

[19]中华人民共和国专利局



[12]发明专利申请公开说明书

[51]Int.Cl⁶

C08L 83/10

C09J183/10 C09D183/10

C08G 18/61

[21]申请号 96193544.8

[43]公开日 1998年5月27日

[11]公开号 CN 1183113A

[22]申请日 96.4.25

[30]优先权

[32]95.4.25 [33]US[31]08 / 427,788

[32]95.4.25 [33]US[31]08 / 428,934

[86]国际申请 PCT / US96 / 05852 96.4.25

[87]国际公布 WO96 / 35458 英 96.11.14

[85]进入国家阶段日期 97.10.27

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 K·C·梅兰康 A·A·舍曼
W·R·罗曼科 M·H·马苏雷科
A·I·埃弗拉尔茨
C·M·利尔

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 3 页 说明书 88 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 增粘的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物

及其制备方法

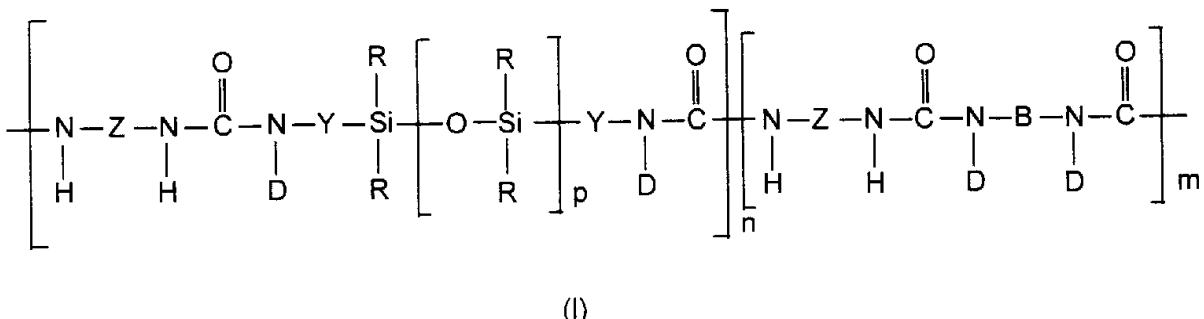
[57]摘要

本发明提供了一种增粘的组合物，含有(a)聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，该共聚物包括下列物质的反应产物：(i)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(ii)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，以及(b)硅酸酯树脂。该增粘的组合物可用作压敏粘合剂，尤其是用于发泡背衬带、医用粘合带等，热熔粘合剂、减振材料、防腐材料。

权 利 要 求 书

1. 一种增粘组合物，含有(a)聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，该共聚物包括下列物质的反应产物：(i)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(ii)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，或者在1.05:1至约1.3:1之间，以及(b)硅酸酯树脂。
- 5 2. 一种增粘组合物，含有(a)聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，该共聚物包括下列物质的反应产物：(i)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胺的混合物，以及(ii)至少一种多异氰酸酯，其中所述组合物的比浓对数粘度至少为0.8 dl/g，或者基本上不溶于普通的有机溶剂。
- 10 3. 如权利要求1所述的增粘组合物，其特征在于聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物用下述重复单元表示：

15



(I)

其中：

每个R各为具有约1至12个碳原子的烷基部分，烷基部分可以被三氟烷基或乙烯基或者由式-R²(CH₂)_aCH=CH₂，其中R²为-(CH₂)_b-或-(CH₂)_cCH=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、含全氟醚的基团；

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；

每个D选自氢、含1至10个碳原子的烷基、苯基以及一种使得包括B或Y

的环结构完整以形成杂环的基团;

B 是多价基, 选自亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、聚亚烷基氧化物包括其共聚物和混合物;

m 是 0 至约 1000 的数;

5 n 是等于或大于 1 的数; 以及

p 是约 10 或大于 10 的数。

4. 如权利要求 3 所述的增粘组合物, 其特征在于 R 部分的至少 50% 为甲基, 余量为含 1 至 12 个碳原子的单价烷基或被取代的烷基、亚烯基、苯基或被取代的苯基。

10 5. 如权利要求 3 所述的组合物, 其特征在于 Z 为 2,6-亚甲苯基、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物。

15 6. 如权利要求 1 所述的增粘组合物, 其特征在于硅酸酯树脂为带有三有机甲硅烷氧基单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的 MQ 树脂, 含有 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元和 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的 MQD 树脂, 其中 R 为含 1 至 4 个碳原子的烷基的混合物, 或者含有 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元、 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元和 RSiO_3 单元的 MQT 树脂, 其中 R 为含 1 至 4 个碳原子的烷基的混合物。

20 7. 一种减振受约束层结构, 含有至少一种具有一定劲度的基材和至少一层含有如权利要求 1 或 2 所述的增粘组合物的层, 其中所述增粘组合物固定在基材上。

8. 一种减振复合物, 包括涂有如权利要求 1 或 2 所述的组合物的柔性基材。

25 9. 一种双向减振受约束层结构, 包括至少两种刚性成分, 每种具有宽的表面的刚性成分与另一种刚性成分的宽的表面贴紧并且间隔很小, 以及权利要求 1 或 2 所述的增粘组合物, 其中在间隔很小的刚性成分之间含有该增粘组合物并且增粘组合物粘附于这两种刚性成分。

10. 一种压敏粘合剂涂覆制品, 含有柔性基材, 并涂有如权利要求 1 或 2 所述的增粘组合物。

30 11. 一种路面标记, 含有具有用作路面标记的上表面和如权利要求 1 或 2 所述的增粘组合物的下表面的基层。

12. 含有如权利要求 1 或 2 所述的增粘组合物的防腐保护结构, 该结构防止金属表面锈蚀, 经电化学阻抗光谱测定, 暴露于 3 % NaCl 水溶液的锈蚀环境 3

星期之后，防腐结构薄膜表面电阻率为 $1M\Omega/cm^2$ 。

13. 含有如权利要求 1 或 2 所述的增粘聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的涂覆制品，防止金属表面锈蚀，经电化学阻抗光谱测定，暴露于 3 % NaCl 水溶液的锈蚀环境 3 星期之后，涂覆制品的薄膜表面电阻率为 $1M\Omega/cm^2$ 。

5 14. 一种热收缩管，含有如权利要求 1 或 2 所述的增粘聚二有机硅氧烷聚脲多嵌段共聚物。

15. 一种医用粘合带结构，含有基材和一层如权利要求 1 或 2 所述的增粘聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物。

10 16. 如权利要求 15 所述的医用粘合带结构，其特征在于该结构为透皮给药装置。

17. 一种热熔粘合剂，含有如权利要求 1 或 2 所述的增粘聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物。

18. 一种制备增粘的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的方法，包括以下步骤：

15 (a) 将反应剂连续送入反应器中，反应剂包括至少一种多异氰酸酯，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，以及至少一种硅酸酯树脂；

(b) 在基本上无溶剂的条件下混合反应剂；

(c) 使反应剂反应，形成聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，以及

(d) 将聚合物从反应器中送出。

说 明 书

增粘的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

压敏粘合带已使用了半个多世纪，用于各种标记、固定、防护、密封和遮蔽等用途。压敏粘合带包括背衬(或基材)和压敏粘合剂。压敏粘合剂是用不超过手指施加的压力就可粘合的材料，它具有永久的干粘性。除手指压力外，压敏粘合剂无需活化，就能产生强的粘合力，而且能从光滑表面上剥离，不留下痕迹。在某些应用中，令人感兴趣的压敏粘合剂是基于硅氧烷的粘合剂。

通常聚二有机硅氧烷压敏粘合剂在溶液中制备。常用的基于溶剂的聚二有机硅氧烷压敏粘合剂一般是带有硅烷醇官能团的高分子量聚二有机硅氧烷(即聚二有机硅氧烷胶)和共聚的带有硅烷醇官能团的硅酸酯树脂(即 MQ 树脂)的混合物，所述树脂含有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元。为了获得所需的粘合性能，需要使该共聚的硅酸酯树脂与聚二有机硅氧烷反应。当共聚硅酸酯树脂与聚二有机硅氧烷相互缩合时，在粘合剂内部形成内缩合和相互缩合，使该压敏粘合剂的性能得到提高。该缩合步骤需要(1)加入催化剂，(2)在溶液中使共聚聚二有机硅氧烷树脂与聚二有机硅氧烷反应，以及(3)在一段时间内在升高的温度下使该反应发生。

相互缩合的聚二有机硅氧烷压敏粘合剂的溶液通常施用于背衬上，加热去除溶剂，如果需要的话进行交联，以提高物理性能。如果需要交联，通常使用过氧化物催化剂。以溶液施用的聚二有机硅氧烷压敏粘合剂的缺点包括需要复杂的干燥箱以去除溶剂，而且如果需要交联的话，需要在高于 140 °C 的温度下操作的干燥箱，以引发二芳基过氧化物交联催化剂。该高的干燥箱温度限制了在制备压敏粘合带中有用的基材的使用，只能使用一些能耐高温的基材。

在医学领域中，压敏粘合带用于医院和保健领域的许多不同用途，但主要起到两种功能之一。它们用于限制移动(如各种捆扎用途)，或用于把某些东西保持在适当的地方(如某些伤口敷料)。每一种功能中重要的是压敏粘合带顺从于皮肤，不刺激皮肤以及与皮肤良好粘接，剥离时不使皮肤损伤。

近年来，压敏粘合剂已被用于透皮贴剂，如给药膜剂，或者用于将给药膜剂

粘附在皮肤上。虽然新药在不断发展，已有的药物需要不同的给药速率，仍然需要能以不同速率给药的压敏粘合剂。而且，仍然需要在治疗期间将新的给药膜剂粘附在皮肤上。

在汽车制造业中，有一些用通用的粘合带产品仍不能满足的应用。一种这样的应用涉及汽车油漆和罩面漆，这些配方都考虑到环境保护、可再循环、改善外观、提高耐久性以及耐环境污染源的性能。使用这些新配方的涂漆层难以与通用的粘合带产品粘合。另一项应用包括固定热塑性聚烯烃车身侧面模制件。

同样，早期的绝缘带是黑色胶带，这种粘合剂很软，展开时容易开裂。通用的绝缘带包括涂覆在增塑聚氯乙烯背衬或聚乙烯或橡胶薄膜背衬上的压敏粘合剂层。绝缘带用于绝缘、固定、加固和保护电线。其它的用途包括提供浸渍清漆的基质、识别电路中的电线和在制造电路板过程中保护电线末端。对于绝缘带而言，重要的是绝缘带可以拉伸，顺从，且满足不燃性要求。

防腐蚀材料为具有最佳性能必须以顺从的形状供给。压敏粘合剂能直接粘附在露出的表面上的能力对于添加保护性结构以及方便地修复被破坏的钢管和有关结构物的防腐蚀涂层是非常有用的。在这些以及有关的应用中，材料必须不易流动或易擦净。已知商品硅氧烷的一些性能提供了一定程度的防腐性。

对于许多热收缩应用，需要能耐高温同时能隔离环境的单一制品。较好的是粘合剂是透明的，能观察粘接或保护的区域。双层热收缩管通常是聚烯烃(可收缩的套管)和EVA(用于热熔封接)的共挤塑管。这些产品的使用受热熔体流变性质的限制。高温热收缩管通常由氟化材料制成。用于双层热收缩管的热熔体可以是如美国专利No. 4,509,820中所述的许多种类的材料。然而，没有一种具有令人满意的流动性和温度稳定性的热熔粘合剂适用于高温制管的收缩温度。

预制的路面标记材料包括路面标记片材和用作公路和人行横道标记的有凸起花纹的路面标记。它们常常是具有反射性的且向关键处取向，当在夜晚用车灯照明时提高反射效率。该标记材料必须粘附于各种材料的表面，如混凝土或沥青，这些材料可能是冷的、热的、油状的、潮湿的、粗糙的或光滑的。目前的路面标记粘合剂通常对路面具有不充分的初始粘合力或不充分的永久粘合力，这一点可用五个问题来说明：(1)在低温下粘合剂具有有限的粘着性，导致应用范围狭窄，(2)在剪切或冲击力下耐久性减小，导致难以去除临时标记，(3)在可去除的标记上的粘合剂中的低分子量部分会污染带浅色的混凝土表面，(4)有限的延性使有凸起花纹的标记物在受车轮冲击时有时会破损，以及(5)弹性不足以填满标记和粗糙路面之间的间隙，因此常常导致标记过早脱离路面。

热熔粘合剂是能用于将非粘性表面粘结在一起形成复合物的组合物。当将热熔粘合剂施用于基材时，该粘合剂应完全是流体以充分湿润表面且不留空白点，即使表面粗糙亦然。因此，该粘合剂在施用时必须是低粘度的。然而，该粘合剂通常凝结成固体具有足够的粘结强度，以在受力情况下仍能粘附在基材上。

5 对于热熔粘合剂，从流体向固体的转变可以通过多种方法完成。第一种，该热熔粘合剂可以是热塑性的，当对其加热时会软化和熔化，而冷却时会再硬化。该加热导致足够的高流动性以成功地进行湿润。另一种方法，可以将该热熔粘合剂溶解在溶剂或载体中，以使粘合剂的粘度充分降低至足以进行湿润，当去除溶剂或载体时提高该粘合剂的粘度。如果需要，可以使该粘合剂热活化。

10 减振是通过一种材料与该能源接触而使机械能以热的形式消散。根据具体的应用情况，发生减振的温度范围和频率范围可以很宽。例如，对于经受风吹摇晃或地震振动的高楼的减振，频率范围可低达约 0.1 赫兹(Hz)到约 10Hz。更高频率的减振应用有诸如计算机软盘驱动器(在 1000Hz 数量级)或更高频率的应用(10,000Hz)。另外，室外减振应用使减振处理处于宽的温度和湿度条件的范围内。

15 虽然表面层减振处理性能主要取决于粘弹性材料的动态性能，但也取决于其它参数。减振材料的几何形状、劲度、质量及其与所施用的结构物结合的形式将影响减振材料的性能。

20 目前已知的粘弹性材料包括单组分或聚合物共混物。由于目前已知的单组分粘弹性材料只能用于相当窄的温度范围，因此通常对宽的温度变化范围的解决方法是引入多层粘弹性材料，每一层对于不同的温度范围是最佳的。

发明的概述

本发明提供含有下列组分的组合物：(a)聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物组合物，该组合物包括下列物质的反应产物：(i)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胺的混合物，以及(ii) 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，以及在 1.05:1 至约 1.3:1 之间，以及(b)硅酸酯树脂。该组合物可以任选地含有至少一种聚二有机硅氧烷单胺和至少一种多异氰酸酯以及任选的聚二有机硅氧烷二胺的加成反应的产物。该组合物还可以任选地含有非反应性添加剂，如填料、颜料、稳定剂、增塑剂、有机增粘剂、抗氧化剂、增容剂等等。该组合物还可以具有减振、PSA、热熔和防腐等特性。

本发明还提供一种增粘的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物组合物，该组合物

包括(a)带有可任选的软聚二有机硅氧烷单元和硬多异氰酸酯残基单元的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物(其中多异氰酸酯残基是多异氰酸酯失去了-NCO 基团)，以及可任选的软和/或硬段的有机多胺单元，使胺的残基和异氰酸酯单元通过脲键连接起来。本发明的组合物典型的具有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，以及(b)硅酸酯树脂。该组合物可以任选地含有至少一种聚二有机硅氧烷单胺和至少一种多异氰酸酯以及任选的聚二有机硅氧烷二胺的加成反应的产物。该组合物还可以具有减振、PSA、热熔和防腐等特性。

本发明的组合物作为压敏粘合剂是特别有用的，本发明的一个方面是压敏粘合剂(PSA)，可用于制造 PSA 制品，其中的 PSA 制品包括一种挠性基材和根据本发明制备的 PSA 层。而且，所述基材可以是本领域技术人员已知的任何基材，该基材可以预先制备，或与 PSA 共挤塑，还可以进行涂覆或处理，以提供低能释放表面，如涂覆低粘合性背胶、剥离涂层等等。另外，该基材可由低表面能材料制成，如 TEFLONTM 和聚烯烃。特别有用的制品包括医用胶带、透皮给药系统、防腐带和路面标记。

本发明的另一个方面，热熔粘合剂可以用制备的棒、片、颗粒等形式使用，随后以熔融态或热活化施用，使不同的基材之间产生粘合力。该基材可以是本领域技术人员已知的任何基材，本发明在粘合低表面能材料和电子器件时是特别有用的。

本发明中的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂使金属基材具有优良的防腐性且易于施用。它们对于热收缩应用也提供了粘度、热稳定性和透明度的适当组合。

本发明还提供了一种减振复合物，包括至少一种基材和至少一层本发明的组合物。该基材可以是柔韧的、硬的或刚性的。另外该基材可以是本领域技术人员已知的任何基材，还可以进行涂覆或处理，以提供低能释放表面，如涂覆低粘合性背胶、剥离涂层等等。

该复合物可以是受约束的层状结构，其中该结构包括至少一种基材，该基材的劲度足以导致在基材内共振以响应内部或外部施加的力，以及至少一层本发明的组合物。该受约束的层状结构的复合损耗因子($\tan \delta$)在-80 °C 至 150 °C 的温度范围内以及在 0.01 至 100,000Hz 的频率范围内最好大于或等于 0.40，该值是用 Polymer Laboratories Dynamic Mechanical Thermal Analyzer Mark II 以剪切方式评价的。有用的温度范围取决于频率和减振组合物的特性。

另一方面，复合制品结构可以提供双向减振的受约束的层状结构，包括至少两种刚性成分，以及至少一层本发明的组合物。一般来说，每种刚性成分的劲度超过 0.25cm 钢板的劲度。较好的是减振组合物的 $\tan \delta$ 在 -80 °C 至 150 °C 的温度范围内以及在 0.1 至 10Hz 的频率范围内大于或等于 0.4，该值是用 Polymer Laboratories Dynamic Mechanical Thermal Analyzer Mark II 以剪切方式评价的。

有利的是可以用诸如压塑、注塑、铸塑、压延和挤塑等技术制造成型制品。

本发明的组合物具有典型地与聚二有机硅氧烷聚合物有关的优异的物理性能，如适度的热稳定性和氧化稳定性、抗紫外光性、低的表面能和疏水性、暴露于热和水时的耐降解性、良好的介电性能、对低表面能基材的良好的粘合性、低的折射率和低温柔韧性。另外，该组合物显示出同时具有多种出人意料的性能，如冷却时具有优良的机械强度，组合物施用后即可操作而与表面接触，在宽的温度范围内具有优良的减振性能，经受大的应变的能力，当配成粘合剂时对多种基材具有优良的粘合性，以及容易达到所需的厚度和形状的处理特性。

本发明的组合物具有良好的抗环境影响的性能，以及在宽的频率和温度范围内具有良好的性能。本发明的减振组合物对于受约束层减振处理时不利的振动减至最小、以及使建筑物在很宽的变化范围的温度和湿度中的不利的风吹摇晃和地震影响减至最小方面具有广泛的用途。

基于聚二有机硅氧烷的组合物的聚脲官能度可利用可热离解的交联的优点进行配方，该交联是通过聚合物骨架上的脲官能团的氢键形成的。这些交联在热熔处理时发生热离解而能够涂覆，并能在冷却时再形成，以恢复原有的机械性能，而不需要加入另外的交联剂。

本发明还提供一种制造可熔融加工的组合物的方法，该方法包括将多胺与多异氰酸酯在加热的容器中进行混合，使两者发生反应，制得聚二有机硅氧烷脲嵌段共聚物，以及加入硅酸酯增粘树脂的步骤。该过程最好在基本上无溶剂的条件下进行。该硅酸酯增粘树脂可以在过程进行中的任何时候加入，较好的是在反应步骤进行之前或进行中加入，更好的是在反应步骤进行之前加入。随后硅酸酯增粘树脂可任选地加至在溶液中的已反应的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物中。

在本发明的方法中基本上免去了溶剂，这有许多优点，包括环境保护方面、经济效益方面以及安全性方面。该无溶剂方法在环境保护方面是有利的，因为没有溶剂会从最终的组合物中蒸发。本方法的连续特性与常规的溶液聚合方法相比具有一些其它的固有优点。异氰酸酯与胺的比率可以低于 1 : 1，也可以值得注意地高于 1:1，能使性能达到最优化，同时仍能得到高强度的可挤塑的材料。本

方法的另一个优点是能使用高分子量的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，该共聚物使用溶液聚合方法是不能得到的，这是因为生成的聚合物在溶剂介质中不溶解，或者在常用的溶液浓度时粘度过高。

该基本上无溶剂的连续方法还有一个优点，即能在过程中在共聚物生成之前、生成时或生成之后，向聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物中加入或混入硅酸酯树脂和各种填料，以及其它的性能改进剂。

在上述过程的任何时候还可以任选地加入非反应性的添加剂，如填料、增塑剂、颜料、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂、增容剂等等。

10 附图的简要说明

图 1 是本发明的双向减振器的透视图。

图 2 是本发明的透皮骨架装置剖面图。

图 3 是本发明的透皮储库装置剖面图。

图 4 是本发明的透皮药物一粘合剂装置剖面图。

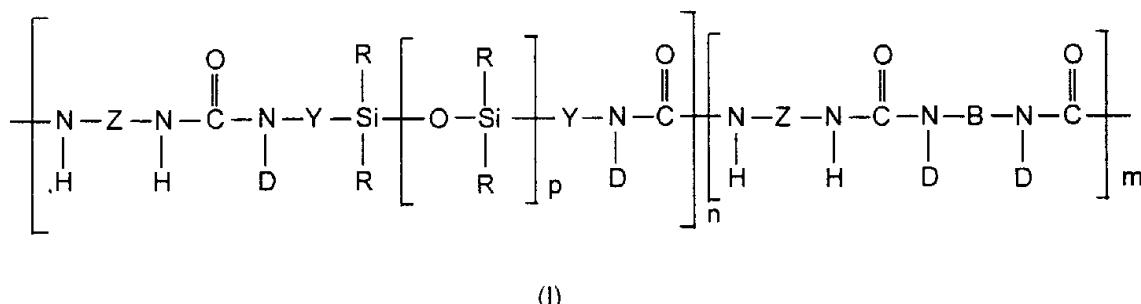
15 图 5 是本发明的透皮多层装置剖面图。

图 6 是本发明的透皮多层装置的另一个实例的剖面图。

较佳实施例的描述

本发明的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物可用下列重复单元表示：

20



其中：

每个 R 是一个部分，独立地表示最好具有约 1 至 12 个碳原子的烷基部分，该烷基部分可以被诸如三氟烷基或乙烯基、乙烯自由基或高级烯基(较好为可用式 -R²(CH₂)_aCH=CH₂ 表示，其中 R² 为-(CH₂)_b- 或 -(CH₂)_cCH=CH-，a 是 1、2 或 3；b 是 0、3 或 6；c 是 3、4 或 5)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，芳基可以被诸如烷基、环烷基、氟代烷基和乙烯基等所取代；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 所述的含全氟醚的基团 (在此引用参考); 较好的是 R 部分的至少 50% 为甲基, 余量为含 1 至 12 个碳原子的单价烷基或被取代的烷基、亚烯基、苯基或被取代的苯基;

