

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08G 18 / 61

C08G 77 / 458



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 96193372.0

[43]公开日 1998年5月13日

[11]公开号 CN 1181764A

[22]申请日 96.4.25

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

[30]优先权

代理人 白益华

[32]95.4.25 [33]US[31]08 / 428,735

[86]国际申请 PCT / US96 / 05869 96.4.25

[87]国际公布 WO96 / 34029 英 96.10.31

[85]进入国家阶段日期 97.10.20

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 A · A · 舍曼 W · R · 罗马科  
M · H · 马苏雷科 K · C · 梅兰克  
C · J · 纳尔逊 J · 塞思

权利要求书 3 页 说明书 43 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物及其制  
备方法

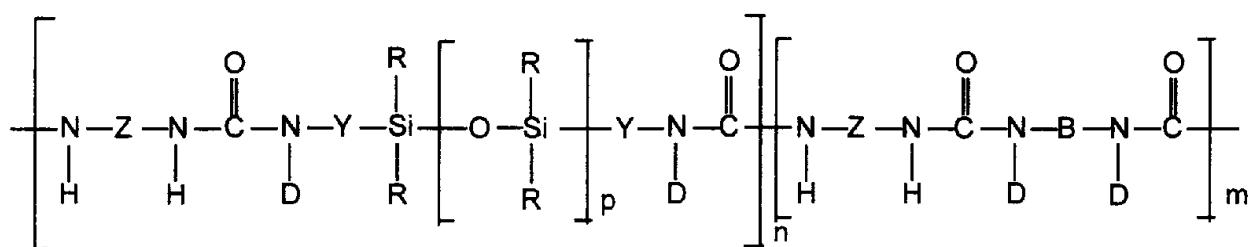
[57]摘要

本发明提供了可熔融加工的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物组合物。该组合物包括交替的软段聚二有机硅氧烷单元和硬段二异氰酸酯残基单元，二异氰酸酯残基是二异氰酸酯失去了-NCO基团，这些单元通过也形成硬段单元的脲键连接起来。该组合物制备为，将至少一种二异氰酸酯和至少一种聚二有机硅氧烷二胺连续加入反应器中，在基本无溶剂的条件下在反应器中使它们混合，反应生成聚二有机硅氧烷聚脲共聚物，并将共聚物从反应器中传送出去。

# 权 利 要 求 书

1. 一种可熔融加工的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，包括交替的软段聚二有机硅氧烷单元和硬段多异氰酸酯残基单元，多异氰酸酯残基是多异氰酸酯失去了-NCO 基团，以及可任选的软段和/或硬段的有机多胺单元，其中胺和异氰酸酯单元的残基是通过脲键连接起来的，该共聚物的比浓对数粘度至少为 0.8 dl/g，或者基本不溶于普通的有机溶剂。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的可熔融加工的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，用以下重复单元表示：

10



其特征在于：

每个 R 各自为最好具有约 1 至 12 个碳原子的烷基部分，该烷基部分可以被 15 三氟烷基或乙烯基或较好由分子式  $-R^2(CH_2)_a CH=CH_2$ ，其中  $R^2$  为  $-(CH_2)_b-$  或  $-(CH_2)_c CH=CH-$ ， $a$  是 1、2 或 3； $b$  是 0、3 或 6； $c$  是 3、4 或 5 表示的高级链烯基所取代；含约 6 至 12 个碳原子的环烷基部分，环烷基可以被烷基、氟代烷基和乙烯基取代；或者含约 6 至 20 个碳原子的芳基部分，芳基可以被烷基、环烷基、氟代烷基和乙烯基所取代；或者 R 是全氟烷基、含氟基团、含全氟乙醚 20 的基团；

每个 Z 是多价基，是含约 6 至 20 个碳原子的亚芳基或亚芳烷基、含约 6 至 20 个碳原子的亚烷基或亚环烷基，

每个 Y 是多价基，各自为含 1 至 10 个碳原子的亚烷基，含 6 至 20 个碳原子的亚芳烷基或亚芳基；

25 每个 D 选自氢、含 1 至 10 个碳原子的烷基、苯基以及一种能形成包括 B 或 Y 的环结构以形成杂环的基；

B 是多价基，选自亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、聚环氧烷包括如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚四氢呋喃及其共聚物和混合物；

m 是 0 至约 1000 的数；

n 是等于或大于 1 的数；以及

p 是约 10 或大于 10 的数。

3. 如权利要求 2 所述的可熔融加工的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，其特征在于 Z 是 2,6-甲代亚苯基、4,4'-亚甲基二亚苯基、3,3'-二甲氧基-4,4'-亚联苯基、四甲基-间-亚二甲苯基、4,4'-亚甲基二亚环己基、3,5,5-三甲基-3-亚甲基亚环己基、1,6-亚己基、1,4-亚环己基、2,2,4-三甲基亚己基及其混合基团。  
5

4. 如权利要求 3 所述的可熔融加工的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，其特征在于 Z 是四己基-间-亚二甲苯基。

5. 如权利要求 1 所述的可熔融加工的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，其特征在于该共聚物包括下列物质的反应产物(a) 至少一种多胺，其中多胺包括至少一种聚二有机硅氧烷二胺，或者至少一种聚二有机硅氧烷二胺和至少一种有机多胺的混合物，以及(b) 至少一种多异氰酸酯，其中，异氰酸酯:胺的摩尔比在 0.9:1 至 0.95:1 之间，或者在 1.05:1 至约 1.3:1 之间。  
10

6. 如权利要求 5 所述的可熔融加工的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，其特征在于有机多胺是聚氧亚烷基二胺、聚氧亚烷基三胺和聚亚烷基。  
15

7. 一种制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的方法，包括以下步骤：(a) 将反应物连续加入反应器中，反应物包括至少一种多异氰酸酯和至少一种多胺，其中多胺为至少一种聚二有机硅氧烷二胺或者至少一种聚二有机硅氧烷二胺和至少一种有机多胺的混合物，  
20

(b) 在反应器中混合反应物，

(c) 使反应物反应，形成聚二有机硅氧烷聚脲共聚物，以及

(d) 将聚合物从反应器中传送出去。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于连续加入反应器的二异氰酸酯和聚二有机硅氧烷二胺的摩尔比为从约 0.9:1 至 1.3:1。  
25

9. 一种制备剥离膜的方法，包括以下步骤：

(a) 将反应物连续加入反应器中，反应物包括至少一种多异氰酸酯和至少一种多胺，其中多胺为至少一种聚二有机硅氧烷二胺或者至少一种聚二有机硅氧烷二胺和至少一种有机多胺的混合物，  
30

(b) 在反应器中混合反应物，

(c) 使反应物反应，形成聚二有机硅氧烷聚脲共聚物，

(d) 将聚合物从反应器中传送出去，以及

(e) 将聚合物通过模头，形成薄膜。

10. 一种制备剥离膜的方法，包括以下步骤：

- (a) 将反应物连续加入反应器中，反应物包括至少一种多异氰酸酯和至少一种多胺，其中多胺为至少一种聚二有机硅氧烷二胺或者至少一种聚二有机硅氧烷二胺和至少一种有机多胺的混合物，  
5 (b) 在反应器中混合反应物，  
(c) 使反应物反应，形成聚二有机硅氧烷聚脲共聚物，以及  
(d) 使聚合物与共挤塑的第二聚合物一起通过模头，形成薄膜。

# 说 明 书

## 聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物及其制备方法

5

### 发明的领域

本发明涉及聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物及其制备方法。

### 发明的背景

聚二有机硅氧烷聚合物的独特性能主要是来源于硅氧烷键的物理和化学特性。一般，聚二有机硅氧烷聚合物的突出性能包括抗紫外线能力、玻璃化转变温度极低、热稳定性和氧化稳定性好、对多种气体渗透性好、表面能很低、折射率低、疏水性好以及介电性能强。它们还具有相当好的生物相容性，作为用于在血液的存在下体内的生物材料是很有价值的。聚二有机硅氧烷弹性体由于这许多优越的性能而被广泛应用。但是，其抗撕性有限，耐低极性溶剂性能差，这使其不适合许多其它用途。

弹性体具有在外力产生形变后能恢复原形的性能。常规的聚二有机硅氧烷只有当其是化学或物理交联时才显示弹性。即使是相当高的分子量(高于 500,000 克/摩尔)的聚二有机硅氧烷胶未交联时也有冷流现象。因此，为了能用于大多数商业用途，常规的聚二有机硅氧烷必须进一步添加高至 50%(重量)的填料，如很细的高表面积二氧化硅、煅制二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、二氧化锆、颜料级氧化物、碳黑、石墨、金属粉末、粘土、碳酸钙、硅酸盐、铝酸盐、纤维填料以及空心玻璃或塑料微球。具体添加的填料取决于所需的性能，例如要保持聚二有机硅氧烷的机械强度并减少在溶剂中的溶胀。由于聚二有机硅氧烷不会象其它有机材料那样，在升高温度时突然丧失机械强度，因此它们特别适合高温用途。

对于许多用途(如绝缘电线、棒材、槽、软管及类似产品)，聚二有机硅氧烷化合物在标准橡胶挤塑设备中挤塑。被挤塑的材料必须立刻加热以定形。通常需要数分钟的在 300-450 °C 下的热空气硫化或者在 0.28-0.70 MPa (40-100 psi) 下的蒸汽硫化。最终性能可以通过烘箱固化或连续的蒸汽硫化来提高。

30 硅氧烷基的剥离除料用于商业已有一段时间了，主要是在用作粘合剂的剥离衬。一般来说，这些材料是从溶剂或载体涂复的，并在高温下热交联。近来，已揭示的硅氧烷剥离技术包括加成固化、阳离子固化和幅照固化体系以及无需

固化的含硅氧烷嵌段共聚物。这些体系中一部分无需溶剂涂覆，如用辊涂。而其它则可以从有机溶剂或水涂覆。据信，这些体系中没有一个可热熔加工。因此，仍需要硅氧烷基的剥离除料，它可以热熔涂复并保持以上提到的材料的理想剥离性能。

5 长期以来，人们使用嵌段共聚物来得到各种产物(如弹性体、密封剂、填缝混合料和剥离涂料)的理想使用性能。

物理交联的聚二有机硅氧烷弹性体通常为嵌段共聚物。一般来说，弹性体的机械性能随着聚合物分子量的增加而加强。分子量通常可通过测量比浓对数粘度来确定。对于一些未交联的体系，随着分子量的增加，聚合物溶解性变差，  
10 比浓对数粘度变得较难以测量。通过具有软段聚二有机硅氧烷组分和高熔点的晶体结构或高玻璃化转变温度的无定形结构的硬段组分(包括，例如，硬段如聚苯乙烯、聚酰胺、聚氨酯、聚酰亚胺、聚酯、聚碳酸酯、聚砜和环氧化物)  
15 的 AB、ABA 或  $(AB)_n$  嵌段共聚物有控制的溶剂基合成(solvent-based synthesis)，使得聚二有机硅氧烷共聚物能在保持大多数所需的聚二有机硅氧烷性能的同时，机械性能和比浓对数粘度有显著提高。

另一类聚二有机硅氧烷嵌段共聚物是可含有聚二有机硅氧烷或脲以外的嵌段的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物。这有一些潜在的加工上经济的优点，因为它们的合成反应比以上提到的那些更快，无需催化剂且没有副产物。

在制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的过程中，聚二有机硅氧烷二胺前  
20 体中的单官能团反应杂质过早地终止链增长反应，并限制了聚合物达到最适宜的分子量和拉伸强度。因为聚二有机硅氧烷二胺的早期制备方法导致了随着分子量的增加单官能团杂质含量也增加，所以不可能得到具有能满足大多数弹性体或粘合剂用途的机械性能的弹性体。最近，研究了一种方法，它能在较宽的聚二有机硅氧烷二胺的分子量的范围内制备低含量杂质的材料。利用这一化学  
25 方法，通过使用扩链剂来增加非硅氧烷的含量，得到聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，其比浓对数粘度在 30 °C 时测量大于 0.8 dl/g(使用 Canon-Fenske 粘度计，用浓度为 0.4 g/dl 的氯仿溶液)。

无需固化步骤的溶液聚合聚二有机硅氧烷聚脲弹性体已有记载。然而，由于这些组合物是在溶液中制备的，它们的处理过程会成本较高。

30 连续熔融聚合方法是较好的，它被用于制备组合物，如聚脲弹性体和丙烯酸酯压敏粘合剂。制备聚醚酰亚胺(它可含有聚二有机硅氧烷链段)的连续熔融聚合方法也有记载。近来，记载了一种聚氨酯树脂，它使用聚二有机硅氧烷脲

链段来防止从树脂形成的膜的粘连(blocking)。然而，组合物中活性的聚二有机硅氧烷的含量较小，如低于 15%(重量)。可能存在的聚二有机硅氧烷不完全进入主链的情况是无害的，因为其目的是易于剥离。然而，未进入主链的聚二有机硅氧烷油可以作为弹性体的增塑剂以降低拉伸强度或者减少压敏粘合剂的粘性及降低其剪切性能。这一未进入主链的油还能在弹性体或粘合剂的表面剧增，并沾污与其接触的其它表面。

### 发明的概述

简要地说，本发明的一方面是提供一种可熔融加工的聚二有机硅氧烷聚脲多嵌段共聚物组合物，该组合物包括交替的软段聚二有机硅氧烷单元和硬段多异氰酸酯残基单元，其中多异氰酸酯残基是多异氰酸酯失去了-NCO 基团，以及可任选的软段和/或硬段的有机多胺单元，胺和异氰酸酯单元的残基是通过脲键连接起来的。本发明的组合物一般的比浓对数粘度至少为 0.8 dl/g，或者基本不溶于普通的有机溶剂，例如氯仿、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、甲苯、异丙醇及其混合物。

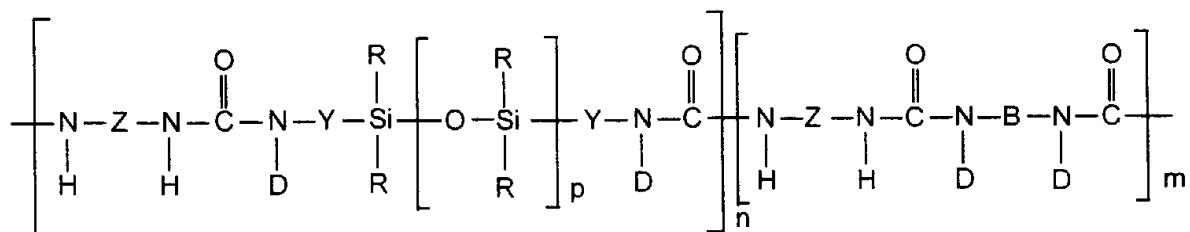
本发明还提供了一种聚二有机硅氧烷聚脲多嵌段共聚物组合物，它包括以下物质的反应产物：

