可以互相是相同或不同的; a 代表0,1,2或3, b 代表0,1或2;在 m 个 $-\text{Si}(\text{R}^1_{2-b})(\text{X}_b)\text{O}-$ 基中 b 可以互相是相同或不同的; m 代表整数0至19,条件是应该满足关系 $a+\sum b \geq 1$ 。

[0034] X 代表的可水解基可以是本领域已知的任何可水解基,例如卤原子和烷氧基、酰氨基、酮肟、氨基、酰氨基、酰胺基、氨氨基、巯基和链烯氨基。其中,考虑到它们的温和水解性能和容易处理,优选烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和异丙氧基。一至三个该可水解基可以键连至一个硅原子,总和 $(a+\sum b)$ 优选是1至5。当存在两个或更多个可水解基时,它们互相或彼此可以是相同或不同的。可交联甲硅烷基中硅原子的量可以是约1至30。

[0035] 一些实施方式中,上述通式(I)代表的每个分子中具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物可以包括通式(II)代表的化合物:

[0036] $\text{H-Si}(\text{R}^4_{3-c})(\text{X}_c)$

[0037] 其中 R^4 代表包含1至20个碳原子的烷基、包含6至20个碳原子的芳基或包含7至20个碳原子的芳烷基或由 $\text{R}^3_3\text{SiO}-$ 代表的三有机基硅氧烷基,当存在多个 R^4 基时,它们可以是相同或不同的; R^3 是包含1至20个碳原子的一价烃基,三个 R^3 基互相可以是相同或不同的; X 代表羟基或可水解基团,当存在两个或更多个 X 基时,它们互相或彼此可以是相同或不同的; c 代表1,2或3。

[0038] 至于每个分子中具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物具体实例,可以是卤代硅烷例如三氯硅烷、甲基二氯硅烷、二甲基氯硅烷、苯基二氯硅烷、三甲基甲硅烷氧基甲基氯代硅烷和1,1,3,3-四甲基-1-溴代二硅氧烷;烷氧基硅烷例如三甲氧硅烷、三乙氧基甲硅烷、甲基二乙氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、苯基二甲氧基硅烷、三甲基甲硅烷氧基甲基甲氧基硅烷和三甲基甲硅烷氧基二乙氧基硅烷;酰氧基硅烷例如甲基双乙酸基硅烷、苯基二乙酰氧基硅烷、三醋酸基硅烷、三甲基甲硅烷氧基甲基乙酸基硅烷和三甲基甲硅烷氧基二乙酸基硅烷;酮肟硅烷例如二(二甲基酮肟基)甲基硅烷、二(环己基酮肟基)甲基硅烷、二(二乙基酮肟基)三甲基甲硅烷氧基硅烷、二(甲乙基酮肟基)甲基硅烷和三(丙酮肟基)硅烷;烯氧基硅烷例如甲基异丙烯氧基硅烷;等。从反应性温和和容易处理方面考虑,其中优选烷氧基硅烷例如甲基二甲氧基硅烷、三甲氧硅烷、甲基二乙氧基硅烷和三乙氧基甲硅烷;和卤代硅烷例如三氯硅烷和甲基二氯硅烷。

[0039] 在以氢化硅烷化的方式与不饱和基团反应后,通过本领域已知的合适方法与含有

活性氢的化合物例如羧酸、肟、酰胺或羟胺或酮衍生的碱金属烯醇盐反应，卤代硅烷中的卤原子可以转化为其他的可水解基团。

[0040] 氢化硅烷化催化剂可以是任何金属络合物，其中该金属选自VIII过渡金属例如铂、铑、钴、钯和镍。从氢化硅烷化反应性的观点考虑，优选H₂PtCl₆·6H₂O，铂-二乙烯基硅氧烷络合物，铂-烯烃络合物，铂金属，RhCl(PPh₃)₃, RhCl₃, Rh/Al₂O₃, RuCl₃, IrCl₃, FeCl₃, AlCl₃, PdCl₂·2H₂O, NiCl₂, TiCl₄等，更优选H₂PtCl₆·6H₂O，铂-乙烯基硅氧烷络合物和铂-烯烃络合物，特别优选铂-乙烯基硅氧烷络合物和铂-烯烃络合物。铂乙烯基硅氧烷络合物概括起来是指从含分子内乙烯基硅氧烷、聚硅氧烷或环硅氧烷作为配体配位到铂原子得到的化合物。至于所述配体的典型实例，可以是1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基硅氧烷等。铂烯烃络合物中烯烃配体的具体实例可以是1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、1,11-十二烷二烯和1,5-环辛二烯。上述具体配体中，考虑到氢化硅烷化反应性优选1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基硅氧烷和1,9-癸二烯。用于本发明实践的氢化硅烷化催化剂可以单独使用或多种组合使用。