每个 Z 是多价基, 最好为含约 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-亚甲苯基、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物;

每个 Y 是多价基, 独立表示含 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、苯基以及一种使得包括 B 或 Y 的环结构完整以形成杂环的基团;

B 是多价基, 选自亚烷基、亚芳烷基、亚环烷基、亚苯基、聚亚烷基氧化物包括如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚四亚甲基醚及其共聚物和混合物;

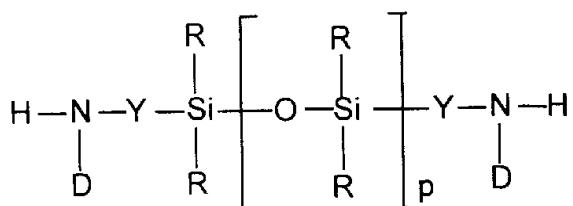
m 是 0 至约 1000 的数;

n 是等于或大于 1 的数; 以及

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

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

在本发明的方法中有用的聚二有机硅氧烷二胺可用下式表示:



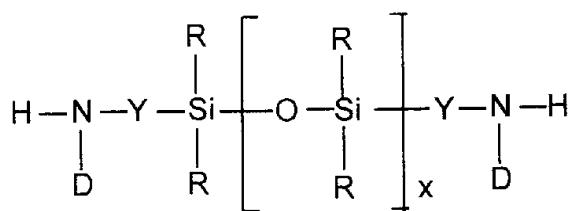
其中各 R、Y、D 和 p 的定义如上所述。本发明中所用的聚二有机硅氧烷二胺的数均分子量一般大于约 700。

本发明中所用的聚二有机硅氧烷二胺(也称作硅氧烷二胺)是上式 II 范围内任何一种, 包括那些分子量在约 700 至 150,000 范围内的。硅氧烷二胺在下述文献

中有所揭示，如美国专利 No. 3,890,269、美国专利 No. 4,661,577、美国专利 No. 5,026,890、美国专利 No. 5,276,122(上述文献均在此引作参考)以及国际专利公开 No. WO 95/03354。聚二有机硅氧烷二胺可购自 Shin Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA, 以及 Huls America, Inc.。较好的是如美国专利 No. 5,214,119(于此引用参考)中所述制备的基本纯的聚二有机硅氧烷二胺。具有如此高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：



(III)

其中：各 R、D 和 Y 均如上定义，x 是约 1 至 150 的整数；

(2) 足够量的环状硅氧烷，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。反应持续至所有的胺官能团封端物基本消耗完毕。

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、或两者并使有机酸对于催化剂有少量的摩尔过量。然后，在反应条件下使反应产物中的硅烷醇基团缩合，形成聚二有机硅氧烷二胺，其具有少于或等于约 0.01 重量百分数的硅烷醇杂质，同时除去未反应的环状硅氧烷。或者，该盐通过随后的过滤除去。

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。

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

5 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 ISONATETM 143L(来自 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，具有更强的抗溶剂性能。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
10 注模。

本发明方法中所用的二异氰酸酯可用下式表示：



(IV)

15 可以与多胺，尤其是式 II 的聚二有机硅氧烷二胺反应的任何二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'-二异氰酸基-3,3',5,5'-四乙基)二苯基甲烷、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲氧基二苯基(邻联二茴香胺二异氰酸酯)、5-氯-2,4-甲苯二异氰酸酯、1-氯甲基-2,4-二异氰酸基苯，芳族脂族二异氰酸酯如间亚二甲苯基二异氰酸酯、四甲基-间-亚二甲苯基二异氰酸酯、脂族二异氰酸酯，如 1,4-二异氰酸基丁烷、1,6-二异氰酸基己烷、1,12-二异氰酸基十二烷、2-甲基-1,5-二异氰酸基戊烷，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-1,4-二异氰酸酯以其混合物。

30 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'-二异氰酸基-3,3'-二甲氧基二苯基(邻联二茴香胺二异氰酸酯)、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。

5 可以与多胺，特别是式 II 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 DESMODURTM 和 MONDURTM 系列以及 Dow Plastics 的 PAPITM 系列。

10 较好的三异氰酸酯包括 DESMODURTM N-3300 和 MONDURTM 489。

当多胺和多异氰酸酯在无溶剂条件下进行反应以制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物时，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更宽。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。

15 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支化或交联。生成低量至中量的缩二脲，对剪切性能和抗溶剂性能是有利的。

20 用于制备本发明的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的聚二有机硅氧烷多胺组分可用于调节所得到的共聚物的模量。一般来说，高分子量的聚二有机硅氧烷多胺提供低模量的共聚物，而低分子量的聚二有机硅氧烷多胺提供高模量的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物。

25 当聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物组合物中含有任选的有机多胺时，该任选组分还提供另一种改进本发明的共聚物的模量的方法。有机多胺的浓度以及有机多胺的种类和分子量决定它对含有该组分的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的模量的影响。

30 硅酸酯树脂对于决定本发明的组合物的物理性能起重要的作用。例如当硅酸酯树脂的含量由低增高时，在升高的温度下发生玻璃态向橡胶态的转变。因此，在减振应用中改变硅酸酯树脂的浓度，可使最大减振范围向所需的温度范围移动。当然，M 对 Q 之比、D 和 T 的含量以及树脂的分子量可大大影响树脂的相对“硬度”，当选择树脂类型和浓度时必须予以考虑。而且，并不限于使用单一的硅酸酯树脂，也可以在一种组合物中混合使用多种树脂以达到所需的性能。

本发明中有用的硅酸酯树脂包括含有下列结构单元 M、D、T 和 Q 的树脂及其混合物。例如 MQ 硅酸酯树脂、MQD 硅酸酯树脂和 MQT 硅酸酯树脂，这些硅酸酯树脂也可称作共聚硅酸酯树脂，其数均分子量较好为约 100 至 50000，更好为约 500 至 10000，一般带有甲基取代基。硅酸酯树脂包括非官能和官能树脂，官能树脂具有一个或一个以上官能团，包括与硅连接的氢、与硅连接的烯基和硅烷醇。MQ 硅酸酯树脂为具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的共聚硅酸酯树脂。这些树脂在下述文献中有所叙述：如 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp 265-270, 和美国专利 No. 2,676,182、美国专利 No. 3,627,851、美国专利 No. 3,772,247 和美国专利 No. 5,248,739，这些文献在此引作参考。带有官能团的 MQ 硅酸酯树脂在下述文献中有所叙述：在美国专利 No. 4,774,310 中叙述了带有甲硅烷基氢化物基团的硅酸酯树脂、在美国专利 No. 5,262,558 中叙述了带有乙烯基和三氟丙基的硅酸酯树脂以及在美国专利 No. 4,707,531 中叙述了带有甲硅烷基氢化物和乙烯基的硅酸酯树脂，上述文献均在此引作参考。上述树脂通常在溶剂中制备。干的或无溶剂的 MQ 硅酸酯树脂可以按下述文献中所述的方法制备：美国专利 No. 5,319,040、美国专利 No. 5,302,685 和美国专利 No. 4,935,484，这些文献在此引作参考。MQD 硅酸酯树脂是含有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元、 $SiO_{4/2}$ 单元和 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元的三元共聚物，如在美国专利 No. 2,736,721 中所述的，该文献在此引作参考。MQT 硅酸酯树脂是含有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元、 $SiO_{4/2}$ 单元和 $R'SiO_{3/2}$ 单元的三元共聚物，如在美国专利 No. 5,110,890(该文献在此引作参考)以及日本 Kokai HE 2-36234 中所述的。

市售的硅酸酯树脂包括 SR-545，在甲苯中的 MQ 树脂(纽约州的 Waterford, General Electric Co., Silicone Resins Division 有售)；MQOH 树脂(PCR, Inc. Gainesville, FL 有售的 MQ 树脂)；MQR-32-1, MQR-32-2 和 MQR-32-3(Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA 有售的在甲苯中的 MQD 树脂)以及 PC-403(Rhone-Poulenc, Latex and Specialty Polymers, Rock Hill, SC 有售的在甲苯中的氢化物官能 MQ 树脂)。这些树脂通常在有机溶剂中供应，并且一得到即可以在本发明的组合物中使用。然而，这些硅酸酯树脂的有机溶液也可以用现有技术中已知的任何技术进行干燥，例如喷雾干燥、烘干等，或者进行蒸气分离以提供基本上为 100 % 的无挥发物的硅酸酯树脂，用于本发明的组合物。在本发明的组合物中也可使用两者或更多种硅酸酯树脂的共混物。

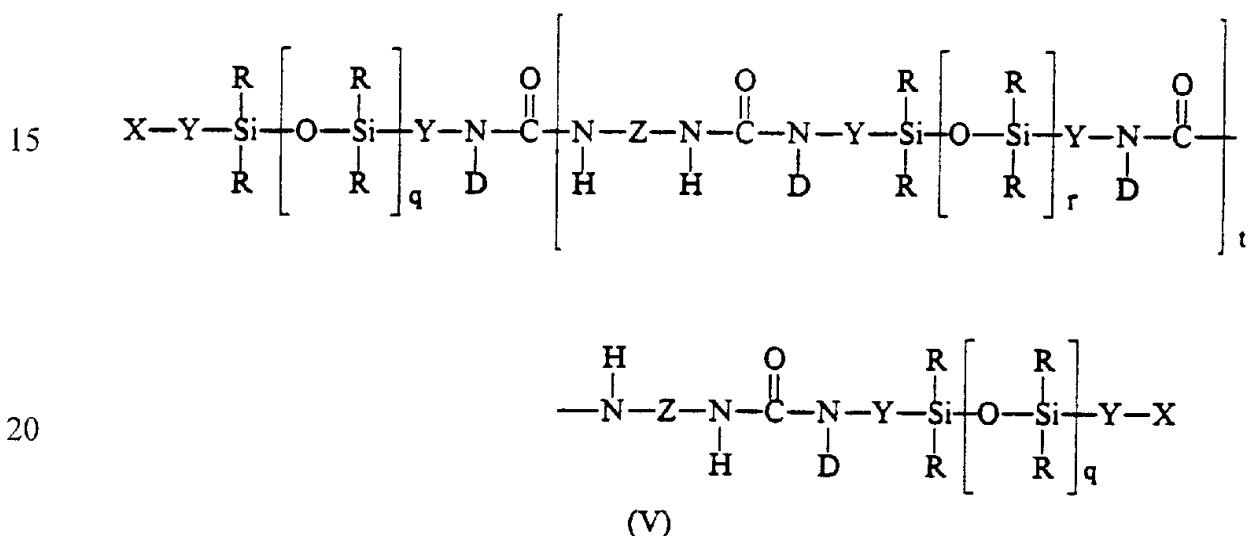
本发明任选的聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物组分提供了另一种改变含有该组分的共聚物组合物的模量的方法。与聚二有机硅氧烷多胺的功能相似，该

任选的聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物也可用于增加或减小所得到的共聚物的模量，该模量取决于在聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物的制备中所用的具体的聚二有机硅氧烷单胺和二胺。

较好的是该组合物含有约 20 至 80 份(重量)聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物，更好为约 25 至 75 份(重量)，最好为约 30 至 70 份(重量)。该组合物较好的是含有约 20 至 80 份(重量)硅酸酯树脂，更好为约 25 至 75 份(重量)，最好为约 30 至 70 份(重量)。聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物和硅酸酯树脂的总份数(重量)等于 100。

该组合物可以任选地含有聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物，当存在时，每 100 份聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物和硅酸酯树脂中的含量最好为约 5 至 50 份。

任选的聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物可用下式 V 表示：



其中 Z、Y、R 和 D 的定义均如上所述。

各 X 为一价部分，在潮气固化和自由基固化条件下是非活性的，且分别为烷基部分(较好为约含 1 至 12 个碳原子)，并且可以被诸如三氟烷基或乙烯基等取代，或者芳基部分(较好为含约 6 至 20 个碳原子)，并且可以被诸如烷基、环烷基、氟代烷基和乙烯基等取代；

q 为 5 至 2000 或更大；

r 为 1 至 2000 或更大；

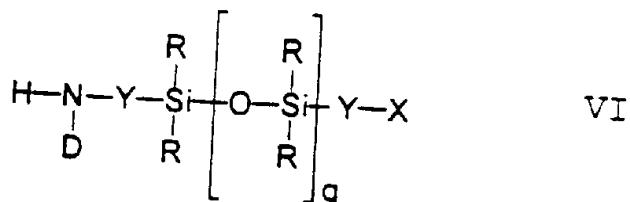
t 为 0 或 1 至 8 或更大。

任选的式 V 的聚二有机硅氧烷脲多嵌段低聚物组分可用溶剂方法或无溶剂方法制备，与用于制备聚二有机硅氧烷脲多嵌段聚合物的方法相类似，只是输入

的原料包括:

- (A)至少一种由式 IV 表示的二异氰酸酯;
- (B)至少一种由下式 VI 表示的聚二有机硅氧烷单胺:

5



10

其中 R、Y、D、X 和 q 的定义如上所述;

(C)任选的至少一种由式 II 表示的聚二有机硅氧烷二胺, 只是 p 为大于 0 的整数。

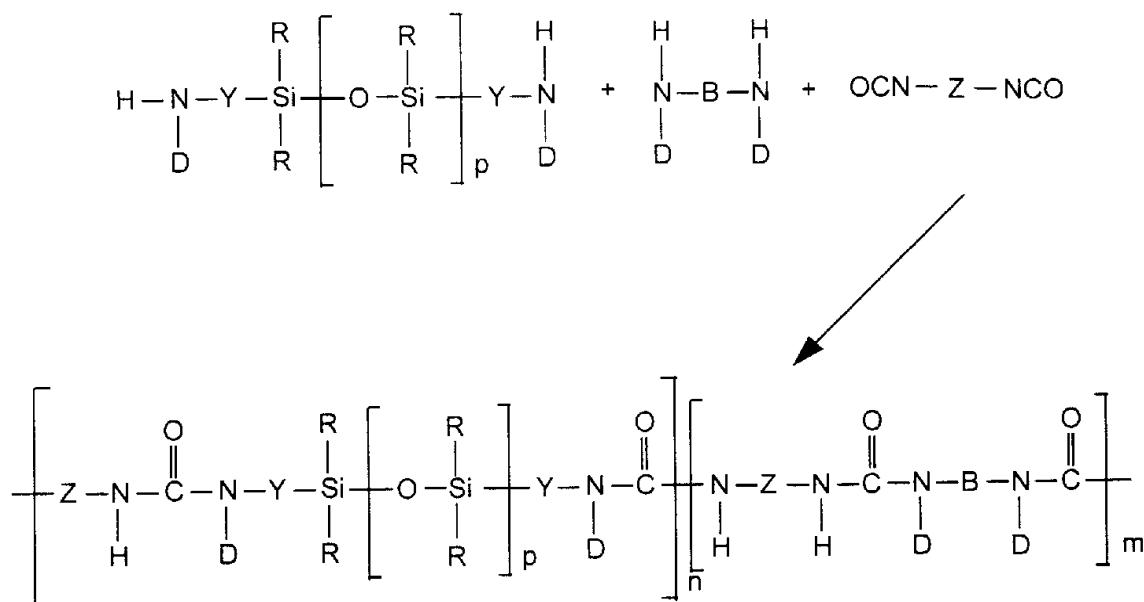
一般来说对于每二摩尔(B)使用约一摩尔(A), 而对于使用的每摩尔(C)再使用约一摩尔(A)。在制备聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物的方法中, 在反应容器中混合聚二有机硅氧烷单胺、异氰酸酯和任选的聚二有机硅氧烷二胺, 使其反应生成聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物, 该共聚物可随后从反应容器中排出。

本发明组合物还可以任选地包含各种填料和其它改性剂。填料如熏蒸二氧化硅(fumed silica)、碳纤维、碳黑、玻璃珠、玻璃泡、玻璃纤维、矿质纤维、粘土颗粒、有机纤维(如尼龙、KEVLARTM)金属颗粒等, 如果这些添加剂加入以及在加入时, 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、增容剂、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。

本发明的组合物和结构物可用现有技术中已知的溶剂方法、连续无溶剂方法或两者的结合而制备。用于制备本发明的聚有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶剂方法的实例包括: Tyagi 等人的“Segmented Organosiloxane Copolymers:2. Thermal and Mechanical Properties of Siloxane-Urea Copolymers,” Polymer, vol. 25, 1984 年 30 12 月和美国专利 No. 5,214,119(Leir 等人), 该方法在此引证用于上述目的。然后将硅酸酯树脂加入至聚有机硅氧烷聚脲嵌段聚合物的溶剂溶液中, 形成在本发明的结构物和使物体粘结、防腐或减振的方法中有用的组合物。

在本发明的方法中，反应剂，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，该共聚物从反应器中移出。

5 在本发明的方法中，发生以下反应：



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溶剂中以测量比浓对数粘度或分子量，但它们是物理性能方面非常有用的材料，还可以被挤塑处理。本领域熟练技术人员可以预期最合适的特定用途的材料是以下因素的函数：异氰酸酯/胺的比率、多异氰酸酯和多胺的结构、反应剂加入顺序、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，因此使得人们可以特制能满足各种使用需要的性能。

可以为多胺和多异氰酸酯及其反应产物提供均匀搅拌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，例如使用单螺杆挤出机或双螺杆挤出机。较好的反应器为表面扫刮(wiped surface)的反向旋转或同向旋转的双螺杆挤塑机。

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输送经过反应器以及任何随后的加工设备(例如供料套管和模头)。要能输送反应物料，温度较好的是在约 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，更好的在约 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度直径比、混合速率、总的流量、反应剂以及是否需要混入附加物质。对于反应只需混入最少量或无需混入不反应组分的物料而言，反应可以在长度直径单位小至 5:1 的双螺杆挤出机中容易地进行。
5

使用表面扫刮的反应器时，螺旋刮板周刃与机筒之间最好有相对紧密的间距，间距值一般为 0.1 至约 2 mm。所用的螺杆最好在反应发生的主要部分的区域全部或部分地啮合或是全部或部分被刮扫。

10 由于多胺和多异氰酸酯间发生的反应很快，因此两种物料最好以不变的速率加入挤出机，尤其是当使用高分子量的多胺(即分子量等于或大于约 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变动。

15 当使用十分低流量的多异氰酸酯液流时，确保物料连续加入挤出机的一个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部件(continuous spray injection device)来产生小滴多异氰酸酯的连续液流加入反应器中。

20 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剂基本不反应的物质)的过程中，需混入的添加剂在多胺和多异氰酸酯的主要部分的反应发生之后，加入反应器的下游。

25 在多胺与多异氰酸酯的反应的主要部分发生之后，与聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物共混的硅酸酯树脂和任选的无机填料或其它对聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物反应物基本上非活性的材料也可在反应器的下游再加入。另一种适宜的加入次序为首先加入多胺，第二加入硅酸酯树脂和其它材料，第三加入多异氰酸酯，多异氰酸酯以连续的方式加入。如果硅酸酯树脂和其它添加剂可在反应器中输送，则可以与多胺一起首先加入反应器中，而多异氰酸酯则在后面的步骤中分开加入。各种物流也可以在加入之前混在一起，如将少量熏蒸的二氧化硅与多胺共混。

30 然而，各种反应剂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剂的反应为前提。例如，一种对多异氰酸酯反应剂有特别活性的添加剂一般不能在多异氰酸酯与多胺反应剂反应之前加入。反应剂还可以同时或依次加入反应器中，可以任何次序加入。例如，多异氰酸酯液流可以用上述方式第一个加

入反应器中，然后，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)能够使使用溶液聚合不易制备的高分子量组合物聚合，(3)能够直接制备有形的制品，减少了热过程，(4)能够直接混入填料、增粘树脂、增塑剂及其它改性剂，以及(5)省去了溶剂。

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 上下十分容易地变化。在溶液中，比率远高于约 1.05:1 和低于 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，排除了测量比浓对数粘度的可能，但是该材料可以熔融加工且具有很高的强度。

制备高分子量的组合物的能力可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。当多胺与特定的多异氰酸酯(如聚碳化二亚胺改性的二苯基亚甲基二异氰酸酯，例如来自 Dow Chemical Co. 的 ISONATETM 143L)的链增长反应在溶液中进行时，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，能形成高强度的具抗溶剂性能的材料。用相同的方法，由两种分子量有较大不同的多胺的混合物和多异氰酸酯用本发明的无溶剂法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，因为能反应挤塑的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物可以直接挤塑，从聚合反应区经过模头形成有形状的制品如管状或薄膜，而无需另外加热除去溶剂以及随后再加热聚合物。

在多胺和多异氰酸酯的反应中省去溶剂使得反应更有效。使用本发明方法的平均停留时间一般为溶液聚合所需时间的 1/10 至 1/1000。如果需要，可以加入少量的不反应溶剂，例如组合物总量的约 0.5% 至约 5%。在该方法中，这些溶剂

作为注入的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量物流的稳定性。

虽然制备该材料的组合物的连续无溶剂方法与溶剂方法相比具有许多优点，但在某些情况下溶剂方法可能更好些，或者两种方法的组合更好些。对于后一种情况，聚二有机硅氧烷脲嵌段共聚物可以用连续方法制备，然后在溶剂中与硅酸酯树脂、任选的聚二有机硅氧烷脲低聚物和任选的填料组分混合。

根据特定的配方，本发明的组合物可用于制备压敏粘合带、压敏粘合传输带、压敏喷雾粘合剂、压敏粘合医用带(包括透皮给药装置)或直接涂覆在所需制品上的压敏粘合涂层。

压敏粘合剂制品通过用已知的热熔或溶剂涂覆方法施用压敏粘合剂而制得。可以使用任何适宜的基材，包括(但不限于)布料和玻璃纤维布料、镀金属膜和箔、聚合物薄膜、无纺织物、纸张和涂覆聚合物的纸张以及泡沫背衬。聚合物薄膜包括(但不限于)聚烯烃(如聚丙烯、聚乙烯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯和高密度聚乙烯)；聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯)；聚碳酸酯；乙酸纤维素；聚酰亚胺(如 KAPTONTM)。无纺织物通常由无规取向的纤维制得，包括(但不限于)尼龙、聚丙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氨酯、人造纤维等等。泡沫背衬包括(但不限于)丙烯酸、硅氧烷、聚氨酯、聚乙烯、氯丁橡胶和聚丙烯，可以是带有填料的或不带填料的。多层背衬(如聚乙烯-铝膜复合物)也是适宜的。