(a) 至少一种多胺，其中多胺包括至少一种聚二有机硅氧烷二胺，或者至少一种聚二有机硅氧烷二胺和至少一种有机多胺的混合物，以及

(b) 至少一种多异氰酸酯，

其中，异氰酸酯与胺的摩尔比在 0.9:1 至 0.95:1 之间，或在 1.05:1 至约 1.3:1 之间。

本发明的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物可用重复单元表示为：



(I)

其中：

每个 R 各自为最好具有约 1 至 12 个碳原子的烷基部分，该烷基部分可以被下列基团取代，如三氟烷基或乙烯基，或高级链烯基(较好的表示为通式

-R<sup>2</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>CH=CH<sub>2</sub>, 其中 R<sup>2</sup> 为-(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>-或-(CH<sub>2</sub>)<sub>c</sub>CH=CH-, a 是 1、2 或 3; b 是 0、3 或 6; c 是 3、4 或 5); 含约 6 至 12 个碳原子的环烷基部分, 环烷基可以被烷基、氟代烷基和乙烯基取代; 或者最好含约 6 至 20 个碳原子的芳基部分, 芳基可以被取代, 如被烷基、环烷基、氟代烷基和乙烯基所取代; 或者 R 是美国专利 No. 5,028,679 所述的全氟烷基(在此引用参考)、美国专利 No. 5,236,997 所述的含氟基团(在此引用参考), 或是美国专利 No. 4,900,474 和 No. 5,118,775 所述的含全氟乙醚的基团(在此引用参考); 较好的是 R 部分的 50% 为甲基, 其余为含 1 至 12 个碳原子的单价烷基或被取代的烷基、亚链烯基、苯基或被取代的苯基;

每个 Z 是多价基, 为最好含约 6 至 20 个碳原子的亚芳基或亚芳烷基、最好含约 6 至 20 个碳原子的亚烷基或亚环烷基, 优选的 Z 为 2,6-甲代亚苯基、4,4'-亚甲基二亚苯基、3,3'-二甲氧基-4,4'-亚联苯基、四甲基-间-亚二甲苯基、4,4'-亚甲基二亚环己基、3,5,5-三甲基-3-亚甲基亚环己基、1,6-亚己基、1,4-亚环己基、2,2,4-三甲基亚己基及其混合基团;

每个 Y 是多价基, 各自为含 1 至 10 个碳原子的亚烷基, 最好含 6 至 20 个碳原子的亚芳烷基或亚芳基;

每个 D 选自氢、含 1 至 10 个碳原子的烷基、苯基以及一种能形成包括 B 或 Y 的环结构以形成杂环的基;

B 是多价基, 选自亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、聚环氧烷包括如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚四氢呋喃及其共聚物和混合物;

m 是 0 至约 1000 的数;

n 是等于或大于 1 的数; 以及

p 是约 10 或大于 10 的数, 较好的约 15 至 2000, 更好的约 30 至 1500.

使用多异氰酸酯(Z 是官能度大于 2 的基)和多胺(B 是官能度大于 2 的基), 将会改变式 I 的结构, 使聚合物主链产生变化。

本发明聚合物一般的比浓对数粘度至少约为 0.8 dl/g, 在普通的有机溶剂中基本不溶。

本发明组合物还可以包括填料、增粘剂、树脂、颜料、稳定剂、增塑剂等。

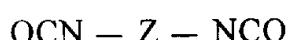
本发明的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物即使未填充, 也具有良好的机械性能, 并显示一般与聚硅氧烷有关的优良的物理性能, 如玻璃化转变温度低、透明而适度抗紫外线、表面能和疏水性低、介电性能良好以及对多种气体的渗透性高。另外, 本发明的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物具有适度的热稳定性

和氧化稳定性，其比浓对数粘度比以前得到的共聚物的比浓对数粘度要高，并适合于在聚合后熔融加工。还有，一些本发明的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物比那些以前得到的共聚物具有更强的抗烃类溶剂溶胀和降解的能力。另外，一些本发明的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物是弹性体材料，它的熔体流动粘度低得令人吃惊，并且它在低于熔体流动状态的温度时会突然固化。此外，一些本发明的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的极限性能的范围变宽了，因为当有机多胺与聚二有机硅氧烷二胺和多异氰酸酯一起使用时得到扩展的组合物(expanded compositions)。这些反应物的选择与加入百分比的范围较宽，这些组合物随之变化的范围大，使得聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物具有合适的性能。这些性能可以包括剥离水平、适印性、拉伸强度和撕裂强度、透湿气速率，以及分子结构和用溶剂基合成技术不能得到的组合物。

另一方面，本发明提供一种制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的方法，该方法包括以下步骤：

- (a) 将反应物连续加入反应器中，反应物包括至少一种多异氰酸酯和至少一种多胺，其中多胺为至少一种聚二有机硅氧烷二胺或者至少一种聚二有机硅氧烷二胺和至少一种有机多胺的混合物；
- (b) 在反应器中混合反应物，
- (c) 使反应物反应，形成聚二有机硅氧烷聚脲共聚物，以及
- (d) 将聚合物从反应器中传送出去。

本发明方法中所用的较好的多异氰酸酯可用下式表示：

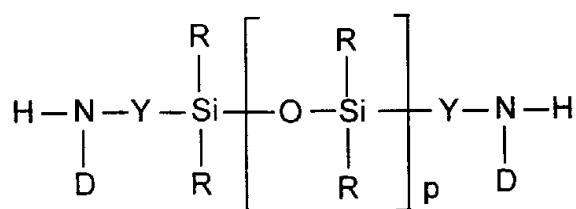


(II)

其中 Z 如上定义。

本发明方法所用的聚二有机硅氧烷二胺可用下式表示：

25



(III)

其中 R、Y、D 和 p 每个均如上定义。本发明所用的聚二有机硅氧烷二胺的数均分子量一般大于约 700。

本方法基本上是不用溶剂。一般来说，无需溶剂进行反应使得该方法比以前制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的方法对环境更有利，且该方法使得许多聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物具有独特的性能。如果必要，可以存在少量的溶剂，用来控制固态异氰酸酯、高粘度的二异氰酸酯或少量的二异氰酸酯的流动，或者用来控制辅助剂(如增粘树脂、颜料、交联剂、增塑剂填料和稳定剂)的添加，或者用来降低它们的粘度。

基本无溶剂和连续的方法的优点是能通过调节异氰酸酯与胺的比率低于和令人吃惊地远远高于 1:1，使最终材料的性能最优化。出人意料地得到高强度、可挤塑的材料，其中一部分材料具有独特的比那些用常规的溶剂聚合方法得到的材料优越得多的机械性能和流变性能。本发明连续、基本无溶剂的方法的另一优点是能在聚合后直接将聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤塑成多种形状，例如薄膜、纤维、粒料、片状、板状和管状。这样可以尽量减少聚合物的加热和剪切过程，这过程由于可能降解聚合物会降低其性能特性。

一般来说，所得的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的比浓对数粘度随着聚二有机硅氧烷二胺的分子量的增加而增加。共聚物的比浓对数粘度可以通过选择合适的异氰酸酯/胺的比率以及操作条件来改变。可得到比浓对数粘度比用常规的溶液聚合方法制备的要高得多的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物。

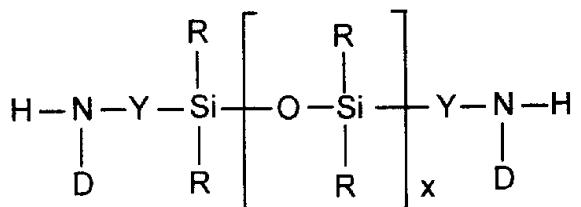
使用本发明的方法，可以得到使共聚物基本不溶于普通有机溶剂的分子量。而且，本发明的方法是连续的本体聚合方法，它还能够得到高分子量的组合物，而这通过常规的溶液聚合是得不到的，因为在溶剂介质中，生成的聚合物粘度高或是有凝胶形成。

### 较佳实施例的描述

本发明所用的聚二有机硅氧烷二胺是上式 III 范围内任何物质，包括那些数均分子量在约 700 至 150,000 范围内的，更好的是大于 1600 的。较好的硅氧烷二胺是如美国专利 No. 5,214,119(于此引用参考)所述制备的基本纯的聚二有机硅氧烷二胺。具有如此高的纯度的聚二有机硅氧烷二胺是如下制备的：将环状有机硅烷与二(氨基烷基)二硅氧烷反应，使用无水的氨基烷基官能团的硅烷醇盐催化剂如四甲铵-3-氨基丙基二甲基硅烷醇盐，用量最好少于环状有机硅氧烷的总重量的 0.15%(重量)，反应分两步进行。

特别好的聚二有机硅氧烷二胺是使用铯和铷催化剂制备的。聚二有机硅氧烷二胺的制备包括在反应条件下混合下列物质：

(1) 下式表示的胺官能团封端物：



(IV)

其中: R、 D 和 Y 每个均如上定义, x 是约 1 至 150 的整数;

5 (2) 环状硅氧烷, 其用量足以得到数均分子量大于封端物分子量的聚二有机硅氧烷二胺; 以及

(3) 催化有效量的氢氧化铯、氢氧化铷、硅烷醇铯、硅烷醇铷、聚硅烷醇铯、聚硅烷醇铷及其混合物。继续反应直至所有的胺官能团封端物基本消耗完毕。

10 然后, 通过加入挥发性的有机酸来终止反应, 形成聚二有机硅氧烷二胺的混合物, 通常含有大于约 0.01 重量百分数的硅烷醇杂质和一种或多种下列物质: 有机酸的铯盐、有机酸的铷盐、或这两者致使有机酸对催化剂有少量的摩尔过量。然后, 在反应条件下缩合反应产物中的硅烷醇基团, 形成聚二有机硅氧烷二胺, 它具有少于或等于约 0.01 重量百分数的硅烷醇杂质, 同时除去不反应的环状硅氧烷。或者, 该盐通过随后的过滤除去。

15 本发明所用的聚二有机硅氧烷二胺的例子包括但不限于聚二甲基硅氧烷二胺、聚二苯基硅氧烷二胺、聚三氟丙基甲基硅氧烷二胺、聚苯基甲基硅氧烷二胺、聚二乙基硅氧烷二胺、聚二乙烯基硅氧烷二胺、聚乙烯基甲基硅氧烷二胺、聚(5-己烯基)甲基硅氧烷二胺, 以及它们的共聚物和混合物。

20 本发明所用的有机多胺的例子包括但不限于聚氧亚烷基二胺, 如购自 Huntsman 的 D-230、-400、-2000、-4000、BU-700、ED-2001 和 EDR-148, 聚氧化亚烷基三胺, 如购自 Hunstman 的 T-3000 和 T-5000, 以及聚亚烷基如购自 Dupont 的 Dytek A 和 Dytek EP。

25 反应中不同的多异氰酸酯会改变聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的性能。例如, 如果使用聚碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯, 如 ISONATE<sup>TM</sup> 143L(购自 Dow Chemical Co.), 所得的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物与用其它二异氰酸酯制得的共聚物相比, 具有更强的耐溶剂性能。如果使用四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯, 所得的嵌段共聚物具有相当低的熔体粘度, 使其

特别适用于注模。

可以与多胺，尤其是式 III 的聚二有机硅氧烷二胺反应的任何多异氰酸酯均可用于本发明。这些二异氰酸酯的例子包括但不限于芳族的二异氰酸酯，如 2,6-甲苯二异氰酸酯、2,5-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、间亚苯基二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、亚甲基二(邻氯苯基二异氰酸酯)、亚甲基二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、聚碳化二亚胺改性的亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、(4,4'-二异氰酸酯基-3,3',5,5'-四乙基)二苯基甲烷、4,4'-二异氰酸酯基-3,3'-二甲氧基二苯基(邻联茴香胺二异氰酸酯)、5-氯-2,4-甲苯二异氰酸酯、1-氯代甲基-2,4-二异氰酸酯基苯，芳族-脂族二异氰酸酯如间苯二甲基二异氰酸酯、四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯，如 1,4-二异氰酸酯基丁烷、1,6-二异氰酸酯基己烷、1,12-二异氰酸酯基十二烷、2-甲基-1,5-二异氰酸酯基戊烷，以及环脂族二异氰酸酯如亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)、2,2,4-三甲基己基二异氰酸酯和亚环己基-1,4-二异氰酸酯以及它们的混合物。

较好的二异氰酸酯包括 2,6-甲苯二异氰酸酯、亚甲基二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、聚碳化二亚胺改性的亚甲基二苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯基-3,3'-二甲氧基联苯基(邻联茴香胺二异氰酸酯)、四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯、亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯、3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯)、1,6-二异氰酸酯基己烷、2,2,4-三甲基己基二异氰酸酯以及亚环己基-1,4-二异氰酸酯。

特别好的是四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯。使用四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯制备的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物一般具有比使用其它二异氰酸酯制备的类似共聚物更低的熔体粘度以及更高的模量。

可以与多胺，特别是式 III 的聚二有机硅氧烷二胺反应的任何三异氰酸酯均可用于本发明。这些三异氰酸酯的例子包括但不限于多官能团的异氰酸酯，如那些由缩二脲、异氰脲酸酯、加合物等制备的多官能团异氰酸酯。一些可购得的多异氰酸酯包括 Bayer 的 DESMODUR<sup>TM</sup> 和 MONDUR<sup>TM</sup> 系列以及 Dow Plastics 的 PAPI<sup>TM</sup> 系列。

较好的三异氰酸酯包括 DESMODUR<sup>TM</sup> N-3300 和 MONDUR<sup>TM</sup> 489。

胺和异氰酸酯的相对量的变化范围比用以前的方法制备的胺和异氰酸酯的相对量的变化范围宽得多。连续加入反应器的异氰酸酯与胺的摩尔比率较好的是从约 0.9:1 至 1.3:1，更好的是 1:1 至 1.2:1。