[0041] 使用的氢化硅烷化催化剂量没有特别限制，但是通常是0.00001至1重量份，优选0.00005至0.05重量份，更加优选0.0001至0.01重量份，基于催化剂中金属重量，每100重量份每个分子中具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物。如果所述量小于0.00001重量份，在有些情况下可能无法获得任何足够的反应活性，超过1重量份的量可能是经济不利地或某些实例中导致聚合物变色。

[0042] 上述反应中，基本上不需要使用溶剂。然而，为了均匀溶解所述催化剂和/或基材，控制反应体系温度和/或用于促进加入基材和/或催化剂组分，可以使用溶剂。适用于这些用途的溶剂包括但是不局限于烃类化合物例如己烷、环己烷、乙基环己烷、庚烷、辛烷、十二烷、苯、甲苯、二甲苯和十二烷基苯；卤代烃类化合物例如三氯甲烷、二氯甲烷、氯苯和邻二氯化苯；和醚例如乙醚、四氢呋喃和乙二醇二甲醚等。可以用于聚氧化烯聚合物的增塑剂的增塑剂，例如酞酸酯和聚醚还可以用作反应溶剂。这些可以单独使用或多种组合使用。

[0043] 所述氢化硅烷化反应温度没有特别限制，但是可以例如是0℃至150℃，或20℃至100℃。低于0℃，一些情形中反应速率可能较低，在高于150℃，某些情形中可能发生涉及羟基、氢硅键和/或可交联甲硅烷基的副反应。一个实施方式中，所述氢化硅烷化反应温度约为60℃。

[0044] 上述方法产生的每个分子中具有至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的氢化硅烷化聚氧化烯聚合物(以下简称“氢化硅烷化聚氧化烯聚合物”)可以与水或大气水分反应，得到交联固化产物，因此可用作建筑或工业用途密封、粘合剂、涂层和类似材料或组合物的原料或原料中间产物。每个分子中具有至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的该聚氧化烯聚合物的高剩余羟基百分率有利于通过氨基甲酸酯键形成或酯化引入官能团，例如，或用于偶联。

[0045] 根据本发明实施方式利用其羟基对氢化硅烷化聚氧化烯聚合物进行偶联反应中，使用偶联剂。使用的偶联剂特别限制，条件是它具有两个或更多个能够与羟基反应的官能团，其中包括多异氰酸酯化合物、多元羧酸化合物、多元羧酸酐和多元羧酸衍生物。此外，也可以使用仅具有一个能够与两个或更多个羟基反应并键合至两个或更多个羟基的官能团的化合物。该化合物包括但是不局限于例如醛化合物和碳酸酯化合物。

[0046] 为了使固化产物获得令人满意的物理性质,优选利用羟基的偶联反应产率尽可能高。根据本发明,偶联反应优选产率不少于80%,更加优选不少于85%,基于凝胶渗透色谱法分析得到值的面积比。这里,从凝胶渗透色谱法分析获得偶联反应产率的计算方法中使用下列公式:(1-X)×100(%),其中X是未偶联聚合物峰面积相对于全部聚合物峰面积的比例。

[0047] 可用于本发明实施方式实践中的偶联剂中,多异氰酸酯化合物,即每个分子中具有两个或更多个异氰酸根基团基的化合物包括但是不局限于脂肪族、环脂族、芳脂族和芳香族异氰酸酯。

[0048] 合适的芳香族异氰酸酯实例包括二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)的4,4'-、2,4'和2,2'-异构体、其共混物和聚合和单体MDI共混物、甲苯-2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI)、间和对苯撑二异氰酸酯、氯代亚苯基-2,4-二异氰酸酯、二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯-3,3'-二甲基二苯基、3-甲基二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯和二苯醚二异氰酸酯和2,4,6-三异氰酸根甲苯和2,4,4'-三异氰酸根二苯基醚。

[0049] 可以使用异氰酸酯的混合物,例如可商购的甲苯二异氰酸酯的2,4-和2,6-异构体的混合物。未加工多异氰酸酯也可以用于本发明实施方式实践,例如通过光气化甲苯二胺混合物得到的未加工甲苯异氰酸酯或通过光气化未加工亚甲基二苯胺得到的未加工二苯甲烷二异氰酸酯。还可以使用TDI/MDI共混物。

[0050] 脂肪族多异氰酸酯的实例包括亚乙基二异氰酸酯、1,6-己撑二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、环己烷1,4-二异氰酸酯、4,4'-二环己甲烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、上述芳香族异氰酸酯的饱和同系物和其混合物。

