

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：9712>44f

※ 申請日期：97. 6. 16

※IPC 分類：C08G 77/455 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物

POLYDIORGANOSILOXANE POLYOXAMIDE COPOLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商3M新設資產公司

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY

代表人：(中文/英文)

羅伯特 W 史普拉格

SPRAGUE, ROBERT W.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國明尼蘇答州聖保羅市3M中心

3M CENTER, SAINT PAUL, MINNESOTA 55133-3427, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 奧卓 安 雪爾曼
SHERMAN, AUDREY ANNE
2. 史戴芬 艾倫 強森
JOHNSON, STEPHEN ALLAN
3. 克萊葛 艾德華 漢曼
HAMER, CRAIG EDWARD
4. 溫蒂 喬 溫克勒
WINKLER, WENDI JO

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 美國 U.S.A.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年06月22日；11/821,596

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明描述聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物及製造該等共聚物之方法。

【先前技術】

矽氧烷聚合物具有主要來源於矽氧烷鍵之物理及化學特徵之獨特性質。該等性質包括低玻璃轉移溫度、熱穩定性及氧化穩定性、對紫外線輻射之抗性、低表面能及疏水性、對許多氣體之高滲透性及生物相容性。然而矽氧烷聚合物通常缺乏拉伸強度。

矽氧烷聚合物之低拉伸強度可藉由形成嵌段共聚物來改良。一些嵌段共聚物含有"軟"矽氧烷聚合嵌段或區段及多種"硬"嵌段或區段中之任一種。聚二有機矽氧烷聚醯胺及聚二有機矽氧烷聚脲為嵌段共聚物實例。

聚二有機矽氧烷聚醯胺已藉由使胺基封端聚矽氧與短鏈二羧酸進行縮合反應來製備。或者，該等共聚物已藉由使羧基封端聚矽氧與短鏈二胺進行縮合反應來製備。因為聚二有機矽氧烷(例如聚二甲基矽氧烷)及聚醯胺通常具有顯著不同之溶解度參數，所以可難以發現用於製造基於矽氧烷之聚醯胺之反應條件，該等反應條件產生高聚合度，尤其對聚有機矽氧烷區段之較大同系物而言。許多已知基於矽氧烷之聚醯胺共聚物含有相對短的聚二有機矽氧烷(例如聚二甲基矽氧烷)區段，諸如具有不大於30個二有機矽氧烷氧基(例如二甲基矽氧烷氧基)單元之區段，或聚二有機矽

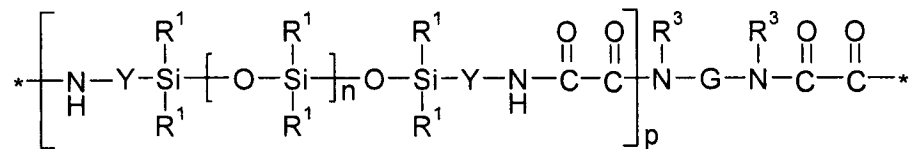
氧烷區段於共聚物中之量相對低。亦即，聚二有機矽氧烷(例如聚二甲基矽氧烷)軟質段於所得共聚物中之分數(亦即，以重量計之量)傾向於較低。

聚二有機矽氧烷聚脲為另一類型之嵌段共聚物。儘管該等嵌段共聚物具有許多合意特徵，但是其中一些當經受諸如250°C或更高之高溫時傾向於降解。

【發明內容】

本發明提供聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物及製造該等共聚物之方法。製造該等共聚物之方法涉及使用包括至少一個聚二有機矽氧烷區段及至少兩個乙二醯胺基之前驅物。所得共聚物具有複數個乙二醯胺基及胺基乙二醯胺基(例如，乙二醯胺基可為胺基草醯胺基之部分)。與許多已知聚二有機矽氧烷聚醯胺共聚物相比較，該等聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物可含有相對大分數之聚二有機矽氧烷區段。聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物可通常經受高達250°C或更高之高溫而無明顯降解。

在第一態樣中，提供含有至少兩個式I重複單元之共聚材料。



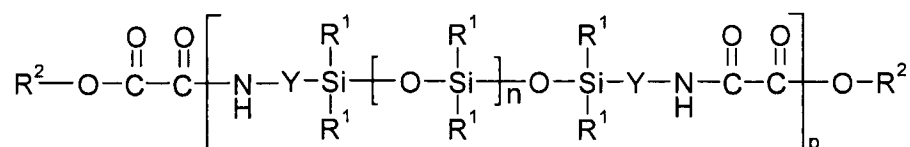
I

在該式中，各R¹獨立地為烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基，或經烷基、烷氧基或鹵基取代之芳基。各Y獨立地

為伸烷基、伸芳烷基或其組合。下標 n 獨立地為 0 至 1500 之整數且下標 p 為 1 至 10 之整數。基團 G 為二價基團，其為等於式 $R^3HN-G-NHR^3$ 之二胺減去兩個 $-NHR^3$ 基團（亦即，胺基）之殘基單元。基團 R^3 為氫或烷基或 R^3 連同 G 及其兩者所連接之氮一起形成雜環基。各星號指示重複單元與諸如另一重複單元之另一基團之連接位置。

共聚材料係自包括以下各物之組分製備：

a) 式 II 前驅物；及



II

b) 具有兩個一級胺基、兩個二級胺基或一個一級胺基及一個二級胺基之二胺。

式 II 前驅物與二胺之莫耳比小於 1:1.20 或大於 1:0.80。在某些較佳實施例中，莫耳比在小於 1:1.20 下至 1:2.00 且包括 1:2.00 之範圍內。在某些其他實施例中，莫耳比在大於 1:0.80 上至 1:0.50 且包括 1:0.50 之範圍內。以不等莫耳比將組分 a 及 b 混合在一起將使得形成兩種類型之寡聚材料，該等材料可用作較大聚合物之前驅物：具有胺末端之寡聚前驅物；及具有經乙二醯基胺基封端之聚二有機矽氧烷區段之寡聚前驅物。

二胺為具有式 $R^3HN-G-NHR^3$ ，其中 G 為二價基團，其為等於該式之二胺減去兩個 $-NHR^3$ 基團（亦即，胺基）之殘基

單元。基團 R^3 為氫或烷基或 R^3 連同 G 及其兩者所連接之氮一起形成雜環基。

在式 II 中，各 R^1 獨立地為烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基，或經烷基、烷氧基或鹵基取代之芳基。各 R^2 獨立地為烷基、鹵烷基、芳基，或經烷基、烷氧基、鹵基或烷氧基羰基取代之芳基。各 Y 獨立地為伸烷基、伸芳烷基或其組合。下標 n 獨立地為 0 至 1500 之整數且下標 p 為 1 至 10 之整數。

在第三態樣中，提供含有具有至少兩個式 I 重複單元之共聚物之物品。

可設想該等熱塑性材料適用於許多應用：用於密封劑、黏著劑中，作為用於纖維之材料，作為塑膠添加劑，例如作為抗衝擊改質劑或阻燃劑，作為用於消泡劑調配物之材料，作為高效能聚合物(熱塑性塑膠、熱塑性彈性體、彈性體)，作為用於電子組件之包裝材料，用於絕緣材料或屏蔽材料中，用於電纜護套中，用於防汙材料中，作為用於洗滌、清潔或拋光產品之添加劑，作為用於人體護理組合物之添加劑，作為用於木材、紙張及木板之塗層材料，作為脫模劑，作為醫學應用(諸如隱形眼鏡)中之可生物相容性材料，作為用於紡織品纖維或紡織織品之塗層材料，作為用於天然物質(諸如皮革及獸皮)之塗層材料，(例如)作為用於膜之材料及作為用於光活性系統之材料，例如，用於微影技術、光學資料固定或光學資料傳輸。

定義

術語"一"及"該"可與"至少一"互換使用以意謂所述要素中之一或多者。

術語"烯基"係指為烯之基團之單價基團，其為具有至少一個碳-碳雙鍵之烴。烯基可為直鏈、支鏈、環狀或其組合且通常含有2至20個碳原子。在一些實施例中，烯基含有2至18、2至12、2至10、4至10、4至8、2至8、2至6或2至4個碳原子。烯基實例包括乙烯基、正丙烯基及正丁烯基。

術語"烷基"係指為烷之基團之單價基團，該烷為飽和烴。烷基可為直鏈、支鏈、環狀或其組合且通常具有1至20個碳原子。在一些實施例中，烷基含有1至18、1至12、1至10、1至8、1至6或1至4個碳原子。烷基之實例包括(但不限於)甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、環己基、正庚基、正辛基及乙基己基。

術語"伸烷基"係指為烷之基團之二價基團。伸烷基可為直鏈、支鏈、環狀或其組合。伸烷基通常具有1至20個碳原子。在一些實施例中，伸烷基含有1至18、1至12、1至10、1至8、1至6或1至4個碳原子。伸烷基之基團中心可在同一碳原子上(亦即亞烷基)或在不同碳原子上。

術語"烷氧基"係指R為烷基之式-OR之單價基團。

術語"烷氧基羰基"係指式-(CO)OR之單價基團，其中R為烷基且(CO)表示具有連接於具有雙鍵之氧之碳的羰基。

術語"芳烷基"係指式 $-R^a-Ar$ 之單價基團，其中 R^a 為伸烷基且 Ar 為芳基。亦即，芳烷基為經芳基取代之烷基。

術語"伸芳烷基"係指式 $-R^a-Ar^a-$ 之二價基團，其中 R^a 為伸烷基且 Ar^a 為伸芳基(亦即伸烷基與伸芳基鍵結)。

術語"芳基"係指為芳族及碳環之單價基團。芳基可具有1至5個與芳族環連接或稠合之環。其他環結構可為芳族、非芳族或其組合。芳基之實例包括(但不限於)苯基、聯二苯、聯三苯、蔥基(anthryl)、萘基、芴基、蔥醌基、菲基、蔥基(anthracenyl)、芘基、芘基及蒽基。