对于压敏粘合带，这些材料通常先制成带有一层涂覆在背衬上的压敏粘合材料的带状结构。随后可将露出的 PSA 涂覆表面施用于一个以后将剥离的表面，或者直接施用于所需的基材。

通过将该组合物涂覆在两片衬料之间可制得传输带，这两片衬料涂有剥离涂层。该剥离衬料常含有透明的聚合物材料，如聚烯烃或聚酯，该材料对紫外光辐射是透明的。较好的是先在每片剥离衬料上涂覆用于本发明中所用的压敏粘合剂的剥离材料。

本发明的组合物在医学领域(包括透皮给药装置)也是有用的。透皮给药装置设计成输送治疗有效量的药物透过或送至病人的皮肤。透皮给药具有许多明显的优点；与注射不同，它是非侵入性的；与口服不同，它避免了肝的首过代谢，它使对肠胃的影响减到最小，并且它提供了稳定的在血中浓度。

已知有许多透皮给药装置。现有技术中已知的装置包括骨架装置，其中药物被置于非粘性聚合物材料中；贮库装置，其中药物被置于液体中，并通过控速膜送至皮肤；粘合剂中含药物装置，其中药物被置于粘合剂聚合物中；以及更复杂

的多层装置，包括若干不同的层，如含药物层，含赋形剂层，用于控制药物和赋形剂释放速率的层，以及使装置粘附于皮肤的层。

所有这些装置都包括药物配方，保持与病人皮肤接触的粘合剂，在储存期间保护装置而在将该部件用于皮肤之前除去的剥离衬料，以及在使用时保护装置不受外部影响的背衬。
5

骨架装置如图 2 所示。装置 10 包括背衬 12，含有药物和任选的赋形剂的骨架 14，围绕骨架 14 的环状粘合剂层 16，以及剥离衬料 18。

贮库装置如图 3 所示。装置 20 包括背衬 22，含有药物和任选的赋形剂的液体配方 24，用于控制药物和赋形剂输送至皮肤的速率的膜 25，粘合剂层 26，
10 以及剥离衬料 28。粘合剂层也可以以环状存在，如骨架装置中所述(参见图 2)。

在粘合剂中含药物的装置如图 4 所示。装置 30 包括背衬 32，含有药物和任选的赋形剂的粘合剂层 37，以及剥离衬料 38。

多层装置如图 5 所示。装置 40 包括背衬 42，含有药物和任选的赋形剂的粘合剂层 47，用于控制药物和赋形剂输送至皮肤的速率的第二粘合剂层 43，以及
15 剥离衬料 48。

多层装置的第二个实例如图 6 所示。装置 50 包括背衬 52，含有药物和任选的赋形剂的粘合剂层 57，膜 55，第二粘合剂层 56，以及剥离衬料 58。可选用所述的膜来控制药物和赋形剂输送至皮肤的速率，或使装置具有物理稳定性。

对皮肤的粘合性是任何透皮给药系统的关键要求。因为药物的输送正比于与
20 皮肤接触的面积，因此该装置必须具有并保持对皮肤有足够的粘性直至它被除去。用于皮肤接触层的粘合剂最好能显示出下述性能：良好的初始皮肤粘性，即粘性；在使用期间具有足够的粘性；能从皮肤上干净剥离；以及对皮肤的相容性(无刺激和不致敏)。重要的是当粘合剂与给定的装置中所用的具体的药物和赋形剂接触时保持这些性能。

25 在各层中所用的粘合剂含有药物和赋形剂，或者药物和赋形剂将通过这些粘合剂，这些粘合剂也必须是与该药物和赋形剂相配伍的。较好的是这些粘合剂不与这些药物和赋形剂发生化学反应。在许多情况下，最好是药物溶解在粘合剂中而不是分散在其中。对于具体的药物/赋形剂组合定制粘合剂常常是理想的甚至是必须的。

30 透皮给药装置可制成制品的形式，如带、贴片、片、敷料或其它任何现有技术中已知的形式。该装置通常以具有适宜尺寸的贴片的形式输送预定量的药物。适宜的剥离衬料包括在制备 PSA 带中所述的那些。

本发明的组合物对于将路面标记片材和路面标记物粘附在路面(如混凝土和沥青)也是有用的。路面标记片材通常包括顶层、复合叠层和用于粘附于路面的一层或多层粘合层。应选择用于顶层的材料和粘合剂使它们能足够牢固地粘合在一起，以在路面标记所处的条件下不会脱层。顶层通常是柔性的聚合物层，该层较好的是耐用的和耐磨的。可制成顶层的材料的说明性实例包括(但不限于)聚乙烯类、聚氨酯类、环氧树脂类、聚胺类、聚脲类和聚酯类。也可以使用这些材料的混合物。适宜的聚合物材料可以是热塑性或热固性聚合物。

一般来说，顶层也包括许多包埋在顶层中的反光颗粒和/或防滑颗粒，其中一些颗粒从顶层表面突出。可以将一基片任选地施用于顶层的下表面，以赋予所需的顺从性和强度。该基片可以含有颗粒状填料，以降低成本和改进性能(如表面硬度或柔韧性)。可以任选地向顶层或基片中加入颜料以赋予所需的色彩。

路面标记片材通常具有一层施用于下表面的用于粘附于路面的橡胶树脂粘合剂。在本发明中，如果不存在基层，基于聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的压敏粘合剂可直接施用于顶层的下表面，而如果存在基层，该粘合剂可以施用于基层的下表面。另外，有利的是该粘合剂可施用于橡胶树脂压敏粘合剂的下表面。

较好的是聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物以100%固体热熔可涂覆组合物的形式使用，并且可以用各种方法(包括刮刀涂覆或挤压涂覆)使用。本发明的压敏粘合剂还可以剥离涂覆衬料(即传输带)之间的粘合层的形式生成，除去一层剥离涂覆衬料，而粘合剂粘附在顶层、基层或路面标记材料的橡胶树脂压敏粘合剂上。然后在施用于路面之前可以除去在路面标记材料的下表面的另一层剥离衬料。

本发明的路面标记片材对于各种路面具有优异的粘合性，在长时间内稳定的剥离力值，以及在宽的温度范围内及高湿度条件下具有优异的性能。

本发明的组合物也可用于粘附制成的或尚未制成的表面(尤其是金属)的压敏粘合剂，它具有高的顺从性，连续的界面硅氧烷涂层以防止环境污染物的进入，这些污染物对于未经保护的表面有腐蚀作用。本发明满足了市场对防护性涂层的需求，该涂层能在受控制的实验室或工厂条件之外施用。该涂层能粘附于冷的潮湿的或生锈的金属以及已存在的防护性涂层，如在油管和气管上的环氧化物、聚乙烯和聚丙烯。应用实例包括(并不是所有的)：涂层缺陷或露胶的持久修复；为接合而经洗涤的管端的涂覆；对在现场装配之前必须裸露的部件的防护；进一步处理之前用于防止裸露的金属快速锈蚀的可更换的手段；以及相邻的经涂覆或未经涂覆的钢材部件之间的防护性粘合剂，如在钢筋网中。

压敏粘合剂补片通常含有防护性硅氧烷压敏粘合剂和任选的隔离或拼接粘合剂，具顺从性的隔离或背衬材料层，或这些材料的组合。对于某些应用，较好的是该背衬不屏蔽电力线，对于固体薄膜(如聚乙烯或 PVC 薄膜)制成敞开结构的背衬是更好的。当修补某些表面时，能更好地与表面形态匹配的锥形或齿形粘合
5 剂层可能是更理想的。

本发明的组合物也可用作热收缩管的压敏粘合剂或热熔粘合剂。这些结构物提供能在热收缩操作期间经受高温并在冷却之后提供环境密封的单一制品。这些材料的流变学、热稳定性、粘着性和透明度使它们能适于该应用。

本发明的组合物也可涂覆在不同的剥离衬料上，该衬料的一面具有第一剥离
10 涂层，在反面涂有第二剥离涂层。较好的是这两层剥离涂层具有不同的剥离值。例如，一层剥离涂层的剥离值可为 5 克/cm(即需要 5 克力从涂层上去除 1cm 宽的条状材料)，而第二剥离涂层的剥离值可为 15 克/cm。该材料可涂覆在涂有更高剥离值的剥离衬料涂层上。得到的带子可绕成卷。当该带子未缠绕时，该压敏粘合剂粘附于具有更高剥离值的剥离涂层。该带子施用于基材之后，可除去该剥离
15 衬料以露出粘合剂表面备用。

可用于上述结构物的有用的剥离衬料包括适用于硅氧烷粘合剂的那些衬料。其中一个实例是欧洲专利公开 No. 433070 中所述的涂覆多氟聚醚的衬料。其它有用的剥离衬料剥离涂层组合物在下述文献中有所叙述：欧洲专利公开 No.
20 378420、美国专利 No. 4,889,753 和欧洲专利公开 No. 311262。市售的衬料和组合物包括 DowCorning Corp., Midland, MI 有售的 DowCorning SYL-OFFTM Q2-7785 氟硅氧烷剥离涂层，Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA 有售的 X-70-029NS 氟硅氧烷剥离涂层，Release International, Bedford Park, IL 有售的 STAKE-OFFTM 2402 氟硅氧烷剥离衬料等等。

热熔粘合剂是能用于将非粘性表面粘合在一起形成复合物的组合物，当施用
25 于基材时，热熔粘合剂应具有足够的流动性，使表面完全湿润而不留空白处，即使表面是粗糙的也如此。因此，该粘合剂必须在施用时是低粘度的。然而，该粘合剂通常凝结成固体而发挥足够的粘合强度，以在受力情况下仍然能粘附在基材上。

对于热熔粘合剂，从液态向固态的转变可以通过多种方式完成。第一种方式，热熔粘合剂可以是热塑性的，当受热时软化和熔化，当冷却时又会硬化。这样受热产生足够高的流动性以达到充分湿润。另一种方式，该热熔粘合剂可以溶解在溶剂或载体中，将粘合剂的粘度降低至足以达到满意的湿润，当除去溶剂或

载体时提高粘合剂的粘度。如果需要，该粘合剂可以是热活化的。

本发明的组合物也可单独用作减振材料，即游离层处理，或与硬化层结合，即作为受约束层处理的一部分。如果将减振材料夹在欲减振的建筑物/部件和相对硬化层(如金属薄板)之间使用最为有效。这迫使粘弹性材料在嵌板振动时发生剪切变形，比材料拉伸和压缩变形时消散明显更多的能量，与游离层处理时的情况相同。较好的是受约束层结构由含有一层或多层硬化层和一层或多层减振材料的层压片组成。

受约束层结构可用多种方法制备。在一种方法中，用现有技术中已知的常规的溶液涂覆或热熔涂覆技术将一层减振材料涂覆在剥离衬料上。得到的粘弹性材料层被送至硬背衬并与其粘附，由此得出受约束层结构。在另一种方法中，用现有技术中已知的常规的溶液涂覆或热熔涂覆技术将一层减振材料直接涂覆在硬背衬上。在每一种情况中，受约束层结构均随后粘合于需要减振的建筑物。该结构可用任何方法联结，条件是受约束层只通过粘弹性材料界面固定于振动结构，即不发生机械联结。当该建筑物随后在内部或外部的作用力的影响下振动时，振动即减小。

本发明的减振材料的另一用途是在用于双向减振装置，参见 Neilsen, E. J. 等人的“Viscoelastic Damper Overview For Seismic and Wind Applications,” Structural Engineering Association of California, Tahoe Olympiad, 1994 年 10 月。双向或大位移减振是将建筑物(如高楼)的次音速振动转变成用于建筑物减振的粘弹性材料的剪切变形。在该应用中，具有最大减振能力的材料的剪切储能模量 G' 在使用温度下较好为约 $6.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 至 $3.45 \times 10^7 \text{ Pa}$ ，更好为 $3.45 \times 10^4 \text{ Pa}$ 至 $1.4 \times 10^7 \text{ Pa}$ ，最好为 $3.45 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $6.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，且在使用的温度和频率范围内 $\tan \delta$ 尽可能高。另外较好的是在使用的温度和频率范围内，该材料拉伸伸长至少为 100 % 或切应变能力至少为 100 %。

当减振材料具有压敏粘合剂性能时，该材料通常可粘附于硬化层而不使用另外的粘合剂。然而，有时需要使用一薄层，如厚度为 $20\text{-}50 \mu\text{m}$ 的一层高强度粘合剂(如丙烯酸粘合剂、环氧粘合剂或硅氧烷粘合剂，所有这些均是现有技术中已知的)，以将本发明的减振组合物粘结于建筑物。

对于大多数应用，减振材料层的厚度至少为 0.01 mm 至约 100 mm ，更好为 0.05 至 100 mm 。该减振材料可以任何现有技术中已知的技术(如喷涂、浸涂、刮刀或幕涂、或模塑、层压、浇铸或挤塑)施用。

如上所述，硬化层是本发明的受约束层减振结构的主要部分。较好的用于硬

化层的适宜材料的劲度至少约为减振材料的劲度(即储能模量)的 100 倍, 该劲化层劲度在伸长时测定。所需的硬化层劲度可通过调节该层的厚度(如根据硬化层的模量从约 25 微米至 5 厘米)而变化。用于受约束层结构的适宜的硬化材料的实例包括金属(如铁、钢、镍、铝、铬、钴和铜及其合金)以及硬化聚合物材料(如聚苯乙烯、聚酯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺和聚环氧烷), 纤维增强塑料(如玻璃纤维增强、陶瓷纤维增强和金属纤维增强的聚酯), 玻璃和陶瓷。

本发明的减振组合物对在很宽的温度和频率范围内要求有效减振的种种应用都是有用的, 在规定的温度范围内, 另外需要极小的和/或极大的模量的要求, 这也是令人满意的。最大减振范围(即损耗因子接近最大值的点)出现在所要求的减振温度和频率范围的中点, 这常常是理想的。对于特定的应用设计最佳减振材料, 需要了解聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物、硅酸酯树脂、任选的聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物和填料以及它们的浓度对减振性能的影响。

根据所用的特定配方, 本发明的组合物可以是压敏粘合剂材料、热活化粘合剂减振材料和非粘性材料。对于使用非粘性减振材料, 需要使用粘合剂, 即根据具体所需的使用几何条件, 将减振材料粘结于受约束层和/共振建筑物的材料。

对于提供压敏粘合剂性能的减振材料, 这些材料通常如下施用: 首先制备一个带结构, 它含有一层涂覆在两层衬料之间的减振材料, 在至少一层衬料上涂有剥离材料。传输带可制备如下: 将该组合物涂覆在两层衬料之间, 这两层衬料涂有剥离涂层。剥离衬料通常包括聚合物材料(如聚酯、聚乙烯、聚烯烃等等), 或剥离涂覆纸张或聚乙烯涂覆纸张。较好的是每一层剥离衬料首先涂覆或底涂用于本发明的减振材料的剥离材料。

本发明的具有压敏粘合性的减振材料能很好地粘附于聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃(如聚乙烯和聚丙烯)以及 TEFLOTM, 后两类材料是通常已知的难以粘附的材料。

本发明将进一步通过以下实施例来说明, 但是这些实施例并不限制本发明的范围。在实施例中, 除非另有说明, 否则所有的份数和百分数均以重量计。所有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剂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。

5

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，过滤除去形成的任何乙酸铯，用 1.0 N 盐酸滴定来测定数均分子量。用此步骤制得四批。聚二甲基硅氧烷二胺 A 分子量为批 1: 5280，
10 批 2: 5330，批 3: 5570，批 4: 5260。
15

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。制
20 备 2 批。聚二甲基硅氧烷二胺 B 的分子量为批 1: 10,700 和批 2: 10,700。

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达平衡浓度。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。将物料冷却至环境温度，过滤，并用 1.0N 盐酸滴定来测定数均分子量。制得三批。聚二甲基硅氧烷二胺 C 的分子量为批 1: 22,300，批 2: 22,000，批 3: 19,000。
30

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。制得三批，分子量为批 1: 37,800，批 2: 35,700，批 3: 34,800。

聚二甲基硅氧烷二胺 E

5 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。制得三批，如此制得的聚二甲基硅氧烷二胺 E 的分子量为批 1: 58,700，批 2: 52,900，批 3: 50,200。

10 聚二甲基硅氧烷 F

除了使用 5.8 份聚二甲基硅氧烷二胺 A 和 94.2 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。聚二甲基硅氧烷二胺 F 的分子量为 71,000。

15 聚二甲基硅氧烷 G

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 G 的分子量为 105,000。

20 聚二甲基硅氧烷 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。将反应 25 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/m²(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。

聚二苯基二甲基硅氧烷 I

30 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，将反应物加

热至 150 °C，在抽真空脱气 30 秒钟后再恢复静态氮气气氛。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。将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/m²(100 Pa)的真空下，烧瓶保持良好搅拌，并被加热至 150 °C，在 150 °C 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。聚二苯基二甲基硅氧烷二胺 I 的分子量为 9620。

聚二甲基硅氧烷二胺 J

在通氮气吹扫和搅拌下，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 0.03 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 73.30 份八甲基环四硅氧烷，滴加时间为 5 小时。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/m²(2660 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 J 的分子量为 4930。

制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物

下列聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物是通过下述基于溶剂的方法和无溶剂方法制备的。所有的多异氰酸酯以得到的形式使用，多异氰酸酯/多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)和聚二有机硅氧烷二胺的分子量(用酸滴定法测定)来计算。

聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 A

在氮气氛下将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 1.20g/min(0.00458mol/min)的速率加入 Leistritz 18mm 直径的双螺杆挤出机的第六区，将分子量为 1620 的聚二甲基硅氧烷二胺 X-22-161A，批号 112052(购自 Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, California) 以 7.7g/min(0.00475mol/min)的速率注入第七区。亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯的进料管线与螺杆足够近，使得每次螺纹经过时均在螺杆上带上少量的二异氰酸酯，导致此加料点之前的螺杆完全润湿，而此加料点以后的螺杆是干燥的。挤塑机以共旋转方式在机筒的整个长度内具有双头完全啮合的螺杆，以每分钟 150 转的转速旋转。每个 90 mm 长的区的温度分布为：第一至五区-40 °C；第六区-60 °C；

第七区-100 °C；第八区-154 °C；端盖(endcap)-170 °C。所得的比浓对数粘度为0.19dl/g 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料，在空气中冷却并收集。

聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 B

将分子量为 22,300 的聚二甲基硅氧烷二胺 C 批 1 以 25.9g/min(0.00118mol/min)的速率注入 Leistritz 34mm 直径的第八区反向旋转双螺杆挤出机的第五区，并将亚甲基二亚环己基-4,4-二异氰酸酯以 0.335g/min(0.00128mol/min)的速率加入第六区，进料管线掠过螺纹。螺杆双头完全啮合，螺杆以每分钟 47 转旋转。每个 120 mm 长的区内温度分布为：区 1 至区 4-25 °C；区 5-50 °C；区 6-75 °C；区 7-120 °C；区 8-150 °C；端盖-180 °C。将得到的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料，在空气中冷却并收集。

聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 C

将分子量为 37,800 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 1 以 22.5g/min(0.000595mol/min)的速率注入 Leistritz 34mm 直径反向旋转双螺杆挤出机的第二区，并将亚甲基二亚环己基-4,4-二异氰酸酯以 0.206g/min(0.000786mol/min)的速率加入挤塑机的第八区。螺杆双头完全啮合，螺距为 12 mm，以每分钟 50 转旋转。每个 120 mm 长的区内温度分布为：区 1-30 °C；区 2-50 °C；区 3-80 °C；区 4-130 °C；区 5-160 °C；区 6-170 °C；区 6 至 10 和端盖-180 °C。将得到的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料，在空气中冷却并收集。

聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 D

用与聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 B 相同的方法制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 D，但使用分子量为 105,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 G 替代聚二甲基硅氧烷二胺 C，加入速率为 13.6g/min(0.000130mol/min)，亚甲基二亚环己基-4,4-二异氰酸酯以 0.033g/min(0.000126mol/min)的速率加入，螺杆速率为每分钟 25 转旋转。将得到的比浓对数粘度为 2.51dl/g 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料，在空气中冷却并收集。

30

聚二甲基硅氧烷聚脲多嵌段高弹体 E

在氮气氛下将 3- 异氰酸基甲基-3,5,5- 三甲基环己基异氰酸酯以

0.338g/min(0.00152mol/min)的速率加入 Leistritz 18mm 直径双螺杆挤出机的第一区，进料管线掠过螺纹，将分子量为 5330 的聚二甲基硅氧烷二胺 A，批 2 以 8.0g/min(0.00150mol/min)的速率注入第二区。挤塑机以共旋转方式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。20mm 长的捏合装置位于区 3、4 和 5。每个 90 mm 长的区内的温度分布为：第 1 区-30 °C；第二区-75 °C；第三区-120 °C；第四区-130 °C；第五区-140 °C；第六区-150 °C；第七区-155 °C；第八区-170 °C；端盖-170 °C。所得的比浓对数粘度为 1.89dl/g 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料，在空气中冷却并收集。

10 聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 F

将分子量为 5280 的聚二甲基硅氧烷二胺 A 批 1 以 227g/min(0.0430mol/min)的速率加入 Berstorff 40mm 直径共旋转双螺杆挤出机的第七区，并将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 11.26g/min(0.0430mol/min)的速率加入第八区。使用在机筒的整个长度内具有双头完全啮合的螺杆，以每分钟 20 转的转速旋转。每个 160 mm 长的区内的温度分布为：第 1 区-20 °C；第二至六区-50 °C；第七和八区-55 °C；第九区-115 °C；第十区-152 °C；端盖和熔体泵(melt pump)-180 °C。所得的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料，在水浴中冷却，压制成丸并收集。

20 聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 G

将分子量为 5330 的聚二甲基硅氧烷二胺 A 批 2 以 76.1g/min(0.0143mol/min)的速率注入 Berstorff 40mm 直径共旋转双螺杆挤塑机的第二区，并将四甲基间亚二甲苯基二异氰酸酯以 3.97g/min(0.0163mol/min)的速率加入第八区，进料管线掠过螺纹。使用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。每个 160 mm 长的区内的温度分布为：第 1 区-27 °C；第二至八区-60 °C；第九区-120 °C；第十区-175 °C；端盖-180 °C。所得的比浓对数粘度为 0.46dl/g 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料，在水浴中冷却，压制成丸并收集。