[0051] 可用于本发明实施方式的偶联剂中,多元羧酸化合物包括但是不局限于己二酸、衣康酸、亚氨基二乙酸、乙二胺四乙酸、戊二酸、柠檬酸、乙二酸、酒石酸、二对甲苯甲酰酒石酸、联苯甲酰酒石酸、癸二酸、3,3'-硫代二丙酸、巯基马来酸、十二烷二酸、1,2-环己烷双胺四乙酸、巴西酸、丙二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸、5-羟基间苯二甲酸、1-氨基乙基-2-甲基咪唑偏苯三酸酯、1-氨基乙基-2-苯基咪唑偏苯三酸酯、1-氨基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑偏苯三酸酯、1-氨基乙基-2-十一烷基咪唑偏苯三酸酯、咪唑-4,5-二羧酸、白屈氨酸、2,3-吡嗪二羧酸、叶酸、柠檬酸、丁二酸、富马酸、苹果酸、谷氨酸、天冬氨酸和胱氨酸。

[0052] 可用于本发明实施方式的偶联剂中,所述多元羧酸酐包括但是不局限于衣康酸酐、柠檬酸酐、马来酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酸酐、偏苯三酸酐、苯均四酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸化甲基环己烯四元酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、氯菌酸酐、亚甲基dimethylene四氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐。

[0053] 可用于本发明实施方式的偶联剂中,所述多元羧酸衍生物包括但是不局限于二乙基乙氧基亚甲基丙二酸酯、琥珀酸二乙酯、草酸二乙酯、富马酰氯化物、二烯丙基六氢邻苯二甲酸酯、丙二酸二乙酯、间苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、二烯丙基对苯二甲酸酯、三烯丙基偏苯三酸酯、二甲基萘二羧酸酯、双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯、邻苯二甲酰氯化物、酞酸二烯丙酯、丁基邻苯二甲酰基丁基甘醇酸酯、酞酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、二-2乙基己基邻苯二甲酸酯、邻苯二甲酸丁基苯酯、酞酸二环己酯、己二酸二辛酯、己二酸二异壬酯、双(2-乙基己基)壬二酸

酯、癸二酸二丁酯、三乙基乙酰基柠檬酸酯、马来酸二丁酯、富马酸二丁酯、二月桂基3,3'-硫代二丙酸酯、亚乙基十二烷二酸酯、亚乙基巴西勒酸酯、天冬酰苯丙氨酸甲酯、琥珀酰二氯、草酰二氯化物、邻苯二甲酰二氯化物和己二酰二氯化物。

[0054] 可用于本发明实施方式的偶联剂中，所述醛化合物包括但是不局限于丙烯醛、乙醛、辛醛、乙二醛、乙醛酸、巴豆醛、丁醛、甲醛、甲基丙烯醛、甲基乙二醛、对氨基苯甲醛、3,4,5-三甲氧基苯甲醛、羟基苯甲醛、苯甲醛、3-醛吡啶、糠醛、氯苯甲醛、二氯苯甲醛、单氯代乙醛、三氟甲基苯甲醛、茴香醛、戊基肉桂醛、十一烯醛、枯茗醛、肉桂醛、仙客来醛、3,4-二甲氧基苯甲醛、癸醛、香草醛、羟基香茅醛、苯乙醛、胡椒醛和对甲基苯基乙醛等。

[0055] 可用于本发明实施方式的偶联剂中，所述碳酸酯化合物包括但是不局限于、碳酸乙二醇酯、二乙二醇双(烯丙基碳酸酯)、二叔丁基碳酸酯、二甲基碳酸酯、碳酸丙二醇酯、碳酸二乙酯、二烯丙基碳酸酯、烯丙基乙基碳酸酯和碳酸二苯酯等。

[0056] 本发明实施方式的实践中，所述偶联剂优选使用量为0.5至3摩尔，更加优选0.8至2摩尔，最优选0.95至1.5摩尔，按照官能团例如异氰酸酯或羧基表述，包含至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的聚氧化烯聚合物中的每摩尔羟基。

[0057] 可以用于本发明实施方式实践的偶联剂可以单独使用或多种组合使用。

[0058] 当每个分子中具有两个或更多个异氰酸根基团的化合物用作偶联剂时，直至约5摩尔异氰酸根基团可以与每摩尔氢化硅烷化聚氧化烯聚合物中的羟基反应。该情况下，可以通过反应每个分子中具有两个或更多个活性氢原子的化合物与过量异氰酸根基团基进行偶联。因此，每个分子中具有至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的聚氧化烯聚合物与每个分子中具有两个或更多个异氰酸根基团的化合物以使得异氰酸根基团基相对于羟基过量的一定相对量反应，然后未反应异氰酸根基团基与每个分子中具有两个或更多个活性氢原子的化合物反应，从而可以进行偶联反应。