術語"伸芳基"係指為碳環及芳族之二價基團。基團具有1至5個連接、稠合或其組合之環。其他環可為芳族、非芳族或其組合。在一些實施例中，伸芳基具有至多5個環、至多4個環、至多3個環、至多2個環或1個芳族環。舉例而言，伸芳基可為伸苯基。

術語"芳氧基"係指 Ar 為芳基之式 $-OAr$ 之單價基團。

術語"羰基"係指式 $-(CO)-$ 之二價基團，其中碳原子連接於具有雙鍵之氧原子。

術語"鹵基"係指氟基、氯基、溴基或碘基。

術語"鹵烷基"係指至少一個氫原子已經鹵基置換之烷基。一些鹵烷基為氟烷基、氯烷基或溴烷基。

術語"伸雜烷基"係指二價基團，其包括至少兩個藉由硫基、氧基或 R 為烷基之 $-NR-$ 連接之伸烷基。伸雜烷基可為直鏈、支鏈、環狀或其組合且可包括至多60個碳原子及至多15個雜原子。在一些實施例中，伸雜烷基包括至多50個

碳原子、至多40個碳原子、至多30個碳原子、至多20個碳原子或至多10個碳原子。一些伸雜烷基為其中雜原子為氧之聚氧化烯烴。

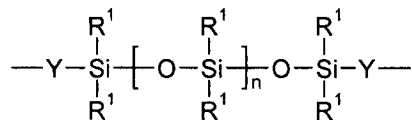
術語"乙二醯基"係指式-(CO)-(CO)-之二價基團，其中各(CO)表示羰基。

術語"乙二醯胺基"及"胺基乙二醯基"可互換使用以指式-(CO)-(CO)-NH-之二價基團，其中各(CO)表示羰基。

術語"胺基乙二醯胺基"係指式-NH-(CO)-(CO)-NR^d-之二價基團，其中各(CO)表示羰基且R^d為氫、烷基或其兩者所連接之氮之雜環基的部分。在大多數實施例中，R^d為氫或烷基。在許多實施例中，R^d為氫。

術語"聚合物"及"聚合材料"係指諸如均聚物之自一種單體製備之材料或指諸如共聚物、三元共聚物或其類似物之自兩種或兩種以上單體製備之材料。同樣地，術語"聚合"係指製造可為均聚物、共聚物、三元共聚物或其類似物之聚合材料之方法。術語"共聚物"及"共聚材料"係指自至少兩種單體製備之聚合材料。

術語"聚二有機矽氧烷"係指下式之二價區段



其中各R¹獨立地為烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基，或經烷基、烷氧基或鹵基取代之芳基；各Y獨立地為伸烷基、伸芳烷基或其組合；且下標n獨立地為0至1500之整數。

術語"室溫"及"環境溫度"可互換使用以意謂在20°C至25°C之範圍內之溫度。

除非另外指示，否則表達用於本說明書及申請專利範圍中特徵尺寸、量及物理性質之所有數字欲理解為在所有情況下藉由術語"約"來修飾。因此，除非相反指示，否則所陳述數字為近似值，其可使用本文中所揭示之教示根據所要性質而變化。

本發明之上述概要不欲描述本發明之各所揭示實施例或每一次實施。隨後的描述更特別例示說明性實施例。在貫穿本申請案之若干地方，經由實例之清單提供指導，該等實例可以各種組合使用。在各情況下，所述清單僅用作代表性群組且不應解釋為排他性清單。

【實施方式】

本發明提供聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物及製造該等共聚物之方法。具有 $(AB)_n$ 類型之聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物為(a)具有一級或二級胺基之二胺與(b)具有至少一個聚二有機矽氧烷區段及至少兩個乙二醯胺基之前驅物的縮合反應產物。

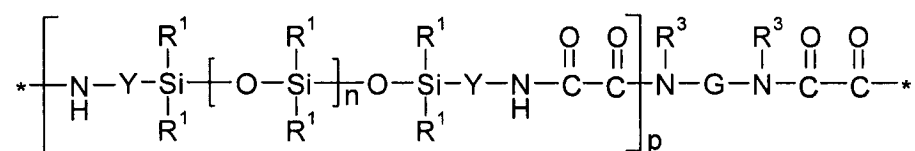
式II前驅物與二胺之莫耳比小於1:1.20或大於1:0.80。舉例而言，其可為1:0.50、1:0.55、1:0.60、1:0.65、1:0.70或1:0.75，或其可為1:1.25、1:1.30或1:1.35。舉例而言，莫耳比可在小於1:1.20下至1:2.00且包括1:2.00之範圍內。或者，其可在大於1:0.80上至1:0.50且包括1:0.50之範圍內。可使用改變莫耳比(例如)來改變總體分子量，其可實現所

得寡聚物之流變學。另外，可使用改變莫耳比來提供含乙二醯胺基末端基團或胺基末端基團，其視何種反應物以莫耳過量存在而定。

共聚物具有聚矽氧烷之許多合意特徵，諸如低玻璃轉移溫度、熱穩定性及氧化穩定性、對紫外線輻射之抗性、低表面能及疏水性及對許多氣體之高滲透性。另外，與聚矽氧烷相比較，共聚物可具有改良之機械強度及彈性性質。至少一些共聚物在光學上為透明的，具有低折射率或兩者皆有。

化合物及組合物

提供含有至少兩個式I重複單元之線性、聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物。



I

在該式中，各R¹獨立地為烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基，或經烷基、烷氧基或鹵基取代之芳基。各Y獨立地為伸烷基、伸芳烷基或其組合。下標n獨立地為0至1500之整數且下標p為1至10之整數。基團G為二價基團，其為等於式R³HN-G-NHR³之二胺減去兩個-NHR³基團之殘基單元。基團R³為氫或烷基(例如具有1至10、1至6或1至4個碳原子之烷基)或R³連同G及其兩者所連接之氮一起形成雜環基(例如R³HN-G-NHR³為哌嗪或其類似物)。各星號(*)指示

重複單元與諸如另一式I重複單元之共聚物中之另一基團的連接位點。

式I中之 R^1 之適合烷基通常具有1至10、1至6或1至4個碳原子。烷基實例包括(但不限於)甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基及異丁基。 R^1 之適合鹵烷基通常僅具有相應烷基之氫原子經鹵素置換的部分。鹵烷基實例包括具有1至3個鹵原子及3至10個碳原子之氯烷基及氟烷基。 R^1 之適合烯基通常具有2至10個碳原子。烯基實例通常具有2至8、2至6或2至4個碳原子，諸如乙烯基、正丙烯基及正丁烯基。 R^1 之適合芳基通常具有6至12個碳原子。苯基為芳基實例。芳基可未經取代或經烷基(例如具有1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子之烷基)、烷氧基(例如具有1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子之烷氧基)或鹵基(例如氯基、溴基或氟基)取代。 R^1 之適合芳烷基通常具有包含1至10個碳原子之伸烷基及包含6至12個碳原子之芳基。在一些芳烷基實例中，芳基為苯基且伸烷基具有1至10個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子(亦即，芳烷基之結構為伸烷基-苯基，其中伸烷基與苯基鍵結)。

在一些實施例中，在一些式I重複單元中，至少40%且較佳至少50%之 R^1 基團為甲基。舉例而言，至少60%、至少70%、至少80%、至少90%、至少95%、至少98%或至少99%之 R^1 基團可為甲基。剩餘 R^1 基團可選自具有至少兩個碳原子之烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基，或經烷

基、烷氧基或鹵基取代之芳基。

式I中之各Y獨立地為伸烷基、伸芳烷基或其組合。適合伸烷基通常具有至多10個碳原子、至多8個碳原子、至多6個碳原子或至多4個碳原子。伸烷基實例包括亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基及其類似基團。適合伸芳烷基通常具有包含6至12個與包含1至10個碳原子之伸烷基鍵結之碳原子的伸芳基。在一些伸芳烷基實例中，伸芳基部分為伸苯基。亦即，二價伸芳烷基為伸苯基-伸烷基，其中伸苯基與具有1至10、1至8、1至6或1至4個碳原子之伸烷基鍵結。如本文中提及基團Y時所使用，"其組合"係指兩個或兩個以上選自伸烷基及伸芳烷基之基團之組合。組合可為(例如)與單一伸烷基鍵結之單一伸芳烷基(例如伸烷基-伸芳基-伸烷基)。在一伸烷基-伸芳基-伸烷基組合實例中，伸芳基為伸苯基且各伸烷基具有1至10、1至6或1至4個碳原子。

式I中之各下標n獨立地為0至1500之整數。舉例而言，下標n可為至多1000、至多500、至多400、至多300、至多200、至多100、至多80、至多60、至多40、至多20或至多10之整數。n之值通常為至少1、至少2、至少3、至少5、至少10、至少20或至少40。舉例而言，下標n可在40至1500、0至1000、40至1000、0至500、1至500、40至500、1至400、1至300、1至200、1至100、1至80、1至40或1至20之範圍內。