25 聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 H

用与聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物 E 相同的方法制备聚二甲基硅氧烷聚多脲嵌段共聚物 H，但使用 50 份(重量)亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯和 50 份(重量)四甲基间亚二甲苯基二异氰酸酯的共混物替代 3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯，并以 0.425g/min(0.00168mol/min)的速率加入第六区，用分

子量为 4930 的聚二甲基硅氧烷二胺 J 替代聚二甲基硅氧烷二胺 A，并以 7.8g/min(0.00158mol/min)的速率加入第七区，第三、四、五区不放捏合装置，每个 90 mm 长的区内的温度分布为:第一至五区不控制温度；第六区-55 °C；第七区 -85 °C；第八区-150 °C；端盖-180 °C。所得的比浓对数粘度为 0.51dl/g 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料，在空气中冷却，并收集。

聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 I

将 450 份(重量)分子量为 5280 的聚二甲基硅氧烷二胺 A 批 1、511 份(重量)分子量为 10,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 B 批 1、450 份(重量)分子量为 22,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 C 批 2、450 份(重量)分子量为 35,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 2、450 份(重量)分子量为 58,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 E 批 1、462 份(重量)分子量为 71,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 F 和 454 份(重量)分子量为 105,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 G 的共混物(计算平均分子量 17,500)以 7.93g/min(0.000453mol/min)的速率加入 Leistritz 18mm 直径双螺杆挤塑机的第三区的后部(开口处)，并将亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯以 0.118g/min(0.000450mol/min)的速率加入第三区前部。挤塑机采取共旋转方式，在机筒的整个长度内具有双头完全啮合的螺杆，以每分钟 50 转的转速旋转。每个 90 mm 长的区内的温度分布为:第一至三区-30 °C；第四区-45 °C；第五区-95 °C；第六区-120 °C；第七区-160 °C；第八区和端盖-180 °C。所得的比浓对数粘度为 1.26dl/g 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物挤出成线料，在空气中冷却并收集。

聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 J

向附有静态氮气氛和机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中加入 30 份(重量)分子量为 37,800 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 1。用加热枪将烧瓶内物质加热至 65-70 °C，并抽真空 2 分钟以脱气。解除真空，并在静态氮气氛下将该烧瓶冷却至环境温度。在环境温度下，于搅拌下加入 170 份(重量)甲苯，然后加入 0.212 份亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯。该烧瓶保持搅拌 3 天以完成制备。得到固体含量约为 15 % (重量)的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液。

30

聚二甲基二苯基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 K

向装有加热油浴、静态氮气氛、温度计和机械搅拌器的三颈圆底烧瓶中加入

50 份(重量)分子量为 9620 的聚二苯基二甲基硅氧烷二胺 I 和 154.3 份异丙醇。在环境温度下, 向搅拌的烧瓶中加入 1.42 份亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯, 并使其反应 20 分钟, 然后将该烧瓶加热至 70 °C, 并在该温度下保持 2 小时以完成反应。得到固体含量约为 25 % (重量)的具粘性的透明聚二苯基二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液。

制备聚二有机硅氧烷单胺

根据美国专利 No. 5,091,483(该文献在此引作参考)的程序制备用于各实施例的下列聚二有机硅氧烷单胺。根据美国专利 No. 5,091,483 实施例 6 制备在制备单胺时所用的终止剂。用在聚二有机硅氧烷和有机多胺中所述的酸滴定法测定不同批的实际数均分子量。

氨基丙基二甲基氟硅烷终止剂

向 3 升三颈圆底烧瓶中加入 279.6 克 1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、177.6 克氟化铵和约 2 升环己烷。将该混合物与水共沸直至透明, 然后在真空下汽提。回流加热, 用迪安-斯达克分水器除去水分。将无色透明的溶液在温热时转移至 3 升一颈圆底烧瓶中。在旋转式蒸发器上除去溶剂, 得到 990 克白色固体。将该固体溶解在 2 升二氯甲烷中, 加入 193.2 克六甲基二硅氧烷, 搅拌该混合物, 回流加热 16 小时。抽真空去除溶剂。在真空下蒸馏产物(沸点 70 °C), 得到的 3-氨基丙基二甲基氟硅烷为无色透明的油状物。产率为 293.0 克(100 %), 气相色谱法测定表明它是纯的。经 NMR 光谱确认结构。

聚二甲基硅氧烷单胺 A

向 1.6 份(重量)2.5M 正丁基锂中加入 7.4 份(重量)经氩气清洗过的八甲基环四硅氧烷, 然后将该混合物搅拌 30 分钟。加入在无水四氢呋喃中的 500ppm50 % 六甲基环三硅氧烷, 在室温下将该反应混合物搅拌 18 小时直至聚合反应完成。向得到的粘性浆状物中加入 3.4 份(重量)(1 摩尔份)3-氨基丙基二甲基氟硅烷终止剂。粘度快速降低。搅拌 2 小时之后, 用旋转式蒸发器蒸去溶剂。过滤产物以除去氟化锂, 得到的聚二甲基硅氧烷单胺为无色透明油状物。用 1.0N HCl 滴定, 给出数均分子量为 9830。

聚二甲基硅氧烷单胺 B

向 1.6 份(重量)2.5M 正丁基锂中加入 7.4 份(重量)经氩气清洗过的八甲基环四硅氧烷，然后将该混合物搅拌 30 分钟。加入在无水四氢呋喃中的 750ppm50 % 六甲基环三硅氧烷，在室温下将该反应混合物搅拌 18 小时直至聚合反应完成。向 5 得到的粘性浆状物中加入 3.4 份(重量)(1 摩尔份)3-氨基丙基二甲基氟硅烷终止剂。粘度快速降低。搅拌 2 小时之后，用旋转式蒸发器蒸去溶剂。过滤产物以除去氟化锂，得到的聚二甲基硅氧烷单胺为无色透明油状物。用 1.0N HCl 滴定，给出数均分子量为 14,760。

10 制备聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物

下列聚二有机硅氧烷低聚脲嵌段共聚物制备如下。

聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物 A

向附有机械搅拌器和静态氮气氛的 250ml 圆底烧瓶中加入 25 克分子量为 15 9830 的聚二甲基硅氧烷单胺 A。在搅拌抽真空的同时将烧瓶中的物质加热至 65-70 °C，脱气 2 分钟之后在静态氮气氛下冷却至环境温度，然后加入 50ml 甲苯并搅拌直至均匀。在 1 分钟内向搅拌着的烧瓶中滴加含有 0.33 克亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯和 20ml 甲苯的溶液，并继续搅拌 24 小时。将固体含量约 30 % 的聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物溶液装入玻璃瓶中。

20

聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物 B

向附有机械搅拌器和静态氮气氛的 250ml 圆底烧瓶中加入 25 克分子量为 14,760 的聚二甲基硅氧烷单胺 B。在搅拌抽真空的同时将烧瓶中的物质加热至 15 65-70 °C，脱气 2 分钟之后在静态氮气氛下冷却至环境温度，然后加入 35ml 甲苯并搅拌直至均匀。在 1 分钟内向搅拌着的烧瓶中滴加含有 0.22 克亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯和 10ml 甲苯的溶液，并继续搅拌 24 小时。将固体含量约 40 % 的聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物溶液装入玻璃瓶中。

25

聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物 C

向附有机械搅拌器和静态氮气氛的 250ml 圆底烧瓶中加入 16.7 克分子量为 30 9830 的聚二甲基硅氧烷单胺 A 和 8.3 克分子量为 10,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 B 批 2。在搅拌抽真空的同时将烧瓶中的物质加热至 65-70 °C，脱气 2 分钟之后在

静态氮气下冷却至环境温度，然后加入 50ml 甲苯并搅拌直至均匀。在 1 分钟内向搅拌着的烧瓶中滴加含有 0.44 克亚甲基二亚环己基-4,4'-二异氰酸酯和 20ml 甲苯的溶液，并继续搅拌 24 小时。将固体含量约 30 % 的聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物溶液装入玻璃瓶中。

5

测试方法

以下测试方法用来表征以下实施例中制备的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的组合物。

10

180° 剥离粘合力

涂覆有基于聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的压敏粘合剂的聚酯薄膜上覆盖一剥离衬料，并切割成 12.7mm(0.5 英寸) × 15cm(6 英寸)的长条。去除剥离衬料，将该长条粘附于 10cm(4 英寸) × 20cm(8 英寸)的清洁的经溶剂洗涤的玻璃试验板，使用 2kg(4-1/2 磅)辊筒在该长条上碾压两次。在室温下对该粘合体暂停加压约 20 分钟，使用 I-Mass 剥离测试仪以 30.5cm/分钟(12 英寸/分钟)的分离速率在 10 秒钟数据收集时间内测定 180° 剥离粘合力。测定了两个样品；所记录的粘合力数据是两个样品的平均值。较好的压敏粘合带的 180° 剥离粘合力至少约为 5.5N/dm(5 盎司/英寸)，更好为至少 21.8N/dm(20 盎司/英寸)。

15

20

剪切强度试验

在涂覆基于聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的压敏粘合剂的聚酯薄膜上覆盖剥离衬料，并切割成 12.7mm(0.5 英寸) × 15cm(6 英寸)的长条。去除剥离衬料，将该长条粘附于不锈钢板，使每一长条的 12.7mm × 12.7mm 的部分与板牢固接触，带的一端脱开。将用粘附的有涂层的长条覆盖的板放在架上，使板与拉伸的带的脱开端形成 178° 的角度，该脱开端经施用一公斤的力被拉伸，该力是从涂覆的长条的脱开端悬挂重量而施加的。比 180° 小 2° 抵消了任何剥离力，因此确信测得的只是剪切力，试图更精确地测定被测的带的吸持力。将每一带的样品从试验板分离所经过的时间记作剪切强度。除非另有说明，否则所有在此记录的剪切破坏均为粘合剂的粘结破坏。

25

30

加速剪切蠕变

用与在剪切强度试验中相同的方法准备样品，但使用 500 克的重量和铝板，

接触面积为 12.7mm × 25.4mm，架子置于 70 °C 的强制空气烘箱中。如果 10,000 分钟之后样品仍粘附于铝板，则测定铝板上样品滑动的距离，并记作剪切蠕变。

凝胶渗透色谱法

通过凝胶渗透色谱法，使用 HP 1090 型色谱仪、HP 1047A 折射率测试仪和 HP 二极管阵列紫外检测器，在加入增粘树脂之前在 254 纳米处测定各聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的数均分子量。将共聚物以 0.5 % 溶解在四氢呋喃中，用 0.2 毫米的 Teflon 滤器过滤，将 50 微升注入 Jordi Association 混合床分离柱(Jordi Association Mixed Bed Column)和 Waters 100A 串联的两个柱中。洗脱速率为 1.0 ml/min。给出的分子量基于 Pressure Chemical Company, Pittsburgh ,PA 的聚苯乙烯标准品。

比浓对数粘度

用 Canon-Fenske 粘度计(型号 No. 50P296)以 30 °C 的氯仿溶液(浓度在 0.18 至 0.26 g/dl 之间)测定比浓对数粘度。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。

透湿气率(MVTR)

对样品按改进的 ASTM E 96-80 测定垂直透湿气率($MVTR_{up}$)。首先将厚度为 0.025cm 的粘合剂薄膜的直径为 35 毫米的样品层压在 0.0275cm 厚在 40 °C、相对湿度差为 80 % 时测得的 $MVTR_{up}$ 为 2000 至 2400g/m²/24 小时的聚氨酯织物上，制成样品。然后将该层压的样品夹在两片轴对准定位的孔径为 2.54cm 的粘合剂薄片环的粘合剂表面之间。拉好样品以确保薄片/样品/薄片层压片平整，无皱纹且无孔隙。接着在 4 盎司(0.14 升)玻璃瓶中装满蒸馏水。将该瓶拧上螺旋盖，螺旋盖上有直径为 3.8cm 的孔，将该孔与外径为 4.445cm，内径为 2.84cm 的橡皮垫圈中心对准。将薄片/样品/薄片层压片的中心与橡皮垫圈对准，带有样品的组件松弛地拧在瓶上。

然后测试组件中的样品。将该组件放入温度保持在 40 °C，相对湿度为 20 % 的室内达到平衡。四小时之后，从室内取出组件，称重至最接近的 0.01 克(W_1)，将盖子在瓶上拧紧而使样品不凸出，立即将该组件放回室内，再保持 18 小时。然后取出该组件，称重至最接近的 0.01 克(W_2)。

然后根据下式计算该层压样品的 $MVTR_{up}$ (以每平方米样品面积在 24 小时期

间透水的克数测定):

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

其中:

W_1 为组件的初始重量(克),

W_2 为组件的最终重量(克),

t 为 W_1 和 W_2 之间经过的时间(小时)。

每种粘合剂测定三个样品, 给出三个样品的平均值。

用与测定 $MVTR_{up}$ 相同的方法测定反向透湿气率($MVTR_{invt}$), 但将盖子在瓶上拧紧之后将组件在室内翻转, 使组件在室内时水直接接触薄片/样品/薄片层压片。

皮肤粘合力试验

将 2.5 厘米宽 × 5 厘米长的粘合带试样粘贴在人体的背部进行皮肤粘合力试验。用 2 千克重的辊在每条粘合带上来回滚一次, 该辊的移动速度约 30 厘米/分。

皮肤粘合力的量度是以 180° 角度和 15 厘米/分剥离速度剥离粘合带所需的剥离力。测量刚开始粘合时(T_0)及 24 小时(T_{24})后的粘合力。优选的皮肤粘合力一般是: T_0 约为 50-100 克($1.9-3.8N/dm$)及 T_{24} 约为 150-300 克($5.8-11.5N/dm$)。给出九次测定的平均值。

20 皮肤粘合脱开试验

进行 24 小时皮肤粘合力试验时, 在粘合带从皮肤上剥离之前检查从皮肤上脱开的粘合带试样的面积值, 并划分等级:

- | | |
|---|-----------------|
| 0 | 没有观察到脱开 |
| 1 | 仅在粘合带的边缘脱开 |
| 2 | 1-25 % 试验面积脱开 |
| 3 | 25-50 % 试验面积脱开 |
| 4 | 50-75 % 试验面积脱开 |
| 5 | 75-100 % 试验面积脱开 |

取 9 个试验结果的平均值。优选的皮肤粘合剂其平均等级一般约低于 2.5。

25 皮肤粘合剂残余物试验

进行 24 小时皮肤粘合力试验时, 目测粘合带试样下的皮肤, 确定粘合剂在

皮肤表面残余物的量，并划分等级：

- | | |
|---|-------------------|
| 0 | 没有观察到残余物 |
| 1 | 仅在粘合带的边缘有残余物 |
| 2 | 1-25 % 试验面积有残余物 |
| 3 | 25-50 % 试验面积有残余物 |
| 4 | 50-75 % 试验面积有残余物 |
| 5 | 75-100 % 试验面积有残余物 |

取 9 个试验结果的平均值。优选的皮肤粘合剂其平均等级一般约低于 2.5。

减振性能(储能模量和损耗因子)

5 使用下列方法中的一种制备厚度约为 750 μm 的样品：

1) 使用带有约 250 至 380 μm 的一组孔的刮刀涂布器将减振材料溶液涂覆在 50 μm 聚对苯二甲酸乙二醇酯剥离衬料上，在 70 °C 干燥 1 分钟，然后在 175 °C 干燥 10 分钟，在加压下通过压料辊将得到的减振层若干片层压在一起，得到具有适宜厚度的样品。

10 2) 将减振材料溶液直接浇铸在浅的储存器的底部的剥离衬料上，使其在环境条件下干燥至少 2 天，得到具有适宜厚度的样品。

3) 将纯减振材料样品在平行的铝板之间进行熔融压制，铝板衬以涂有氟硅氧烷的 50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯剥离衬料，在 160 °C 得到具有适宜厚度的样品。

15 使用 Polymer Laboratories Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) Mark II 及多路调制频率技术，在热扫描期间，测定储能模量(G')和损耗因子($\tan \delta$)，即在频率和温度同时变化时测定性能。在应变设置为 1 时温度以 2 °C /分钟的速率从 -100 °C 连续变化至 200 °C。记录在 1.0Hz 频率时的测定结果，在每隔约 3 °C 至 5 °C 读数一次并内推，得到需给出的每隔 10 °C 的测定结果。

20 在这些实施例中，储能模量(G')实用窗(utility window)指储能模量为 $3.45 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $6.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的温度范围。损耗因子($\tan \delta$)实用窗是指损耗因子大于或等于 0.4 的温度范围。有用的温度范围是指储能模量为 $3.45 \times 10^5 \text{ Pa}$ 至 $6.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ ，而损耗因子大于 0.4 的温度范围。当这样指出时，熔体流动是指样品在高温下显示熔体流动。熔体流动通常对于减振应用是不理想的。因此，显示熔体流动的材料必须在低于熔体流动的温度时使用。

热活化粘合剂的粘合试验

试验聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的热活化粘合性，具体方法为，制备在两个钢板部件之间的搭接剪切试样，搭接面积约为 1.61 厘米²，在 H 框式 Sintech 试验机上，以 50.8 厘米/分钟的滑动横梁速度，拉该搭接剪切试样，来评价粘合性。按下面的方式制备用于试验的样品。通过喷砂清洁 0.32 × 1.27 × 5.08 厘米的钢板部件。按“减振性能”部分所述的方法制备边长各约为 1.3 厘米，30 密耳厚的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物层，将该共聚物层置于一块钢板部件的一端，并修剪，形成边长各为 1.27 厘米的粘合面积。根据钢板的纵向沿横向将两股平行的直径 12 密耳的铜线放置在距粘合剂边约 0.2 厘米的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物上，来控制粘合层厚度。在粘合层上覆盖第二片钢板，并用一个小型弹簧钢紧固夹固定。将搭接剪切样品置于 180 °C 的强制空气烘箱内 10 分钟后取出，在环境条件下于空气中冷却，并按上面所述进行试验。以 MN/米² 记录在断裂时的最大应力。

15 电化学阻抗光谱(EIS)测定

由 EIS 测定可得到在金属上的涂层提供的防腐蚀水平的信息，它提供了研究本发明的压敏粘合剂的一个便利的方法。在 M.Kendig 和 J.Scully (“Corrosion”, vol 46, No 1, 22-29 (1990)) 的论文中有这类阻抗测定的详细资料。根据 ASTM-G 106，用 3 % NaCl 的去离子水溶液进行测定。

20 防腐蚀干粘合试验

用钢砂磨擦来清洁冷轧钢板后，除去多余的钢砂。在 0.1 毫米厚的聚酯膜上用挤压涂布法涂布 0.2 毫米厚的压敏粘合剂，形成压敏粘合剂带。将 30 × 1.9 厘米这种结构的条带放在钢板上，用一个 2 公斤的辊滚压两次缝将该压敏粘合剂条均匀敷贴在钢板上。使层叠片在室温条件下保持 1 小时。以 180° 角和 30.5 厘米/分钟的速度进行剥离试验。

防腐蚀湿粘合试验

按防腐蚀干粘合试验，用钢砂磨擦冷轧钢板后，将试验钢板交替地进行三次 30 浸湿和干燥的循环，使试样表面生锈。然后将压敏粘合剂带敷贴在浸过自来水的钢板表面，在此条件下保持 2 小时，进行剥离试验。

防腐蚀的静态剪切试验

根据 ASTM D3654-78, PSTC-7 进行静态剪切。压敏粘合剂涂料用溶液涂布法涂布 25 ~ 38 微米厚。

在下面的实施例中，所有的多异氰酸酯和有机多胺按得到的形式使用，用多
5 异氰酸酯供应商报道的多异氰酸酯分子量和聚二有机硅氧烷和有机多胺的分子
量(其分子量由酸滴定确定及/或由供应商提供)计算异氰酸酯与胺的比例。

实施例

实施例 1-7

10 实施例 1 中，含 1.3 % 甲苯的干燥 MQ 增粘树脂(从 GE Silicone Products Division, Waterford, NY 获得，作为试验材料 #1170-002)，以 6.33 克/分钟的速度将其送入直径 18 毫米的 Leistritz 型双螺杆挤出机的第一区。以 6.22 克/分钟
15 (0.00118 摩尔/分钟)的速度将分子量为 5280 的聚二甲基硅氧烷二胺 A 批 1，送入挤出机的第四区的后部。以 0.321 克/分钟(0.00123 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异
氰酸亚甲基二亚环己基酯送入挤出机的第四区的前部。二异氰酸酯的原料供应管
20 尽可能靠近螺杆机，使螺杆上的螺纹每次通过都能得到少量二异氰酸酯。使用的挤出机为共旋转型，有以 75 转/分钟旋转的双头完全啮合的螺杆。每个长 90 毫米的区的温度分布为：区 1：30 °C；区 2：34 °C；区 3：43 °C；区 4：66 °C；
区 5：120 °C；区 6 和 7：150 °C；区 8：180 °C；端盖：190 °C。制得的压敏
25 粘合剂挤出成线料，在空气中冷却后收集。之后将压敏粘合剂溶解在甲苯/异丙醇
(50/50)中，溶液含 30 % 的压敏粘合剂，用刮涂机将该溶液涂布在 38 微米(1.5 密耳)
耳)厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上并在空气中干燥。

实施例 2 中，按实施例 1 的方式制备聚二有机硅氧烷聚脲为基础的压敏粘合剂，不同之处是，以分子量为 10,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 B 批 1，代替聚二
25 甲基硅氧烷二胺 A，并以 6.22 克/分钟(0.000581 摩尔/分钟)的速度送入挤出机，
以 0.170 克/分钟(0.000649 摩尔/分钟)的速度送入 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基
酯，温度分布为：区 1：30 °C；区 2：32 °C；区 3：38 °C；区 4：56 °C；区
5：100 °C；区 6：140 °C；区 7：150 °C；区 8：180 °C；端盖：190 °C。按
实施例 1 所述收集和溶液涂布粘合剂产物。

30 实施例 3 中，按实施例 2 的方式制备聚二有机硅氧烷聚脲基压敏粘合剂，不同之处是，用分子量为 22,300 的聚二甲基硅氧烷二胺 C 批 1，并以 6.22 克/分钟
(0.000279 摩尔/分钟)的速度送入挤出机，以 0.0850 克/分钟(0.000324 摩尔/分钟)

的速度送入 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基酯。按实施例 1 所述，收集和溶液涂布压敏粘合剂产物。