[0059] 该每个分子中具有两个或更多个活性氢原子的化合物包括但是不局限于每个分子中具有两个或更多个选自羟基、巯基、羧基和含氮键合氢的氨基的基团的化合物。

[0060] 该化合物包括但是不局限于多元醇例如3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、2,5-二甲基-3-己烷-2,5-二醇、N-甲基二乙醇胺、三异丙醇胺、三乙醇胺、乙二醇、二乙二醇、三甘醇、辛二醇、山梨醇聚缩水甘油醚、葡萄糖酸、丙三醇 α -单氯乙醇、1,4-环己二醇、1,3-二羟基丙酮、二钠1,4-二羟基-1,4-丁烷二磺酸盐、二异丙基酒石酸酯、硫二甘醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、新戊二醇、丁二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、1,6-己二醇、1,2,6-己三醇、己二醇、季戊四醇、1,5-戊二醇、聚乙二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、儿茶酚、1,4-二羟基蒽醌、1,4-二羟萘、氢化双酚A、2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,3,5-三甲基氢醌、对苯二酚、双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯、双(4-羟苯基)砜、双酚A、对羟基苯乙醇、4-叔丁基邻苯二酚、2-叔丁基氢醌、原儿茶酸、间苯三酚、五倍子酸、没食子酸月桂酯、间苯二酚、无色1,4-双羟基蒽醌、1,1'-双2-萘酚、2-苯基-4,5-双(羟甲基)咪唑、曲酸、柠檬酸、螺二醇、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯、5-氟尿嘧啶、2-(2-羟乙氧基)乙基2-羟丙基四溴邻苯二甲酸酯、2,2-双(4-羟苯基)六氟丙烷、末端羟基封端的聚硅氧烷、聚对乙烯基苯酚、聚乙烯醇、 β -1,4-葡萄糖、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、4,4'-硫双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、聚(环氧乙烷)烷基胺、聚(环氧乙烷)烷基酰胺、山梨糖醇酐脂肪酸酯、异抗

坏血酸、去甲二氢愈创木酸、没食子酸丙酯、核黄素、维生素B6、泛酸、抗坏血酸、甘油磷酸酯、葡萄糖酸、葡糖酸内酯、赤藓醇、木糖醇、木糖、山梨醇、肌甙和阿糖胞嘧啶；聚硫醇化合物例如三羟甲基丙烷三(巯基乙酸酯)、三甘醇二硫醇、季戊四醇四巯基乙酸酯、季戊四醇四硫基丙酸酯、三羟甲基丙烷三(β -硫代丙酸酯)和2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑；多元羧酸化合物例如己二酸、偶氮双氰基戊酸、衣康酸、咪唑二乙酸、乙二胺四乙酸、戊二酸、丁二酸、柠檬酸、乙二酸、酒石酸、二对甲苯甲酰酒石酸、二苯甲酰基酒石酸、癸二酸、3,3'-硫代二丙酸、硫代马来酸、十二烷二酸、反1,2-环己烷二胺四乙酸、巴西酸、六氢化邻苯二甲酸、聚丙烯酸、聚(4-羟丁基丙烯酸酯)、聚(2-羟乙基丙烯酸酯)、聚(2-羟丙基丙烯酸酯)、聚(甲基丙烯酸2-羟乙酯)、聚(甲基丙烯酸2-羟丙基酯)、丙二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、5-羟基间苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四酸、邻苯二甲酸、1-氰基乙基-2-甲基咪唑偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-苯基咪唑偏苯三酸酯、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑偏苯三酸酯、咪唑-4,5-二羧酸、白屈氨酸、2,3-吡嗪二羧酸、氯菌酸、叶酸、天冬氨酸、谷氨酸、柠檬酸、富马酸、苹果酸和氢琥珀酸甘草次酸；聚胺化合物例如己二酸二酰肼、伯胺改性丙烯酸类聚合物、3,3'-亚氨基双(丙胺)、3-(甲基氨基)丙胺、N-甲基-3,3'-亚氨基双(丙胺)、乙二胺、二亚乙基三胺、三乙烯四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、碳酰肼、胍、脒基硫脲、1,4-二氨基丁烷、二氨基丙烷、二氨基马来腈、双氰胺、3,9-双(3-氨基丙基)-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、氨基硫脲、氨基硫脲、硫脲、十二烷二酸二酰肼、己二胺、甲脒、间二甲苯二胺、联茴香胺、4,4'-二胺基芪-2,2'-二磺酸、1,4-二氨基蒽醌、4,4'-二氨基-3,3'-二乙基二苯甲烷、4,4'-二氨基苯酰替苯胺、二氨基二苯醚、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、联甲苯胺碱、间甲苯二胺、苯二胺、阿米酚、paramine、乙酰胍胺、1-(2-氨乙基)哌嗪、2,4-二氨基-6-(2-甲基-1-咪唑基)-乙基-1,3,5-三嗪、1,3-双(肼羰乙基)-5-异丙基乙内酰脲、哌嗪、苯代三聚氰胺、三聚氰胺、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷、3,3'-二氯-4,4'-二氨基联苯、氨基聚丙烯酰胺、聚烯丙胺和双苯甲硫胺；具有各种活性氢的化合物，例如N-(2-氨乙基)乙醇胺、N-甲基乙醇胺、12-氨基月桂酸、3-氨基-1-丙醇、一异丙醇胺、二异丙醇胺、单乙醇胺、二乙醇胺、N-羧基-4,4'-亚甲基双环己胺、乙醛酸、双甘氨肽、半胱胺、巯基乙酸、1-硫代丙三醇、乳酸、 α -羟基异丁酸、2-羟乙基氨基丙胺、氨基甲肟、2-巯基乙醇、 β -巯基丙酸、对氨基苯甲酸、2-氨基-4-氯酚、2-氨基硫代苯酚、氨基苯酚、邻氨基苯甲酸、 β -羟萘甲酸、水杨酸、2-氨基-5-萘酚-7-磺酸、硫代水杨酸、对羟基苯甲酸、6-羟基-2-萘甲酸、对羟基苯乙酸、对羟基苯乙酰胺、对羟基丙酸、二苯乙醇酸、扁桃酸、无色1,4-二氨基蒽醌、对羟基苯基甘氨酸、3-甲氨酰吡嗪羧酸、(羟乙基)哌嗪、2-氨基-4-氯苯甲酸、异亮氨酸、苏氨酸、色氨酸、缬氨酸、组氨酸、苯丙氨酸、蛋氨酸、赖氨酸、天冬酰苯丙氨酸甲酯、丙氨酸、甘氨酸和茶氨酸；水；氨等。这些可以单独使用或多种组合使用。