下標p為1至10之整數。舉例而言，p值通常為至多9、至

多8、至多7、至多6、至多5、至多4、至多3或至多2之整數。p值可在1至8、1至6或1至4之範圍內。

式I中之基團G為等於式 $R^3HN-G-NHR^3$ 之二胺化合物減去兩個胺基(亦即 $-NHR^3$ 基團)之剩餘單元。二胺可具有一級或二級胺基。基團 R^3 為氫或烷基(例如具有1至10、1至6或1至4個碳原子之烷基)或 R^3 連同G及其兩者所連接之氮一起形成雜環基(例如 $R^3HN-G-NHR^3$ 為哌嗪)。在大多數實施例中， R^3 為氫或烷基。在許多實施例中，二胺之兩個胺基均為一級胺基(亦即，兩個 R^3 基團均為氫)且二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。

在一些實施例中，G為伸烷基、伸雜烷基、聚二有機矽氧烷、伸芳基、伸芳烷基或其組合。合適伸烷基通常具有2至10、2至6或2至4個碳原子。伸烷基實例包括伸乙基、伸丙基、伸丁基及其類似基團。合適伸雜烷基通常為聚氧化烯烴，諸如具有至少兩個乙烯單元之聚氧化乙烯、具有至少兩個丙烯單元之聚氧化丙烯或其共聚物。合適聚二有機矽氧烷包括減去兩個胺基之如下所述之式III聚二有機矽氧烷二胺。聚二有機矽氧烷實例包括(但不限於)具有伸烷基Y基團之聚二甲基矽氧烷。合適伸芳烷基通常含有具有6至12個與具有1至10個碳原子之伸烷基鍵結之碳原子的伸芳基。一些伸芳烷基實例為伸苯基-伸烷基，其中伸苯基與具有1至10個碳原子、1至8個碳原子、1至6個碳原子或1至4個碳原子之伸烷基鍵結。如本文中提及基團G時所使用，"其組合"係指兩個或兩個以上選自伸烷基、伸雜烷

基、聚二有機矽氧烷、伸芳基及伸芳烷基之基團之組合。組合可為(例如)與伸烷基鍵結之伸芳烷基(例如伸烷基-伸芳基-伸烷基)。在伸烷基-伸芳基-伸烷基組合實例中，伸芳基為伸苯基且各伸烷基具有1至10、1至6或1至4個碳原子。

聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺傾向於不含具有式 $-R^a-(CO)-NH-$ 之基團，其中 R^a 為伸烷基。沿共聚材料之骨架之所有羰基胺基均為乙二醯胺基(亦即， $-(CO)-(CO)-NH-$ 基團)之一部分。亦即，沿共聚材料之骨架之任何羰基係與另一羰基鍵結且為乙二醯基之一部分。更特定而言，聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺具有複數個胺基乙二醯胺基。

聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺為線性嵌段共聚物且可為彈性材料。不同於通常調配為脆性固體或硬塑膠之許多已知聚二有機矽氧烷聚醯胺，該等聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺可經調配成包括以共聚物之重量計，大於50重量%之聚二有機矽氧烷區段。聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中二有機矽氧烷於之重量百分比可藉由使用較高分子量聚二有機矽氧烷區段來增加，以在聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中提供大於60重量%、大於70重量%、大於80重量%、大於90重量%、大於95重量%或大於98重量%之聚二有機矽氧烷區段。較高量之聚二有機矽氧烷可用以製備具有較低模數同時維持合理強度之彈性材料。

可將一些聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺加熱至高達 200°C 、高達 225°C 、高達 250°C 、高達 275°C 或高達 300°C 之

溫度而無材料之顯著降解。舉例而言，當在空氣存在下在熱解重量分析儀中加熱時，當以每分鐘 50°C 之速率，在 20°C 至 350°C 之範圍內掃描時，共聚物通常具有小於10%之重量損失。另外，如藉由在冷卻後無可偵測機械強度損失所測定，共聚物可通常在諸如 250°C 之溫度下，在空氣中加熱1小時而無明顯降解。

式I之共聚材料可在光學上為透明的。如本文中所以使用，術語"光學透明"係指對人眼而言透明之材料。光學透明共聚材料通常在400至700 nm波長範圍內具有至少90%之發光透射率、小於2%之濁度及小於1%之不透明度。發光透射率及濁度可使用(例如)ASTM-D 1003-95之方法來測定。

另外，式I共聚材料可具有低折射率。如本文中所以使用，術語"折射率"係指材料(例如共聚材料)之絕對折射率且為電磁輻射在自由空間中之速度與電磁輻射在所關注材料中之速度的比率。電磁輻射為白色光。折射率係使用可購自(例如)Fisher Instruments of Pittsburgh, PA之Abbe折射器量測。折射率之量測可在某種程度上視所用特定折射器而定。共聚材料通常具有在1.41至1.50之範圍內之折射率。

可將功能性組分、增黏劑、增塑劑及其他性質改質劑併入聚二有機矽氧烷聚醯胺嵌段有機聚合物中。較佳可選添加劑不可熱熔加工。亦即，其在聚二有機矽氧烷聚醯胺嵌段有機聚合物熔融及流動之溫度下不熔融及流動。

功能性組分包括(例如)抗靜電添加劑、紫外光吸收劑(UVA)、受阻胺光穩定劑(HALS)、染料、著色劑、顏料、抗氧化劑、增滑劑、低黏著力材料、導電材料、耐磨材料、光學元件、尺寸穩定劑、黏著劑、增黏劑、阻燃劑、磷光材料、螢光材料、奈米粒子、抗塗劑(anti-graffiti agent)、耐露劑(dew-resistant agent)、負荷支承劑、矽酸鹽樹脂、煙霧狀砂石、玻璃珠、玻璃泡、玻璃纖維、礦物纖維、黏土粒子、有機纖維(例如耐綸、KEVLAR)、金屬粒子及其類似物。該等可選添加劑可以每100份有機聚合物及聚二有機矽氧烷聚醯胺嵌段聚合組分之總和，至多100份之量來添加，其限制條件為若併入且當併入時，該等添加劑不對最終聚合物產物之功能及功能性有害。其他添加劑，諸如光擴散材料、光吸收材料及光學增亮劑、阻燃劑、穩定劑、抗氧化劑、配伍劑、諸如氧化鋅之抗微生物劑、導電體、諸如氧化鋁、氮化硼、氮化鋁之導熱體，及包括有機及/或無機粒子之鎳粒子，或其任何數量或組合可摻合至該等系統中。上文所列之功能性組分亦可併入聚二有機矽氧烷聚醯胺嵌段共聚物中，其限制條件為該併入不會不利地影響任何所得產物達到不良程度。

適於與聚合材料一起使用之增黏性材料或增塑劑較佳在分子層面上為可混溶，例如可溶於彈性材料或熱塑性彈性材料之任何或所有聚合區段中。該等增黏性材料或增塑劑通常不可與含聚二有機矽氧烷聚醯胺組分混溶。當含有增黏性材料時，其通常在以100重量份計之聚合材料中占5至

300重量份、更通常占至多200重量份。適於本發明之增黏劑之實例包括(但不限於)液態橡膠、煙樹脂、松香、諸如二聚或氫化香膠及酯化松香酸之天然樹脂、多萜、萜類酚系樹脂、苯酚-甲醛樹脂及松香酯。增塑劑之實例包括(但不限於)聚丁烯、石蠟油、石蠟脂及具有長脂族側鏈之某些鄰苯二甲酸酯，諸如鄰苯二甲酸雙十三烷酯。

其他適合增黏劑包括矽酸鹽增黏性樹脂。適合矽酸鹽增黏性樹脂包括包含以下結構單元之彼等樹脂：M(亦即單價 $R_3SiO_{1/2}$ 單元)、D(亦即二價 $R_2SiO_{2/2}$ 單元)、T(亦即三價 $RSiO_{3/2}$ 單元)及Q(亦即四級 $SiO_{4/2}$ 單元)及其組合。典型矽酸鹽樹脂實例包括MQ矽酸鹽增黏性樹脂、MQD矽酸鹽增黏性樹脂及MQT矽酸鹽增黏性樹脂。該等矽酸鹽增黏性樹脂通常具有在100至50,000範圍內或在500至15,000範圍內之數量平均分子量且通常具有甲基R基團。

MQ矽酸鹽增黏性樹脂為具有 $R_3SiO_{1/2}$ 單元("M"單元)及 $SiO_{4/2}$ 單元("Q"單元)之共聚樹脂，其中M單元與Q單元鍵結，該等Q單元中之每一者與至少一個其他Q單元鍵結。一些 $SiO_{4/2}$ 單元("Q"單元)與羥基鍵結，產生 $HOSiO_{3/2}$ 單元("TOH"單元)，進而形成矽酸鹽增黏性樹脂之矽鍵結羥基含量，且一些僅與其他 $SiO_{4/2}$ 單元鍵結。

該等樹脂描述於(例如)Encyclopedia of Polymer Science and Engineering，第15卷，John Wiley & Sons, New York, (1989)，第265-270頁及美國專利第2,676,182號(Daudt等人)、第3,627,851號(Brady)、第3,772,247號(Flannigan)及

第 5,248,739 號 (Schmidt 等人) 中。其他實例揭示於美國專利第 5,082,706 號 (Tangney) 中。上述樹脂通常在溶劑中製備。可製備乾燥或不溶解 M 聚矽氧增黏性樹脂，如美國專利第 5,319,040 號 (Wengrovius 等人)、第 5,302,685 號 (Tsumura 等人) 及第 4,935,484 號 (Wolfgruber 等人) 中所述。