实施例 4 中，实施例 1 所使用的 18 毫米挤出机以逆旋转方式运转。以 6.40 克/分钟(0.0000901 摩尔/分钟)的速度将分子量为 71,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 F 送入挤出机的第一区。通过在室温下，在盘中蒸发 SR-545 中甲苯四天，然后在 55 °C 下真空干燥 16 小时，使其干燥至甲苯含量约为 1%，将干燥的 MQ 增粘树脂以 6.4 克/分钟的速度送入挤出机的第二区。以 0.0225 克/分钟(0.0000859 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基酯送入挤出机的第六区。各长 90 毫米的每一区的温度分布为：区 1：30 °C；区 2-5：50 °C；区 6：70 °C；区 10：7-8 和端盖：145 °C。在空气中冷却并收集挤出物。按实施例 1 所述收集和溶液涂布聚二有机硅氧烷聚脲基压敏粘合剂产物。

实施例 5 中，在氮气氛中，喷雾干燥 SR-545 至甲苯含量为 1%，得到干燥的 MQ 增粘树脂，以 77.2 克/分钟的速度将该树脂送入共旋转的双螺杆挤出机的第一区，挤出机为 Berstorff 型，有 10 区，直径 40 毫米，长 1600 毫米，配有完全自扫式的双头螺杆。以 75.5 克/分钟(0.00757 摩尔/分钟)的速度将分子量为 9970 的聚二甲基硅氧烷二胺 H 注入第二区。用进料管掠过螺杆，以 2.01 克/分钟(0.00824 摩尔/分钟)的速度将四甲基-间亚二甲苯基二异氰酸酯送入挤出机的第八区，挤出机螺杆速度为 100 转/分钟，各长 160 毫米的各区的温度分布为：区 1：27 °C；区 2-8：60 °C；区 9：120 °C；区 10：175 °C；端盖：180 °C。在挤出机中加入 MQ 树脂前，收集的压敏粘合剂中聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物部分的比浓对数粘度为 0.83 dL/克。按实施例 1 的方式收集和溶液涂布压敏粘合剂产物。

实施例 6 中，进料管轻掠过螺纹，以 0.079 克/分钟(0.000324 摩尔/分钟)的速度将四甲基间亚二甲苯基二异氰酸酯送入直径 34 毫米，长 1200 毫米的 Leistritz 型逆旋转挤出机的第一区。挤出机配有完全啮合的双头螺杆，螺杆以 125 转/分钟的转速旋转。以 17.0 克/分钟(0.000321 摩尔/分钟)的速度将分子量为 52,900 的聚二甲基硅氧烷二胺 E 批 2，注入挤出机的第二区。按实施例 5 的方式干燥的 MQ 树脂，以 16.9 克/分钟的速度送入挤出机的第五区。温度分布为区 1：20 °C；区 2：50 °C；区 3：80 °C；区 4：130 °C；区 5：170 °C；区 6-10 和端盖：180 °C。在空气中冷却挤出物，并收集。按实施例 1 所述的方式收集和溶液涂布压敏粘合剂产物。

实施例 7 中，将按实施例 4 方式干燥的 MQ 树脂、分子量为 22,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 C 批 2，以 14.7 克/分钟(0.000668 摩尔/分钟)的速度送入直径 34

毫米，长 1200 毫米的 Leistritz 型逆旋转双螺杆挤出机的第一区。以 0.182 克/分钟(0.000820 摩尔/分钟)的速度将异氰酸 3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己酯送入挤出机的第五区。进料管在螺纹上掠过。双头完全啮合的螺杆以 30 转/分钟的转速旋转。各长 120 毫米的每一区的温度分布为：区 1：30 °C；区 2-5：50 °C；区 6：5 100 °C；区 7 和 8：150 °C；区 9 和 10：160 °C；端盖：180 °C。8 区抽真空。按实施例 1 所述的方式收集和溶液涂布压敏粘合剂产物。

实施例 1-7 的每个压敏粘合剂带各厚约 0.025 毫米(1 密耳)。测定每条带子的 180° 的剥离粘合力和剪切强度。结果列于表 1。

表 1

实施例	180° 剥离强度(N/dm)	剪切强度(min)
1	34	>10,000
2	40	>10,000
3	43	3200(突然分离)
4	69	7270
5	50	10,000
6	39	8
7	48	1200

10 由表 1 的数据可知，实施例 1-4 中的二胺的分子量分别由 5280 增加到 10,000、22,300、71,000，随分子量的增加，并使用 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基酯，使 180° 的剥离强度增加，剪切强度则有些下降。实施例 2 和 5 表明，对类似分子量的二胺，以四甲基-间亚二甲苯基二异氰酸酯代替 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基酯，可以增加 180° 的剥离强度。实施例 5 和 6 中，二胺的分子量由 9970 增加至 52,900，并使用四甲基-间亚二甲苯基二异氰酸酯，稍降低了剥离值，也降低了剪切强度。实施例 3 和 7 证实，对类似分子量的二胺，以异氰酸 3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基酯代替 4,4'-二异氰酸二亚甲基亚环己基酯，可以增加 180° 的剥离强度。

20 实施例 8-12

在实施例 8 中，按实施例 5 的方式干燥 SR-545 MQ，并以 39.4 克/分钟的速度送入长 1350 毫米，直径 30 毫米的 Werner -Pfleiderer 型共旋转双螺杆挤出机的第一区。以 38.8 克/分钟(0.00109 摩尔/分钟)速度将分子量为 35,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 2 注入挤出机的第三区。二异氰酸酯进料管轻轻掠过螺纹，以 0.290

克/分钟(0.00111 摩尔/分钟)的速度送入 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基酯。所有螺杆都是完全啮合的双头螺杆，其旋转速度为 200 转/分钟。各 90 毫米长的每一区的温度分布为：区 1-3：50 °C，区 4-6：60 °C；区 7 和 8：115 °C；区 9-13：170 °C；区 14：180 °C；区 15：151 °C。在区 13 抽真空。压敏粘合剂产物挤出成直径 3 毫米的线料，并在水浴中冷却后收集。用一个直径 1.9 厘米(3/4 英寸)的单螺杆挤出机(Haake)，以 40 转/分钟的转速旋转，热熔涂布该压敏粘合剂。挤出机的温度分布为：区 1：不控制；区 2：163 °C；区 3：188 °C。颈管和模头(12.7 厘米宽)的温度为 210 °C。一个辊上为 35.6 微米(1.4 密耳)厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜，另一个辊上是剥离衬料，在这两个压送辊之间排出挤出物。

在实施例 9 中，以类似于实施例 7 的方式，将按实施例 5 干燥 SR-545 MQ 树脂以 13.0 克/分钟的速度加至长 1200 毫米，直径 34 毫米的 Leistritz 型逆旋转双螺杆挤出机的第一区，挤出机配有以 250 转/分钟的转速旋转的完全啮合的双头螺杆。以 13.2 克/分钟(0.000186 摩尔/分钟)速度将分子量为 71,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 F 注入挤出机的第二区。进料管轻轻掠过螺纹，以 0.0550 克/分钟(0.000210 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基酯送入挤出机的第八区。温度分布为：区 1：60 °C，区 2：50 °C；区 3-7：60 °C；区 8：95 °C；区 9：120 °C；区 10：160 °C；端盖：190 °C。按实施例 8 所述的方式收集和热熔涂布粘合剂产物。

在实施例 10 中，按实施例 9 制备聚二有机硅氧烷聚脲基压敏粘合剂，只是 SR - 545MQ 粉末以 16.1 克/分钟的速度进料。

在实施例 11 中，按实施例 10 制备聚二有机硅氧烷聚脲基压敏粘合剂，只是干燥的 SR-545MQ 树脂以 14.4 克/分钟的速度进料，分子量 105,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 G 以 14.1 克/分钟 (0.000134 摩尔/分钟) 的速度注射，4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基酯以 0.0440 克/分钟(0.000168 摩尔/分钟)的速度进料，温度分布为：区 1：40 °C；区 2：59 °C；区 3：53 °C；区 4：61 °C；区 5：57 °C；区 6：54 °C；区 7：66 °C；区 8：95 °C；区 9：120 °C；区 10：160 °C；端盖：190 °C。压敏粘合剂的聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物部分，在 MQ 加至挤出机之前收集，其比浓对数粘度为 1.82dL/克。

在实施例 12 中，制备分子量 5280 的聚二甲基硅氧烷二胺 A 批 1 含量为 25 %、分子量 58,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 E 批 1 含量为 75 % 的均匀混合物。这个二胺混合物以 16.0 克/分钟(0.000962 摩尔/分钟)的速度送入 Leistritz 逆向旋转的挤出机的第一区，该挤出机直径 34mm，长 1224mm，其完全啮合的双头螺

杆以每分 50 秒的转速。以类似于实施例 4 的方式干燥的 SR-545MQ 树脂，以 15.7 克/分钟的速度加至挤出机的第二区。 $4,4'$ -二异氰酸亚甲基二亚环己基酯以 0.270 克/分钟(0.00103 摩尔/分钟)的速度送入挤出机的第六区，进料管轻轻掠过螺纹。挤出机温度为区 1：20 °C；区 2：35 °C；区 3：35 °C；区 4：50 °C；区 5：5 °C；区 6：86 °C；区 7：150 °C；区 8：170 °C；区 9：180 °C；区 10：180 °C；端盖：170 °C。如实施例 8 所述收集粘合剂产物，并热熔涂布。

测定实施例 8-12 中每个热熔涂布的压敏粘合剂带的 180° 剥离强度和剪切强度。实施例 8、10 和 12 中的带中粘合剂的厚度约为 38 微米(1.5 密耳)，实施例 9 和 11 厚度约为 50 微米(2 密耳)。结果列于表 2。

10

表 2

实施例	180° 剥离强度(N/dm)	剪切强度(min)
8	38	3990(突然分离)
9	38	6700
10	55	>10,000
11	56	>10,000
12	24	>10,000

由表 2 的数据可知，无论二胺的分子量由实施例 8 的 35,700 增加到实施例 11 的 105,000，还是实施例 12 使用了两种不同分子量的二胺的混合物，或实施例 9 和 10 改变硅酸酯增粘树脂的浓度，都可以获得很好的 180° 剥离强度和剪切强度。

15

实施例 13-17

实施例 13 中，按实施例 3 的方式制备聚二有机硅氧烷聚脲基压敏粘合剂，不同之处是，以分子量为 58,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 E 批 1 代替二胺 C，并以 14.7 克/分钟(0.000250 摩尔/分钟)的速度，送入挤出机的第一区，按实施例 4 的方式干燥的 SR-545 MQ 树脂以 14.8 克/分钟的速度也送入挤出机的第一区。

20

18.0 份 $4,4'$ -二异氰酸亚甲基二亚环己基酯、 72.9 份八甲基环四硅氧烷、 9.1 份四氢呋喃的溶液送入挤出机的第七区，使 $4,4'$ -二异氰酸亚甲基二亚环己基酯的流量为 0.063 克/分钟(0.00024 摩尔/分钟)。螺杆转速为 60 转/分钟，温度分布为：区 1：30 °C；区 2-7：150 °C；区 8 和 9：160 °C；区 10 和端盖：180 °C。对一样品不抽真空。按实施例 1 所述的方式收集和溶液涂布粘合剂产物。

25

实施例 14 中，按实施例 13 的方式制备聚二有机硅氧烷聚脲基压敏粘合剂，不同之处是，以含 18.5 份异氰酸 3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基酯、 74.1 份

八甲基环四硅氧烷、7.4份四氢呋喃的溶液代替4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基酯溶液，以0.054克/分钟的速度将其送入挤出机的第七区，干燥的MQ树脂送入第一区(干燥的MQ增粘树脂，含小于0.1%的甲苯，可从GE Silicone Products Division, Waterford, NY 获得)，区10和端盖的温度为180℃。按实施例1所述的方式收集和溶液涂布粘合剂产物。

实施例15中，按实施例14的方式制备聚二有机硅氧烷聚脲基压敏粘合剂，不同之处是，以17.4克/分钟的速度加入按实施例4干燥的SR-545 MQ树脂。按实施例1的方式收集和溶液涂布粘合剂产物。

实施例16中，将实施例15制备的聚二有机硅氧烷聚脲基的压敏粘合剂按实施例1的程序溶解、流延和干燥，随后曝露于电子束辐照(0.75Mrad)。

实施例17中，按实施例13的辐射制备聚二有机硅氧烷聚脲基压敏粘合剂，不同之处是，以含18.5份异氰酸3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己基酯、74.1份八甲基环四硅氧烷、7.4份四氢呋喃的溶液代替4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己基酯溶液，以0.054克二异氰酸酯/分钟(0.00024摩尔/分钟)的速度使用。区10和端盖的温度分布为160℃。按实施例1所述的方式收集和溶液涂布粘合剂产物。

每一压敏粘合剂带的粘合剂厚度约为25微米(1密耳)，并测定压敏粘合剂带的180°的剥离强度和剪切强度。结果列于表3。

表 3

实施例	180°剥离强度(N/dm)	剪切强度(min)
13	37	330
14	55	515
15	66	3310
16	60	10,000
17	58	2340

由表3数据可知，实施例13-15证实可以使用稀释剂。实施例16证实用电子束辐照使粘合剂交联，对180°剥离粘合力仅有很小的影响，却提高了剪切强度。

实施例18-21

实施例18中，以0.59克/分钟(0.0023摩尔/分钟)的速度将4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯送入直径34毫米，长1200毫米的Leistritz型逆旋转双螺杆挤出机的第一区的后部，以10.9克/分钟(0.00207摩尔/分钟)的速度将分子量为5,260的聚二甲基硅氧烷二胺A批4送入挤出机第一区的前部。螺杆是完全啮合的双头的

12 毫米螺距部件，其旋转速度为 150 转/分钟。各长 120 毫米的每一区的温度分布为：区 1：30 °C；区 2：150 °C；区 3：160 °C；区 4-10 和端盖：170 °C。
冷却和收集产生的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物产物。随后在一个玻璃瓶中加入 6.0 克聚二甲基硅氧烷脲嵌段共聚物、14.7 克 SR-545 MQ 树脂溶液、4.8 克甲苯和 4.5 克 2-异丙醇，缓慢搅拌以溶解共聚物，获得一个均匀的组合物，然后用一个刮涂机将其涂布在 50 微米(2 密耳)厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上，在室温条件下干燥 15 分钟后，在一个 70 °C 的强制空气烘箱内干燥 15 分钟，得到 50 微米(2 密耳)厚的压敏粘合剂涂层。 180° 的剥离粘合力为 30N/dm。

实施例 19 中，按实施例 18 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段弹性体，不同之处是以 0.26 克/分钟(0.00099 摩尔/分钟)的速度送入 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯，以 18.1 克/分钟(0.000953 摩尔/分钟)的速度送入分子量为 19,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 C 批 3，螺杆转速为 100 转/分钟，温度分布为：区 1：30 °C；区 2：155 °C；区 3：175 °C；区 4-8：200 °C；区 9：220 °C；区 10 和端盖：200 °C。
按实施例 18 制备压敏粘合剂溶液，不同之处是加入 7.5 克 70/30 的甲苯/2-异丙醇(重量)混合物来调节溶液的粘度以达到可涂布的粘度。按实施例 18 涂布该溶液，得到同样厚度的干燥涂层， 180° 的剥离粘合力为 58N/dm。

实施例 20 中，以 0.0715 克/分钟(0.000273 摩尔/分钟)的速度，送入 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯，以 7.96 克/分钟(0.000211 摩尔/分钟)的速度送入分子量为 37,800 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 1，至 Leistritz 型 18 毫米双螺杆挤出机的第一区。挤出机以共旋转方式运转，其上配有贯穿整个料筒长度的双头完全啮合的螺杆，螺杆的转速为 100 转/分钟。各长 90 毫米的每一区的温度分布为：区 1：30 °C；区 2：77 °C；区 3：120 °C；区 4：130 °C；区 5：140 °C；区 6：155 °C；区 7：165 °C；区 8：175 °C；端盖：180 °C。
按实施例 18 制备压敏粘合剂溶液。不同之处是，再加入 45 克 70/30 甲苯/2-异丙醇混合物(重量比)，以达到可涂布的粘度。按实施例 18 涂布该溶液，得到同样厚度的干燥涂层。 180° 剥离粘合力为 72N/dm。

实施例 21 中，按实施例 18 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，不同之处是，以 0.060 克/分钟(0.00023 摩尔/分钟)的速度送入 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯，以 13.1 克/分钟(0.000223 摩尔/分钟)的速度送入分子量为 58,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 E 批 1，螺杆转速为 50 转/分钟。在一个 8 盎司的玻璃瓶内加入 66.7 克由 150 份聚二甲基硅氧烷脲嵌段共聚物和 600 份 70/30 甲苯/2-异丙醇(重量)组成的压敏粘合剂溶液和 32.5 克 SR-545MQ 树脂溶液，缓慢搅拌以溶解共聚物，获

得均匀的组合物。按实施例 18 制备涂层。其 180° 的剥离粘合力为 $97\text{N}/\text{dm}$ 。

实施例 18-21 中制备的压敏粘合剂带说明，当用溶液中的 MQ 树脂增粘时，由分子量范围为 5,000-60,000 的聚二甲基硅氧烷经反应挤出后的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，提供了压敏粘合剂。随使用的二胺分子量的增加， 180° 剥离粘合力也增加。
5

实施例 22

实施例 22 中，在氮气氛下，以 0.190 克/分钟(0.000725 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯送入 Leistritz 型 18 毫米共旋转双螺杆挤出机，反 10 应前，将 25.0 重量 % 的分子量为 5,570 的二胺 A 批 3 和 75.0 重量 % 的分子量为 50,200 的二胺 E 批 3 混合一天，得到一均匀混合物，其计算的数均分子量为 16,700，将该混合物以 11.3 克/分钟(0.000677 摩尔/分钟)的速度注入第二区。挤 15 出机配有贯穿整个料筒长度的双头完全啮合的螺杆，其转速为 100 转/分钟。各长 90 毫米的每一区的温度分布为：区 1：30 °C；区 2：75 °C；区 3：120 °C；区 4：130 °C；区 5：140 °C；区 6：150 °C；区 7：155 °C；区 8：170 °C；端 20 盖：170 °C。在一个玻璃瓶内加入 16 克聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物、25.9 克 SR-545 MQ 树脂溶液和 33 克 70/30 甲苯/2-异丙醇，缓慢搅拌过夜以溶解共聚物，提供一均相溶液。按实施例 18 制备涂层。 180° 剥离粘合力为 $97\text{N}/\text{dm}$ 。本实施例制备的组合物说明由两种不同分子量的聚二甲基硅氧烷二胺混合物经反 25 应挤出的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，当用 MQ 树脂溶液增粘时，可提供一种压敏粘合剂。

实施例 23-29

实施例 23 中，以 22.5 克/分钟(0.000595 摩尔/分钟)的速度将分子量为 37,800 25 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 1 送入直径 34 毫米，长 1224 毫米的 Leistritz 型逆旋转挤出机的第二区，以 0.206 克/分钟(0.000786 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸 30 亚甲基二亚环己酯送入第八区，其进料管轻轻掠过螺杆。挤出机配有完全啮合的双头螺杆，其旋转速度为 50 转/分钟。温度分布为：区 1：30 °C；区 2：50 °C；区 3：80 °C；区 4：130 °C；区 5：160 °C；区 6：170 °C；区 7-10 和端盖：180 °C。冷却和收集聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物产物。在一个玻璃瓶内缓慢 35 搅拌 150 克聚二甲基硅氧烷脲嵌段共聚物和 600 克甲苯/2-异丙醇(70/30 的重量比)，形成聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液。然后混合 81.3 克共聚物溶液、

14.2 克 SR-545 MQ 树脂溶液和 4.6 克甲苯/2-异丙醇(70/30 的重量比), 得到一均相溶液。按实施例 18 制备涂层。剥离粘合力和加速剪切蠕变的结果列于表 4。

实施例 24 中, 按实施例 23 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂, 不同之处是, 将 75.0 克实施例 23 的共聚物溶液加到 16.2 克 SR-545 溶液和 5 8.2 克甲苯/2-异丙醇中。按实施例 23 涂布样品。结果列于表 4。

实施例 25 中, 按实施例 23 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂, 不同之处是, 将 68.7 克实施例 23 的共聚物溶液加到 18.2 克 SR-545 溶液和 13.0 克甲苯/2-异丙醇中。按实施例 23 涂布样品。结果列于表 4。

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基压敏粘合剂, 不同之处是, 将 62.5 克实施例 23 的共聚物溶液加到 20.2 克 SR-545 树脂溶液和 10 17.3 克甲苯/2-异丙醇中。按实施例 23 涂布样品。结果列于表 4。

实施例 27 中, 按实施例 23 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂, 不同之处是, 将 56.3 克实施例 23 的共聚物溶液加到 22.3 克 SR-545 溶液和 21.5 克甲苯/2-异丙醇中。按实施例 23 涂布样品。结果列于表 4。

实施例 28 中, 按实施例 23 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂, 不同之处是, 将 50.0 克实施例 23 的共聚物溶液加到 24.3 克 SR-545 溶液和 15 25.7 克甲苯/2-异丙醇中。按实施例 23 涂布样品。结果列于表 4。

实施例 29 中, 按实施例 23 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂, 不同之处是, 将 43.8 克实施例 23 的共聚物溶液加到 26.3 克 SR-545 溶液和 20 30.0 克甲苯/2-异丙醇中。按实施例 23 涂布样品。结果列于表 4。

表 4

实施例	MQ 树脂 %	剥离粘合力(N/dm)	剪切蠕变(毫米)
23	35	6.2	0.5
24	40	15	0.5
25	45	30	1.0
26	50	40	1.0
27	55	50	1.3
28	60	44	2.0
29	65	39	2.1

实施例 23-29 中制备的组合物说明在一较宽的浓度范围内的 MQ 树脂溶液能有效地增粘反应挤出的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物, 提供聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基的压敏粘合剂。随 MQ 增粘树脂量增加到 55 重量 %, 180° 剥离值增加。剪切蠕变也随 MQ 树脂量而增加。
25

实施例 30-31

实施例 30 中, 以 25.9 克/分钟(0.00116 摩尔/分钟)的速度将分子量为 22,300 的聚二甲基硅氧烷二胺 C 批 1 注入 34 毫米的 Leistritz 型八区逆旋转完全啮合的双螺杆挤出机的第五区, 以 0.335 克/分钟(0.00128 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异
5 氰酸亚甲基二亚环己酯加到敞开的第六区, 其进料管掠过螺杆。各长 160 毫米的每一区的温度分布为: 区 4: 25 °C; 区 5: 50 °C; 区 6: 75 °C; 区 7: 120 °C; 区 8: 150 °C; 端盖: 180 °C。螺杆转速为 45 转/分钟。在一个玻璃瓶中加入 50.0 克聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物、79.0 克 SR-545 溶液和 193.5 克甲苯/2-异丙醇(70/30 重量比), 缓慢搅拌获得一均相溶液。按实施例 28 制备涂层。
10 180° 剥离粘合力为 41N/dm。