[0061] 其中，考虑到反应性优选含羟基化合物和含氨基化合物，因为可以获得具有提高强度的产物聚合物，更加优选每个分子中具有三个或更多个羟基或氨基的化合物，例如三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、1,2,6-己三醇和三聚氰胺。

[0062] 还可以通过异氰脲酸酯成环反应对过量异氰酸根基团基进行偶联。

[0063] 当实践本发明实施方式时，氢化硅烷化聚氧化烯聚合物与偶联剂例如每个分子中具有两个或更多个异氰酸根基团基的化合物反应并不总是需要使用催化剂。然而为了提高反应速率或改进转化率，可以使用催化剂。用于使用多异氰酸酯化合物的偶联反应的催化

剂包括但是不局限于例如Polyurethanes:Chemistry and Technology第I部分,表30,第4章,Saunders and Frisch,Interscience Publishers,New York,1963中提及的催化剂。

[0064] 因为具有高活性,优选可用于使用多异氰酸酯化合物偶联反应的氨基甲酸酯形成反应催化剂是锡催化剂例如辛酸亚锡、硬脂酸亚锡、二辛酸二丁基锡、二油烯基马来酸二丁基锡、二丁基马来酸二丁基锡、二月桂酸二丁锡、1,1,3,3-四丁基-1,3-二月桂基氧基羧基二stannoxane、二乙酸二丁基锡、二乙酰基丙酮二丁基锡、二丁基锡双(邻苯基苯酚盐)、二丁基锡氧化物、二丁基锡双(三乙氧基硅酸盐)、二硬脂酸二丁锡、二丁基锡双(异壬基3-巯基丙酸盐)、二丁基锡双(异辛基巯基乙酸盐)、二辛基锡氧化物、二月桂酸二辛基锡、双乙酸二辛基锡和二辛基锡二叔羧酸盐(versatate)。此外,优选使用对可交联甲硅烷基低活性的催化剂,因此,特别优选含硫原子的锡催化剂例如二丁基锡双(异壬基3-巯基丙酸盐)和二丁基锡双(异辛基巯基乙酸盐)。

[0065] 使用多元羧酸、多元羧酸酸酐、多元羧酸衍生物、醛化合物、碳酸酯化合物等进行偶联反应的情况下,还可以使用本领域已知用于各种反应的催化剂。

[0066] 该催化剂的加入量没有特别限制,但是优选是0.0001至3重量份,更加优选0.001至0.5重量份,最优选0.003至0.1重量份,每100重量份甲硅烷基化聚氧化烯聚合物。在低于0.0001重量份的量,可能不能获得足够的反应活性,在超过3重量份的量,看情况可能损害得到的含可交联甲硅烷基聚氧化烯的耐热性、耐气候性、耐水解性和/或类似物理性能。