某些 MQ 矽酸鹽增黏性樹脂可藉由美國專利第 2,676,182 號 (Daudt 等人) 中所述，按根據美國專利第 3,627,851 號 (Brady) 及美國專利第 3,772,247 號 (Flannigan) 修改之矽石水溶膠封端方法來製備。該等修改方法通常包括限制矽酸鈉溶液之濃度，及/或矽酸鈉中矽與鈉之比率，及/或封端經中和矽酸鈉溶液之前之時間，達到通常比藉由 Daudt 等人所揭示者低之值。經中和矽石水溶膠通常用醇，諸如 2-丙醇來穩定，且用 $R_3SiO_{1/2}$ 矽氧烷單元在中和後儘可能快地封端。MQ 樹脂上矽鍵結羥基 (亦即矽烷醇) 之含量可降低至以矽酸鹽增黏性樹脂之重量計，不大於 1.5 重量%、不大於 1.2 重量%、不大於 1.0 重量% 或不大於 0.8 重量%。其可 (例如) 藉由使六甲基二矽氮烷與矽酸鹽增黏性樹脂反應來完成。該反應可 (例如) 用三氟乙酸催化。或者，可使三甲基氮矽烷或三甲基矽烷基乙醯胺與矽酸鹽增黏性樹脂、在該狀況下並非必要之觸媒反應。

MQD 聚矽氧增黏性樹脂為具有 $R_3SiO_{1/2}$ 單元 ("M" 單元)、 $SiO_{4/2}$ 單元 ("Q" 單元) 及 $R_2SiO_{2/2}$ 單元 ("D" 單元) 之三元共聚物，諸如美國專利第 2,736,721 號 (Dexter) 中所教示。在 MQD 聚矽氧增黏性樹脂中， $R_2SiO_{2/2}$ 單元 ("D" 單

元)之一些甲基R基團可經乙烯基(CH₂ = CH-)基團置換("DVi"單元)。

MQT矽酸鹽增黏性樹脂為具有R₃SiO_{1/2}單元、SiO_{4/2}單元及RSiO_{3/2}單元("T"單元)之三元共聚物，諸如美國專利第5,110,890號(Butler)及日本Kokai HE 2-36234中所教示。

適合矽酸鹽增黏性樹脂可購自諸如Dow Corning, Midland, MI、General Electric Silicones Waterford, NY及Rhodia Silicones, Rock Hill, SC之來源。尤其適用之MQ矽酸鹽增黏性樹脂之實例包括可以商業名稱SR-545及SR-1000購得之彼等樹脂，兩者均可購自GE Silicones, Waterford, NY。該等樹脂通常於有機溶劑中供應且可按原樣用於調配本發明之黏著劑。兩種或兩種以上矽酸鹽樹脂之摻合物可包括在黏著劑組合物中。

聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺可溶於諸如甲苯、四氫呋喃、二氯甲烷、脂族烴(例如烷，諸如己烷)或其混合物之許多常見有機溶劑中。

聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺可由溶劑澆鑄為薄膜、以各種形狀成形或壓印，或擠壓成薄膜。共聚材料之高溫穩定性使其充分適於薄膜形成之擠壓方法。薄膜可為光學透明的。含有聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物之多層膜另外描述於申請人之受讓人之同在申請中的美國專利公開案第2007-0177272號(Benson等人)中。

提供含有具有至少兩個式I重複單元之聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物之各種物品。物品(例如)可包括含有聚

二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物之層及一或多個可選基板。舉例而言，聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物可在與第一基板相鄰之層中或定位於第一基板與第二基板之間的層中。亦即，物品可以以下順序排列：第一基板、含有聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物之層及第二基板。如本文中所使用，術語"相鄰"係指第一層，其接觸第二層或定位接近第二層但由一或多個額外層與第二層隔開。

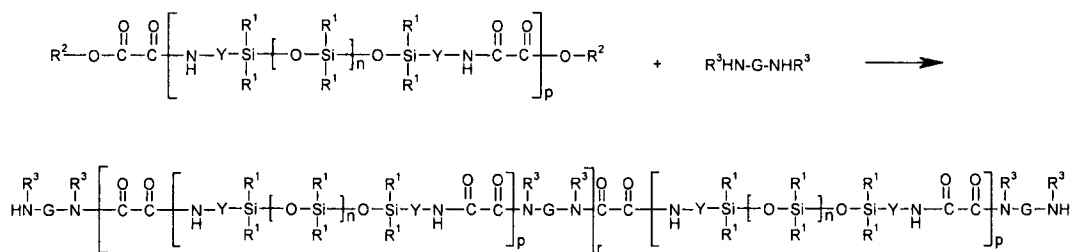
聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺可調配成黏著劑組合物，諸如含有增黏劑之壓敏黏著劑及熱活化黏著劑。該等黏著劑組合物另外描述於申請人之受讓人之同在申請中的美國專利公開案第2007-0148475號(Sherman等人)中。

另外，聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺可用作熱熔黏著劑。通常，熱熔黏著劑含有少量增黏劑或不含增黏劑。熱熔黏著劑可用以(例如)將兩個表面黏結在一起成為複合物。亦即，熱熔黏著劑可用以將第一基板黏結至第二基板，其中熱熔黏著劑定位於第一基板與第二基板之間。在應用於諸如基板表面之表面期間，熱熔黏著劑合意地充分流體化以完全濕潤表面且即使在表面粗糙之情況下亦不留下空隙。該黏著劑組合物通常在應用時具有低黏度且隨後在冷卻後固化成固體。黏結強度在冷卻後產生。或者，熱熔黏著劑組合物可用溶劑或載劑調配，該溶劑或載劑充分降低黏度以允許濕潤表面。溶劑或載劑可隨後移除以提供具有黏結強度之固體塗層。

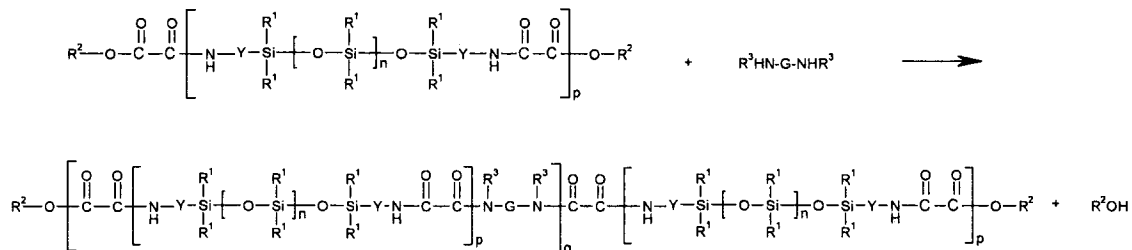
製造聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺共聚物之方法

具有式I重複單元之線性嵌段共聚物可(例如)如反應流程A-1及流程A-2中所呈示來製備。以不等莫耳比將式II前驅物及二胺混合在一起使得形成兩種類型之寡聚材料，如反應流程A-1(具有胺末端之寡聚材料)及反應流程A-2(具有經乙二醯胺基封端之聚二有機矽氧烷區段之寡聚材料)中所呈示。該等寡聚材料可原樣用於各種應用中或其可用作前驅物且如在反應流程A-3中，經組合以產生式I共聚物。

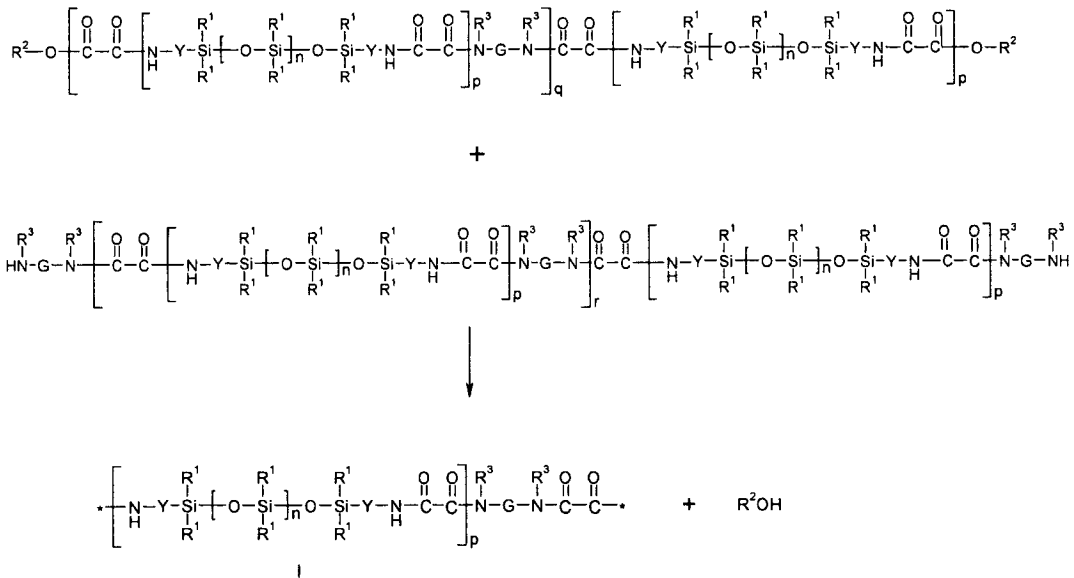
反應流程A-1



反應流程A-2



反應流程 A-3



在反應流程 A-1 及 A-2 中，使式 II 前驅物在反應條件下與具有兩個一級或二級胺基、兩個二級胺基或一個一級胺基及一個二級胺基之二胺組合。二胺通常具有式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 。 R^2OH 副產物通常自所得聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中移除。