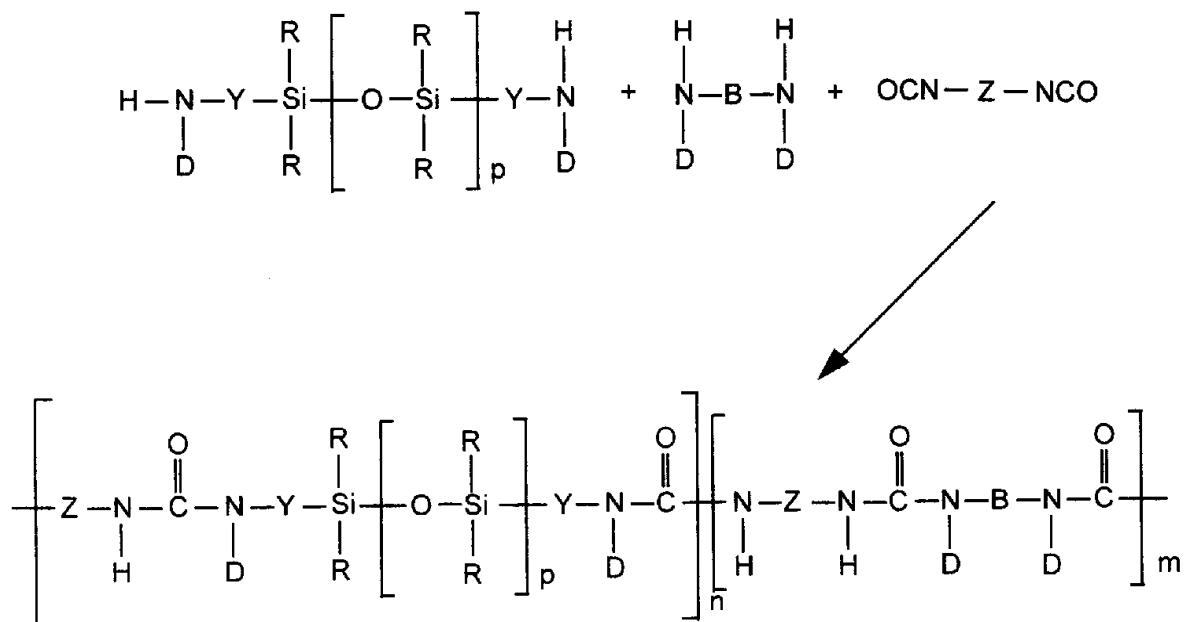


多异氰酸酯与多胺的反应一旦发生，脲键中的活性氢仍可以与过量的异氰酸酯反应。增加异氰酸酯与胺的比率，会促进缩二脲部分的生成，尤其是在高温下，这将会导致聚合物的交联。生成低量至中量的缩二脲，对剪切性能和耐抗溶剂性能是有利的。

本发明组合物还可以任选地包含各种填料和其它改性剂。填料如煅制二氧化硅、碳纤维、碳黑、玻璃珠、玻璃泡、玻璃纤维、矿物纤维、粘土颗粒、有机纤维(如尼龙、 KEVLAR<sup>TM</sup>)，金属颗粒等，在这些添加剂如果加入且加入时，不会对最终的聚合物产物的功能和官能度产生不利影响的前提下，其用量可高至每 100 份聚二有机硅氧烷脲嵌段共聚物和硅酸酯树脂中约 50 份填料。其它添加剂如染料、颜料、阻燃剂、稳定剂、抗氧化剂、相容剂、抗微生物剂(如氧化锌)、导电体、导热体(如氧化铝)、氮化硼、氮化铝以及镍颗粒等，它们可以混入这一体系，用量为组合物的约 1 至 50 体积百分数。

在本发明的方法中，反应物，包括至少一种多胺(其中该多胺是至少一种聚二有机硅氧烷二胺或者至少一种聚二有机硅氧烷二胺和至少一种有机多胺的混合物)和至少一种多异氰酸酯在反应器中混合，使得反应形成聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，然后，将该共聚物从反应器中取出。

在本发明的方法中，发生以下反应：



20

本发明组合物的性能由共聚物的分子量和结构决定。本发明方法的灵活性使之能得到有价值的材料，虽然其中一些不能完全溶解于测量比浓对数粘度或分子量溶剂中，但它们是物理性能方面非常有用的材料，还可以被挤塑加工。

本领域熟练技术人员可以预期到具体用途的最佳材料是随下列因素而变化：异氰酸酯/胺的比率、多异氰酸酯和多胺的结构、反应物加入顺序、混合速度、温度、反应器物料通过量、反应器构造和尺寸、停留时间、停留时间分布以及是否加入任何填料、添加剂或改性剂。这一方法允许分子量和结构在相当宽的范围内自由变化，因此人们可以使性能满足各种应用需要。制备本发明聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物所用的聚二有机硅氧烷二胺组分提供了一种调节所得共聚物的模量的方法。一般来说，高分子量的聚二有机硅氧烷二胺得到低模量的共聚物，而低分子量的聚二有机硅氧烷二胺得到高模量的较高级聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物。

可以为多胺和多异氰酸酯以其反应产物提供完全混合的任何反应器均适用于本发明。反应可以用分批法进行，例如使用配备有机械搅拌器的烧瓶，这应以反应产物在操作温度下有足够的粘度使混合得以进行为前提。或者反应可以用连续法进行，例如使用单螺杆挤塑机或双螺杆挤塑机。较好的反应器为刮拭表面(wiped surface)的反向或同向双螺杆挤塑机。

反应器中的温度应该足以使多异氰酸酯和多胺间的反应发生。该温度还应该足以使物料可以传送经过反应器以及任何后面的加工设备(例如供料头和模头)。要能传送反应物料，温度应宜在约 140 至 250 °C 的范围内，更好的在约 160 至 220 °C 的范围内。在反应器中的停留时间一般在约 5 秒至 8 分钟内变化，更好的在 15 秒至 3 分钟内。

停留时间取决于数种参数，包括例如反应器的长径比、混合速率、总的流率、反应物以及是否需要共混另外物质。对于在只需共混最少量或无需共混不反应组分的情况下反应所涉及的物料而言，反应可以在长径比小至 5:1 的双螺杆挤塑机中容易地进行。

使用刮拭表面的反应器时，螺线面与机筒之间最好有较紧密的间隙，间隙值一般为 0.1 至约 2 mm。所用的螺杆最好在大部分反应发生的区域全部或部分啮合或是全部或部分相刮拭。

由于多胺和多异氰酸酯间的发生的反应很快，因此两种物料最好以不变的速率加入挤塑机，尤其是当使用较高分子量的多胺(即数均分子量等于大于约 50,000)时。这一进料速率一般会减少最终产物的不希望出现的易变性。

当使用十分低流量的多异氰酸酯物流时，确保物料连续加入挤塑机的方法是使多异氰酸酯进料管线接触或几乎接触传送的螺杆的螺纹。另一个方法是利用一个连续喷注装置(continuous spray injection device)来产生细小液滴多异氰

酸酯的连续物流加入反应器中。

一般来说，在配制聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物和添加剂(如增粘树脂、无机填料或其它与聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物反应物基本不反应的物质)时，在多胺和多异氰酸酯的大部分反应发生之后，进一步将要共混的添加剂加入反应器的下游。  
5

然而，各种反应物和添加剂可以任何顺序加入，但是以添加剂的加入不会影响反应物的反应为前提。例如，一种对多异氰酸酯反应物有特别活性的添加剂一般在多异氰酸酯与多胺反应物反应之后才加入。反应物还可以同时或依次加入反应器中，可以任何次序加入。例如，多异氰酸酯物流可以用上述方式第  
10一个加入反应器中，然后，将多胺加入反应器的下游。或者，多异氰酸酯液流也可以在多胺加入反应器之后加入。

本发明方法与常规的溶液聚合制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的方法相比，具有多种优点：如(1)异氰酸酯/胺的比率能够变化，得到的材料的性能比溶液聚合的材料的性能要优越，(2)能够聚合使用溶液聚合不易制备的高分子  
15量组合物，(3)能够直接制备有形的制品，减少了加热过程，(4)能够更容易地共混入填料、增粘树脂、增塑剂及其它改性剂，以及(5)除去溶剂。

在连续法中，异氰酸酯/胺的比率可灵活改变是一个显著的优点。这一比率可以在理论值 1:1 上下十分容易地改变。在溶液中，比率远高于约 1.05:1 和  
20 低于 0.95:1 得到较低分子量的共聚物。在本发明方法中，可以制备比率高至 1.3:1 的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，该比率取决于滴定得到的聚二有机硅氧烷二胺的数均分子量。这些聚合物的比浓对数粘度远远高于那些用常规溶液方法得到的聚合物的比浓对数粘度，但这些聚合物仍可以熔融加工。这些聚合物还具有比溶液聚合的共聚物优越的机械性能。在某些比率下，所得的聚合物不溶，不可能测量比浓对数粘度，但是该材料可以熔融加工且具有很高的强度。  
25

可以制备高分子量的组合物的能力使得能得到有用的独特的组合物，而这些高分子量的组合物是不能通过溶液聚合制备的，因为生成的聚合物不溶于溶剂介质。当多胺与某些的多异氰酸酯(如聚碳化二亚胺改性的二苯基甲烷二异  
30 氰酸酯，例如 Dow Chemical Co. 产的 ISONATE<sup>TM</sup> 143L)的扩链在溶液中进行时，新生成的聚合物会从溶液中沉淀析出，因此无法形成高分子量的共聚物。当该组合物用本发明的无溶剂法制备时，形成高强度而耐溶剂的材料。用相同的方法，可用本发明的无溶剂法由两种分子量有大不相同的多胺的混合物和多异氰酸酯聚合制备的材料具有高的比浓对数粘度。

一般来说，长期暴露于热中会使聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物降解，同时导致物理性能的下降。许多溶液聚合的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物在干燥和随后的热熔融挤塑中会经历降解，这通过本发明的连续法也可以克服，因为能反应挤出的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物可以直接挤塑，从聚合反应区 5 经过模头形成有形状的制品如管状或薄膜，而无需涉及另外加热除去溶剂以及随后再加热聚合物的另外加热过程。

在多胺和多异氰酸酯的反应中除去溶剂能使反应更有效得多。使用本发明方法的平均停留时间一般比溶液聚合所需的时间短 10 至 1000 倍。如果需要，可以加入少量的不反应的溶剂，其量例如从组合物总量的约 0.5% 至约 5%。在 10 该方法中，这些溶剂作为注入其它固体物料的载体或者是为了增加加入反应室的其它低流率物料物流的稳定性。

本发明的目的、特点和优点将进一步通过以下实施例来描述，但是这些实施例中所列举的具体物料及其用量以及其它条件和细节不应被认为是过分限制本发明。所有的物质，除了另有说明和显而易见的，均可以购得或对本领域 15 熟练技术人员是熟知的。在实施例中，所有的份和百分数均以重量计，除非另外指明。所有记述的分子量均为数均分子量，单位为克/摩尔。

### 聚二有机硅氧烷和有机多胺的滴定

聚二有机硅氧烷或有机多胺的实际数均分子量通过下述的酸滴定法来测 20 定。将足以生成约 1 毫当量胺的二胺溶解于 50/50 的四氢呋喃/异丙醇中，形成 10% 的溶液。用 0.1 N 的盐酸以溴酚蓝(bromophenyl blue)作为指示剂对这一溶液滴定，以测定数均分子量。然而，当二胺是聚二有机硅氧烷二胺时，这些二胺的分子量就取决于二胺合成中所用的反应物的确切比率和汽提环状硅氧烷的程度。剩余的环状物是稀释剂，它增加聚二有机硅氧烷二胺的表观分子量。

25

### 聚二有机硅氧烷二胺的制备

#### 聚二甲基硅氧烷二胺 A

把 4.32 份二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷和 95.68 份八甲基环四硅氧烷的 30 混合物放入分批式反应器中，通氮气吹扫 20 分钟。然后，将混合物在反应器中加热至 150 °C。加入 100 ppm 50% 的含水氢氧化铯催化剂，继续加热 6 小时，直至二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷消耗完毕。将反应混合物冷却至 90 °C，在

一些三乙胺的存在下用过量乙酸中和，在高度真空下加热至少 5 小时以除去环状硅氧烷。物料冷却至环境温度，过滤除去任何形成的乙酸铯，用 0.1 N 盐酸滴定来测定数均分子量。用此步骤制得六组聚二甲基硅氧烷二胺 A。分子量为组 1: 5280，组 2: 5570，组 3: 5330，组 4: 5310，组 5: 5270 以及组 6: 5350。

5

### 聚二甲基硅氧烷二胺 B

除了使用 2.16 份二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷和 97.84 份八甲基环四硅氧烷以外，其它同聚二甲基硅氧烷二胺 A 中所述制备得到聚二甲基硅氧烷二胺。用此步骤制得两组，分子量为组 1: 10,700 和组 2: 10,500。

10

### 聚二甲基硅氧烷二胺 C

把 21.75 份聚二甲基硅氧烷二胺 A 和 78.25 份八甲基环四硅氧烷的混合物放入分批式反应器中，通氮气吹扫 20 分钟，然后将混合物在反应器中加热至 150 °C。加入 100 ppm 50% 的含水氢氧化铯催化剂，继续加热 3 小时，直至用气相色谱法观察到环状硅氧烷的平衡浓度。将反应混合物冷却至 90 °C，在一些三乙胺的存在下用过量乙酸中和，在高度真空下至少加热 5 小时以除去环状硅氧烷。物料冷却至环境温度，过滤，并用酸滴定来测定数均分子量。用此步骤制得两组聚二甲基硅氧烷二胺 C。分子量为组 1: 22,300 和组 2: 17,000。

15

### 聚二甲基硅氧烷二胺 D

除了使用 12.43 份聚二有机硅氧烷二胺 A 和 87.57 份八甲基环四硅氧烷以外，其它同聚二甲基硅氧烷二胺 C 中所述，制备得到聚二甲基硅氧烷二胺。制得两组，分子量为组 1: 37,800 和组 2: 34,800。

20

### 聚二甲基硅氧烷二胺 E

除了使用 8.7 份聚二甲基硅氧烷二胺 A 和 91.3 份八甲基环四硅氧烷以外，其它同聚二甲基硅氧烷二胺 C 中所述，制备得到聚二甲基硅氧烷二胺。制得两组，如此制得的聚二甲基硅氧烷二胺 E 的分子量为组 1: 58,700 和组 2: 50,200。

25

### 聚二甲基硅氧烷二胺 F

除了使用 4.35 份聚二甲基硅氧烷二胺 A 和 95.65 份八甲基环四硅氧烷以外，其它同聚二甲基硅氧烷二胺 C 中所述，制备得到聚二甲基硅氧烷二胺。该

聚二甲基硅氧烷二胺 F 的分子量为 105,000。

#### 聚三氟丙基甲基二甲基硅氧烷二胺 G

除了使用 8.70 份(3,3,3-三氟丙基)-甲基环状硅氧烷(Petrach 目录号 5 T2844)、4.35 份二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷和 86.96 份八甲基环四硅氧烷以外，其它同聚二甲基硅氧烷二胺 A 的制备方法所述制备得到含 10%(摩尔)的三氟丙基甲基单元和 90%(摩尔)的二甲基硅氧烷单元的聚二甲基硅氧烷二胺。该聚三氟丙基甲基二甲基硅氧烷二胺 G 的分子量为 5440。

#### 聚二甲基硅氧烷二胺 H

在通氮气吹扫和搅拌下，将 1.98 份二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷和 9.88 份八甲基环四硅氧烷放入分批式反应器中，制备聚二甲基硅氧烷二胺。将混合物加热至 91 °C，加入微量(约 0.15 份)的 3-氨基丙基二甲基四甲铵硅烷醇盐催化剂。在所得的混合物中滴加入 88.0 份八甲基环四硅氧烷，滴加时间为 5 小时。15 将反应混合物在 91 °C 再保持 7 小时，然后加热至 149 °C 30 分钟以分解催化剂。然后产物在 91 °C 和 2700 N/m<sup>2</sup>(2700 Pa)下汽提约 120 分钟，除去挥发性物质。所得的聚二甲基硅氧烷二胺 H 的分子量为 9970。