[0067] 虽然上述偶联反应中不需要使用溶剂,溶剂可以用于均匀溶解催化剂和/或基材,或用于控制反应体系温度或用于促进加入催化剂组分。适用于该用途的溶剂包括但是不局限于烃类化合物例如己烷、环己烷、乙基环己烷、庚烷、辛烷、十二烷、苯、甲苯、二甲苯和十二烷基苯;卤代烃化合物例如三氯甲烷、二氯甲烷、氯苯和邻二氯化苯;和醚例如乙醚、四氢呋喃和乙二醇二甲醚等。

[0068] 本发明实施方式的方法在氢化硅烷化反应前后或利用羟基的偶联反应前后不需要任何处理步骤或任何提纯步骤。然而不包括用于特定原因运用某些或其它处理步骤或提纯步骤。

[0069] 因为本发明生产方法不需要任何提纯步骤,可以在同一个反应器中连续进行从通过聚合反应进行聚氧化烯聚合物生产到偶联反应的一系列反应步骤。

[0070] 根据本发明实施方式生产方法得到的甲硅烷基化聚氧化烯聚合物可以与水或环境中水分反应得到交联固化产物,可用作用于建筑或工业用途的密封组合物、粘合剂组合物、涂层组合物等原料或原料中间物。

[0071] 具有上述构成的本发明实施方式使得可以从每个分子中具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物方便地获得每个分子中具有至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的甲硅烷基化聚氧化烯聚合物或含可交联甲硅烷基聚氧化烯聚合物,不需要除去方法衍生的双金属氯化物络合催化剂或以其它方式处理双金属氯化物催化剂。结果,可以省略相关的提纯或处理步骤,并且明显简化生产方法。如此可获得的甲硅烷基化聚氧化烯聚合物具有高可交联甲硅烷基引入率和高剩余羟基百分率,因此适用于进一步引入官能团或利用可交联甲硅烷基和/或羟基进行偶联。当用作密封组合物或粘合剂组合物中原料时,得到的可交联聚氧化烯聚合物提供了令人满意的物理性能。此外,所述聚合物可以长期稳定储存。此外,因为不需要提纯或进一步处理所述原料的任何步骤,可以在单个反应

容器中连续进行从聚合反应到偶联的所述反应。

[0072] 本发明包括以下各项内容：

[0073] 项1、一种生产在每个分子上具有至少一个可交联的甲硅烷基和至少一个羟基的氢化硅烷化聚氧化烯聚合物的方法,该方法包含：

[0074] 提供在每个分子上均具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物,其中该聚氧化烯聚合物包括混合在其中的杂质双金属氰化物络合物,以及其中该聚氧化烯聚合物没有使用金属配位化合物进行处理,并且没有提纯到明显除去杂质双金属氰化物络合物;和

[0075] 在该聚氧化烯聚合物中加入在每个分子上均具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物和氢化硅烷化催化剂从而进行氢化硅烷化反应,其中氢化硅烷化反应在没有金属配位化合物存在下进行,并且该氢化硅烷化反应的氢化硅烷化效率为至少约70%,其由¹H-NMR确定。

[0076] 项2、一种生产含可交联甲硅烷基的聚氧化烯聚合物的方法,该方法包含：

[0077] (a)提供在每个分子上具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物,其中该聚氧化烯聚合物包括混合在其中的杂质双金属氰化物络合物,和其中该聚氧化烯聚合物没有使用金属配位化合物进行处理,并且没有提纯到明显除去杂质双金属氰化物络合物,

[0078] 然后在聚氧化烯聚合物中加入在每个分子上具有氢硅键和可交联甲硅烷基的化合物和氢化硅烷化催化剂从而进行氢化硅烷化反应,其中该氢化硅烷化反应在没有金属配位化合物下进行,并且该氢化硅烷化反应的氢化硅烷化效率为至少约70%,其由¹H-NMR确定;和

[0079] (b)进行偶联反应,其中在聚合物中存在的羟基参与该偶联反应。

[0080] 项3、项1或2的方法,其中双金属氰化物络合物是含六氰钴酸锌的络合物,并且其存在量在约10ppm-约1000ppm之间,其基于聚氧化烯聚合物的重量。

[0081] 项4、项1-3任何一项的方法,其中双金属氰化物络合物包括有机络合剂,其中有机络合剂为乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、2-丁醇、叔丁醇和三羟甲基丙烷中的至少一种。

[0082] 项5、项4的方法,其中有机络合剂包含叔丁醇。

[0083] 项6、项5的方法,其中有机络合剂进一步包含聚丙二醇。

[0084] 项7、项1-6任何一项的方法,其中该聚氧化烯聚合物的游离锌离子浓度小于约0.10份每一百份聚氧化烯聚合物量。

[0085] 项8、项1-7任何一项的方法,其中氢化硅烷化催化剂是含铂络合物。

[0086] 项9、项1-8任何一项的方法,其中在不饱和基的基础上,氢化硅烷化的收率不少于70%,和氢化硅烷化反应后剩余羟基的百分数与氢化硅烷化反应前的羟基含量相比为不少于80%。