实施例 31 中, 按实施例 30 制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物, 不同之处是, 以 25.4 克/分钟(0.00114 摩尔/分钟)的速度将分子量为 22,300 的聚二甲基硅氧
15 烷二胺 C 批 1 送入, 以 0.306 克/分钟(0.00125 摩尔/分钟)的速度送入四甲基间亚二甲苯基二异氰酸酯。然后在一个玻璃瓶中加入 48.0 克聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物、78.2 克 SR-545 溶液和 186.3 克甲苯/2-异丙醇(70/30 重量比), 缓慢搅拌
180° 获得一均相溶液。按实施例 18 制备涂层。180° 剥离粘合力为 45N/dm。

实施例 30 和 31 的组合物证明, 通过反应挤出制备用于聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基的压敏粘合剂组合物的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物时, 可使用各种二异氰酸酯。在共聚物聚合之后, 聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物中还可以
20 加入 MQ 树脂。

实施例 32-34

实施例 32 中, 75 克实施例 20 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液与 26.7 克 MQR-32-1(一种 MQD 增粘树脂, 其中有 2 重量 % 的二甲基硅氧烷单元以在甲
25 苯中的 70 重量 % 固含量提供, 为 Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance CA 的产品)混合, 形成一均相溶液。按实施例 18 涂布该溶液, 形成有 55 % MQD 树脂的压敏粘合剂带。
180° 剥离粘合力为 79N/dm。

实施例 33 中, 按实施例 32 制备压敏粘合剂, 不同之处是, 以 26.1 克 MQR-32-2
30 (一种 MQD 增粘树脂, 其中有 5 重量 % 的二甲基硅氧烷单元, 以在甲苯中的 70 重量 % 固含量提供, 为 Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance CA 的产品)代替 MQR-32-1, 按实施例 18 涂布该溶液, 形成均相溶液。按实施例 18 涂布该溶液形成有 55 % MQD 树脂的压敏粘合剂带。
180° 剥离粘合力为 74N/dm。

实施例 34 中，按实施例 32 制备压敏粘合剂，不同之处是，以 26.1 克 MQR-32-3(一种 MQD 增粘树脂，其中有 8 重量 % 的二甲基硅氧烷单元，以在甲苯中的 70 重量 % 固含量提供，为 Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance CA 的产品)代替 MQR-32-1，形成均相溶液。该溶液按实施例 18 涂布，形成有 55 % MQD 树脂的压敏粘合剂带。 180° 剥离粘合力为 61N/dm。

实施例 32-34 说明了用各种 MQD 树脂增粘经反应挤出的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，可提供聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂。随 MQD 树脂中二甲基硅氧烷单元量的增加，降低了 180° 剥离粘合力，尽管实施例 32-34 中每种粘合剂都具备优良的 180° 剥离粘合力。

10

实施例 35-37

实施例 35 中，混合 40.5 克 SR-545MQ 增粘树脂溶液和 36.4 克 MQR-32-1 MQD 增粘树脂溶液，形成一树脂溶液。然后将 33.3 克该树脂溶液与 58.3 克实施例 20 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液混合，形成一均相溶液。按实施例 18 涂布压敏粘合剂溶液形成一压敏粘合剂带，在一个厚 3 毫米，宽 5.1 厘米，长 12.7 厘米的聚丙烯试样块上敷贴该压敏粘合剂带，聚丙烯试样块已先用 2-异丙醇洗涤三次，并按实施例 18 的方式干燥。不加压 20 分钟后，测定样品的 180° 剥离粘合力。对聚丙烯的 180° 剥离粘合力为 104N/dm。

实施例 36 中，混合 80.9 克 SR-545 MQ 增粘树脂溶液和 71.2 克 MQR-32-2 MQD 增粘树脂溶液，形成一树脂溶液。然后按实施例 35，将 33.0 克该树脂溶液与 58.3 克实施例 20 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液混合，涂布和测定。对聚丙烯的 180° 剥离粘合力为 100N/dm。

实施例 37 中，混合 65.3 克 SR-545 MQ 增粘树脂溶液和 55.6 克 MQR-32-3 MQD 增粘树脂溶液，形成一树脂溶液。然后按实施例 35，将 32.1 克该树脂溶液与 58.3 克实施例 20 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物溶液混合，涂布和测定。对聚丙烯的剥离粘合力为 84N/dm。

实施例 35-37 制备的组合物说明可以用 MQ 和 MQD 增粘树脂的混合物来增粘经反应挤出的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，提供聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂。与实施例 32-34 一样，使用含较少量二甲基硅氧烷单元的 MQD 树脂制备的组合物可具有较高的 180° 剥离粘合力。

实施例 38-39

实施例 38 中，在氮气吹扫下，以 0.0590 克/分钟(0.000225 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯送入 18 毫米 Leistritz 型共旋转双螺杆挤出机的第一区，挤出机的长径比为 40:1。以 8.0 克/分钟(0.000212 摩尔/分钟)的速度将分子量为 37,800 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 1 注入挤出机的第二区。挤出机配有与料筒同样长的双头完全啮合的螺杆，其旋转速度为 100 转/分钟。各长 90 毫米的每区的温度分布为：区 1：30 °C；区 2：75 °C；区 3：120 °C；区 4：130 °C；区 5：140 °C；区 6：150 °C；区 7：155 °C；区 8：170 °C；端盖：170 °C。混合 20 重量份的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物和 80 重量份甲苯/2-异丙醇(70/30 重量比)，搅拌形成一均相溶液。然后按实施例 35 混合 50 克该共聚物溶液、15.9 克 SR-545 MQ 树脂溶液和 34.1 克甲苯/2-异丙醇(70/30 重量比)，并涂布和测定，获得一压敏粘合剂。

实施例 39 中，按实施例 38 制备和测定聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂，不同之处是以 0.700 克/分钟(0.000267 摩尔/分钟)的速度送入 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯。

测定共聚物的分子量、比浓对数粘度、对聚丙烯的 180° 的剥离粘合力和剪切强度。结果列于表 5。

表 5

实施例	共聚物分子量	共聚物比浓对数粘度 (dL/克)	剥离粘合力 (N/dm)	剪切 (分钟)
38	140,000	1.3	38	147
39	840,000	3.8	37	>10,000

由表 5 中的数据可知，使用含有较高分子量的共聚物的粘合剂(实施例 39)其剪切强度较由较低分子量共聚物制备的粘合剂(实施例 38)高得多。

路面标志复合物的叠层

由聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物制备路面标志复合物的叠层。

复合物叠层 A

Spectrum Color 1080906 EUV，为填有碳酸钙的超低密度聚乙烯的粒料，是 Reed Spectrum Division od Sandoz Chemicals Corporation, Minneapolis, Minnesota 的产品，干燥该粒料，并用配有薄膜模头的 Killion 型单螺杆挤出机将其挤出到聚酯稀松织物的载体基料上，该基料是 BAYEX XP 482，Bay, Mills Limited, St.

Catharines, Ontario, Canada 的产品，在稀松织物的载体基料上形成 10.5 密耳(267 微米)厚的复合的具顺从性的片材。在一个滚筒中滚动 Nucrel 699 乙烯-甲基丙烯酸(EMAA)共聚物(Dupont 的产品)和一种颜料浓缩物(在乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物中的 50 重量% 的二氧化钛颜料，Spectratech IM 88947，是 USI Division of 5 Quantum Chemical Company, Clinton, Massachusetts 的产品)的粒料，以形成一均匀分布的粒料混合物，其中二氧化钛含量为 20%，EAA 含量为 20%，EMAA 含量为 60%。该混合物从薄膜模头挤出至复合的具顺从性的片材的织物上，在具顺从性的标志片上提供一个着色顶层。将这种复合的具顺从性的标志片织物放在加热至 210 °C 的热罐的表面(充分加热着色顶层材料至软化，接近熔化的条件，10 但又不会使载体织物熔化)。在与较高温度的热罐接触时，在顶层的热表面撒上玻璃微珠(粒度为 200-600 微米，折射率为 1.9，其表面用商标为 UNION CARBIDE™ A-1100 的 γ -氨基丙基-三乙氧基硅烷处理)和氧化铝磨料的细颗粒(30 Grit)。其表面带有颗粒的着色顶层包裹在热罐上，使织物以 0.02 米/秒(4 fpm)的速度移动，保持高温，并使颗粒能部分嵌入聚合物表面，而聚合物仍处于近熔融的状态，能湿润颗粒的表面。然后织物通过一个冷却辊，使在其上表面含有反光元件和防滑颗粒的膜再固化。从复合层叠片的下表面剥去载体织物，并将片材卷成具顺从性的 15 标志片卷。

复合叠层 B

用橡胶树脂压敏粘合剂(第 4,299,874 号美国专利说明，在此引为参考)浸渍和 20 涂布纤维织物(织物为 1.6 盎司/码²(57 克/米²)的 Typar Spunbonded 聚丙烯，是 Reemay, Inc., Old Hickory, Tennessee 的产品)，制备粘合剂的复合层。粘合剂复合层厚度为 16 密耳(400 微米)。将橡胶树脂压敏粘合剂的复合层层叠到复合叠层 A 的下表面，制备一个在其下面涂布了粘合剂的复合层叠片。

复合叠层 C

按第 5,194,113 号美国专利中的实施例 8 制备复合叠层，该专利在此引为参考。 25

复合叠层 D

按第 5,194,113 号美国专利中的实施例 5 制备复合叠层。

复合叠层 E

用在第 4,299,874 号美国专利中所述的橡胶树脂压敏粘合剂浸渍和涂布一种 30 纤维织物(织物为 2.4 盎司/码²(86 克/米²)的 REEMAY™ 无纺织物的聚酯，是 Reemay, Inc., Old Hickory, TN 的产品)，制备粘合剂的复合层。粘合剂复合层厚度

为 15 密耳(375 微米)。将橡胶树脂压敏粘合剂的复合层层叠到路面标志背衬片材的下表面(如第 4,490,432 号美国专利的表 I 中所述,在此引为参考),片材上有厚 18 密耳(450 微米)的橡胶层和厚 2-3 密耳(50-75 微米)的乙烯基顶层,制备一个在其下表面涂布了粘合剂的复合层叠片。

5

实施例 40-47

在实施例 40 中,以 15.5 克/分钟(0.000293 摩尔/分钟)的速度将分子量为 52,900 的聚二甲基硅氧烷二胺 E 批 2 送入直径 34 毫米,长 1200 毫米的 Leistritz 型逆旋转双螺杆挤出机的第一区。以 15.4 克/分钟的速度将已按实施例 7 干燥的 SR-
10 545MQ 树脂送入第二区。以 0.075 克/分钟(0.00029 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异
氰酸亚甲基二亚环己酯送入挤出机的第六区,进料管轻掠过螺杆。挤出机配有全长完全啮合的螺杆,螺杆以 50 转/分钟的转速旋转。各长 120 毫米的每一区域的
15 温度分布为: 区 1 和 2: 30 °C; 区 3: 35 °C; 区 4 和 5: 50 °C; 区 6: 100 °C;
区 7: 170 °C; 区 8-10: 180 °C; 端盖: 140 °C。在空气中冷却挤出物后收集,
提供聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂,该粘合剂 100 % 的固体可热
熔涂布。

按实施例 8 的方式,将这种聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂涂布在复合叠层 C 涂布橡胶树脂压敏粘合剂一面,厚 50 微米(2 密耳),提供底层为聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂的路面标志片。将 50 微米(2 密耳)
20 厚的透明聚酯的剥离衬(商标为 S TAKE-OFF™ 2402,是 Release International,
Bedford Park, Illinois 的产品)层叠到聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂的表面。

实施例 41 中,按实施例 40 的方式制备路面标志片,不同之处是,在复合叠层 B 的涂布粘合剂的下表面涂布聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂。
25

实施例 42 中,按实施例 40 制备路面标志片,不同之处是,在复合叠层 D 的铝箔面上涂布聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂,厚 125 微米(5 密耳)。

实施例 43 中,按实施例 40 制备路面标志片,不同之处是,在复合叠层 A 的下表面涂布聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂,厚 125 微米(5 密耳)。

实施例 44 中,按实施例 40 制备路面标志片,不同之处是,聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂在制备时有下面的改动。以 18.4 克/分钟的进料速

度送入 MQ 树脂，以 0.072 克/分钟(0.00027 摩尔/分钟)的进料速度送入 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯。

实施例 45 中，按实施例 41 制备路面标志片，不同之处是，以实施例 44 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂代替实施例 40 的粘合剂。

5 实施例 46 中，按实施例 42 制备路面标志片，不同之处是，以实施例 44 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂代替实施例 40 的粘合剂。

实施例 47 中，按实施例 43 制备路面标志片，不同之处是，以实施例 44 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂代替实施例 40 的粘合剂。

从实施例 40-47 的大小各为 304 × 10 厘米(10 英尺 × 4 英寸)的标志片上取下
10 剥离衬，将这些样品敷贴在温度约为 1 °C (34°F⁰) 的混凝土路面上。用 3M Roller Tamper Cart(型号为 RTC-2，3M 公司产品)，以 90 公斤(200 磅)的负荷，将样品夯实在路面。实施例 40-47 中各标志片对干燥路面的粘合性很好。实施例 40-47 中的标志片的压敏粘合剂显示意外优良的粘性，在 1 °C (34°F⁰) 的低温下，容易粘合到混凝土路面上。

15

实施例 48-59

实施例 48 中，按实施例 8 的方式，将实施例 17 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂涂布在 S TAKE-OFF™ 2402 的剥离衬剥离涂布面，厚 125 微米(5 密耳)。在压敏粘合剂表面的层叠第二剥离衬即 3M SCOTCHPAK™ 1022 剥离衬(3M 公司产品)并压紧。用手轻压，将四层各厚 875 微米(35 密耳)的发泡丙烯酸压敏粘合剂带(Acrylic Foam Tape Y4253，40 型，3M 公司的产品)层叠在一起，形成 3.5 毫米厚的一层，来制备一个复合叠层。用手将该复合叠层层压在 3M Brand 280 Series 凸起的路面标志(3M 公司产品)的标志体底面。从聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂的表面剥去 S TAKE-OFF™ 2402 剥离衬，在粘附于标志体上的复合叠层的下表面层压压敏粘合剂，制备底层为聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基的压敏粘合剂的路面标志。从路面标志的下表面剥去 3M SCOTCHPAK™ 1022 剥离衬，用另一片 STAKE-OFF™ 2402 剥离衬代替。

实施例 49 中，按实施例 48 的在剥离衬上涂布聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂，并按实施例 48 在压敏粘合剂的表面层叠第二剥离衬并压紧。
30 从压敏粘合剂表面剥去 S TAKE-OFF™ 2402 剥离衬，将压敏粘合剂层压在 SCOTCHLANE™ 620 Series 路面标志带(3M 公司产品)涂布了橡胶树脂粘合剂的下表面，制备一个路面标志片。

从路面标志片的下表面除去 3M SCOTCHPAKTM 1022 剥离衬，按实施例 40-47 的方式在沥青交通路面上敷贴复合叠层路面标志带并夯实，不同之处是，气温约为 22 °C，路面温度约为 28 °C。六天后，以 90° 的剥离角，以 47.5 厘米/分钟(18.7 英寸/分钟)的恒速从路面剥离标志片，并测定剥离力。剥离力为 1.3-1.4 牛顿/厘米宽(3-3.25 磅/4 英寸宽)，除去标志时标志下的路面是干的。

实施例 50 中，按实施例 1 干燥的 SR-545 MQ 树脂，以 9.35 克/分钟的速度被送入直径 25 毫米，长 737.5 毫米的 Berstorff 型共旋转双螺杆挤出机的第一区。以 9.35 克/分钟(0.0000890 摩尔/分钟)的速度在第二区注入分子量 105,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 G。以 0.0403 克/分钟(0.000154 摆尔/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯送入挤出机的第六区，进料管轻轻掠过螺杆。挤出机配有全长完全啮合的双头螺杆，螺杆以 125 转/分钟的转速旋转，各长 125 毫米的每一区域的温度分布为(第一区为 112.5mm): 区 1: 27 °C；区 2 和 3: 32 °C；区 4: 50 °C；区 5: 100 °C；区 6: 160 °C；端盖: 170 °C。在空气中冷却挤出物后收集，提供聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂，该粘合剂 100 % 的固体是热熔可涂布的。按实施例 40 的方式，以 76 微米(3 密耳)厚涂布在复合叠层 E 的涂布了粘合剂的下表面，用这种聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂制造路面标志片。

实施例 51 中，按实施例 50 的方式制备路面标志片，不同之处是，按 32 微米(1.25 密耳)厚度涂布聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂。

实施例 52 中，按实施例 51 的方式制备路面标志片，不同之处是，在 STAMAGKTM 5730 Series 路面标志片(3M 公司产品)涂布了粘合剂的下表面，涂布聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂。

实施例 53 中，按实施例 50 的方式制备路面标志片，不同之处是，以 11.4 克/分钟的 MQ 树脂流量制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂。

实施例 54 中，按实施例 53 的方式制备路面标志片，不同之处是，按 32 微米(1.25 密耳)厚度涂布压敏粘合剂。

实施例 55 中，从实施例 50 的路面标志片的表面剥除剥离衬。然后将压敏粘合剂表面暴露于电子束辐照。电子束源是 300KeV Electrocurtain(Energy Sciences, Incorporated, Woburn, Massachusetts 产品)，电压设定为 200 千伏，线速为 7.6 米/分钟(25 fpm)，调节电流，以提供 3Mrad 电子束辐照剂量，来交联压敏粘合剂。辐照后，将剥离衬，S TAKE-OFFTM2402 层叠在路面标志片的压敏粘合剂表面。

实施例 56-59 中，按实施例 55 的方式，分别电子束辐照实施例 51-54 的路面

标志片。

实施例 50-59 中大小各为 152 × 10 厘米(5 英尺 × 14 英寸)的标志片样品敷贴到沥青路面表面。气温约为 32 °C (90°F⁰)，路面温度约为 38 °C (100°F⁰)。按实施例 40-47 的方式夯实样品。各样品在路面敷贴约 1 小时后，以 90° 的剥离角，以 47.5 厘米/分钟(18.7 英寸/分钟)的恒速从路面剥离 30 厘米(12 英寸)长的标志片，测定剥离力。两周后，重复剥离试验。最初的和两周后的剥离力测定结果列于表 6。

表 6

实施例	最初剥离力		两周后剥离力	
	牛顿/厘米宽	磅/4 英寸宽	牛顿/厘米宽	磅/4 英寸宽
50	1.32	3	0.84	1.9
51	0.88	2	0.62	1.4
52	1.10	2.5	1.06	2.4
53	1.54	3.5	1.50	3.4
54	1.32	3	1.28	2.9
55	0.88	2	0.75	1.7
56	0.88	2	0.70	1.6
57	1.10	2.5	0.92	2.1
58	1.32	3	1.28	2.9
59	1.10	2.5	1.14	2.6

表 6 中的数据表明，实施例 50-59 中的标志片，在两周后，仍具有非常稳定的剥离力。

在两块 5 厘米(2 英寸)厚的混凝土砖的 30 × 30 厘米(12 × 12 英寸)的表面喷砂，以露出混凝土的新表面和粒料。两块砖是干的，温度约 21 °C (70°F)。在两块混凝土砖的每个上表面敷贴实施例 51 和 56 中的 30 厘米(12 英寸)长，5 厘米(2 英寸)宽的路面标志带，用 3M Roller Tamper Cart Model RTC-2，以 200 磅(90 公斤)的负荷夯实。其中的一块砖完全浸在水槽中。另一块放在水槽中，使 5 厘米(2 英寸)厚的砖一半浸在水中，即水的深度约为 2.5 厘米(1 英寸)，使水渗透和浸渍砖，但不覆盖粘附有标志的砖的上表面。约两小时后，两块砖都被水浸透。此时，手工从砖上剥离标志，以定性评价标志对砖的粘合性。实施例 51 和 56 中的路面标志片粘合在每块砖的表面，并显示某种程度的抗剥离性。

实施例 60-70

实施例 60 ~ 67 中, 采用实施例 40 的步骤, 在 3M 公司生产的各种路面标志片材料的涂布粘合剂的下表面, 涂布各种聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂, 制备路面标志片。路面标志片材料、压敏粘合剂和粘合剂厚度均列于表 5 7。

表 7

实施例	路面标志片材料	压敏粘合剂	压敏粘合剂厚度
60	SCOTCHLANE™620	实施例 42	76 微米(3 密耳)
61	SCOTCHLANE™620	实施例 42	32 微米(1.25 密耳)
62	STAMARK™420	实施例 42	32 微米(1.25 密耳)
63	STAMARK™380	实施例 42	32 微米(1.25 密耳)
64	SCOTCHLANE™620	实施例 43	76 微米(3 密耳)
65	SCOTCHLANE™620	实施例 43	32 微米(1.25 密耳)
66	STAMARK™380	实施例 43	32 微米(1.25 密耳)
67	STAMARK™420	实施例 43	32 微米(1.25 密耳)

在实施例 68-70 中, 按实施例 55 的方式, 分别将实施例 60、62 和 63 的路面标志片材样品进行电子束辐照。

在秋末, 将实施例 50-70 中的各为 152 × 10 厘米(5 英尺 × 4 英寸)的标志片样品, 敷贴于沥青路面的边缘区域。气温和路面温度约为 9 °C(45°F)。采用实施例 40-47 的步骤, 将样品粘合在沥青上。经过在 Minnesota 州直到冬季 5 个月后, 实施例 50-70 的标志片仍在原处, 并很好地粘合在路面上。

实施例 71

实施例 71 中, 以 30.1 克/分钟的速度将甲苯含量小于 1 % 的 MQ 树脂粉末(GE Silicones, material 1170-002, 批号 EF002)送入直径 40 毫米, 长 1600 毫米的 Berstorff 型共旋转双螺杆挤出机的第一区的后部, 以 29.9 克/分钟(0.000859 摩尔/分钟)的速度将分子量为 34,800 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 3 送入第一区的前部。以 0.233 克/分钟(0.00172 当量 NCO/分钟)的速度将 10 重量份的 DESMODUR N-3300(NCO 当量重量为 195 的聚异氰酸酯, Bayer, Pittsburgh, PA 15205)和 90 重量份的 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯的混合物送入第八区, 提供 1.00:1.00 的 NCO:NH₂ 比。像实施例 1 一样, 二异氰酸酯进料管放在紧靠螺纹处。使用与料筒一样长度的双头完全啮合的螺杆, 螺杆以 100 转/分钟的转速旋转。各长 160