#### 聚二甲基硅氧烷二胺 I

除了将 4.42 份二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷和 22.25 份八甲基环四硅氧烷最初就放入反应器中以外，其它同聚二甲基硅氧烷二胺 H 中所述制备得到聚二甲基硅氧烷二胺。在加热后，加入 0.03 份 3-氨基丙基二甲基四甲铵硅烷醇盐催化剂和 73.30 份八甲基环四硅氧烷。制备了两组聚二甲基硅氧烷二胺 I。分子量为组 1: 4930 和组 2: 5260。

#### 聚二苯基二甲基硅氧烷二胺 J

把 75.1 份八甲基环四硅氧烷、22.43 份八苯基环四硅氧烷和 2.48 份二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷加入三颈圆底烧瓶中，该烧瓶配有机械搅拌器、静态的氮气气氛、加热油浴、温度计以及回流冷凝管。在静态的氮气气氛下，加热反应物至 150 °C，在吸气器抽真空下脱气 30 分钟后再恢复静态氮气气氛。30 把 0.02 份氢氧化铯溶液(含水 50%)加入烧瓶中，在 150 °C 继续加热 16 个小时。烧瓶冷却至环境温度，然后加入 2 ml 三乙胺和 0.38 ml 乙酸。在 100 N/m<sup>2</sup>(100 Pa)

的真空下，烧瓶保持良好搅拌，并被加热至 150 °C，在 150 °C 时保持 5 小时以除去挥发性物质。5 小时后移去加热源，将烧瓶内物质冷却至环境温度。制备了两组聚二苯基二甲基硅氧烷二胺 J。分子量为组 1-9330 和组 2-9620。

在以下的实施例中，所有的多异氰酸酯和有机多胺以得到的形式使用，异氰酸酯/胺的比率运用多异氰酸酯的分子量(由多异氰酸酯供应商所提供)和聚二有机硅氧烷以及有机多胺的分子量(分子量用酸滴定测定和/或由供应商提供)来计算。

#### 测试方法

以下测试方法用来表征以下实施例所制备的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物：

##### 比浓对数粘度

于 30 °C 用 Canon-Fenske 粘度计(No. 50P296 型号)在氯仿溶液(30 °C，浓度在 0.18 至 0.26 g/dL 之间)中测量平均比浓对数粘度(IV)。在浓度范围为 0.1 至 0.4 g/dL 时，本发明物质的比浓对数粘度基本上与浓度无关。平均比浓对数粘度取 3 次或更多次的试验的平均值。对于测量比浓对数粘度所作的任何变动，均会在具体的实施例中表示。

##### 凝胶渗透色谱法

通过凝胶渗透色谱法，使用配备有 HP 1037A 折射率检测试仪、Waters 590 泵、Waters Wisp 自动注射器和 Kariba 柱式加热炉的 HP 1090 Chronatograph 在环境温度下测量选出的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的重均分子量和数均分子量。将共聚物溶解于 DMF(含 0.05% (w/v) LiBr，浓度为 15 mg/mL)中，用 0.2 微米的尼龙过滤层过滤，将 100 微升注入 Jordi 混合床分离柱(Mixed Bed column)中。用 DMF+0.05% w/v LiBr 洗脱，洗脱速率为 0.5 ml/min。根据 Pressure Chemical Company, Pittsburgh, PA 的聚苯乙烯标样进行校准。所记载的分子量以聚苯乙烯分子量表示。

##### 机械性能

聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的机械性能测试如下：将共聚物溶解于四氢呋喃或者 50/50 的甲苯/异丙醇中制得 10% 的溶液，将溶液倒入陪替氏培养皿中，蒸发溶剂来制备厚度约为 0.4 至 1.5 mm 的薄膜。

在 INSTRON™ 1122 型号的拉伸试验机上，根据 ASTM D412-83 改进型进

行机械测试。根据 Method B(切割环状样品)来制备样品。1 型号环(周长为 5.1 cm)是通过特殊设计的精密切环机制成的。以比 0.5% 更高的精度将 INSTRON™ 模拟输出信号发送给数字式伏特计, 读数由计算机记录下来。ASTM 测试的改变如下: 十字头速率为 12.7 cm/min; 测试夹具轴(上下夹片)以每分钟 30 转的转速同向转动, 以保持整个环的应变一致。然后计算得到模量、最大应力和断裂时的伸长率。

### 实施例

#### 实施例 1-3 以及比较实施例 C1

在实施例 1 中, 将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯(DESMODUR™ W, 来自 Miles Laboratories, Inc. Pittsbrugh, PA)在氮气气氛下以 0.397 g/min(0.00152 mol/min) 的速率加入长径比为 40:1 的 18 mm 的同向双螺杆挤塑机(购自 Leistritz Corporation, Allendale, NJ)的第一段中。二异氰酸酯的进料管线与螺杆足够近, 使得每次螺纹经过均在螺杆上带上少量的二异氰酸酯, 导致此加料点以前的螺杆完全润湿, 而此加料点以后的螺杆是干燥的。挤塑机在机筒的整个长度内具有双头完全啮合的螺杆, 以每分钟 100 转的转速旋转。20 mm 长的捏合块放置在第 3 段、4 和 5 段中。将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 2, 分子量为 5570)以 8.0 g/min(0.00144 mol/min) 的速率注入第二段。每段 90 mm, 其温度分布为: 第 1 段-30 °C; 第 2 段-75 °C; 第 3 段-120 °C; 第 4 段-130 °C; 第 5 段-140 °C; 第 6 段-150 °C; 第 7 段-155 °C; 第 8 段-170 °C; 以及端盖板(endcap)-170 °C。所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成 3 mm 直径的线料, 在空气中冷却并收集。测量比浓对数粘度、模量、应力以及断裂时的伸长率。结果与 NCO:NH<sub>2</sub> 比率一起列于表 1 中。

在实施例 2 和 3 中, 除了二异氰酸酯的进料速率分别为 0.372 g/min(0.00142 mol/min) 和 0.350 g/min(0.00314 mol/min) 以外, 按实施例 1 制备并测试聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物。结果列于表 1。

在比较实施例 1 中, 在加热、和抽真空脱气下, 将 20 克聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 3, 分子量为 5330)加入 250 ml 的单颈圆底烧瓶中。然后, 加入磁力搅拌棒, 烧瓶用氩气吹扫, 再加入 170 克的二氯甲烷。一边快速搅拌二胺/二氯甲烷溶液, 一边将 1.05 克的亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯溶于 3 ml 的二氯甲烷的溶液加入其中。在加入二异氰酸酯期间, 溶液粘度增加。继续搅拌溶液 30 分钟。然后, 将聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液从烧瓶中倒入陪替氏培养皿中, 形成薄膜。测试薄膜的比浓对数粘度、模量、最大应力以及断裂时的

伸长率。结果与 NCO:CH<sub>2</sub> 比率一起列入表 1 中。

表 1

实施例	NCO:NH <sub>2</sub>	比浓对数粘度 (dl/g)	模量 (MN/m <sup>2</sup> )	最大应力 (MN/m <sup>2</sup> )	断裂时的最大 伸长率(%)
1	1.06:1	2.13	1.38	5.34	830
2	0.99:1	0.67	---	---	---
3	093:1	0.46	0.92	1.90	650
C1	1.07:1	0.50	1.16	1.92	650

表 1 中的数据表明:实施例 1 的共聚物比具有相近的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率的比较

5 实施例 1 的共聚物具有更高的比浓对数粘度和更高的强度。另外,随着二异氰酸酯相对于聚二甲基硅氧烷二胺的量的减少,比浓对数粘度、模量、最大应力和断裂时的最大伸长率也随之变小。

#### 实施例 4-16 和比较实施例 C2

10 在实施例 4 中,将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 1.32 g/min (0.00503 mol/min) 的速率加入实施例 1-3 所用的挤塑机的第 6 段中。二异氰酸酯的进料管线掠过螺纹。聚二甲基硅氧烷二胺(来自 Shin-Etsu Silicones of America, Inc., X-22-161 A, 组 110,050, 分子量为 1630)以 7.7 g/min (0.00472 mol/min) 的速率加入挤塑机的第 7 段中。螺杆是双头完全啮合,螺距为 12 mm,反向旋转的  
15 螺杆,其转速为每分钟 100 转。每段 90 mm,其温度分布为:第 1 段至第 5 段-不控制温度;第 6 段-55 °C;第 7 段-85 °C;第 8 段-150 °C;以及管端盖板-180 °C。将这样形成的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物从模头挤出。所得的挤出物直径为 3 cm,挤出物在空气中冷却并收集之。

20 在实施例 5 中,按实施例 1 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物,除了以下不同:将二异氰酸酯以 1.20 g/min (0.00458 mol/min) 的速率加入 18 mm 的挤塑机的第 6 段中。将聚二甲基硅氧烷二胺(Shin-Etsu X-22-161 A, 组 112,052, 分子量为 1620)以 7.7 g/min (0.00475 mol/min) 的速率注入挤塑机的第 7 段中。螺杆的转速为每分钟 150 转,挤塑机温度为:第 1 段至第 5 段-40 °C;第 6 段-60 °C;第 7 段-100 °C;第 8 段-154 °C;以及端盖板-170 °C。

25 在实施例 6 中,按实施例 5 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物,除了以下不同:二异氰酸酯的进料速率为 0.800 g/min (0.00305 mol/min),聚二甲基硅氧烷二胺为 PS 510(来自 Huls America Inc., Piscataway, NJ, 分子量为 2630),进料

速率为 7.7 g/min(0.00293 mol/min)。第 8 段的温度为 150 °C。

在实施例 7 中，按实施例 6 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：二异氰酸酯的进料速率为 0.762 g/min(0.00291 mol/min)。

在实施例 8 中，按实施例 1 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：二异氰酸酯的进料速率为 0.207 g/min(0.000790 mol/min)，所用的聚二甲基硅氧烷二胺为二胺 B，组 1，分子量为 10,700，二胺的进料速率为 7.9 g/min(0.000738 mol/min)。

在实施例 9 中，按实施例 8 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了二异氰酸酯的进料速率为 0.205 g/min(0.000782 mol/min)。

在实施例 10 中，按实施例 8 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了二异氰酸酯的进料速率为 0.201 g/min(0.000767 mol/min)。

在实施例 11 中，按实施例 8 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了二异氰酸酯的进料速率为 0.197 g/min(0.000752 mol/min)。

在实施例 12 中，按实施例 1 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：二异氰酸酯的进料速率为 0.112 g/min(0.000427 mol/min)，用聚二甲基硅氧烷二胺 C(分子量为 22,300)代替二胺 A，进料速率为 7.9 g/min(0.000354 mol/min)。

在实施例 13 中，按实施例 1 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：二异氰酸酯的进料速率为 0.069 g/min(0.000263 mol/min)，聚二甲基硅氧烷二胺用二胺 D(组#1，分子量为 37,800)来代替二胺 A，二胺 D 的进料速率为 8.0 g/min(0.000212 mol/min)。

在实施例 14 中，按实施例 13 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了二胺的进料速率为 0.060 g/min(0.000229 mol/min)。

在实施例 15 中，聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的制备如下：将聚二甲基硅氧烷二胺(二胺 F，分子量为 105,000)以 13.6 g/min(0.000130 mol/min)的速率注入 Leistritz 34 mm 长的 8 段的反向旋转完全啮合的双螺杆挤塑机的第 5 段中。将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 0.033 g/min(0.000126 mol/min)的速率加入敞口的第 6 段中，进料管线掠过螺杆。每段 160 mm 长，其温度分布为：第 4 段-25 °C；第 5 段-50 °C；第 6 段-75 °C；第 7 段-120 °C；第 8 段-150 °C；以及端盖板-180 °C。螺杆的转速为每分钟 25 转。

在实施例 16 中，按实施例 1 制备并测试聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯的进料速率为 0.190

g/min(0.000725 mol/min), 用 25.0%(重量)的二胺 A(组 2, 分子量为 5,570)和 75.0%(重量)的二胺 E(组 2, 分子量为 50,200)的均匀共混物(反应前一天混合)来代替二胺 A, 该二胺混合物(计算得到的数均分子量为 16,700)的进料速率为 11.3 g/min(0.000677 mol/min).

5 在比较实施例 C2 中, 将 20 克聚二甲基硅氧烷二胺 B(组 2, 分子量为 10,500)放在 250 ml 单颈圆底烧瓶中, 于加热和真空下脱气。然后, 加入磁力搅棒, 用氩气吹扫烧瓶, 再加入 170 克的二氯甲烷。一边快速搅拌二胺/二氯甲烷溶液, 一边将 0.50 克的亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯溶于 3 ml 的二氯甲烷的溶液加入其中。在加入二异氰酸酯期间, 溶液粘度增加。继续搅拌溶液 30  
10 分钟以形成聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。然后, 将聚合物溶液从烧瓶中倒入陪替氏培养皿中, 使其干燥形成薄膜。

测试实施例 4-12 中每一个所制备的材料的比浓对数粘度(IV)和机械性能, 并测试比较实施例 2 的比浓对数粘度。结果与 NCO:NH<sub>2</sub> 比率和聚二甲基硅氧烷二胺的分子量(二胺 MW)一起列于表 2 中。

15

表 2

实施例	二胺 MW	NCO:NH <sub>2</sub> 比率	比浓对数粘度(dl/g)	模量(MN/m <sup>2</sup> )	最大应力(MN/m <sup>2</sup> )	断裂时的伸长率(%)
4	1630	1.07:1	0.28	17.0	10.6	450
5	1620	0.96:1	0.19	8.69	5.70	480
6	2630	1.04:1	0.43	4.57	6.10	730
7	2630	0.99:1	0.27	3.56	5.23	680
8	10,700	1.07:1	1.52	0.68	3.46	970
9	10,700	1.06:1	0.90	0.68	2.46	820
10	10,700	1.04:1	0.75	0.60	1.54	840
11	10,700	1.02:1	0.65	0.60	1.06	470
C2	10,500	1.00:1	0.37	---	---	---
12	22,300	1.17:1	3.02	0.37	1.73	940
13	37,800	1.24:1	3.22	0.34	2.50	1170
14	37,800	1.08:1	1.31	0.19	0.59	510
15	105,000	0.97:1	2.51	0.34	0.31	500
16	5000/ 50,000	1.07:1	1.69	0.41	1.0	550

从表 2 的数据可知:二异氰酸酯/二胺的比率越高, 聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的比浓对数粘度就越大。实施例 11 和比较实施例 C2 表明:在相同的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率情况下, 用本发明无溶剂法制备的材料比用常规的溶剂法制备的材料具有高得多的比浓对数粘度。用常规的溶剂制备方法不可能制得实施例 16  
5 的产物, 因为形成的聚合物不溶于反应溶液混合物。