反應流程 A-1 及 A-2 中之二胺 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 具有兩個胺基（亦即 $-\text{NHR}^3$ ）。基團 R^3 為氫或烷基（例如具有 1 至 10、1 至 6 或 1 至 4 個碳原子之烷基）或 R^3 連同 G 及其兩者所連接之氮一起形成雜環基（例如二胺為哌嗪或其類似物）。在大多數實施例中， R^3 為氫或烷基。在許多實施例中，二胺具有兩個一級胺基（亦即，各 R^3 基團為氫）且二胺具有式 $\text{H}_2\text{N}-\text{G}-\text{NH}_2$ 。除去兩個胺基之二胺之部分稱為式 I 中之基團 G。

二胺有時分類為有機二胺或聚二有機矽氧烷二胺，該等有機二胺包括（例如）選自伸烷基二胺、伸雜烷基二胺、伸芳基二胺、伸芳烷基二胺或伸烷基-伸芳烷基二胺之彼等

二胺。二胺僅具有兩個胺基以便所得聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺為通常為彈性、在高溫下熔融且可溶於一些常見有機溶劑之線性嵌段共聚物。二胺不含具有超過兩個一級或二級胺基之多元胺。可存在不與式II前驅物反應之三級胺。另外，二胺不含任何羰基胺基。亦即，二胺不為醯胺。

聚氧化烯烴二胺實例(亦即，G為伸雜烷基，其中雜原子為氧)包括(但不限於)可以以下商業名稱購自Huntsman, The Woodlands, TX之彼等二胺：JEFFAMINE D-230(亦即，具有230公克/莫耳之平均分子量之聚氧化丙烯二胺)、JEFFAMINE D-400(亦即，具有400公克/莫耳之平均分子量之聚氧化丙烯二胺)、JEFFAMINE D-2000(亦即，具有2,000公克/莫耳之平均分子量之聚氧化丙烯二胺)、JEFFAMINE HK-511(亦即，具有氧化乙烯及氧化丙烯基團且具有220公克/莫耳之平均分子量之聚醚二胺)、JEFFAMINE ED-2003(亦即，具有2,000公克/莫耳之平均分子量之聚氧化丙烯封端聚乙二醇)及JEFFAMINE EDR-148(亦即三乙二醇二胺)。

伸烷基二胺實例(亦即G為伸烷基)包括(但不限於)，乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、2-甲基伸戊基1,5-二胺(亦即，其可以商業名稱DYTEK A購自DuPont, Wilmington, DE)、1,3-戊烷二胺(可以商業名稱DYTEK EP購自DuPont)、1,4-環己烷二胺、1,2-環己烷二胺(可以商業名稱DHC-99購自DuPont)、4,4'-雙(胺基環己基)甲烷及3-胺基

甲基-3,5,5-三甲基環己胺。

伸芳基二胺實例(亦即G為諸如伸苯基之伸芳基)包括(但不限於)間苯二胺、鄰苯二胺及對苯二胺。伸芳烷基二胺實例(亦即G為諸如伸烷基-苯基之伸芳烷基)包括(但不限於)4-胺基甲基-苯胺、3-胺基甲基-苯胺及2-胺基甲基-苯胺。伸烷基-伸芳烷基二胺實例(亦即G為諸如伸烷基-伸苯基-伸烷基之伸烷基-伸芳烷基)包括(但不限於)4-胺基甲基-苯胺、3-胺基甲基-苯胺及2-胺基甲基-苯胺。

反應流程A-1及A-2中之式II前驅物具有至少一個聚二有機矽氧烷區段及至少兩個乙二醯胺基。基團 R^1 、基團Y、下標n及下標p與關於式I所述相同。各基團 R^2 獨立地為烷基、鹵烷基、芳基，或經烷基、烷氧基、鹵基或烷氧基羰基取代之芳基。式II前驅物可包括單一化合物(亦即，所有化合物具有相同p及n值)或可包括複數種化合物(亦即，化合物具有不同p值、不同n值或p及n值均不同)。具有不同n值之前驅物具有不同長度之矽氧烷鏈。具有至少2之p值之前驅物為伸長鏈。

在一些實施例中，前驅物為下標p等於1之式II第一化合物及下標p等於至少2之式II第二化合物的混合物。第一化合物可包括複數種具有不同n值之不同化合物。第二化合物可包括複數種具有不同p值、不同n值或p及n值均不同之化合物。混合物可包括以混合物中第一及第二化合物之重量總和計，至少50重量%之式II第一化合物(亦即p等於1)及不大於50重量%之式II第二化合物(亦即p等於至少2)。在一

些混合物中，以式II化合物之總量計，第一化合物以至少55重量%、至少60重量%、至少65重量%、至少70重量%、至少75重量%、至少80重量%、至少85重量%、至少90重量%、至少95重量%或至少98重量%之量存在。混合物通常含有不大於50重量%、不大於45重量%、不大於40重量%、不大於35重量%、不大於30重量%、不大於25重量%、不大於20重量%、不大於15重量%、不大於10重量%、不大於5重量%或不大於2重量%之第二化合物。

混合物中式II鏈伸長前驅物之不同量可影響式I彈性材料之最終性質。亦即，式II第二化合物(亦即p等於至少2)之量可有利地變化以提供具有一定範圍性質之彈性材料。舉例而言，較高量之式II第二化合物可改變熔體流變學(例如，彈性材料可在以熔體形式存在時更易流動)，改變彈性材料之軟度，降低彈性材料之模數，或其組合。

反應流程A1或A2可使用複數種式II前驅物、複數種二胺或其組合來進行。可將複數種具有不同平均分子量之前驅物在反應條件下與單種二胺或與多種二胺組合。舉例而言，式II前驅物可包括具有不同n值、不同p值或n及p值均不同之材料之混合物。多種二胺可包括(例如)為有機二胺之第一種二胺及為聚二有機矽氧烷二胺之第二種二胺。同樣地，可將單一前驅物在反應條件下與多種二胺組合。

式II前驅物與二胺之縮合反應(亦即反應流程A-1或A-2)通常在室溫下或在高溫下，諸如在高達250°C之溫度下進行。舉例而言，反應通常可在室溫下或在高達100°C之溫

度下進行。在其他實例中，反應可在至少 100°C、至少 120°C 或至少 150°C 之溫度下進行。舉例而言，反應溫度通常在 100°C 至 220°C 之範圍內，在 120°C 至 220°C 之範圍內或在 150°C 至 200°C 之範圍內。縮合反應通常在小於 1 小時內、小於 2 小時內、小於 4 小時內、小於 8 小時內或小於 12 小時內完成。

反應流程 A-1 或 A-2 或 A-3 可在存在或不存在溶劑之情況下進行。適合溶劑通常不與反應之任何反應物或產物反應。另外，適合溶劑通常能夠在整個聚合過程期間將所有反應物及所有產物維持在溶液中。溶劑實例包括(但不限於)甲苯、四氫呋喃、二氯甲烷、脂族烴(例如烷，諸如己烷)或其混合物。

可在反應完成時自所得聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺中汽提排除所存在之任何溶劑。可在用以移除醇副產物之相同條件下移除之溶劑通常較佳。汽提方法通常在至少 100°C、至少 125°C 或至少 150°C 之溫度下進行。汽提方法通常處於低於 300°C、低於 250°C 或低於 225°C 之溫度下。

反應流程 A 需要在沒有溶劑之情況下進行，因為在反應結束時，僅需要移除揮發性副產物 R^2OH 。另外，不與反應物及產物兩者相容之溶劑會造成不完全反應及低聚合度。

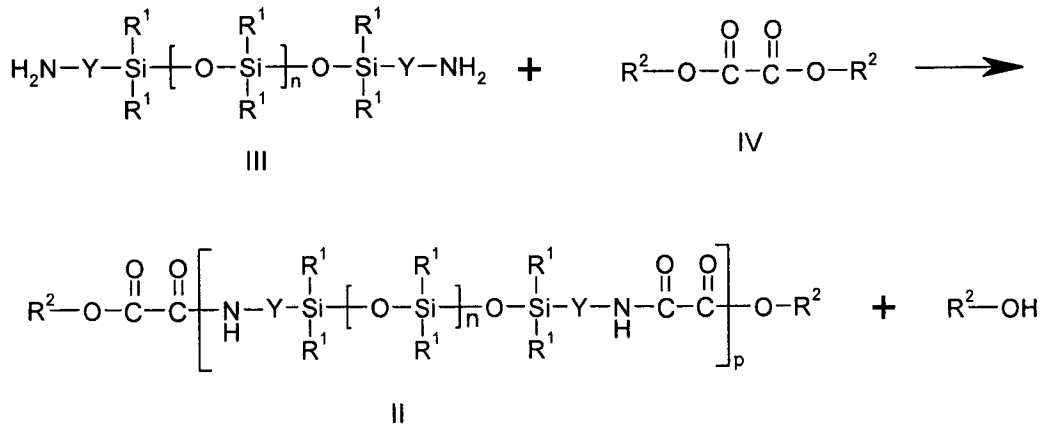
可使用任何適合反應器或方法來根據反應流程 A 製備共聚材料。反應可使用分批方法、半分批方法或連續方法來進行。分批方法實例可在裝備諸如 Brabender 混合器之機械

攪拌器之反應容器中進行，其限制條件為反應產物呈熔融狀態，具有足夠低的黏度以便自反應器排出。半分批方法實例可在連續攪拌管、槽或流體化床中進行。連續方法實例可在單螺桿或雙螺桿擠壓機，諸如磨擦表面反向旋轉或同向旋轉雙螺桿擠壓機中進行。