[0087] 项10、项2的方法,其中偶联反应在不低于50℃下进行。

[0088] 项11、项1-10任何一项的方法,其中在每个分子上具有至少一个不饱和基和至少一个醇羟基的聚氧化烯聚合物的数均分子量为不少于3,000。

[0089] 项12、项2的方法,其中使用在每个分子上具有至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的聚氧化烯聚合物和在每个分子上具有至少两个异氰酸根基团的化合物进行所述

偶联反应。

- [0090] 项13、项2或12的方法,其中使用锡催化剂作为催化剂进行所述偶联反应。
- [0091] 项14、项2、12或13任一项的方法,其中在每个分子上具有至少一个可交联甲硅烷基和至少一个羟基的聚氧化烯聚合物与在每个分子上具有至少两个异氰酸根基团的化合物以使得异氰酸根基团相对于羟基过量的相对量比例反应之后,通过使未反应的异氰酸根基团进一步与每个分子中具有至少两个活性氢原子的化合物反应,进行所述偶联反应。

实施例

[0092] 提供下列实施例举例说明本发明的实施方式,但是该实施例并不是为了限定其保护范围。除非另有陈述,全部份数和百分率均按照重量计算。

[0093] 使用下列材料:

- [0094] PGME 丙二醇单烯丙基醚。PGME的烯丙基含量为13.1%
[0095] (0.998mol不饱和度/摩尔单醇),OH数为266.2或
[0096] 8.067%OH。
- [0097] DMC催化剂 六氰钴酸锌基催化剂,其由US5,482,908公开制备。
[0098] 络合剂是叔丁醇和聚丙二醇的组合。
- [0099] 环氧丙烷 纯度为99.9%,其可商购于The Dow Chemical
[0100] Company。
- [0101] Karstedt's催化剂 铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷和二甲苯作为载体溶
[0102] 剂,在催化剂中的Pt含量为2wt%,其可商购于
[0103] Gelest, Inc.
- [0104] 甲基二乙氧基硅烷 可商购于Gelest, Inc。
- [0105] 甲基二甲氧基硅烷 商购于Gelest, Inc。
- [0106] ISONATE*50-OP 50%4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯和50%2,4'-亚甲
[0107] 基二苯基异氰酸酯的混合物,其官能度为2.0,当量
[0108] 为125g/当量,可商购于The Dow Chemical Company。
- [0109] PAPI*27 聚合MDI(聚甲撑聚苯基异氰酸酯),可以从The Dow
[0110] Chemcial Company获得,具有大约2.7的官能度,大
[0111] 约134的异氰酸酯当量和按重量计算约31.4%的NCO
[0112] 含量。
- [0113] DABCO T-12 一种锡催化剂,可以从Air Products获得。
- [0114] 无水ZnCl₂粉末 可以从Alfa Aesar获得。
- [0115] *ISONATE和PAPI是The Dow Chemical Company的商标。
- [0116] 测试方法
- [0117] 根据ASTM标准测试D1708测量拉伸强度。根据ASTM标准测试D1708测量断裂伸长率。根据ASTM标准测试D1708测量100%割线模量。
- [0118] 丙二醇单烯丙醚的烷氧基化
- [0119] 将DMC催化剂(0.3207g)加入PGME(235.68g)。用Ultra Turrax高速搅拌器分散所
述混合物一分钟,然后装入预先氮气吹扫的9L压力反应器。在135℃加热搅拌所述反应器内

容物,然后在135℃将环氧丙烷单体(5390g)以5-7克/分钟计量加入反应器。完成环氧丙烷进料后,在反应温度另外搅拌反应器1小时,以煮解未反应氧化物。从压力反应器放出约1kg烷氧基化丙二醇单烯丙醚(APGME-1),留作之后用。PGME-1具有约5000的数均分子量。

[0120] 反应器内剩余的内容物(4688g)进一步与在135℃第二次进料的环氧丙烷(455g)反应,随后通过煮解耗尽未反应环氧丙烷。从压力反应器放出约1kg烷氧基化丙二醇单烯丙醚(APGME-2),留作之后用。PGME-2具有5500的数均分子量。

[0121] 反应器内剩余的内容物(4256g)进一步与在135℃第三次进料的环氧丙烷(385g)反应,随后通过煮解耗尽未反应环氧丙烷。从反应器放出进一步烷氧基化的丙二醇单烯丙醚(APGME-3)。根据原子吸收光谱学试验测定APGME-3中最终的DMC浓度为41ppm。PGME-3具有约6000的数均分子量。