毫米的每一区域的温度分布为：区 1-7：设在 50 °C；区 8：60 °C；区 9：120 °C；区 10：180 °C；端盖及熔体泵：180 °C。按实施例 1 所述的方式收集和溶液涂布压敏粘合剂产物。剥离强度为 44N/dm。

5 实施例 72

实施例 72 中，按实施例 71 的方式制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂，不同之处是，以 0.226 克/分钟(0.00172 当量 NCO/分钟)的速度送入 10 重量份的 MONDUR(NCO 当量重量为 137 的聚异氰酸酯，Bayer, Pittsburgh, PA 15205 的产品)和 90 重量份的 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯的混合物，提供 10 1.00:1.00 的 NCO:NH₂ 比。按实施例 1 所述的方式收集和溶液涂布压敏粘合剂产物。剥离强度为 44N/dm。

实施例 73

实施例 73 中，按实施例 71 的方式制备经填充的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂。以 21.6 克/分钟的速度提供 MQ 树脂粉末。3 重量份的分子量为 34,800 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 3 与 4 重量份 Al₂O₃ 粉末混合，并以 56.6 克/分钟(0.000697 摩尔二胺/分钟)的速度提供该混合物。以 0.183 克/分钟(0.00699 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯送入第八区，提供 20 1.00:1.00 的 NCO:NH₂ 比。按实施例 8 所述收集并热熔涂布压敏粘合剂产物。剥离强度为 4.1N/dm。按 ASTMC518 法测定热导率为 0.16W/m °K。没有填料或 MQ 的类似弹性体的热导率为 0.10W/m °K。

实施例 74-78

实施例 74 中，按实施例 8 的方式在剥离衬上涂布 38 微米(1.5 密耳)厚的实施例 40 的聚二甲基硅氧烷聚脲基压敏粘合剂，并层叠在一个无纺织物的人造纤维背衬上，形成压敏粘合剂带。首先使 2.5-5 厘米长，1.5 denier 的粘胶人造丝定长短纤维通过双筒梳理机(Spinnbau GmbH, Bremen, Germany 的产品)，形成纤维重量为 41-54 克/米² 的松散的纤维网，来形成背衬。将松散纤维网压成织物状，并使其通过一对水平的挤压辊压紧定型，两个挤压辊中下面的一个浸在用水稀释的 30 粘合纤维的橡胶态丙烯酸酯定型胶乳(RHOPLEX™ B-15，Rohm 和 Haas Co. 的产品)的浴中，该浴提供约等于纤维重量的定型重量，然后干燥。

实施例 75 中，按实施例 74 的方式，用实施例 44 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌

段共聚物基压敏粘合剂制备压敏粘合剂带。

实施例 76 中，按实施例 74 的方式，用按实施例 40 制备的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂制备一种压敏粘合剂带，但有下面的变动。以 15.9 克/分钟(0.000224 摩尔/分钟)的速度注入分子量为 71,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 F。以 15.7 克/分钟的速度提供 MQ 树脂。以 0.054 克/分钟(0.000206 摩尔/分钟)的速度提供 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯。区 7 和 8 的温度为 170 °C，区 9 和 10 的温度为 190 °C。

实施例 77 中，按实施例 74 的方式，用按实施例 50 制备的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂制备一种压敏粘合剂带，但有下面的变动。以 18.9 克/分钟的速度提供 MQ 树脂粉。以 18.9 克/分钟(0.000357 摩尔/分钟)的速度注入分子量为 52,900 的聚二甲基硅氧烷二胺 E 批 2。以 0.114 克/分钟(0.000435 摩尔/分钟)的速度提供 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯。

实施例 78 中，按实施例 74 的方式，用实施例 50 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂制备压敏粘合剂带。

测定压敏粘合剂带的垂直和反向 MVTR、刚敷贴后的皮肤粘合力 T_0 、敷贴 24 小时后的皮肤粘合力 T_{24} 、24 小时后的皮肤粘合脱开 T_{24} 脱开、24 小时后皮肤粘合剂残余物 T_{24} 残余和刚敷贴后对湿表面的皮肤粘合力 T_0 湿。结果列于表 8。

表 8

实施例	MVTR 垂直	MVTR 反向	T_0 (N/dm)	T_{24} (N/dm)	T_{24} 脱开	T_{24} 残余	T_0 湿 (N/dm)
74	1178	4529	2.6	4.4	2.3	0.0	1.4
75	1152	6853	3.3	5.4	1.7	0.0	2.2
76	981	7235	3.9	7.9	1.3	0.0	2.0
77	--	--	1.7	3.6	1.9	0.0	--
78	--	--	2.4	4.9	1.9	0.0	--

表 8 中实施例 74-78 的数据为对本发明的医用压敏粘合剂的粘合力试验、透湿气率、残余物和脱开试验的结果。所有的实施例均显示所需的最小脱开，带除去后皮肤上没有残余物。试验样品的垂直和反向 MVTR 可在相反方向上控制改变。在皮肤上 24 小时老化后粘合力增加到几乎为两倍，并能配制使之处于医用的最佳范围内。

实施例 79 和 80 和比较例 C1 和 C2

实施例 79 中，以 32.1 克/分钟(0.000452 摩尔/分钟)的速度将分子量为 71,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 F 送入直径 40 毫米、长 1600 毫米的 Berstorff 型共旋转双螺杆挤出机的第一区，同时以 32.0 克/分钟的速度将已在氮气中由 SR-545 喷雾干燥至甲苯为 1 % 的 MQ 增粘树脂送入第一区。以 0.105 克/分钟(0.000401 当量 NCO/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯送入第四区，提供 0.89:1.00 的 NCO:NH₂ 比。按实施例 1，将二异氰酸酯进料管靠近螺距放置。使用贯穿整个料筒的双头动完全啮合的螺杆以 100 转/分钟的转速旋转。在第八区抽真空。各长 160 毫米的每一区域的温度分布为：区 1：20 °C；区 2 和 3：50 °C；区 4：60 °C；区 5：100 °C；区 6：130 °C；区 7：160 °C；区 8：180 °C；区 9：160 °C；区 10：160 °C；端盖和熔体泵：160 °C。按实施例 74 的方式收集聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基压敏粘合剂，并在一种无纺人造纤维背衬上涂布 41 微米(1.6 密耳)厚的该粘合剂。

实施例 80 中，按标题为“适用于湿表面的粘合剂片材料”专利申请公开(1994 年 10 月 4 日申请的美国专利，申请号为 08/317,854)的实施例 1 中所述的非连续方式，以 0.6 克/dm² 的涂布重量，在按实施例 74 所述制备的背衬上涂布实施例 79 的聚二甲基硅氧烷聚脲基压敏粘合剂。

在比较例 C1 和 C2 中，按在 1994 年 10 月 4 日申请的申请号为 08/317,854 的美国专利中的实施例 1 所述，制备分别有连续的和非连续的粘合剂涂层的增粘的嵌段共聚物压敏粘合剂带。

测定压敏粘合剂带在刚敷贴后的皮肤粘合力 T₀，干和刚敷贴后对湿表面的粘合力 T₀ 湿，并计算湿粘合力为干粘合力的百分比。结果列于表 9。

表 9

实施例	T ₀ 干(N/dm)	T ₀ 湿(N/dm)	湿/干百分比
79	2.0	0.85	43
80	2.5	2.0	80
比较例 C1	2.8	1.1	39
比较例 C2	6.9	3.2	46

表 9 中的数据说明涂布本发明的压敏粘合剂的方式，在湿皮肤的粘合条件下，性能特别好，湿/干的百分比几乎加倍，而比较例的增加则很少。

实施例 81

实施例 81 中，在实施例 1 所用的 18 毫米 Leistritz 中制备聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，但有下面的变动。各长 90 毫米每区的温度分布为：区 1-3：30 °C；区 4：50 °C；区 5：80 °C；区 6：150 °C；区 7：180 °C；区 8：190 °C；
 端盖：195 °C。以 6.16 克/分钟(0.000242 摩尔/分钟)的速度将摩尔比为 1:1 的分子量为 50,200 的聚二甲基硅氧烷二胺 E 批 3 与 DytekA™(2-甲基-1,5-戊二胺，DuPont 的产品)的混合物送入挤出机的第一区。螺杆以 75 转/分钟的转速旋转。以 0.0635 克/分钟(0.000242 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯送入第四区。将聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物产物挤出成直径 3 毫米的线料，在空气中冷却后收集。这种聚脲绝大部分可溶解于 50/50 的异丙醇/甲苯中。将其部分溶解并以 50 份聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物对 50 份 MQ 树脂的比，与 MQ 增粘树脂混合，粗略过滤，然后按实施例 18 涂布，制备压敏粘合剂带，不同之处是最终的粘合层厚度约为 3 密耳。该带在玻璃板上不受压约 1 分钟后，以 90 英寸/分钟的速度进行剥离试验。

15

实施例 82-84

实施例 82 中，试用实施例 50 的双螺杆挤出机，但有下面的变动。螺杆以 100 转/分钟的转速运转，螺杆的结构为所用的双头完全啮合的螺杆与部分啮合螺杆相结合。25 毫米长的捏合段的一段位于第四区的始端，三段位于第五区的终端。
 每个区域的温度分布为：区 1：30 °C；区 2：75 °C；区 3：100 °C；区 4：125 °C；区 5：150 °C；区 6：175 °C；端盖和熔体泵：175 °C；颈管：190 °C。原
 料试剂保持在氮气氛下。以 4.84 克/分钟(0.000917 摩尔/分钟)的速度将分子量 5280 的聚二甲基硅氧烷二胺 A 批 1 送入第一区的第一部分，以 3.19 克/分钟(0.0131 摩尔/分钟)的速度将四甲基间亚二甲苯基二异氰酸酯(Cytec 的产品)送入第一区的第二部分。以 29.1 克/分钟(0.00624 摩尔/分钟)的速度将 Jeffamine™ D-4000 聚
 丙烯二胺(Huntsman Corporation 的产品，对批号#513-1-0393-0594 滴定的分子量为 4660 克/摩尔)注入第三区。以 0.687 克/分钟(0.00587 摩尔/分钟)的速度将
 DytekA™(2-甲基-1,5-戊二胺，DuPont 的产品，对批号# SC94030211 滴定的分子量为 117 克/摩尔)注入第四区。按实施例 81 的方式收集、混合和涂布聚二甲基硅
 氧烷聚脲嵌段共聚物，不同之处是使用 7 份共聚物和 3 份 MQ 树脂，来制备压敏
 粘合剂带。

用配备了 HP 1037A 折光率检测器、Waters 590 泵、Waters Wisp 自动进样

器和在 R.T. 的 Kariba 柱加热炉的 HP 1090 色谱仪的凝胶渗透色谱，测定产物的数均分子量。共聚物以 15 毫克/毫升溶解于含 0.05 % 溴化锂的 DMF w/v，用 0.2 微米的尼龙滤器过滤，将 100 微升该共聚物注入 Jordi Mixed Bed 柱。以 DMF + 0.05w/v 溴化锂的洗脱速度是 0.5 毫升/分钟。用 Pressure Chemical Company，
5 Pittsburgh, PA 的聚苯乙烯标准品校正，报道的分子量是聚苯乙烯当量。数均分子量是 5.9×10^4 。

实施例 83 中，按实施例 82 的方式生产压敏粘合剂带，不同之处是，增粘剂是 FORAL™85，Hercules Inc. 的产品，用量为 50 份增粘剂对 50 份聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，并要求加热样品以溶解增粘剂。

10 实施例 84 中，按实施例 82 的方式生产压敏粘合剂带，不同之处是，25 份是 FORAL™85 (Hercules Inc. 的产品)，和 25 份 MQ 树脂与 50 份聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物混合，并要求加热样品以溶解增粘剂。

测定实施例 81-84 的压敏粘合剂带，其剥离粘合力结果列于表 10。

表 10

实施例	剥离粘合力(N/dm)
81	81.5
82	9.7
83	11.9
84	25.0

15 表 10 的实施例 81-84 中的粘合力数据表明，在实施例 81 中，由分子量约为 50,000 的聚二甲基硅氧烷二胺和 Dytex A™(DuPont 的产品，一种短链烃二胺)的等摩尔混合物的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物制备的压敏粘合剂，用 MQ 树脂增粘，可提供一种压敏粘合剂。实施例 82-84 的剥离粘合力数据表明，由分子量约为 5300 的聚二甲基硅氧烷二胺和两种有机胺构成的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物(有机胺中一个是 Jeffamine™ D-4000，分子量约为 4500 的聚环氧丙烷二胺，一个是 Dytex™，分子量约为 100 的短链烃二胺，其中聚环氧丙烷组成共聚物的约 77 %)，本发明基于该嵌段共聚物的压敏粘合剂，用一种 MQ 硅酸酯树脂、一种有机增粘树脂或 MQ 和有机增粘树脂的组合物增粘时，可提供一种有用的压敏粘合剂。
20

25

实施例 85-88

实施例 84-88 中，将各种聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物、SR-545(MQ 硅酸

酯树脂，甲苯中含量为 60 重量%， General Electric Silicone Products Division, Waterford, NY 的产品)、甲苯和异丙醇按表 11 所列出的量混合，可制备减振材料。

表 11

实施例	共聚物	共聚物(份)	SR-545(份)	甲苯(份)	异丙醇(份)
85	A	2.3	5.5	0	5.0
86	B	20.0	47.6	13.0	5.6
87	C	40.0	95.2	158.7	68.0
88	D	23.1	47.6	17.8	7.6

实施例 85 中，将溶液浇注到衬有剥离衬的容器中，干燥后形成减振材料。

- 5 实施例 86-88 中，在一个剥离衬上涂布该溶液并干燥。测定储能模量 G'、损耗因子 $\tan \delta$ ，结果列于表 12。

表 12

温度(℃)	实施例 85		实施例 86		实施例 87		实施例 88	
	G'(帕)	$\tan \delta$						
-90	8.83×10^7	0.02	1.00×10^8	0.02	1.00×10^8	0.03	1.11×10^8	0.03
-80	8.37×10^7	0.01	9.54×10^7	0.02	9.35×10^7	0.03	1.03×10^8	0.04
-70	7.80×10^7	0.03	8.91×10^7	0.03	8.44×10^7	0.05	9.20×10^7	0.06
-60	7.29×10^7	0.04	8.23×10^7	0.04	7.63×10^7	0.07	8.02×10^7	0.08
-50	6.91×10^7	0.05	7.78×10^7	0.05	6.92×10^7	0.08	7.17×10^7	0.10
-40	6.46×10^7	0.05	7.40×10^7	0.05	6.18×10^7	0.11	6.16×10^7	0.13
-30	6.07×10^7	0.05	7.00×10^7	0.06	5.16×10^7	0.15	5.13×10^7	0.16
-20	5.77×10^7	0.05	6.68×10^7	0.07	4.36×10^7	0.19	4.19×10^7	0.21
-10	5.44×10^7	0.06	6.19×10^7	0.08	3.57×10^7	0.24	3.26×10^7	0.27
0	5.15×10^7	0.06	5.63×10^7	0.10	2.55×10^7	0.34	2.25×10^7	0.37
10	4.85×10^7	0.07	4.96×10^7	0.13	1.56×10^7	0.51	1.44×10^7	0.50
20	4.51×10^7	0.08	4.15×10^7	0.19	7.92×10^6	0.73	8.81×10^6	0.64
30	4.12×10^7	0.09	3.11×10^7	0.29	4.49×10^6	0.83	5.23×10^6	0.73
40	3.67×10^7	0.11	1.89×10^7	0.51	2.42×10^6	0.88	2.84×10^6	0.85
50	3.13×10^7	0.14	8.60×10^6	0.80	1.34×10^6	0.89	1.50×10^6	0.92
60	2.54×10^7	0.19	4.92×10^6	0.87	7.42×10^5	0.84	7.62×10^5	0.94
70	1.89×10^7	0.26	2.87×10^6	0.90	4.29×10^5	0.78	4.09×10^5	0.89
80	1.25×10^7	0.36	1.72×10^6	0.88	2.71×10^5	0.70	2.46×10^5	0.78
90	7.57×10^6	0.46	1.06×10^6	0.86	1.87×10^5	0.62	1.73×10^5	0.66
100	4.64×10^6	0.50	6.58×10^5	0.86	1.43×10^5	0.56	1.33×10^5	0.58
110	3.16×10^6	0.45	4.09×10^5	0.87	1.14×10^5	0.50	1.07×10^5	0.54
120	2.44×10^6	0.39	2.55×10^5	0.90	9.48×10^4	0.46	8.57×10^4	0.52
130	1.98×10^6	0.38	1.56×10^5	0.93	8.19×10^4	0.45	7.03×10^4	0.54
140	1.61×10^6	0.41	9.56×10^4	0.98	6.80×10^4	0.45	5.27×10^4	0.59
150	1.28×10^6	0.47	5.74×10^4	0.99	5.49×10^4	0.46	4.03×10^4	0.63
160	9.58×10^5	0.55	3.31×10^4	1.06	4.05×10^4	0.53	2.81×10^4	0.74
170	6.41×10^5	0.68	1.93×10^4	1.08	2.73×10^4	0.56	1.94×10^4	0.84
180	3.74×10^5	0.85	-	-	1.46×10^4	0.73	-	-
190	1.98×10^5	1.07	-	-	-	-	-	-

由表 12 中的数据可知，随用于生产聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的二胺的分子量从 1620 增加到 105,000，实施例 85 中 G' 的实用窗从 92 减小到 181 °C，实施例 86 则从 55 减小到 114 °C，实施例 87 从 22 减小到 74 °C，实施例 88 从 25 减小到 73 °C。在 $\tan \delta > 0.4$ 处，实施例 85-88 分别具有有用的 $\tan \delta$ 实用窗 83-118 °C，36 °C 熔体流动，4 °C 熔体流动和 2 °C 熔体流动。因此，对实施例 85，可使用的温度范围是 92-118 °C，与实施例 86-88 的 G' 实用窗相同，这些值较 $\tan \delta$ 的温度范围小。

实施例 89-92

实施例 89-92 中，按实施例 85-88 的方式，以表 13 所列出的各种聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物、硅酸酯树脂、甲苯和异丙醇的量制备减振材料。

表 13

实施例	共聚物	共聚物(份)	SR-545(份)	甲苯(份)	异丙醇(份)
89	E	25.0	39.7	42.8	18.3
90	F	25.0	39.7	24.7	10.6
91	G	20.0	31.8	19.8	8.5
92	H	25	39.7	37.0	15.9

在实施例 89 和 92 中，在一个剥离衬上涂布溶液，并干燥形成减振材料。在实施例 90 和 91 中，在其内衬有剥离衬的容器内浇注溶液并干燥形成减振材料。评价每种材料在 1Hz 的储能模量 G'、损耗因子 $\tan \delta$ 。结果列于表 14。

:

表 14

温度(℃)	实施例 89		实施例 90		实施例 91		实施例 92	
	G'(帕)	$\tan \delta$						
-90	7.46×10^7	0.03	6.82×10^7	0.03	6.89×10^7	0.02	4.98×10^7	0.02
-80	7.06×10^7	0.03	6.45×10^7	0.03	6.51×10^7	0.03	4.68×10^7	0.03
-70	6.33×10^7	0.05	5.74×10^7	0.06	6.00×10^7	0.05	4.32×10^7	0.04
-60	5.87×10^7	0.07	5.13×10^7	0.08	5.77×10^7	0.07	3.94×10^7	0.06
-50	5.46×10^7	0.08	4.63×10^7	0.09	5.47×10^7	0.08	3.60×10^7	0.09
-40	4.94×10^7	0.10	4.10×10^7	0.12	5.10×10^7	0.09	3.28×10^7	0.10
-30	4.27×10^7	0.13	3.46×10^7	0.15	4.39×10^7	0.13	2.89×10^7	0.13
-20	3.66×10^7	0.17	2.85×10^7	0.19	3.81×10^7	0.16	2.33×10^7	0.19
-10	2.77×10^7	0.24	2.16×10^7	0.26	3.16×10^7	0.21	1.69×10^7	0.27
0	1.88×10^7	0.34	1.50×10^7	0.34	2.33×10^7	0.29	1.12×10^7	0.37
10	1.11×10^7	0.45	9.44×10^6	0.43	1.50×10^7	0.40	6.56×10^6	0.48
20	5.87×10^6	0.55	5.75×10^6	0.48	8.25×10^6	0.52	3.66×10^6	0.55
30	3.35×10^6	0.57	3.69×10^6	0.49	4.39×10^6	0.60	2.23×10^6	0.56
40	1.95×10^6	0.55	2.40×10^6	0.47	2.51×10^6	0.62	1.34×10^6	0.53
50	1.17×10^6	0.54	1.61×10^6	0.44	1.45×10^6	0.60	8.35×10^5	0.50
60	7.22×10^5	0.53	1.11×10^6	0.41	8.75×10^5	0.54	5.47×10^5	0.46
70	4.64×10^5	0.52	7.93×10^5	0.39	5.75×10^5	0.47	3.76×10^5	0.43
80	3.16×10^5	0.52	5.90×10^5	0.37	4.14×10^5	0.40	2.71×10^5	0.42
90	2.18×10^5	0.55	4.60×10^5	0.35	3.22×10^5	0.34	2.05×10^5	0.41
100	1.49×10^5	0.62	3.81×10^5	0.33	2.56×10^5	0.30	1.58×10^5	0.43
110	9.84×10^4	0.72	3.26×10^5	0.31	1.83×10^5	0.31	1.18×10^5	0.48
120	6.14×10^4	0.86	2.86×10^5	0.31	1.05×10^5	0.37	8.31×10^4	0.57
130	3.49×10^4	1.07	2.51×10^5	0.31	3.19×10^4	0.70	5.18×10^4	0.70
140	1.81×10^4	1.32	2.12×10^5	0.34	1.64×10^3	3.50	2.97×10^4	0.86
150	9.75×10^3	1.62	1.72×10^5	0.39	1.86×10^3	2.79	1.49×10^4	1.05
160	-	-	1.27×10^5	0.46	1.49×10^3	2.00	7.29×10^3	1.12
170	-	-	9.09×10^4	0.55	1.59×10^3	1.61	4.00×10^3	0.92
180	-	-	6.25×10^4	0.61	1.18×10^3	1.08	-	-
190	-	-	4.60×10^4	0.61	-	-	-	-

由表 14 中的数据可知，在实施例 89-92 中，用分子量约为 5300 的聚二甲基硅氧烷二胺和各种二异氰酸酯的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物制备减振材料，有类似的可使用的温度范围，分别为 17-78 °C，16-65 °C，23-79 °C 和 9-73 °C。还评价了实施例 91 和 92 的热活化粘合性，并提供断裂时的应力值分别为 5 0.99MN/米² 和 0.93MN/米²。