在許多方法中，組分經計量，隨後一起混合形成反應混合物。組分可使用(例如)齒輪、活塞或漸進腔式泵依容量或重量進行計量。組分可使用任何已知靜態或動態方法，諸如靜態混合器或混配混合器(諸如單或多螺桿擠壓機)來混合。反應混合物可隨後成型、傾倒、泵抽、塗佈、射出成型、噴霧、濺鍍、霧化、成束或切片(sheeted)，且部分或完全聚合。部分或完全聚合之材料可隨後在轉變成固體聚合物之前，視需要轉化成粒子、液滴、球粒、圓球、束、帶、桿、管、薄膜、片材、共擠壓薄膜、網、非編織物、微觀重複結構或其他連續或離散形狀。該等步驟中之任一者可在加熱或不加熱下進行。在一例舉方法中，組分可使用齒輪泵計量，使用靜態混合器混合且在聚合材料凝固之前注射至模中。

反應流程A中之式II之含聚二有機矽氧烷前驅物可藉由任何已知方法製備。在一些實施例中，該前驅物係根據反應流程B來製備。

反應流程 B

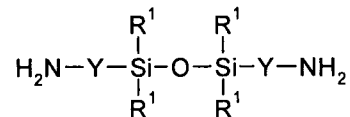


使式 III 之聚二有機矽氧烷二胺 (p 莫耳) 與莫耳過量之式 IV 乙二酸酯 (大於 p+1 莫耳) 在惰性氣氛下反應，以產生式 II 之含聚二有機矽氧烷之前驅物及 R²-OH 副產物。在該反應中，R¹、Y、n 及 p 與先前對式 I 所述相同。式 IV 中之各 R² 獨立地為烷基、鹵烷基、芳基，或經烷基、烷氧基、鹵基或烷氧基羰基取代之芳基。根據反應流程 B 製備式 II 前驅物另外描述於申請人之受讓人之同在申請中的美國專利公開案第 2007-0149745 號 (Leir 等人) 中。

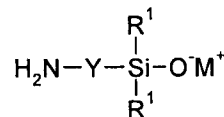
反應流程 B 中之式 III 之聚二有機矽氧烷二胺可藉由任何已知方法製備且可具有任何適合分子量，諸如在 700 至 150,000 公克/莫耳之範圍內的平均分子量。適合聚二有機矽氧烷二胺及製造聚二有機矽氧烷二胺之方法描述於 (例如) 美國專利第 3,890,269 號 (Martin)、第 4,661,577 號 (Jo Lane 等人)、第 5,026,890 號 (Webb 等人)、第 5,276,122 號 (Aoki 等人)、第 5,214,119 號 (Leir 等人)、第 5,461,134 號 (Leir 等人)、第 5,512,650 號 (Leir 等人) 及第 6,355,759 號 (Sherman 等人) 中。一些聚二有機矽氧烷二胺可購自 (例

如)Shin Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA及 Gelest Inc., Morrisville, PA。

具有大於2,000公克/莫耳或大於5,000公克/莫耳之分子量之聚二有機矽氧烷二胺可使用美國專利第5,214,119號(Leir等人)、第5,461,134號(Leir等人)及第5,512,650號(Leir等人)中所述之方法來製備。所述方法中之一者涉及在反應條件下及在惰性氣氛下將以下各物組合：(a)下式之胺功能性末端阻斷劑



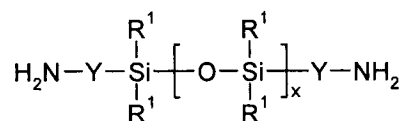
其中Y及R¹與關於式I所定義相同；(b)與胺功能性末端阻斷劑反應以形成具有小於2,000公克/莫耳之分子量之聚二有機矽氧烷二胺的足夠環狀矽氧烷；及(c)下式之無水胺基烷基矽醇鹽觸媒



其中Y及R¹與式I中所定義相同，且M⁺為鈉離子、鉀離子、鉍離子、銻離子或四甲銨離子。使反應持續直至大體上所有胺功能性末端阻斷劑耗盡且隨後添加額外環狀矽氧烷以增加分子量。額外環狀矽氧烷通常緩慢添加(例如逐滴)。反應溫度通常在80°C至90°C之範圍內進行，反應時間為5至7小時。所得聚二有機矽氧烷二胺可具有高純度(例如，小於2重量%、小於1.5重量%、小於1重量%、小於0.5重量

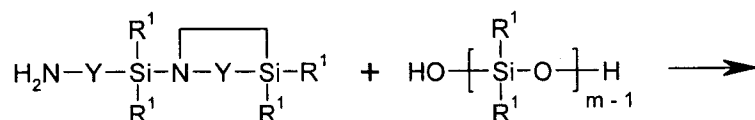
%、小於0.1重量%、小於0.05重量%或小於0.01重量%之矽烷醇雜質)。改變胺末端功能阻斷劑與環狀矽氧烷之比率可用以改變所得式III聚二有機矽氧烷二胺之分子量。

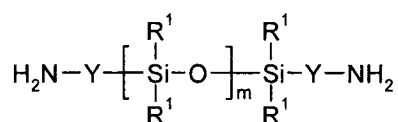
製備式III之聚二有機矽氧烷二胺之另一方法包括在反應條件下及在惰性環境下將以下各物組合：(a)下式之胺功能性末端阻斷劑



其中R¹及Y與關於式I所述相同且其中下標x等於1至150之整數；(b)獲得具有大於胺功能性末端阻斷劑之平均分子量之平均分子量的聚二有機矽氧烷二胺之足夠環狀矽氧烷；及(c)選自氫氧化鈉、矽醇鈉、矽醇鉀、聚矽氧醇鈉、聚矽氧醇鉀及其混合物之觸媒。使反應持續直至大體上所有胺功能性末端阻斷劑耗盡。該方法另外描述於美國專利第6,355,759 B1號(Sherman等人)中。該程序可用以製備任何分子量之聚二有機矽氧烷二胺。

製備式III之聚二有機矽氧烷二胺之另一方法描述於美國專利第6,531,620 B2號(Brader等人)中。在該方法中，如以下反應所示，使環狀矽氧烷與具有羥基末端基團之矽氧烷材料反應。





基團 R^1 及 Y 與關於式 I 所述相同。下標 m 為大於 1 之整數。

聚二有機矽氧烷二胺之實例包括(但不限於)聚二甲基矽氧烷二胺、聚二苯基矽氧烷二胺、聚三氟丙基甲基矽氧烷二胺、聚苯基甲基矽氧烷二胺、聚二乙基矽氧烷二胺、聚二乙炔基矽氧烷二胺、聚乙炔基甲基矽氧烷二胺、聚(5-己烯基)甲基矽氧烷二胺及其混合物。

在反應流程 B 中，使式 IV 乙二酸酯在惰性氣氛下與式 III 之聚二有機矽氧烷二胺反應。式 IV 乙二酸酯中之兩個 R^2 基團可為相同或不同的。在一些方法中，兩個 R^2 基團不同且具有與反應流程 B 中式 III 之聚二有機矽氧烷二胺不同的反應性。

基團 R^2 可為烷基、鹵烷基、芳基，或經烷基、烷氧基、鹵基或烷氧基羰基取代之芳基。 R^2 之適合烷基及鹵烷基通常具有 1 至 10、1 至 6 或 1 至 4 個碳原子。儘管可使用第三烷基(例如第三丁基)及鹵烷基，但是通常存在直接與相鄰氧基連接(亦即鍵結)之第一或第二碳原子。烷基實例包括甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基及異丁基。鹵烷基實例包括氯烷基及氟烷基，其中相應烷基上之一些但並非所有氫原子經鹵基原子置換。舉例而言，氯烷基或氟烷基可為氯甲基、2-氯乙基、2,2,2-三氯乙基、3-氯丙基、4-氯丁基、氟甲基、2-氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基及其類似基團。 R^2 之適合芳基包括具有 6 至 12 個碳原

子之彼等芳基，諸如苯基。芳基可未經取代或經以下基團取代：烷基(例如，具有1至4個碳原子之烷基，諸如甲基、乙基或正丙基)，烷氧基(例如，具有1至4個碳原子之烷氧基，諸如甲氧基、乙氧基或丙氧基)，鹵基(例如，氯基、溴基或氟基)或烷氧基羰基(例如，具有2至5個碳原子之烷氧基羰基，諸如甲氧基羰基、乙氧基羰基或丙氧基羰基)。

反應流程B中之式IV乙二酸酯可(例如)藉由使式 R^2-OH 之醇與乙二醯二氯反應來製備。市售之式IV乙二酸酯(例如，可購自Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI且可購自VWR International, Bristol, CT)包括(但不限於)，乙二酸二甲酯、乙二酸二乙酯、乙二酸二正丁酯、乙二酸二第三丁酯、雙(苯基)乙二酸酯、雙(五氟苯基)乙二酸酯、1-(2,6-二氟苯基)-2-(2,3,4,5,6-五氟苯基)乙二酸酯及雙(2,4,6-三氟苯基)乙二酸酯。

在反應流程B中使用莫耳過量之乙二酸酯。亦即，乙二酸酯與聚二有機矽氧烷二胺之莫耳比大於為 $(p+1):p$ 之化學計量莫耳比。莫耳比通常大於2:1、大於3:1、大於4:1或大於6:1。縮合反應通常在惰性氣氛下且在室溫下，在混合組分後進行。

用以產生式II前驅物之縮合反應(亦即反應流程B)可在存在或不存在溶劑之情況下進行。在一些方法中，反應混合物中不包括溶劑或僅包括少量溶劑。在其他方法中，可包括溶劑，諸如(例如)甲苯、四氫呋喃、二氯甲烷或脂族烴