### 实施例 17-21

在实施例 17 中, 将聚二甲基硅氧烷二胺 D(组#1, 分子量为 37,800)以 38.5 g/min(0.00102 mol/min)的速率加入直径为 40 mm 长度为 1600 mm 的 Berstorff  
10 同向双螺杆挤塑机的第一段的后部。将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 0.301 g/min(0.00115 mol/min)的速率加入第一段的前部, NCO:NH<sub>2</sub> 的比率为 1.13:1。二异氰酸酯的进料线稍微掠过螺纹。在机筒的整个长度中, 使用双头完全啮合的螺杆, 转速为每分钟 25 转。每段 160 mm, 其温度分布为:第 1 段 -20 °C; 第 2 段-100 °C; 第 3 段-150 °C; 第 4 段至第 9 段-180 °C; 第 1 段 0-160  
15 °C; 端盖板和熔体泵(melt pump)-180 °C。将所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成 3 mm 直径的线料, 在空气中冷却并收集。

在实施例 18 中, 按实施例 17 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物, 除了螺杆的转速为每分钟 400 转。

在实施例 19 中, 按实施例 17 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物, 除了  
20 以下不同:将二胺加入第 8 段的后部, 二异氰酸酯加入第 8 段的前部, 进料管线掠过螺杆。螺杆的转速为每分钟 400 转。挤塑机的温度分布为:第 1 段-20 °C; 第 2 段至第 7 段-40 °C; 第 8 段-50 °C; 第 9 段-110 °C; 第 1 段 0-140 °C; 管端盖板和熔体泵-180 °C。

在实施例 20 中, 按实施例 17 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物, 除了  
25 以下不同:二异氰酸酯的进料管线不接触螺杆, 螺杆的转速为每分钟 400 转, 挤塑机的温度分布为:第 1 段-20 °C; 第 2 段至第 7 段-40 °C; 第 8 段-45 °C; 第 9 段-100 °C; 第 1 段 0-140 °C; 端盖板和熔体泵-180 °C。

在实施例 21 中, 按实施例 17 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物, 除了  
30 以下不同:挤塑机的温度分布为:第 1 段-20 °C; 第 2 段-100 °C; 第 3 段-170 °C; 第 4 段至第 9 段-220 °C; 第 1 段 0-200 °C; 管端盖板和熔体泵-220 °C。

每个实施例的熔体泵的温度、螺杆转速以及有效的挤塑机反应长度列于表 3。测试实施例 17-21 中每种材料的比浓对数粘度和物理性能。当将共聚物溶

解于溶剂以测试其物理性能时，在实施例 21 的共聚物中观察到凝胶状的颗粒，在测试前将其过滤除去。比浓对数粘度(IV)、模量、最大应力以及断裂时的最大伸长率均列于表 3。

表 3

实施例	泵温 (℃)	螺杆转速 (rpm)	反应长度 (L/D)	IV (dl/g)	模量 (MN/m <sup>2</sup> )	最大应力 (MN/m <sup>2</sup> )	断裂时的 伸长率(%)
17	180	25	38	1.45	0.31	0.37	410
18	180	400	38	1.59	0.33	0.39	470
19	180	400	10	1.91	0.35	0.60	650
20	180	400	10	1.79	0.34	0.52	550
21	220	25	38	1.17	0.14	0.17	560

从表 3 中的数据可见：使用相同的二胺和二异氰酸酯并保持 NCO:NH<sub>2</sub> 比率不变，可以通过改变操作条件来制备具有不同的比浓对数粘度的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。加快挤塑机中螺杆的转速能增加比浓对数粘度。对于较长的停留时间(38 L/D)，较低的温度能得到较高的比浓对数粘度。以二异氰酸酯的进料管线稍微掠过螺纹的方式加入二异氰酸酯，而不是直接将其加入段中，这样也能增加比浓对数粘度，因为这样使加料更一致，二胺和二异氰酸酯的混合更均匀。

### 实施例 22-28

在实施例 22 中，按实施例 1 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：所用的二异氰酸酯为四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯，其进料速率为 0.745 g/min(0.00305 mol/min)；二胺为 PS 510(购自 Huls America, Inc.，分子量为 2630)，其进料速率为 7.9 g/min(0.00300 mol/min)。

在实施例 23 中，聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 3)以 76.1 g/min(0.0143 mol/min)的速率注入直径为 40 mm，长度为 1600 mm 的 10 段的 Berstorff 同向双螺杆挤塑机的第 2 段中。挤塑机配有完全自刮拭的双头螺杆(self-wiping double-start screws)。将四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯以 3.97 g/min(0.0163 mol/min)的速率加入挤塑机的第 8 段中，进料管线掠过螺杆。挤塑机的螺杆转速为每分钟 100 转，每段 160 mm，其温度分布为：第 1 段-27 °C；第 2 段至第 8 段-60 °C；第 9 段-120 °C；第 1 段 0-175 °C；端盖板-180 °C。将所得的聚合物挤出成直径为 3 mm 的线料，在水浴中冷却，造粒并收集。

在实施例 24 中，95.70 克二胺 A(组 1，分子量为 5280)放在 1000 ml 三颈圆底烧瓶中，在加热和真空下脱气。然后将机械搅拌器安装在顶端，用氩气吹扫烧瓶，再加入 800 ml 的甲苯。然后，将 4.35 克四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯滴加入二胺/甲苯溶液中，滴加过程约为 2 分钟。在此滴加过程中，快速搅拌溶液。粘度增加至 1 小时以后不能再搅拌溶液的程度。接着用 60 ml 的 2-丙醇稀释溶液，使其混合过夜。然后，所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液从烧瓶中倒入陪替氏培养皿中，使其干燥形成薄膜。

在实施例 25 中，将 125 克聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 2，分子量为 5,570)加入配有机械搅拌器的 250 ml 三颈圆底烧瓶，在通氩气吹扫下加热至 185 °C。然后，滴加入 6.10 克四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯。粘度随着每一滴的滴加而稍稍上升，但仍保持易于搅拌。加完二异氰酸酯后，将热的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物倒入盘中冷却，并立刻形成薄膜。

在实施例 26 中，按实施例 23 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯的进料速率为 2.01 g/min(0.00824 mol/min)；二胺为二胺 H，分子量为 9,970，其进料速率为 75.5 g/min(0.00760 mol/min)。

在实施例 27 中，聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的制备如下：将聚二甲基硅氧烷二胺(二胺 C，分子量为 22,300)以 25.4 g/min(0.00114 mol/min)的速率加入 Leistritz 34 mm 长的 8 段反向旋转完全啮合的双螺杆挤塑机的第 5 段中。将四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯以 0.306 g/min(0.00125 mol/min)的速率加入敞口的第 6 段中，进料管线掠过螺杆。每段 120 mm 长，温度分布为：第 4 段-25 °C；第 5 段-50 °C；第 6 段-75 °C；第 7 段-120 °C；第 8 段-150 °C；以及端盖板-180 °C。螺杆的转速为每分钟 45 转。

在实施例 28 中，按实施例 4 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：二异氰酸酯为亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯和四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯的 50/50(重量)的共混合物，其进料速率为 0.425 g/min(0.00168 mol/min)；聚二甲基硅氧烷二胺为二胺 I(组 1，分子量为 4,930)，进料速率为 7.8 g/min(0.00158 mol/min)。

测量实施例 23、26、27 和 28 的产物的比浓对数粘度和物理性能。测量实施例 22、24 和 25 的比浓对数粘度。所得的结果与二胺的分子量和 NCO:NH<sub>2</sub> 比率一起列于表 4 中。

表 4

实施例	二胺 MW	NCO:NH <sub>2</sub> 比率	比浓对数粘度(dl/g)	模量(MN/m <sup>2</sup> )	最大应力(MN/m <sup>2</sup> )	断裂时的最大伸长率(%)
22	2630	1.02:1	0.50	---	---	---
23	5330	1.14:1	0.46	5.43	1.79	310
24	5280	0.98:1	0.57	---	---	---
25	5570	1.11:1	0.60	---	---	---
26	9970	1.08:1	0.83	1.75	1.25	241
27	22,300	1.08:1	2.31	0.67	1.20	750
28	4930	1.06:1	0.51	2.48	1.92	450

从表 4 的数据可知:比浓对数粘度一般随着二胺分子量的增加而增加。

表 5 表明实施例 2、实施例 23 和实施例 28 的粘度随 180 °C 时的剪切速率而变化。

5

表 5

剪切速率 (1/s)	粘度(泊)		
	实施例 2	实施例 23	实施例 28
0.10	---	83.7	---
1.00	---	82.8	---
1.58	---	82.3	---
2.51	---	81.0	---
3.98	---	80.2	---
6.31	49900	79.5	---
10.0	39900	78.9	---
15.8	31800	78.3	---
25.1	24000	76.4	5850
39.8	18300	74.9	4780
63.1	14200	71.7	3830
100	10600	68.0	2970
158	7670	---	2300
251	5410	---	1790
398	3760	---	1390
631	2560	---	1060
1000	1750	---	806
1580	1190	---	---
2510	798	---	---
3980	532	---	---

从表 5 的数据可见:由亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯制备的实施例 2 的聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物具有这类聚合物预期的剪切稀化行为。由四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯制备的实施例 23 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的粘度随着剪切速率的增加, 相对保持不变。在这一剪切速率的范围内, 实施例 23 的共聚物的粘度还比实施例 2 的共聚物的粘度低 2 至 3 个数量级, 然而这些材料的比浓对数粘度相似。由四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯制备的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的低粘度、接近牛顿行为与由亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯制备的材料的高熔体粘度、剪切稀化行为相比, 具有一定的加工优越性。由实施例 2 和 23 所用的两种二异氰酸酯的共混物制备的实施例 28 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的粘度介于实施例 2 和 23 的共聚物的粘度之间, 这表明体系的流变性能可以通过恰当地选择二异氰酸酯来进行调节。

由四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯制备的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物具有不同于其它聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的相当独特的机械性能。表 15 表明实施例 23 和 2 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物各自的剪切储能模量 ( $G'$ ) 随温度和频率而变化。这些动态力学数据是使用购自 Polymer Laboratories 的 Mark II 动态力学热分析仪在 0.8% 的应变下得到的。这些材料在 0.3、3 和 30Hz 下, 在 -150 °C 至 200 °C 的温度范围内(升温速率为 2 °C/min), 在剪切状态下测试。

表 6

	Log(储能模量)(Pa)					
	实施例 2			实施例 23		
温度(℃)	0.3Hz	3Hz	30Hz	0.3Hz	3Hz	30Hz
-150	---	---	---	7.92	7.92	7.92
-140	8.02	8.03	8.03	7.92	7.92	7.91
-130	8.02	8.02	8.03	7.92	7.91	7.91
-120	8.02	8.02	8.02	7.92	7.92	7.92
-110	7.76	7.92	7.97	7.86	7.91	7.92
-100	6.28	6.62	7.16	6.86	7.17	7.53
-90	5.94	6.05	6.26	6.40	6.51	6.77
-80	6.18	6.27	6.32	6.40	6.44	6.50
-70	7.20	7.23	7.30	6.62	6.63	6.66
-60	7.16	7.20	7.25	6.61	6.63	6.65
-50	6.69	6.73	6.74	6.49	6.52	6.53
-40	5.90	5.91	5.95	6.33	6.35	6.37
-30	5.87	5.89	5.91	6.32	6.35	6.36
-20	5.88	5.91	5.93	6.33	6.36	6.38
-10	5.90	5.93	5.96	6.34	6.37	6.40
0	5.92	5.95	5.98	6.35	6.38	6.40
10	5.92	5.97	6.00	6.36	6.39	6.41
20	5.91	5.97	6.01	6.36	6.40	6.42
30	5.88	5.97	6.02	6.36	6.40	6.43
40	5.83	5.95	6.02	6.37	6.41	6.44
50	5.76	5.91	6.00	6.37	6.42	6.45
60	5.65	5.85	5.97	6.39	6.43	6.46
70	5.54	5.77	5.93	6.41	6.44	6.47
80	5.44	5.68	5.87	6.42	6.46	6.48
90	5.34	5.57	5.80	6.44	6.47	6.49
100	5.25	5.48	5.70	6.45	6.48	6.50
110	5.14	5.40	5.61	6.45	6.49	6.51
120	5.01	5.31	5.53	6.45	6.49	6.51
130	4.83	5.21	5.45	6.44	6.48	6.50
140	4.59	5.09	5.38	6.38	6.46	6.48
150	4.29	4.94	5.29	6.25	6.34	6.39
160	3.86	4.74	5.19	4.70	5.03	5.56
170				3.80	2.45	3.57

从表 6 的数据可知:实施例 2 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的储能模量在约-50 °C 至 50 °C 的范围内稍稍上升, 然后, 在约 50 °C 以上, 共聚物开始变软, 储能模量变得与频率有关。实施例 23 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的储能模量比实施例 2 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的储能模量高, 并且在约-50 °C 至 150 °C 之间逐渐升高。在 150 °C 时, 储能模量急剧下降, 因为处于熔化转变。另外, 从 0.3 至 30Hz, 实施例 23 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的剪切储能模量与频率无关。

### 实施例 29

将实施例 23 的粒料加入 Arburg 170CMD Allrounder 150-45 注塑机中, 用刻有字的六角平板模头(hexagonal flat die)进行成型。注塑机的螺杆温度为:第 1 段-124 °C, 第 2 段-132 °C, 第 3 段-160 °C, 注嘴-162 °C。无需单独的固化步骤, 因为该聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物具有热塑高弹性能。得到的注塑样品刚一从模子中顶出马上就有很高的强度。这些样品不粘不油, 在成型操作中没有损失透明度, 而且注塑制品保存了原来模子的字的所有细节。注塑操作后样品的比浓对数粘度为 0.47 dl/g, 这表明未发生降解反应。

### 实施例 30-32 以及比较实施例 C3

在实施例 30 中, 将聚碳化二亚胺改性的亚甲基二亚苯基二异氰酸酯 (ISONATE™ 143L, 购自 Dow Chemical Co.) 以 0.298 g/min(0.00206 异氰酸酯当量/min) 的速率加入直径为 18 mm, 长度为 720 mm 的 Leistritz 反向双螺杆挤塑机的第一段中, 二异氰酸酯的进料线掠过螺纹。将二胺 A(组 3, 分子量为 5330)以 6.1 g/min(0.00114 mol/min) 的速率注入挤塑机的第 2 段中, NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 0.90:1。螺杆是双头完全啮合, 螺距为 12 mm 的螺杆, 转速为每分钟 100 转。每段 90 mm, 其温度分布为; 第 1 段-30 °C; 第 2 段-33 °C; 第 3 段-38 °C; 第 4 段-50 °C; 第 5 段-50 °C; 第 6 段-77 °C; 第 7 段-150 °C; 第 8 段-180 °C; 端盖板-180 °C。所得的挤出物, 直径为 3 cm, 在空气中冷却并收集。该聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物是耐溶剂的, 只在四氢呋喃中溶胀。产物的肖氏 A 硬度为 44。不能测量其比浓对数粘度, 因为该共聚物不溶于四氢呋喃和氯仿中。