[0122] 按照如上所述与APGME-1相同的制备方法合成另一批聚亚烷基氧化物烷氧基化丙二醇单烯丙醚(APGME-4)。将DMC催化剂(0.875g)加入PGME(1003.62g)。用Ultra Turrax高速搅拌器分散所述混合物一分钟,然后装入预先氮气吹扫的9L压力反应器。在135℃加热搅拌所述反应器内容物,然后在135℃将环氧丙烷单体(1060g)以5-7克/分钟计量加入反应器。完成环氧丙烷进料后,在反应温度另外搅拌反应器1小时,以煮解未反应氧化物。试验测定APGME-4中DMC浓度为281ppm,6000个OH。

[0123] 烷氧基化丙二醇单烯丙醚的氢化硅烷化

[0124] 实施例1

[0125] 将APGME-3(102.28g)装入装有连续氮气吹扫、加热罩和热电偶的250-ml玻璃反应器。加热所述反应器至68℃,加入Karstedt's催化剂(0.112g)。加入甲基二乙氧基硅烷(2.15g),在70-75℃进行氢化硅烷化反应15分钟。¹H-NMR结果表明氢化硅烷化效率为80.2%。通过积分相应于共价键连至硅原子的反应和未反应甲基的¹H-NMR峰,计算氢化硅烷化效率。

[0126] 实施例2

[0127] 将APGME-3(58.63g)装入装有连续氮气吹扫、加热罩和热电偶的250-ml玻璃反应器。加热所述反应器至50℃,小心地控制反应器温度。随后加入甲基二甲氧基硅烷(0.96g)和Karstedt's催化剂(0.06g)。在30分钟内使用¹H-NMR跟踪反应转化率。15分钟时转化率是95.4%。

[0128] 实施例3-15

[0129] 将烷氧基化丙二醇单烯丙醚(100g)装入装有连续氮气吹扫、加热罩和热电偶的250-ml玻璃反应器。表1给出使用的烷氧基化丙二醇单烯丙基醚。通过注入甲基二甲氧基硅烷(1.8g)和计算量Karstedt's催化剂引发氢化硅烷化反应,详情参见表1。反应进行1小时。使用¹H NMR分析反应混合物。

[0130] 表1

[0131]

实 施 例	烷氧基化丙二醇单烯丙醚	APGME DMC 催化剂含量 (ppm)	温 度 (℃)	Karstedt's 催化剂 (ppm)	氢化硅烷化比率 (%)
3	APGME-3	41	50	550	90
4	APGME-4 APGME-3/APGME -4, 重量比 5.9/4.1	281	50	550	86
5	APGME-3/APGME -4, 重量比 5.9/4.1	140	50	550	93
6	APGME-3/APGME -4, 重量比 5.9/4.1	140	50	100	82
7	APGME-3/APGME -4, 重量比 5.9/4.1	140	50	1000	75
8	APGME-3	41	25	1000	75
9	APGME-3	41	25	100	40
10	APGME-4	281	25	1000	63
11	APGME-3/APGME -4, 重量比 5.9/4.1	140	80	550	81
12	APGME-4	281	80	100	76
13	APGME-3	41	80	100	83
14	APGME-3	41	80	1000	76
15	APGME-4	281	80	1000	72

[0132] 由表1可以看出,含有41、140和281ppm的DMC催化剂的烯丙基醇获得相似的氢化硅烷化转化。因此,末端不饱和聚亚烷基氧化物聚合物的氢化硅烷化不取决于DMC浓度。

[0133] 氢化硅烷化烷氧基化丙二醇单烯丙醚的异氰酸酯反应

[0134] 实施例16

[0135] 将ISONATE 50-OP(1.08g)加入包含实施例2氢化硅烷化产物与DABCO T-12催化剂(0.05g)的反应器,进行偶联反应:羟基与异氰酸酯的反应。将反应器加热至60℃1小时,通过FTIR确定异氰酸酯完全转化。在环境条件固化最终产物10天。测量宽度0.187英寸、长度1.500英寸、厚度0.014英寸的样品物理性能。拉伸强度是35.5磅/平方英寸,断裂伸长率是679.7%,100%割线模量是4.278磅/平方英寸。

[0136] 实施例17

[0137] 将PAPI(0.78g)加入包含实施例1氢化硅烷化产品(53.8g)和DABCO T-12催化剂(0.02g)的反应器,进行偶联反应。将反应器加热至60℃1小时,通过FTIR确定异氰酸酯完全转化。在环境条件固化最终产物10天。测量宽度0.187英寸、长度1.500英寸、厚度0.014英寸的样品物理性能。拉伸强度是55.2磅/平方英寸,断裂伸长率是368%,100%割线模量是22磅/平方英寸。

[0138] 虽然提供了本发明实施方式,但是可以不脱离本发明基础范围设计其它实施方式,本发明范围由下述权利要求确定。