(例如烷，諸如己烷)。

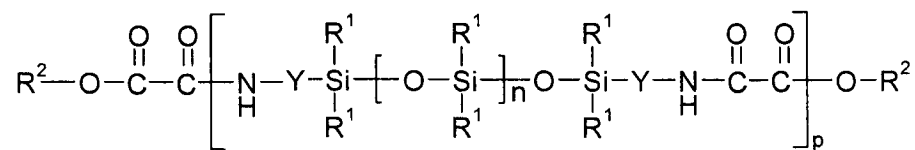
在反應流程A中與二胺反應之前，自式II前驅物中移除過量乙二酸酯傾向於有利地形成光學透明聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺。過量乙二酸酯可通常使用汽提方法自前驅物中移除。舉例而言，可將已反應混合物(亦即，根據反應流程B之縮合反應之產物)加熱至高達150°C、高達175°C、高達200°C、高達225°C或高達250°C之溫度以使過量乙二酸酯揮發。可抽真空以降低移除過量乙二酸酯所需之溫度。式II之前驅化合物傾向於在200°C至250°C或更高之範圍內之溫度下經歷最小降解或不明顯降解。可使用移除過量乙二酸酯之任何其他已知方法。

反應流程B中所示之縮合反應之副產物為醇(亦即，R²-OH為醇)。基團R²通常限於具有1至4個碳原子之烷基、具有1至4個碳原子之鹵烷基或諸如苯基之芳基，其形成可易藉由在不高於250°C之溫度下加熱來移除(例如汽化)之醇。當將已反應混合物加熱至足以移除過量式IV乙二酸酯之溫度時，可移除該醇。

本發明提供以下實施例：

1. 一種由包含以下各物之組分製備之共聚物：

a) 式II前驅物



II

其中

各 R^1 獨立地為烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基，或經烷基、烷氧基或鹵基取代之芳基；

各 R^2 獨立地為烷基、鹵烷基、芳基，或經烷基、烷氧基、鹵基或烷氧基羰基取代之芳基；

各 Y 獨立地為伸烷基、伸芳烷基或其組合；

n 獨立地為 0 至 1500 之整數；且

p 為 1 至 10 之整數；及

b) 式 $R^3HN-G-NHR^3$ 之二胺，

其中

G 為等於二胺減去兩個 $-NHR^3$ 基團之二價殘基；且

R^3 為氫或烷基或 R^3 連同 G 及其兩者所連接之氮一起形成雜環基；

其中式 II 前驅物與二胺之莫耳比小於 1:1.20 或大於 1:0.80。

2. 實施例 1 之共聚物，其中式 II 前驅物與二胺之莫耳比在小於 1:1.20 下至 1:2.00 且包括 1:2.00 之範圍內。

3. 實施例 1 或實施例 2 之共聚物，其中式 II 前驅物與二胺之莫耳比在大於 1:0.80 上至 1:0.50 且包括 1:0.50 之範圍內。

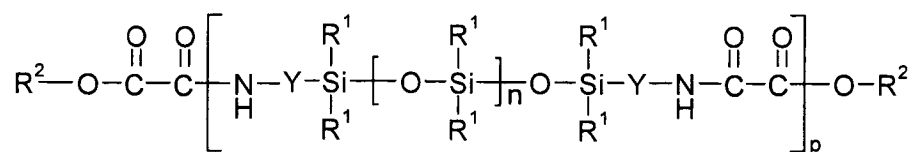
4. 實施例 1 至 3 中任一實施例之共聚物，其中 R^3 為氫。

5. 實施例 1 至 4 中任一實施例之共聚物，其中該方法進一步包含自該共聚物移除式 R^2OH 之反應副產物。

6. 實施例 1 至 5 中任一實施例之共聚物，其中各自 R^1 為甲基。

7. 實施例1至6中任一實施例之共聚物，其中至少50%之 R^1 基團為甲基。
8. 實施例1至7中任一實施例之共聚物，其中各Y為具有1至10個碳原子之伸烷基、與具有1至10個碳原子之伸烷基鍵結之伸苯基或與具有1至10個碳原子之第一伸烷基鍵結且與具有1至10個碳原子之第二伸烷基鍵結之伸苯基。
9. 實施例1至8中任一實施例之共聚物，其中Y為具有1至4個碳原子之伸烷基。
10. 實施例1至9中任一實施例之共聚物，其中該共聚物具有p等於1之第一重複單元及p為至少2之第二重複單元。
11. 實施例1至10中任一實施例之共聚物，其中G為伸烷基、伸雜烷基、伸芳基、伸芳烷基、聚二有機矽氧烷或其組合。
12. 實施例1至11中任一實施例之共聚物，其中n為至少40。
13. 一種物品，其包含實施例1至12中任一實施例之共聚物。
14. 實施例13之物品，其進一步包含基板，其中該共聚物在與該基板相鄰之層中。
15. 實施例13或實施例14之物品，其進一步包含第一基板及第二基板，其中該共聚物在定位於該第一基板與該第二基板之間的層中。
16. 一種製造共聚物之方法，該方法包含將包含以下各物之組分組合：

a) 式II前驅物



II

其中

各 R^1 獨立地為烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基，或經烷基、烷氧基或鹵基取代之芳基；

各 R^2 獨立地為烷基、鹵烷基、芳基，或經烷基、烷氧基、鹵基或烷氧基羰基取代之芳基；

各Y獨立地為伸烷基、伸芳烷基或其組合；

n獨立地為0至1500之整數；且

p為1至10之整數；及

c) 式 $R^3HN-G-NHR^3$ 之二胺，

其中

G為等於二胺減去兩個 $-NHR^3$ 基團之二價殘基；且

R^3 為氫或烷基或 R^3 連同G及其兩者所連接之氮一起形成雜環基；

其中式II前驅物與二胺之莫耳比小於1:1.20或大於1:0.80。

17. 實施例16之方法，其中式II前驅物與二胺之莫耳比在小於1:1.20下至1:2.00且包括1:2.00之範圍內。

18. 實施例16之方法，其中式II前驅物與二胺之莫耳比在大於1:0.80上至1:0.50且包括1:0.50之範圍內。

上文在本發明者所預見之使得能夠描述之實施例方面描

述本發明，但本發明之非實質修改(並非當前所預見)可仍然表示其等價物。

實例

該等實例僅僅用於說明性目的且並非意欲限制隨附申請專利範圍之範疇。除非另外註明，否則實例中之所有份數、百分比、比率及其類似方面均以重量計。除非另外說明，否則所用溶劑及其他試劑均自Sigma-Aldrich Chemical Company; Milwaukee, Wisconsin獲得。

縮寫表

縮寫或商業名稱	描述
5K PDMS二胺	如美國專利第5,214,119號中所述製備之平均分子量為約5,000公克/莫耳的聚二甲基矽氧烷二胺
THF	四氫呋喃
EDA	乙二胺

測試方法

硬度測試

根據用於橡膠性質-硬度計硬度之ASTM D2240-5標準測試方法量測肖式A硬度(Shore A Hardness)。該測試方法係基於特定類型之壓頭在指定條件下受力進入材料時之穿透力。壓痕硬度與穿透力反相關且視材料之彈性模數及黏彈性特性而定。

測定當量重量之滴定方法

將大致10公克(精確稱重)之式II前驅化合物添加至瓶中。添加大致50公克THF溶劑(不精確稱重)。使用磁性攪拌棒混合器將內含物混合直至混合物均質。計算前驅物之理論當量重量且隨後添加在該當量數之3至4倍範圍內之量

的N-己胺(精確稱重)。將反應混合物攪拌最少4小時。添加溴酚藍(Bromophenol blue)(10-20滴)且將內含物混合直至均質。用1.0 N(或0.1 N)鹽酸將混合物滴定至黃色終點。前驅物之當量數等於添加至樣本中之N-己胺之當量數減去在滴定期間添加之鹽酸之當量數。當量重量(公克/當量)等於前驅物之樣本重量除以前驅物之當量數。

顏色、濁度及光透射率量測

樣本之光透射率及濁度根據美國測試及材料學會(American Society for Testing and Materials, ASTM)測試方法D 1003-95("透明塑膠之濁度及光透射率之標準測試(Standard Test for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastic)")，使用來自BYK-Gardner Inc., Silver Springs, MD之TCS Plus分光光度計來量測。顏色量測使用相同器具，按照CIE(照明委員會(Commission of Lighting)之法語縮寫)確立之L*、a*、b*之國際顏色標度來進行。

聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物之固有黏度(IV)

在30°C下使用Canon-Fenske黏度計(型號50 P296)，在30°C之四氫呋喃(THF)溶液中，在0.2 g/dL之濃度下量測平均固有黏度(IV)。發現本發明材料之固有黏度基本上與0.1至0.4 g/dL範圍內之濃度不相關。平均固有黏度為3次或3次以上操作之平均值。測定平均固有黏度之任何變化陳述於特定實例中。值以g/dL來報導。

製備實例1

將乙二酸二乙酯(241.10公克)置放於配備機械攪拌器、

加熱套、氮入口管(帶有活塞)及出口管之3公升、3頸樹脂燒瓶中。用氮將燒瓶淨化15分鐘，且在攪拌下緩慢添加5K PDMS二胺(2,028.40公克，分子量等於4,918公克/莫耳)。在室溫下8小時後，將反應燒瓶裝備蒸餾轉接器及收集器。將內含物攪拌且在真空(133帕斯卡，1托)下加熱至150°C歷時4小時，直至不能夠再收集到餾出物。將剩餘液體冷卻至室溫以提供2,573公克式II前驅物。對透明、可移動液體之氣相層析分析展示，未剩餘可偵測含量之乙二酸二乙酯。分子量係使用¹H NMR(分子量等於5,477公克/莫耳)及藉由滴定(對兩個滴定樣本而言，當量重量為2,722公克/當量及2,721公克/當量)來測定。