在实施例 31 中, 将 1,6-二异氰酸酯基己烷以 0.999 g/min(0.00595 mol/min) 的速率加入直径为 34 mm, 长度为 1200 mm 的 Leistritz 反向双螺杆挤塑机的

第一段中。将二胺 I(组 2，分子量为 5260)以 29.7 g/min(0.00565 mol/min)的速率也加入挤塑机的第一段中。螺杆是双头完全啮合，螺距为 12 mm 的螺杆，转速为每分钟 75 转。每段 120 mm，其温度分布为：第 1 段-30 °C；第 2 段至第 6 段-150 °C；第 7 段-190 °C；第 8 段-220 °C；第 9 段-220 °C；第 1 段 0-180 °C；  
5 端盖板-170 °C。所得的挤出物在水浴中冷却并收集。该聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物是耐溶剂的，只在四氢呋喃中溶胀。产物的肖氏 A 硬度为 34。其比浓对数粘度不象其它实施例那样能够测量，因为该共聚物不溶于四氢呋喃和氯仿中。

在实施例 32 中，按实施例 1 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了  
10 以下不同：二异氰酸酯为异佛尔酮二异氰酸酯，其进料速率为 0.338 g/min(0.00152 mol/min)，二胺 A(组 3，分子量为 5330)，其进料速率为 8.0 g/min(0.00150 mol/min)。该材料的比浓对数粘度为 1.89 dl/g。溶液浇注薄膜的物理性能：模量为 1.52 MN/m<sup>2</sup>，拉伸强度为 3.61 MN/m<sup>2</sup>，断裂时的伸长率为 650%。  
15

在比较实施例 C3 中，96.07 克二胺 A(组 1，分子量为 5280)放在 1000 ml 三颈圆底烧瓶中，在加热和真空下脱气。然后将机械搅拌器安装在顶端，用氩气吹扫烧瓶，再加入 800 ml 的甲苯。将异佛尔酮二异氰酸酯(3.97 g)滴加入二胺/甲苯溶液中，滴加过程为 2 分钟。在此滴加过程中，快速搅拌溶液。在加入二异氰酸酯期间粘度增加；在加完二异氰酸酯后再继续搅拌溶液 2.5 小时。接着用另外的 40 ml 的 2-丙醇稀释聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液，使其混合过夜。然后，将共聚物溶液从烧瓶中倒入陪替氏培养皿中，使其干燥形成薄膜。产物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 0.98:1，比浓对数粘度为 0.53，比实施例 32 小许多。  
20

## 25        实施例 33-36

在实施例 33 中，用与制备实施例 1 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物相同的 18 mm 挤塑机制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将聚二甲基硅氧烷二胺(X-22-161-A，组 409,073，分子量为 1620，来自 Shin-Etsu Silicones of America)与亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯一起加入挤塑机的第 3 段中，其中，聚二甲基硅氧烷二胺的进料速率为 7.86 g/min(0.00485 mol/min)，亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯的进料速率为 1.27 g/min(0.00485 mol/min)。螺杆的转速为每分钟 57 转，温度分布为：第 1 段-30 °C；第 2 段-40 °C；第 3 段-58 °C；第 4 段-  
30

150 °C; 第 5 段-190 °C; 第 6 段至第 8 段-220 °C; 端盖板-220 °C。产物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1:1。肖氏 A 硬度为 43。

在实施例 34 中，按实施例 33 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将聚二甲基硅氧烷二胺(PS 510，分子量为 2,630，来自 Huls America, Inc.)与二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯一起加入挤塑机的第 4 段中，其中，聚二甲基硅氧烷二胺的进料速率为 7.93 g/min(0.00302 mol/min)，二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯的进料速率为 0.915 g/min(0.00349 mol/min)。螺杆的转速为每分钟 57 转，温度分布为：第 1 段-30 °C；第 2 段-30 °C；第 3 段-34 °C；第 4 段-53 °C；第 5 段-120 °C；第 6 段-180 °C；第 7 段-200 °C；第 8 段和端盖板-220 °C。产物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.16:1。

在实施例 35 中，按实施例 34 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：二异氰酸酯的进料速率为 0.167 g/min(0.000637 mol/min)，二胺 B(组 1，分子量为 10,700)的进料速率为 6.20 g/min(0.000579 mol/min)，它们均加入挤塑机的第 5 段中。螺杆转速为每分钟 75 转，温度分布为：第 1 段至第 3 段-30 °C；第 4 段-36 °C；第 5 段-62 °C；第 6 段-150 °C；第 7 段-200 °C；第 8 段和管端盖板-220 °C。产物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.10:1，肖氏 A 硬度为 16。

在实施例 36 中，按实施例 34 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：二异氰酸酯的进料速率为 0.0886 g/min(0.000338 mol/min)，二胺 C(分子量为 22,300)的进料速率为 6.24 g/min(0.000280 mol/min)，两者均加入挤塑机的第 5 段中。螺杆转速为每分钟 75 转，温度分布为：第 1 段至第 4 段-30 °C；第 5 段-60 °C；第 6 段-150 °C；第 7 段-200 °C；第 8 段和端盖板-220 °C。产物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.19:1，肖氏 A 硬度为 15。

实施例 33-36 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物不溶于普通的有机溶剂如四氢呋喃、氯仿、甲苯、异丙醇及其混合物中，然而所有的共聚物均可挤塑，颜色接近透明，具有相当的弹性和光滑的表面，以及触摸无油腻感。不溶性表明，存在的很高分子量的线性聚合物量为最小，可能存在支化和交联的聚合物。因此，实施例 33-36 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物材料的性能不能用以前实施例的相同方法来测量，但是这些材料是有强度、有弹性且易于加工的。高的加工温度、良好的混合、短的停留时间和任选的高的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率能得到这些强度高、不溶的、可加工的材料。

### 实施例 37-41

在实施例 37 中，将二胺 A(组 1，分子量为 5280)以 40.2 g/min(0.00761 mol/min)的速率注入直径为 34 mm，长度为 1200 mm 的 Leistritz 反向双螺杆挤塑机的第二段中；将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 1.995 g/min(0.00761 mol/min)的速率滴加入第 7 段中。在机筒的整个长度中使用双头完全啮合的螺杆，转速为每分钟 50 转。每段 120 mm，其温度分布为：第 1 段-20 °C；第 2 段至第 6 段-50 °C；第 7 段-75 °C；第 8 段-130 °C；第 9 段-160 °C；第 1 段 0-190 °C；端盖板-200 °C。对第 9 段抽真空。将所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成直径为 1 cm 的线料，在空气中冷却并收集之。物理性能见表 7。

在实施例 38 中，按实施例 37 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：将煅制二氧化硅(CAB-O-SIL™ M-7D, Cabot Corporation)以 2.22 g/min 的速率加入挤塑机的第 1 段中，螺杆转速为每分钟 100 转，第 7 段的温度为 80 °C。

在实施例 39 中，按实施例 38 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：用碳酸钙代替煅制二氧化硅以 4.95 g/min 的速率加入挤塑机的第 1 段中。碳酸钙预先在真空烘箱中于 90 °C 干燥 1 小时，然后立刻加入挤塑机中。

在实施例 40 中，按实施例 39 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了碳酸钙的进料速率为 17.9 g/min。

在实施例 41 中，按实施例 39 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：碳黑(ELFTEX™ 8GP-3199, 购自 Cabot Corporation)代替碳酸钙，进料速率为 4.72 g/min。碳黑预先在真空烘箱中于 90 °C 干燥 2 小时，然后立刻加入挤塑机中。

测量实施例 37 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物和实施例 38-41 的填充的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的肖氏 A 硬度和拉伸强度，结果列于表 7 中，其中每个的 NCO:NH<sub>2</sub> 的比率为 1:1。

表 7

实施例	添加剂	肖氏 A 硬度	模量 (MN/m <sup>2</sup> )	最大应力 (MN/m <sup>2</sup> )	断裂时的 伸长率(%)
37	无	45	1.39	3.83	630
38	5.0%(重量) <u>煅制二氧化硅</u>	40	1.74	2.02	410
39	10.5%(重量)碳酸钙	42	1.43	1.96	681
40	29.7%(重量)碳酸钙	50	1.52	1.34	502
41	10.0%(重量) 碳黑	45	2.26	3.27	420

实施例 42

在实施例 42 中，按实施例 5 制备聚三氟丙基甲基二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：二胺为二胺 G，分子量为 5,440，其中与硅氧烷相连接的有机基团中，95%(摩尔)为甲基，5%(摩尔)为三氟丙基。该氟化二胺的进料速率为 8.0 g/min(0.00147 mol/min)，亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯的进料速率为 0.403 g/min(0.00154 mol/min)。所得的产物的比浓对数粘度为 0.64 dl/g，模量为 1.08 MN/m<sup>2</sup>，拉伸强度为 2.38 MN/m<sup>2</sup>，断裂时的伸长率为 710%。

10

实施例 43

在实施例 43 中，用实施例 34 的挤塑机和螺杆结构来制备聚二甲基二苯基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。二胺(二胺 J，组 1)是聚二苯基二甲基硅氧烷二胺，其数均分子量为 9,330。将该二胺与亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯一起加入挤塑机的第 1 段中，二胺的进料速率为 6.56 g/min(0.000703 mol/min)，二异氰酸酯的进料速率为 0.204 g/min(0.000779 mol/min)。螺杆的转速为每分钟 75 转，温度分布为：第 1 段-22 °C；第 2 段-22 °C；第 3 段-50 °C；第 4 段-100 °C；第 5 段-140 °C；第 6 段和第 7 段-180 °C；第 8 段和端盖板-220 °C。产物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.11:1，肖氏 A 硬度为 16。产物不溶于四氢呋喃、氯仿以及甲苯和异丙醇的混合液，因为加工温度高和 NCO:NH<sub>2</sub> 比率高。

实施例 44

在实施例 44 中，用实施例 1 的挤塑机和螺杆结构制备聚二甲基二苯基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。制备 75 重量份的聚二甲基硅氧烷二胺 B(组 1，分子量为 10,700)和 25 重量份为二胺 J(组 2，聚(二甲基二苯基硅氧烷)二胺，分子量

为 9,620)的共混物, 共混物的数均分子量为 10,400。将二胺混合物和二环己基  
甲烷-4,4'-二异氰酸酯加入挤塑机的第五段中, 二胺的进料速率为 8.72  
g/min(0.000838 mol/min), 二异氰酸酯的进料速率为 0.217 g/min(0.000828  
mol/min)。螺杆的转速为每分钟 50 转, 温度分布为: 第 1 段至第 5 段-22 °C; 第  
5 6 段-80 °C; 第 7 段-150 °C; 第 8 段-170 °C; 端盖板-220 °C。产物的 NCO:NH<sub>2</sub>  
比率为 0.99, 肖氏 A 硬度为 32。

#### 实施例 45

在实施例 45 中, 聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的制备如下: 使用 Haake  
10 TW-100 锥形双螺杆挤塑机(购自 Haake, Inc., Paramus, N.J.), 该挤塑机有直径  
为 32-26 mm 的完全啮合螺杆(No. 5572211)。将二胺 A(组 1, 分子量为 5280)  
以 7.36 g/min(0.00139 mol/min) 的速率加入挤塑机的进料喉。将亚甲基二亚环己  
基-4,4'-二异氰酸酯以 0.387 g/min(0.00150 mol/min) 的速率也加入挤塑机的进  
料喉。螺杆的转速为每分钟 75 转。挤塑机的温度分布为: 进料喉-20 °C; 第 1  
15 段-84 °C; 第 2 段-150 °C; 第 3 段-160 °C。

用 CLOEREN™ 5 层共挤塑供料头制备三层结构层。Haake 挤塑机的端盖  
板和供料头进料的颈管保持在 160 °C。聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物作为一  
层外层被挤出。中间一层是乙烯乙酸乙烯酯(BYNEL™ CXA 2002, 购自 DuPont  
Chemical Co.), 通过直径为 34 mm, 长径比为 42:1 的 Leistritz 同向双螺杆挤塑  
20 机以 227 g/min 加工。第三层是丙烯-乙烯共聚物(SHELL™ 7CO5N, 购自 Shell  
Chemical Co.), 通过并联的两台挤塑机以总速率 530 g/min 加工, 其中, 两台  
挤塑机为: BERLYN™ 5.08 cm(2.00 in), 长径比为 30:1 的单螺杆挤塑机, Killion  
3.18 cm(1.25 in)长径比为 24:1 的单螺杆挤塑机。这四股聚合物流各自加入有  
选择塞构造的 CLOEREN™ 供料头的分隔部分, 来制备层状物流。使用 25.4  
25 cm(10.0 in)的模头将共挤塑结构物浇注成薄膜。供料头和模头的操作温度均为  
177 °C。薄膜以 68.9 m/min 的速率浇注在有橡胶辊隙的铬辊上以形成 56 微米  
厚的剥离膜。将三种压敏胶带放在聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物剥离表面上,  
用 1.13 kg(2.5 lb)的滚筒辊压 4 次。这三种压敏胶带是:#371 盒子密封带,  
#810 Scotch Brand Magic Tape®, 以及#232 蒙版粘带, 三者均购自 3M Co., St.  
30 Paul, MN. 在样品于 50% 的相对湿度和 22.2 °C 下至少保持 4 小时以后, 以 229  
cm/min(90 in/min) 的速率和 180° 的剥离角测量剥离值(peel value)。接着, 将剥  
离带放在已用乙酸乙酯彻底清洁的玻璃上, 然后用相同的步骤测量对玻璃的再

粘合值(readhesion value)。该对玻璃的再粘合值同未与共挤塑剥离材料相接触的相同剥离带的胶条对玻璃的粘合值相比较，计算得到与剥离层相接触的胶带对玻璃的再粘合相对于不与剥离层接触的胶带的粘合值的保留百分数。初始剥离值和再粘合的保留百分数见表 8。

5

表 8

	剥离值(g/in)	再粘合保留值
#371 盒子密封带	17	82%
#810 Scotch Magic Tape	21	79%
#232 蒙版粘带	38	96%

#### 实施例 46

在实施例 46 中，将四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯以 0.0753 g/min(0.000309 mol/min)的速率加入 18 mm 同向双螺杆挤塑机(长径比为 10 40:1，购自 Leistritz Corporation, Allendale, N.J.)的第五段中。挤塑机具有在机筒的整个长度内双头完全啮合的螺杆，螺杆转速为每分钟 100 转。将聚二甲基硅氧烷二胺 C，分子量为 22,300，以 6.24 g/min(0.000280 mol/min)的速率加入第五段中。每段 90 mm 长，其温度分布为：第 1 段至第 4 段-30 °C；第 5 段-50 °C；第 6 段-120 °C；第 7 段-150 °C；第 8 段-180 °C；端盖板-180 °C。将所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成直径为 3 mm 的线料，在水中冷却并造粒。然后，将粒料加入直径为 1.91 mm(3/4 inch)的单螺杆挤塑机(Haake)，螺杆转速为每分钟 85 转。挤塑机的温度分布为：第 1 段-163 °C；第 2 段-171 °C；第 3 段-179 °C。颈管和模头的温度为 179 °C。挤出物从 12.7 cm 的模头挤出，浇注成 0.3 mm 厚的薄膜。与实施例 45 一样进行剥离试验，结果列于表 9。

15  
20

表 9

	剥离值(g/in)	再粘合保留值
#371 盒子密封带	60	70%
#810 Scotch Magic Tape	24	98%
#232 蒙版粘带	89	79%

### 实施例 47

在实施例 47 中, 将聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物在内径为 7.62 cm (3.00 in), 混合长度为 20 cm (8 in) 的销式混合器(pin mixer)中制备。这一圆筒形连续混合器具有多级叶轮, 它们在固定于机筒内部的静止的销(pin)之间旋转。这些销沿混合器的长度方向以 90° 分布, 径向安装在旋转轴和机筒内部。通过对两种反应物使用注射泵来产生反应物料的正向压力(forwarding pressure)。将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 1, 分子量为 5280)在 117 °C 下, 以 157 g/min(0.0297 mol/min)的速率注入销式混合器的后部。将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 7.79 g/min(0.0297 mol/min)的速率注入销式混合器的机筒以下 10 cm 处。混合器机筒和出口管的温度设置在 180 °C。叶轮转速为每分钟 100 转。所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的比浓对数粘度为 0.36 dl/g, 模量为 0.77 MN/m<sup>2</sup>, 拉伸强度为 0.90 MN/m<sup>2</sup>, 断裂时的伸长率为 490%, 肖氏 A 硬度为 20。

### 实施例 48

在实施例 48 中, 使用与实施例 47 相同的销式混合器结构来制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 1, 分子量为 5280)加热至 160 °C, 以 166 g/min(0.0314 mol/min)的速率, 并将四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯以 7.69 g/min(0.0315 mol/min)的速率按实施例 47 注入。叶轮转速为每分钟 125 转。所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的比浓对数粘度为 0.43 dl/g, 模量为 2.71 MN/m<sup>2</sup>, 拉伸强度为 1.48 MN/m<sup>2</sup>, 断裂时的伸长率为 380%, 肖氏 A 硬度为 46。

### 实施例 49

在实施例 49 中, 聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的制备如下: 将四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯以 0.462 g/min(0.00189 mol/min)的速率加入直径为 1.91 cm(0.75 in) 的 C.W.Brabender(Type 302) 单螺杆挤塑机的排气口(第 2 段)中, 挤塑机由 Haake Rheodrive 以 5000 马达单位(motor unit)驱动。聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 1, 分子量为 5280)以分开的物流以 9.99 g/min(0.00189 mol/min)的速率也注入第 2 段中。挤塑机的温度分布为: 进料区-水冷却; 第 1 段-115 °C; 第 2 段、第 3 段和端盖板-180 °C。螺杆转速为每分钟 100 转。所得的材料是透明的, 比浓对数粘度为 0.34 dl/g。

### 实施例 50-57

实施例 50-57 说明了在本发明制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的方法中多异氰酸酯的使用。

在实施例 50 中，将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 4，分子量为 5,310)以 59.9 g/min(0.0113 mol/min)的速率加入直径为 40 mm，长度为 1600 mm 的 Berstorff 同向双螺杆挤塑机的第 8 段中。将 10 重量份的 DESMODUR N-3300(NCO 当量为 195 的多异氰酸酯，Bayer, Pittsburgh, PA 15205)和 90 重量份的亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯的混合物以 3.20 g/min(0.0236 NCO 当量/min)的速率加入第 8 段中，NCO:NH<sub>2</sub> 比率的为 1.00:1.00。二异氰酸酯进料线稍稍掠过螺纹。  
在机筒的整个长度内使用双头完全啮合的螺杆，其转速为每分钟 100 转。每段 160 mm，其温度分布为：第 1 段至第 7 段设置在 25 °C；第 8 段-60 °C；第 9 段 -120 °C；第 1 段 0-182 °C；端盖板和熔体泵-180 °C。将所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成直径为 3 mm 的线料，在空气中冷却并收集之。产物的比浓对数粘度为 0.63。

在实施例 51 中，按实施例 50 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。聚二甲基硅氧烷二胺 D(组 2，分子量为 34,800)以 61.0 g/min(0.00175 mol/min)的速率加入第 8 段中，多异氰酸酯混合物以 0.475 g/min(0.00351 NCO 当量/min)的速率加入第 8 段中，NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.00:1.00。产物的比浓对数粘度为 1.20。

在实施例 52 中，按实施例 51 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将 10 重量份的 MONDUR 489(NCO 当量为 137 的多异氰酸酯，Bayer, Pittsburgh, PA 15205)和 90 重量份的亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯的混合物以 0.462 g/min(0.00351 NCO 当量/min)的速率加入第 8 段中，NCO:NH<sub>2</sub> 比率的为 1.00:1.00。产物的比浓对数粘度为 1.12。

在实施例 53 中，按实施例 51 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将 10 重量份的 MONDUR 489(Bayer, Pittsburgh, PA 15205)和 90 重量份的亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯的混合物以 0.483 g/min(0.00367 NCO 当量/min)的速率加入第 8 段中，NCO:NH<sub>2</sub> 比率的为 1.05:1.00。产物的比浓对数粘度为 1.03。

在实施例 54 中，按实施例 50 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将聚二甲基硅氧烷二胺 F(分子量为 105,000)以 60.1 g/min(0.000572 mol/min)的速率加入第 8 段中，将 DESMOUR N-3300/亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯混合物以 0.115 g/min(0.00114 NCO 当量/min)的速率加入第 8 段中，NCO:NH<sub>2</sub> 比率的为 1.00:1.00。产物的比浓对数粘度为 1.22。

在实施例 55 中，按实施例 54 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将多异氰酸酯混合物以 0.171 g/min(0.00126 NCO 当量/min)的速率加入第 8 段中，NCO:NH<sub>2</sub> 比率的为 1.10:1.00。产物的比浓对数粘度为 1.36。

在实施例 56 中，按实施例 54 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将多  
5 异氰酸酯混合物以 0.186 g/min(0.00137 NCO 当量/min)的速率加入第 8 段中，  
NCO:NH<sub>2</sub> 比率的为 1.20:1.00。产物的比浓对数粘度为 1.64。

在实施例 57 中，按实施例 50 制备填充的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。  
10 将 3 重量份的聚二甲基硅氧烷二胺 D(组 2，分子量为 34,800)与 4 重量份的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末混合，以 103.7 g/min(0.00128 mol 二胺/min)的速率加入第 8 段中。  
将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 0.335 g/min(0.00128 mol/min)的速率  
加入第 8 段中，NCO:NH<sub>2</sub> 比率的为 1.00:1.00。产物的肖氏 A 硬度为 17。用  
ASTM 法 C518 测试得到的导热率为 0.17 W/m °K。同样制得的但不含填料的  
组合物的导热率为 0.10 W/m °K。

## 15 实施例 58-60 以及比较实施例 C4

在实施例 58 中，使用直径为 25 mm，长径比为 29.5:1 的 Berstorff 同向双  
螺杆挤塑机，第 1 段有敞口的进料孔，第 3 段有压力注射进料装置。在机筒的  
整个长度内使用双头完全啮合的螺杆，并在第 4 段的末安装 3 套 25 mm 长的捏  
合块，螺杆的转速为每分钟 100 转。各区的温度分布为：第 1 段-30 °C；第 2 段  
20 -75 °C；第 3 段-100 °C；第 4 段-125 °C；第 5 段-150 °C；第 6 段-175 °C；端盖  
板和熔体泵-190 °C；颈管-200-220 °C。原料反应物保持在氮气气氛下。

将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 1，分子量为 5280)以 12.11 g/min(0.00229  
mol/min)的速率加入第 1 段的第一部分，将 3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环  
己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯，来自 Sigma-Aldrich Corporation)以 29.39  
25 g/min(0.132 mol/min)的速率加入第 1 段的第二部分。将 2.4 重量份的 Jeffamine™  
D-400 聚氨丙基二胺(来自 Huntsman Corporation，组 #CP5205 的滴定分子  
量为 515g/mol)和 1 重量份的 Dytek A™(2-甲基-1,5-戊烷二胺，来自 DuPont，  
组 #SC94030211 的滴定分子量为 120 g/mol)的混合物以 34.17 g/min(0.130  
mol/min)的速率加入第 3 段中。NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.00:1。将所得的聚二甲基硅  
30 氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成直径为 2.5 mm 的线料，浸入冰水浴中并造粒。在  
DMF 中测量的产物的比浓对数粘度，为 1.21 dl/g；用 GPC 测得双峰分布，总  
的数均分子量 M<sub>n</sub>=3.4 × 10<sup>4</sup>。

在实施例 59 和 60 中，按实施例 58 制备并测试聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：二异氰酸酯的进料速率为 30.86 g/min(0.139 mol/min) 和 32.33 g/min(0.146 mol/min)。因此，这些组合物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.05:1 和 1.10:1。在 DMF 中测量的实施例 59 的产物的比浓对数粘度，为 1.74 dl/g(用 GPC 测得双峰分布，总的数均分子量 M<sub>n</sub>=5.1 × 10<sup>4</sup>)；在 DMF 中测量的实施例 60 的产物的比浓对数粘度为 2.91 dl/g(用 GPC 测得双峰分布，总的数均分子量 M<sub>n</sub>=7.1 × 10<sup>4</sup>)。

在比较实施例 C4 中，称重 16.0 克已在真空下加热脱气，然后用氮气吹扫的聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 5，分子量为 5270)加入一个有螺旋帽的罐中，将 29.0 克 Jeffamine™ D-400 聚氧亚丙基二胺(来自 Huntsman Corporation，组 #CP5131 的滴定分子量为 452 g/mol)和 13.8 克 Dytek A™(2-甲基-1,5-戊烷二胺，来自 DuPont，组 #SC941013J1 的分子量为 116 g/mol)加入此罐中，然后加入异丙醇，其用量足以得到最终的含 30% 固体的溶液。剧烈振荡该二胺溶液，立刻加入 41.2 克 3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯，来自 Sigma-Aldrich Corporation)，提供的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.00:1.00。通过猛烈搅拌使得该反应溶液立刻混合。可以观察到粘度立刻增加了，反应溶液用机械搅拌器进一步混合至少 2 小时。然后，将聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物倒入盘中，蒸发除去溶剂，得到产物。在 DMF 中测得的产物的比浓对数粘度为 1.57 dl/g。实施例 58-60 和比较实施例 C4 表明：NCO:NH<sub>2</sub> 比率大于 1 得到的比浓对数粘度比相同溶剂制备的组合物的比浓对数粘度来得大。

### 实施例 61

在实施例 61 中，使用直径为 40 mm 长径比为 40:1 的 Berstorff 同向双螺杆挤塑机，它在第 5 段和第 8 段上有敞口的进料孔。使用双头完全啮合的螺杆，从第 5 段至第 1 段 10 有捏合块和在第 6 段-7 和第 9 段-10 中加入反转元件(reverse elements)，螺杆的转速为每分钟 100 转。每段 160 mm，其温度分布为：第 1 段-20 °C；第 2 段至第 5 段-30 °C；第 6 段-50 °C；第 7 段-75 °C；第 8 段-100 °C；第 9 段-125 °C；第 1 段 0-150 °C；端盖板-150 °C；熔体泵-170 °C。将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 1，分子量为 5280)以 1.84 g/min(0.000348 mol/min) 的速率加入第 5 段的第一部分。将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯(DESMODUR W，来自 Miles Laboratory)以 7.46 g/min(0.0285 mol/min) 的速率

加入第 5 段的最后部分。将 15.3 重量份的 Jeffamine<sup>TM</sup> ED-2001 聚氧亚烷基二胺(来自 Huntsman Corporation, 滴定分子量为 2155 g/mol)和 1 重量份的 Dytek EP<sup>TM</sup>(1,3-二氨基戊烷, 来自 DuPont , 分子量为 102 g/mol)的共混物以 27.03 g/min(0.0281 mol/min)的速率加入第 8 段中。NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.00:1。将聚二  
5 甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料得到产物, 通过 GPC 分析, 其 M<sub>n</sub>=7.0 × 10<sup>4</sup>。

用改进的 ASTM E 96-80 技术来测量湿气垂直透过速率(MVPR<sub>up</sub>)。将聚二  
10 甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶解于异丙醇中形成含 20% 固体的溶液, 并浇注成  
薄膜。将直径为 35 mm, 厚度为 0.025 cm 的样品薄膜夹在两片轴向对准的具  
有直径为 2.54 cm 的孔洞的箔胶粘剂环的胶粘表面中间。拉伸样品以确保形成  
平整、无皱褶、无空隙的箔/样品/箔层压制品。将一个 4 盎司(0.14 L)的玻璃罐  
15 注满蒸馏水, 并配上一个有直径为 3.8 cm 的孔洞的螺旋帽, 螺旋帽中有一个与  
孔洞同心对准的橡皮垫圈, 其外径为 4.445 cm, 内径为 2.84 cm。把箔/样品/  
箔层压制品同心地放在橡皮垫圈上, 将该含样品的组件较松地旋在罐上。然后,  
15 组件内的样品在 40 °C, 相对湿度为 20% 的室中平衡 4 小时后取出称重,  
精确至约 0.01 克(W<sub>1</sub>)。然后, 将螺旋帽紧紧地旋在罐上并避免使样品凸起不平,  
将组件立刻放回室中, 18 个小时后取出称重, 精确至约 0.01 克(W<sub>2</sub>)。然后,  
根据下式计算层压样品的 MVTR<sub>up</sub>:

20 
$$MVTR_{up} = (W_1 - W_2)(4.74 \times 10^4)/t$$

其中, t 定义为 W<sub>1</sub> 和 W<sub>2</sub> 之间的时间, 单位为小时。此后记载的数值是三  
次样品测试的平均值。该聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的 MVTR<sub>up</sub> 为 5839  
g/m<sup>2</sup>/24h。

25

#### 实施例 62 和比较实施例 C5

在实施例 62 中, 用实施例 58 所述的挤塑方法制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌  
段共聚物, 除了以下不同: 将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 5, 分子量为 5270)以  
12.11 g/min(0.00230 mol/min)的速率加入第 1 段的第一部分, 将亚甲基二亚环  
30 己基-4,4'-二异氰酸酯(DESMODUR W, 来自 Miles Laboratory)以 33.38  
g/min(0.127 mol/min)的速率加入第 1 段的第二部分。将 2.9 重量份的 Jeffamine<sup>TM</sup>  
D-400 聚氧亚丙基二胺(来自 Huntsman Corporation, 组 #CP5205 的滴定分子