製備實例2

在配備磁性攪拌器之玻璃反應器中，將25.0公克之33K PDMS二胺(如美國專利第5,214,119號(Leir等人)中所述製備之平均分子量為33,000公克/莫耳之聚二甲基矽氧烷二胺)、41.16公克甲苯及17.64公克異丙醇混合以產生均質溶液。在混合下，向其中添加0.198公克 DESMODUR W H12MDI且將所得混合物混合一天。溶液黏度在該混合期間上升。16小時後，澆鑄反應混合物以蒸發溶劑且獲得透明彈性薄膜。

實例1

將製備實例1(90.00公克)添加至4盎司瓶中(先添加過量試劑)。在磁力攪拌下，將乙二胺(0.76公克)逐滴添加至溶液中。將溶液搖動且置放於滾筒上且使其反應2天。溶液

在少於3分鐘內凝固(或凝膠化)。形成實例1之反應物之比率為1:1.3乙二胺/製備實例1。

實例2

將乙二胺(1.36 g)添加至4盎司瓶中(先添加過量試劑)。在機械攪拌下，將製備實例1(87.00 g)逐滴添加至溶液中。將溶液搖動且置放於滾筒上且使其反應2天。溶液在少於3分鐘內凝固(或凝膠化)。形成實例2之反應物之比率為1:0.70乙二胺/製備實例1。

實例3

實例3以與實例1相同之方式製備。形成實例3之反應物之比率為1:1.4乙二胺/製備實例1且所用重量為：乙二胺(1.13 g)及製備實例1(67.00 g)。

實例4

實例4以與實例2相同之方式製備。形成實例4之反應物之比率為1:0.60乙二胺/製備實例1且所用重量為：乙二胺(1.13 g)及製備實例1(67.00 g)。

實例5-8及11-13

實例5-8及11-13係如下根據下表中所列之量來製備。將Brabender熔融混合器加熱至150°C且將兩種製備實例裝填至反應器中且使其在每分100轉(rpm)下混合5分鐘。接下來，在加熱同時自反應器移除樣本，且使其冷卻至室溫。在所有狀況下，獲得透明及彈性固體。4天後，測試IV且報導於下表中。

實例9

實例9係如下根據下表中所列之量來製備。將Brabender熔融混合器加熱至150°C且將兩種製備實例裝填至反應器中且使其在100 rpm下混合5分鐘。接下來，將4.38公克如在製備實例2中製備之聚矽氧聚脲嵌段共聚物添加至Brabender中，且在150°C下，使兩種聚矽氧嵌段共聚物摻合5分鐘。接下來，在加熱同時自反應器移除樣本，且使其冷卻至室溫。獲得透明及彈性固體。4天後，測試IV且報導於下表中。

樣本ID	製備實例1 (g)	製備實例2 (g)	製備實例2之增量	IV
實例5	8.266	8.266	0.00%	0.477
實例6	8.014	8.094	1.00%	0.482
實例7	8.005	8.165	2.00%	0.489
實例8	8.037	8.278	3.00%	0.493
實例9	8.037	8.278	3.00%	0.495

樣本ID	製備實例3 (g)	製備實例4 (g)	製備實例4之增量	IV
實例10	8.495	8.495	0.00%	0.241
實例11	8.335	8.418	1.00%	0.217
實例12	8.144	8.306	2.00%	0.230
實例13	8.388	8.640	3.00%	0.237

本發明之各種修改及改變形式在不悖離本發明之範疇及精神之情況下，對熟習此項技術者而言將變得明顯。應瞭解，本發明不欲受本文中所陳述之說明性實施例及實例過度限制，且該等實例及實施例僅以實例之方式提供，其中本發明之範疇僅欲由如下在本文中陳述之申請專利範圍限制。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺線性嵌段共聚物及製造該等共聚物之方法。製造該等共聚物之方法涉及使二胺與具有至少一個聚二有機矽氧烷區段及至少兩個乙二醯胺基之前驅物反應。聚二有機矽氧烷聚乙二醯胺嵌段共聚物具有 $(AB)_n$ 類型。

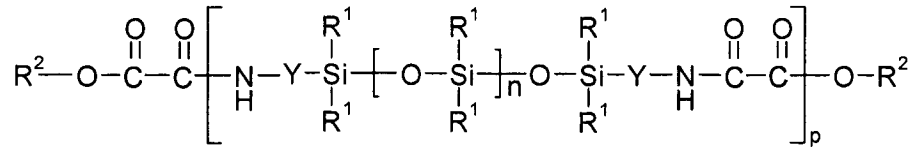
六、英文發明摘要：

Polydiorganosiloxane polyoxamide, linear, block copolymers and methods of making the copolymers are provided. The method of making the copolymers involves reacting a diamine with a precursor having at least one polydiorganosiloxane segment and at least two oxalyamino groups. The polydiorganosiloxane polyoxamide block copolymers are of the $(AB)_n$ type.

十、申請專利範圍：

1. 一種由包含以下各物之組分製備之共聚物：

a) 式II前驅物



II，

其中

各 R^1 獨立地為烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基，或經烷基、烷氧基或鹵基取代之芳基；

各 R^2 獨立地為烷基、鹵烷基、芳基，或經烷基、烷氧基、鹵基或烷氧基羰基取代之芳基；

各Y獨立地為伸烷基、伸芳烷基或其組合；

n獨立地為0至1500之整數；且

p為1至10之整數；及

d) 式 $R^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 之二胺，

其中

G為等於該二胺減去兩個 $-\text{NHR}^3$ 基團之二價殘基；且

R^3 為氫或烷基或 R^3 連同G及其兩者所連接之氮一起形成雜環基；

其中該式II前驅物與該二胺之莫耳比小於1:1.20或大於1:0.80。

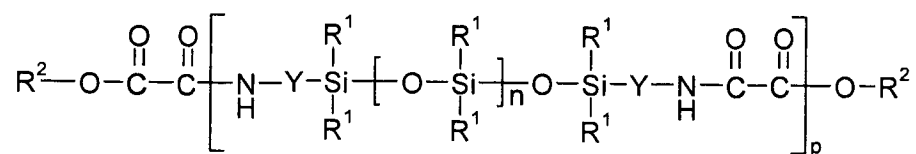
2. 如請求項1之共聚物，其中該式II前驅物與該二胺之該莫耳比在小於1:1.20下至1:2.00且包括1:2.00之範圍內。

3. 如請求項1之共聚物，其中該式II前驅物與該二胺之該莫耳比在大於1:0.80上至1:0.50且包括1:0.50之範圍內。
4. 如請求項1之共聚物，其中 R^3 為氫。
5. 如請求項1之共聚物，其中該方法進一步包含自該共聚物中移除式 R^2OH 之反應副產物。
6. 如請求項1之共聚物，其中各 R^1 為甲基。
7. 如請求項1之共聚物，其中至少50%之該等 R^1 基團為甲基。
8. 如請求項1之共聚物，其中各Y為具有1至10個碳原子之伸烷基、與具有1至10個碳原子之伸烷基鍵結之伸苯基，或與具有1至10個碳原子之第一伸烷基鍵結且與具有1至10個碳原子之第二伸烷基鍵結之伸苯基。
9. 如請求項1之共聚物，其中Y為具有1至4個碳原子之伸烷基。
10. 如請求項1之共聚物，其中該共聚物具有p等於1之第一重複單元及p為至少2之第二重複單元。
11. 如請求項1之共聚物，其中G為伸烷基、伸雜烷基、伸芳基、伸芳烷基、聚二有機矽氧烷或其組合。
12. 如請求項1之共聚物，其中n為至少40。
13. 一種物品，其包含如請求項1之共聚物。
14. 如請求項13之物品，其進一步包含基板，其中該共聚物在與該基板相鄰之層中。
15. 如請求項13之物品，其進一步包含第一基板及第二基板，其中該共聚物在定位於該第一基板與該第二基板之

間的層中。

16. 一種製造共聚物之方法，該方法包含組合包含以下各物之組分：

a) 式II前驅物



II，

其中

各 R^1 獨立地為烷基、鹵烷基、芳烷基、烯基、芳基，或經烷基、烷氧基或鹵基取代之芳基；

各 R^2 獨立地為烷基、鹵烷基、芳基，或經烷基、烷氧基、鹵基或烷氧基羰基取代之芳基；

各Y獨立地為伸烷基、伸芳烷基或其組合；

n獨立地為0至1500之整數；且

p為1至10之整數；及

e) 式 $R^3HN-G-NHR^3$ 之二胺，

其中

G為等於該二胺減去兩個 $-NHR^3$ 基團之二價殘基；且

R^3 為氫或烷基或 R^3 連同G及其兩者所連接之氮一起形成雜環基；

其中該式II前驅物與該二胺之莫耳比小於1:1.20或大於1:0.80。

17. 如請求項16之方法，其中該式II前驅物與該二胺之該莫

耳比在小於1:1.20下至1:2.00且包括1:2.00之範圍內。

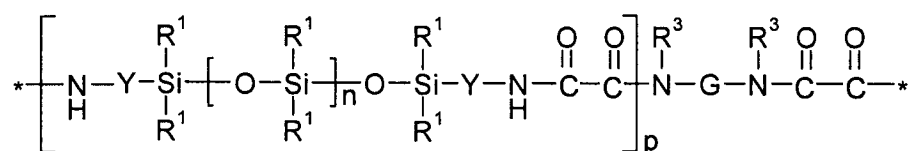
18. 如請求項16之方法，其中該式II前驅物與該二胺之該莫耳比在大於1:0.80上至1:0.50且包括1:0.50之範圍內。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I