量为 515 g/mol)和 1 重量份的 Dytek A<sup>TM</sup>(2-甲基-1,5-戊烷二胺, 来自 DuPont, 组 #SC94030211 的滴定分子量为 120 g/mol)的共混物以 32.51 g/min(0.1165 mol/min)的速度注入第 3 段中。NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.07:1。将所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成直径为 2.5 mm 的线料, 浸入冰水浴中并造粒。所得的产物并不完全溶于普通的有机溶剂, 这表示存在具有相当高的分子量的部分, 因此既不能进行比浓对数粘度的测量, 也不能进行 GPC 测量。

在比较实施例 C5 中, 称重 80.0 克已在真空下加热脱气, 然后用氮气吹扫的聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 5, 分子量为 5270)加入一个有螺旋帽的罐中。将 160.0 克 Jeffamine<sup>TM</sup> D-400 聚氧亚丙基二胺(来自 Huntsman Corporation, 组 #CP5131 的滴定分子量为 452 g/mol)和 50.11 克 Dytek A<sup>TM</sup>(2-甲基-1,5-戊烷二胺, 来自 DuPont, 组 #SC941013J1 的分子量为 116 g/mol)加入此罐中, 然后加入异丙醇, 其用量足以得到最终的含 20% 固体的溶液。剧烈振荡该溶液, 立即加入 209.89 克亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯(DESMODUR W, 来自 Miles Laboratory), 提供的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.00:1。通过猛烈搅拌使得该反应溶液立刻混合。可以观察到粘度立刻增加了, 并且由形成的聚合物产生混浊的反应溶液。继续通过机械搅拌器搅拌, 得到最终反应溶液是混浊的和反应器被基本不溶的残渣所包敷。因此与实施例 62 详述的方法比较, 本溶剂基方法不能很好地制备所述的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物组合物。

## 20      实施例 63

在实施例 63 中, 按实施例 58 使用直径为 25 mm 的 Berstorff 同向双螺杆挤塑机, 并作以下改动: 螺杆转速为每分钟 50 转, 构造为双头完全啮合的螺杆与部分啮合的螺杆结合使用, 且在第 2 段、 3 和第 4 段的末安装三套 25mm 长的捏合块, 并在第 4 段捏合块的后面安装反转元件。在第 1 段和第 3 段上有敞口的进料孔。每段的温度分布为: 第 1 段-30 °C; 第 2 段和第 3 段-75 °C; 第 4 段-100 °C; 第 5 段和第 6 段-120 °C; 端盖板、 熔体泵和颈管-120 °C。原料反应物保持在氮气气氛下。将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 1, 分子量为 5280)以 0.38 g/min(0.0000720 mol/min)的速率加入第 1 段的第一部分, 将 3-异氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯(异佛尔酮二异氰酸酯, 来自 Sigma-Aldrich Corporation)以 1.77 g/min(0.00797 mol/min)的速率加入第 1 段的第二部分。将 25.2 重量份的 Jeffamine<sup>TM</sup> DU-700 聚氧亚丙基二胺(来自 Huntsman Corporation, 分子量为 927 g/mol)和 1 重量份的 Dytek A<sup>TM</sup>(2-甲基-1,5-戊烷二

胺, 来自 DuPont, 分子量为 116 g/mol)的共混物以 5.51 g/min(0.00753 mol/min)的速率加入第 3 段中。 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.05:1。

用配有 A-B-C 选择塞的 CLOEREN™ 3 层共挤塑供料头制备三层结构层, 且结构层在 150-170 °C 下加热。聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物作为外层以 7.6 g/min 的速率被挤出在压延辊(cast roll)(铬, 18 °C)上。核心层是 20 重量份的乙烯-丙烯酸共聚物(DOW Primacor™ 3440)和 80 重量份的聚丙烯(EXXON PP 3445)的共混物, 通过 BERLYN™ 5.08 cm(2.00 in), 长径比为 30:1 的单螺杆挤塑机以 605 g/min 产率加工。底层为聚丙烯(FINA PP 3576X), 通过直径为 34 mm, 长径比为 42:1 的 Leistritz 同向双螺杆挤塑机以 189 g/min 产率加工。这三股聚合物流各自加入 CLOEREN™ 供料头的分隔部分, 使用 45.7 cm(18.0 in)的模头将共挤塑结构物以 38.1 m/min 的速率浇注在铬骤冷辊上以形成 58.4 微米厚的剥离膜。然后, 按实施例 45 将这些薄膜与一系列压敏胶带(来自 3M)一起进行测试, 并有以下改动: 胶带放在聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物剥离表面上, 用 2.0 kg(4.5 lb)的滚筒辊压 4 次, 并在 50% 的相对湿度和 21.1 °C 下至少空调 4 小时。依次用异丙醇、庚烷和甲基乙基酮彻底清洁玻璃, 在其上测量再粘合保留值。测得的初始剥离值(N/dm)和再粘合保留值(%)为:#351 Monta (24 N/dm 和 91%); #375 Scotch™ 盒子密封带(3.9 N/dm 和 95%); 以及#850 Scotch™ Book Tape(9.7 N/dm 和 83%)。

## 20      实施例 64

在实施例 64 中, 使用与实施例 58 相同的直径为 25 mm 的 Berstorff 同向双螺杆挤塑机, 并作以下改动: 在第 1 段使用双重注射孔, 在第 3 段和第 4 段使用单注射孔。在机筒的整个长度内使用双头完全啮合的螺杆, 并在第 5 段的末安装 2 套 25 mm 长的捏合块, 螺杆的转速为每分钟 125 转。将聚二甲基硅氧烷二胺 C(组 1, 分子量为 22,300)以 11.35 g/min(0.000509 mol/min)的速率加入第 1 段的第一部分, 将 60 重量份的亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯(DESMODUR W, 来自 Miles Latoratory)和 40 重量份的四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯(来自 Cytec)的混合物以 30.85 g/min(0.121 mol/min)的速率加入第 1 段的第二部分。将 Jeffamine™ D-400 聚氨亚丙基二胺(来自 Huntsman Corporation, 组 #2828566 的分子量为 466 g/mol)以 24.97 g/min(0.0536 mol/min)的速率加入第 3 段中。Dytek A™(2-甲基-1,5-戊烷二胺, 来自 DuPont, 组 #SC950419J01 的分子量为 116 g/mol)以 7.87 g/min(0.0678 mol/min)的速率注

入第 4 段中。所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 0.99:1，将该共聚物挤出成直径为 2.5 mm 的线料，浸入冰水浴中并造粒得到产物。所得产物用 GPC 分析，M<sub>n</sub>=5.9 × 10<sup>4</sup>。

该聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的剥离性能测试可以在将其溶剂涂覆 (2.5% 固体在异丙醇中) 在聚丙烯上之后，或者在其与聚丙烯(7C05N)/乙烯-丙烯酸共聚物(Dow Primacor<sup>TM</sup> 3440)共混物共挤塑之后进行。在恒温(21 °C)和恒湿(50% 相对湿度)的房间内，使用恒定速率的 Instron<sup>TM</sup> 拉伸试验机进行 PSTC-5 改进型的剥离粘合试验。薄膜测试样品用双面胶带牢牢地粘在一块 2" × 5" (5.1 cm × 12.7 cm) 的钢板上。将一条 1"(2.54 cm) 宽的压敏胶带(SIS 基嵌段共聚物热熔 PSA-52% Kraton<sup>TM</sup> 4433, 47% Wingtack<sup>+TM</sup>, 1% ShellFlex<sup>TM</sup> 油)粘在测试样品的剥离表面上，用 4.51 lb(2000 g) 的硬橡胶滚筒辊压两次。然后，用 Instron<sup>TM</sup> 夹住胶带的自由端，以 12 in/min(30.5 cm/min) 的速率以 90° 角从测试样品表面剥离。所得的结果取 2 至 4 次独立测试的平均值。本实施例所述的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的初始剥离力值，溶剂涂覆的为 2.9 N/dm，共挤塑膜为 3.7 N/dm。

### 实施例 65

在实施例 65 中，按实施例 61 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下改动：将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯(DESMODUR W，来自 Miles Laboratory)以 6.71 g/min(0.0256 mol/min) 的速率加入第 5 段的最后部分。将 52.1 重量份的 Jeffamine<sup>TM</sup> DU-700 聚氨亚烷基二胺(来自 Huntsman Corporation，滴定分子量为 927)和 1 重量份的 Dytek EP<sup>TM</sup>(1,3-二氨基戊烷，来自 DuPont，分子量为 102)的混合物以 27.03 g/min(0.0336 mol/min) 的速率加入第 8 段中。接着，将第四进料物流与四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯(购自 Cytec)以 2.09 g/min(0.00857 mol/min) 的速率加入第 8 段中。聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.01:1，将该共聚物挤出成线料得到产物，产物用 GPC 分析，M<sub>n</sub>=6.0 × 10<sup>4</sup>。

### 实施例 66

在实施例 66 中，按实施例 58 使用直径为 25 mm 的 Berstorff 同向旋转双螺杆挤塑机，并作以下改动：螺杆转速为每分钟 100 转，构造为双头完全啮合的螺杆与部分啮合的螺杆结合使用，且在第 4 段的头部安装一套 25mm 长的捏合

块，并在第 5 段的末安装三套。每段的温度分布为：第 1 段-30 °C；第 2 段-75 °C；第 3 段-100 °C；第 4 段-125 °C；第 5 段-150 °C；第 6 段-175 °C；端盖板和熔体泵-175 °C；颈管-190 °C。原料反应物保持在氮气气氛下。将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 1，分子量为 5280)以 4.84 g/min(0.000917 mol/min)的速率加入第 1  
5 段的第一部分，将四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯(来自 Cytec)以 3.19 g/min(0.0131 mol/min)的速率加入第 1 段的第二部分。将 Jeffamine™ D-4000 聚  
10 氧亚丙基二胺(来自 Huntsman Corporation，组 #513-1-0393-0594 的滴定分子量为 4660 g/mol)以 29.09 g/min(0.00624 mol/min)的速率加入第 3 段中，并将 Dytek A™(2-甲基-1,5-戊烷二胺，来自 DuPont，组 #SC94030211 的滴定分子量为 117 g/mol)以 0.687 g/min(0.00587 mol/min)的速率注入第 4 段中。所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.00:1，将该共聚物挤出成线料得到产物。产物用 GPC 分析，M<sub>n</sub>=5.9 × 10<sup>4</sup>。  
15

### 实施例 67

在实施例 67 中，按实施例 64 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下不同：

将聚二甲基硅氧烷二胺 C(组 2，分子量为 17,000)以 11.35 g/min(0.000668 mol/min)的速率注入第 1 段的第一部分，将 80 重量份的四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯(来自 Cytec)和 20 重量份的亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯(DESMODUR W，来自 Miles Latorium)的共混物以 39.37 g/min(0.159 mol/min)  
20 的速率注入第 1 段的第二部分。将 Jeffamine™ D-400 聚氧亚丙基二胺(来自 Huntsman Corporation，组 #5J708 的分子量为 466 g/mol)以 7.57 g/min(0.0162 mol/min)的速率注入第 3 段中。将 Dytek A™(2-甲基-1,5-戊烷二胺，来自 DuPont，组 #SC950512J01 的分子量为 116 g/mol)以 16.78 g/min(0.145 mol/min)  
25 的速率注入第 4 段中。所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 0.93:1，将该共聚物挤出成直径为 2.5 mm 的线料，浸入 Fluorinert™/干冰浴中并造粒得到产物。在二甲基甲酰胺中测量的产物的比浓对数粘度，为 0.17 dl/g。  
30

### 实施例 68

在实施例 68 中，按实施例 61 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，除了以下改动：将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯(DESMODUR W，来自 Miles

Laboratory)以 8.95 g/min(0.0342 mol/min)的速率加入第 5 段的最后部分。将 Jeffamine<sup>TM</sup> DU-700 聚氧亚烷基二胺(来自 Huntsman Corporation, 滴定的分子量为 927)以 27.03 g/min(0.0292 mol/min)的速率加入第 8 段中。聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.16:1, 将该共聚物挤出成线料得到产物,  
5 通过 GPC 分析, 其 M<sub>n</sub>=5.7 × 10<sup>4</sup>。

### 实施例 69

在实施例 69 中, 在如实施例 1 的 18mm Leistritz 挤塑机中制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物, 除了以下改动: 每段 90mm, 其温度分布为: 第 1 段至第 3  
10 段-30 °C; 第 4 段-50 °C; 第 5 段-80 °C; 第 6 段-150 °C; 第 7 段-180 °C; 第 8  
段-190 °C; 端盖板-195 °C。聚二甲基硅氧烷二胺 E(组 2, 分子量为 50,200)和  
Dytek A<sup>TM</sup>(2-甲基-1,5-戊烷二胺, 来自 DuPont)的 1:1(摩尔)共混物以 6.16  
g/min(0.000242 mol/min)的速率加入挤塑机的第 1 段中, 挤塑机的螺杆转速为  
每分钟 75 转。将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯(DESMODUR W, 来自  
15 Miles Laboratory)以 0.0635 g/min(0.000242 mol/min)的速率加入第 4 段中。所得  
的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.00:1, 将该共聚物挤  
出成直径为 3mm 的线料, 在空气中冷却并收集。所得的产物并不完全溶于普  
通的有机溶剂, 这表示存在具有相当高的分子量的部分, 因此既不能进行比浓  
对数粘度的测量, 也不能进行 GPC 测量。将厚度为 1mm 的膜在 180 °C 下热压  
20 2 分钟, 并测试机械性能。样品的模量为 0.25 MN/m<sup>2</sup>, 最大应力为 0.19 MN/m<sup>2</sup>,  
断裂时的伸长率为 180%。

### 实施例 70

在实施例 70 中, 将聚二甲基硅氧烷二胺 A(组 6, 分子量为 5,350)以 30.0  
25 g/min(0.0112 当量胺/min)的速率, 亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 1.87  
g/min(0.0143 当量异氰酸酯/min)的速率加入直径为 25mm 长度为 737.5 mm 的  
Berstorff 同向双螺杆挤塑机的第 1 段中。将 Texaco Jeffamine T-5000 三胺以 5.03  
g/min(0.00302 当量胺/min)的速率加入第 3 段中, 提供的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为  
1.00:1.00。  
30

### 实施例 71

在实施例 71 中, 按实施例 70 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将二

异氰酸酯以 2.05 g/min(0.0150 NCO 当量/min)的速率加入第 3 段中，提供的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.05:1.00。

### 实施例 72

5 在实施例 72 中，按实施例 70 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物。将二异氰酸酯以 2.05 g/min(0.0157 当量 NCO/min)的速率加入第 3 段中，提供的 NCO:NH<sub>2</sub> 比率为 1.10:1.00。

实施例 70-72 只是部分溶解于普通的有机溶剂中，这表明所得聚合物交联程度高。

10 对于本领域的技术人员而言，在不偏离本发明的范围和精神的情况下，显然可以对本发明作各种改动和变化，这些改动和变化不应受本说明书所例举的内容限制。