实施例 93-98

实施例 93-98 中，按表 15 所列出的量，在缓慢搅拌下混合聚二苯基二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 K 和 SR-545 MQ 硅酸酯树脂溶液或干燥的 SR-545 MQ 硅酸酯树脂(将树脂在 150 °C 的强制空气烘箱内干燥直到甲苯含量低于 1 %)直至均匀。表 15 列出其混合量。

表 15

实施例	共聚物 K(份)	SR-545 树脂溶液(份)	SR-545 干燥树脂(份)
93	30	3.0	-
94	30	5.2	-
95	30	8.1	-
96	20	-	5
97	20	-	7.5
98	20	-	11.7

将每种溶液涂布在剥离衬上并干燥，形成减振材料。每个样品在 1Hz 下测定储能模量 G'，损耗因子 tan δ。结果列于表 16。

温度(℃)	实施例 93		实施例 94		实施例 95		实施例 96		实施例 97		实施例 98	
	G'(帕)	tan δ										
-90	9.29×10^7	0.10	—	—	1.13×10^8	0.01	1.01×10^8	0.01	9.12×10^7	0.01	8.02×10^7	0.01
-80	4.86×10^7	0.30	4.17×10^7	0.26	9.12×10^7	0.05	9.36×10^7	0.03	8.66×10^7	0.02	7.72×10^7	0.02
-70	1.35×10^7	0.49	1.90×10^7	0.40	5.69×10^7	0.12	8.07×10^7	0.04	7.83×10^7	0.04	7.15×10^7	0.03
-60	4.57×10^6	0.48	6.91×10^6	0.52	3.12×10^7	0.20	6.42×10^7	0.09	6.94×10^7	0.05	6.64×10^7	0.04
-50	2.13×10^6	0.38	2.55×10^6	0.56	1.67×10^7	0.27	5.13×10^7	0.13	6.22×10^7	0.06	6.62×10^7	0.04
-40	1.44×10^6	0.27	1.33×10^6	0.47	8.70×10^6	0.37	4.06×10^7	0.17	5.59×10^7	0.07	5.83×10^7	0.05
-30	1.18×10^6	0.22	8.70×10^5	0.37	3.99×10^6	0.47	2.90×10^7	0.24	4.95×10^7	0.09	5.39×10^7	0.05
-20	1.00×10^6	0.18	5.82×10^5	0.28	1.70×10^6	0.57	1.55×10^7	0.41	4.06×10^7	0.13	4.94×10^7	0.07
-10	9.30×10^5	0.16	4.81×10^5	0.23	9.45×10^5	0.59	7.18×10^6	0.61	3.31×10^7	0.18	4.72×10^7	0.08
0	9.03×10^5	0.14	4.24×10^5	0.19	6.27×10^5	0.57	3.47×10^6	0.73	2.44×10^7	0.27	4.77×10^7	0.09
10	9.00×10^5	0.12	3.87×10^5	0.17	4.55×10^5	0.52	1.6×10^6	0.77	1.51×10^7	0.42	4.13×10^7	0.12
20	9.05×10^5	0.12	3.60×10^5	0.15	3.53×10^5	0.46	8.32×10^5	0.74	7.14×10^6	0.68	3.49×10^7	0.15
30	8.89×10^5	0.13	3.43×10^5	0.15	2.92×10^5	0.40	4.76×10^5	0.66	3.17×10^6	0.89	2.70×10^7	0.21
40	8.40×10^5	0.17	3.20×10^5	0.16	2.52×10^5	0.35	3.08×10^5	0.57	1.30×10^6	1.05	1.92×10^7	0.29

表 16 (续)

温度(°C)	实施例 93		实施例 94		实施例 95		实施例 96		实施例 97		实施例 98	
	G'(帕)	$\tan \delta$										
50	7.54×10^5	0.21	2.94×10^5	0.19	2.24×10^5	0.31	2.21×10^5	0.48	5.60×10^5	1.10	1.08×10^7	0.46
60	6.47×10^5	0.26	2.72×10^5	0.25	2.02×10^5	0.28	1.72×10^5	0.40	2.70×10^5	1.04	5.16×10^6	0.70
70	5.37×10^5	0.30	2.59×10^5	0.28	1.82×10^5	0.25	1.43×10^5	0.33	1.50×10^5	0.93	2.23×10^6	0.95
80	4.44×10^5	0.32	2.59×10^5	0.24	1.65×10^5	0.25	1.27×10^5	0.29	9.64×10^4	0.77	9.10×10^5	1.18
90	3.71×10^5	0.33	2.34×10^5	0.21	1.47×10^5	0.24	1.14×10^5	0.27	7.13×10^4	0.63	3.68×10^5	1.32
100	3.12×10^5	0.34	2.08×10^5	0.21	1.32×10^5	0.25	1.03×10^5	0.27	5.63×10^4	0.50	1.68×10^5	1.33
130	1.84×10^5	0.40	1.49×10^5	0.22	8.36×10^4	0.28	6.88×10^5	0.33	3.73×10^4	0.28	3.65×10^4	0.92
140	1.53×10^5	0.41	1.38×10^5	0.21	7.11×10^4	0.30	5.68×10^5	0.34	3.48×10^4	0.26	2.66×10^4	0.75
150	1.26×10^5	0.42	1.24×10^5	0.20	5.93×10^4	0.32	4.82×10^5	0.37	2.82×10^4	0.28	1.98×10^4	0.60
160	9.74×10^4	0.43	1.13×10^5	0.19	4.79×10^4	0.35	3.77×10^5	0.41	2.36×10^4	0.31	1.48×10^4	0.56
170	7.57×10^4	0.48	1.04×10^5	0.18	3.79×10^4	0.38	3.13×10^5	0.44	1.60×10^4	0.32	1.29×10^4	0.40
180	5.83×10^4	0.52	9.39×10^4	0.18	2.79×10^4	0.38	2.72×10^5	0.40	1.36×10^4	0.27	8.85×10^4	0.44
190	-	-	-	-	-	-	1.99×10^4	0.32	-	-	6.02×10^4	0.35

由表 16 中的数据可知，实施例 93-98 中，硅酸酯树脂的量增加，分别为 20、30、40、50、60 和 70 重量%，这使可使用的温度范围升高和扩大，由实施例 93 的 -64 至 -52 °C 到实施例 98 为 49-91 °C。还评价了实施例 93 和 98 的热活化粘合性，得出断裂时的应力分别为 1.00 MN/米² 和 1.47 MN/米²。

5

实施例 99-100

在实施例 99 中，以 15.9 克/分钟(0.00233 摩尔/分钟)的速度将 25 份分子量为 58,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 E 批 1、75 份分子量为 5,280 的聚二甲基硅氧烷二胺 A 批 1 的均匀混合物送入直径 34 毫米的 Leistritz 型逆旋转双螺杆挤出机的第一区。由 S-545 MQ 硅酸酯树脂溶液蒸发甲苯 4 天，至甲苯含量约为 13%，然后在 55 °C 进一步真空干燥 16 小时获得干燥的 SR-545 MQ 硅酸酯树脂，将该树脂以 15.7 克/分钟的速度送入挤出机的第二区。以 0.65 克/分钟(0.0248 摩尔/分钟)的速度将 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯送入挤出机的第六区。挤出机配有全长完全啮合的螺杆，螺杆的转速为 50 转/分钟。各长 120 毫米的每一区域的温度分布为：区 1：25 °C；区 2 和 3：35 °C；区 4 和 5：50 °C；区 6：86 °C；区 7：150 °C；区 8：170 °C；区 9 和 10：180 °C；端盖：170 °C。冷却和收集减振材料。随后在两块平行的 1/8 英寸厚的铝板之间于 160 °C 熔融压制聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基减振材料，铝板衬有剥离衬，使减振材料成型。

实施例 100 中，在一个玻璃罐中缓慢搅拌 25 份实施例 99 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基减振材料和 25 份甲苯异丙醇混合物(甲苯:异丙醇的比为 70:30)，直到呈均相。将该溶液涂布在一个剥离衬上，干燥形成减振材料。

在 1Hz 下测定储能模量 G'，损耗因子 tan δ。结果列于表 17。

表 17

温度(℃)	实施例 99		实施例 100	
	G'(帕)	tan δ	G'(帕)	tan δ
-90	6.88×10^7	0.05	7.89×10^7	0.07
-80	6.22×10^7	0.06	6.96×10^7	0.08
-70	5.06×10^7	0.11	5.61×10^7	0.11
-60	4.11×10^7	0.15	4.42×10^7	0.16
-50	3.35×10^7	0.19	3.53×10^7	0.19
-40	2.49×10^7	0.24	2.69×10^7	0.24
-30	1.66×10^7	0.31	1.94×10^7	0.30
-20	1.04×10^7	0.40	1.39×10^7	0.35
-10	6.92×10^6	0.46	9.41×10^6	0.42
0	4.87×10^6	0.49	6.64×10^6	0.45
10	3.57×10^6	0.48	4.95×10^6	0.45
20	2.68×10^6	0.47	3.56×10^6	0.45
30	1.97×10^6	0.46	2.63×10^6	0.45
40	1.48×10^6	0.45	1.94×10^6	0.44
50	1.11×10^6	0.44	1.44×10^6	0.43
60	8.32×10^5	0.44	1.07×10^6	0.43
70	6.28×10^5	0.45	7.96×10^7	0.42
80	4.86×10^5	0.45	6.04×10^5	0.42
90	3.83×10^5	0.46	4.68×10^5	0.42
100	3.03×10^5	0.46	3.75×10^5	0.42
110	2.46×10^5	0.47	3.08×10^5	0.41
120	2.02×10^5	0.48	2.56×10^5	0.41
130	1.62×10^5	0.50	2.15×10^5	0.42
140	1.31×10^5	0.55	1.76×10^5	0.44
150	1.02×10^5	0.60	1.44×10^5	0.47
160	7.47×10^4	0.66	1.11×10^5	0.51
170	5.19×10^4	0.75	8.10×10^4	0.56
180	3.45×10^4	0.84	5.62×10^4	0.63
190	-	-	-	-

表 17 中的数据表明，本发明的减振组合物，由挤出机直接挤出后使用，或再以溶剂溶解和浇注，均可提供类似的较宽的使用温度范围，即实施例 99 为-10 °C 至 94 °C，实施例 100 为-2 °C 至 104 °C。

5 实施例 101

实施例 101 中，在一个玻璃罐内缓慢搅拌 25.0 份聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 I、39.7 份 SR-545 MQ 树脂溶液和 35.3 份甲苯/异丙醇混合物(甲苯:异丙醇的比为 70:30)，直到呈均相。将该溶液涂布在一个剥离衬上，干燥形成减振材料。

在 1Hz 下测定储能模量 G'，损耗因子 $\tan \delta$ 。结果列于表 18。

表 18

实施例 101		
温度(℃)	G'(帕)	$\tan \delta$
-90	7.60×10^7	0.04
-80	6.83×10^7	0.05
-70	5.76×10^7	0.10
-60	4.92×10^7	0.14
-50	4.04×10^7	0.18
-40	2.96×10^7	0.26
-30	1.83×10^7	0.40
-20	9.47×10^6	0.57
-10	5.40×10^6	0.67
0	3.22×10^6	0.70
10	2.09×10^6	0.68
20	1.40×10^6	0.65
30	9.41×10^5	0.60
40	6.51×10^5	0.54
50	4.80×10^5	0.49
60	3.66×10^5	0.44
70	2.90×10^5	0.41
80	2.44×10^5	0.38
90	2.12×10^5	0.36
100	1.87×10^5	0.34
110	1.70×10^5	0.34
120	1.56×10^5	0.33
130	1.41×10^5	0.33
140	1.26×10^5	0.35
150	1.08×10^5	0.38
160	8.91×10^4	0.42
170	6.99×10^4	0.46
180	4.41×10^4	0.52
190	2.52×10^4	0.60

表 18 中的数据表明，六种分子量为 5280-105,000 的聚二甲基硅氧烷二胺的混合物(其数均分子量为 5280 至 105,000)制备的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，再配制成本发明的减振组合物，这种组合物具数均分子量 17,000，可提供 31-72 °C 的使用温度范围。

5

实施例 102-104

实施例 102 中，在一个玻璃罐内缓慢搅拌 8 份聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物 C、12 份按实施例 96-98 干燥的 SR-545 MQ 树脂和 80 份甲苯与异丙醇的混合物(甲苯:异丙醇的比为 70:30)，直到均相。然后加入 1.6 份亲水性二氧化硅(CAB-O-SIL™ M-5，Cboat Corp., Boston, MA 的产品)，并用一个空气搅拌器搅拌该溶液 4 小时。实施例 103 中，按实施例 102 制备溶液，不同之处是共聚物 C 和 MQ 树脂的量是实施例 102 的两倍，用 7.1 份疏水性二氧化硅(AEROSIL™，Degussa Corp., Teterboro, NJ 的产品)代替亲水性二氧化硅。实施例 104 中，按实施例 102 制备溶液，不同之处是，以 8.6 份研磨的碳酸钙(CAMEL-KOTE™，Jenstar Stone Products Co., Hunt Valley, MD 的产品)代替亲水性二氧化硅。

将每种溶液涂布在剥离衬上，干燥形成减振材料。测定每一样品的储能模量和损耗因子。结果列于表 19，表 19 中还列出了实施例 87 的没有填料的组合物的性能。

表 19

温度(℃)	实施例 87		实施例 102		实施例 103		实施例 104	
	G'(帕)	$\tan \delta$						
-90	1.00×10^8	0.03	6.06×10^7	0.02	1.01×10^8	0.03	6.79×10^7	0.02
-80	9.35×10^7	0.03	5.65×10^7	0.02	9.33×10^7	0.04	6.49×10^7	0.02
-70	8.44×10^7	0.05	5.27×10^7	0.04	8.49×10^7	0.06	6.13×10^7	0.04
-60	7.63×10^7	0.07	5.10×10^7	0.06	7.83×10^7	0.07	5.82×10^7	0.05
-50	6.92×10^7	0.08	5.02×10^7	0.07	7.21×10^7	0.07	5.51×10^7	0.06
-40	6.18×10^7	0.11	4.77×10^7	0.08	6.60×10^7	0.08	5.13×10^7	0.07
-30	5.16×10^7	0.15	4.47×10^7	0.10	5.87×10^7	0.11	4.65×10^7	0.10
-20	4.36×10^7	0.19	4.12×10^7	0.11	5.18×10^7	0.13	4.1×10^7	0.13
-10	3.57×10^7	0.24	3.63×10^7	0.15	4.44×10^7	0.17	3.45×10^7	0.19
0	2.55×10^7	0.34	2.95×10^7	0.22	3.56×10^7	0.22	2.54×10^7	0.30
10	1.56×10^7	0.51	2.20×10^7	0.32	2.72×10^7	0.29	1.62×10^7	0.46
20	7.92×10^6	0.73	1.41×10^7	0.48	1.83×10^7	0.40	8.81×10^6	0.66
30	4.49×10^6	0.83	7.55×10^6	0.68	1.10×10^7	0.52	4.70×10^6	0.79
40	2.42×10^6	0.88	3.83×10^6	0.82	6.89×10^6	0.60	2.98×10^6	0.80
50	1.34×10^6	0.89	2.41×10^6	0.82	4.55×10^6	0.62	1.92×10^6	0.78
60	7.42×10^5	0.84	1.58×10^6	0.79	2.99×10^6	0.62	1.24×10^6	0.75
70	4.29×10^5	0.78	1.07×10^6	0.74	2.06×10^6	0.59	8.35×10^5	0.70
80	2.71×10^5	0.70	7.26×10^5	0.67	1.47×10^6	0.54	5.66×10^5	0.66
90	1.87×10^5	0.62	5.33×10^5	0.60	1.13×10^6	0.48	3.87×10^5	0.63
100	1.43×10^5	0.56	4.08×10^5	0.53	8.79×10^5	0.44	2.77×10^5	0.59
110	1.14×10^5	0.50	3.25×10^5	0.49	7.46×10^5	0.39	2.07×10^5	0.56
120	9.48×10^4	0.46	2.56×10^5	0.47	6.29×10^5	0.37	1.61×10^5	0.54
130	8.19×10^4	0.45	2.01×10^5	0.49	5.36×10^5	0.37	1.25×10^5	0.53
140	6.80×10^4	0.45	1.50×10^5	0.52	4.72×10^5	0.37	9.52×10^4	0.53
150	5.49×10^4	0.46	1.07×10^5	0.59	3.93×10^5	0.39	7.20×10^4	0.57
160	4.05×10^4	0.53	6.89×10^4	0.68	3.15×10^5	0.42	5.22×10^4	0.62
170	2.73×10^4	0.56	4.20×10^4	0.81	2.52×10^5	0.45	3.35×10^4	0.71
180	1.46×10^4	0.73	2.13×10^4	0.99	2.10×10^5	0.46	1.68×10^4	0.89
190	-	-	9.66×10^4	1.21	-	-	-	-

由表 19 中的结果证明，加入填料，可以提高使用温度范围的上限，实施例 87 中没有使用填料，其温度范围为 22-74 °C，使用亲水性二氧化硅，温度范围为 31-107 °C，使用疏水性二氧化硅，温度范围为 40-109 °C，使用碳酸钙，温度范围为 24-93 °C。预期加入这些填料也能降低减振材料的成本。还评价了实施例 103
5 的热活化粘合性并得出断裂时的应力为 0.97MN/米²。

实施例 105

实施例 105 中，在一个玻璃罐中缓慢搅拌 66.7 份溶剂聚合制备的聚二甲基硅
10 氧烷聚脲嵌段共聚物 J 溶液、23.8 份 SR-545MQ 硅酸酯树脂溶液和 9.5 份甲苯/
异丙醇混合物(甲苯:异丙醇比为 70:30)，直到均相。将该溶液涂布在剥离衬上，
干燥形成减振材料。

在 1Hz 测定实施例 105 的储能模量和损耗因子，结果列于表 20。

表 20

实施例 105		
温度(℃)	G'(帕)	$\tan \delta$
-90	6.68×10^7	0.02
-80	6.40×10^7	0.02
-70	5.91×10^7	0.14
-60	5.37×10^7	0.06
-50	5.02×10^7	0.07
-40	4.56×10^7	0.10
-30	4.04×10^7	0.12
-20	3.42×10^7	0.17
-10	2.91×10^7	0.21
0	2.19×10^7	0.30
10	1.48×10^7	0.43
20	8.48×10^6	0.63
30	4.25×10^6	0.83
40	2.31×10^6	0.92
50	1.21×10^6	0.98
60	6.50×10^5	0.97
70	3.65×10^5	0.89
80	2.28×10^5	0.77
90	1.62×10^5	0.66
100	1.25×10^5	0.60
110	9.97×10^4	0.55
120	7.99×10^4	0.54
130	6.32×10^4	0.54
140	4.91×10^4	0.57
150	3.67×10^4	0.61
160	2.65×10^4	0.65
170	1.68×10^4	0.74

表 20 中的数据证明，用溶剂聚合制备的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物配制本发明的减振组合物，这种组合物具有 23-71 °C 的使用温度范围。

实施例 106-109

实施例 106 中，在一个玻璃罐中缓慢搅拌 12.6 份实施例 99 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物基减振材料、7.6 份 SR-545 MQ 硅酸酯树脂溶液、9.0 份聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物 A 和 7.08 份甲苯/异丙醇混合物(甲苯:异丙醇比为 70:30)，直到均相。将该溶液涂布在一个剥离衬上，并干燥。实施例 107 中，按实施例 106 制备溶液，不同之处是，以 6.8 份聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物 B 替代聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物 A，并使用 73.0 份甲苯/异丙醇混合物。实施例 108 中，按实施例 106 制备溶液，不同之处是，以 9.0 份聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物 C 替代聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物 A。实施例 109 中，按实施例 106 制备溶液，所不同的是不加入聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物。

将每种溶液涂布在剥离衬上，干燥形成减振材料。在 1Hz 测定每种材料储能模量 G' 和损耗因子。结果列于表 21。

表 21

温度(℃)	实施例 106		实施例 107		实施例 108		实施例 109	
	G'(帕)	$\tan \delta$						
-90	5.11×10^7	0.03	6.30×10^7	0.03	5.34×10^7	0.04	7.16×10^7	0.03
-80	4.73×10^7	0.03	5.78×10^7	0.04	5.03×10^7	0.04	6.34×10^7	0.03
-70	4.34×10^7	0.04	4.96×10^7	0.07	4.57×10^7	0.05	5.24×10^7	0.04
-60	3.81×10^7	0.06	4.41×10^7	0.09	4.12×10^7	0.06	4.44×10^7	0.06
-50	3.28×10^7	0.10	3.99×10^7	0.10	3.62×10^7	0.08	3.86×10^7	0.10
-40	2.76×10^7	0.13	3.63×10^7	0.12	3.07×10^7	0.12	3.27×10^7	0.13
-30	2.30×10^7	0.17	3.15×10^7	0.15	2.58×10^7	0.16	2.65×10^7	0.17
-20	1.92×10^7	0.21	2.69×10^7	0.18	2.21×10^7	0.20	2.18×10^7	0.21
-10	1.43×10^7	0.27	1.97×10^7	0.26	1.59×10^7	0.28	1.48×10^7	0.27
0	9.83×10^6	0.37	1.38×10^7	0.35	1.12×10^7	0.36	1.01×10^7	0.37
10	6.02×10^6	0.47	9.16×10^6	0.46	7.62×10^6	0.45	7.49×10^6	0.47
20	3.89×10^6	0.57	5.86×10^6	0.56	5.29×10^6	0.51	5.15×10^6	0.57
30	2.79×10^6	0.60	4.02×10^6	0.62	3.70×10^6	0.56	3.57×10^6	0.60
40	1.95×10^6	0.64	2.83×10^6	0.65	2.54×10^6	0.58	2.47×10^6	0.64
50	1.25×10^6	0.66	1.7×10^6	0.69	1.70×10^6	0.61	1.66×10^6	0.66
60	7.97×10^5	0.66	1.14×10^6	0.71	1.11×10^6	0.62	1.11×10^6	0.66
70	5.34×10^5	0.67	6.88×10^5	0.72	7.27×10^5	0.62	7.31×10^5	0.67
80	3.20×10^5	0.67	4.27×10^5	0.72	4.70×10^5	0.63	5.00×10^5	0.67
90	2.24×10^5	0.66	2.68×10^5	0.72	3.08×10^5	0.63	3.55×10^5	0.66
100	1.55×10^5	0.65	1.77×10^5	0.70	2.10×10^5	0.63	2.64×10^5	0.65
110	1.09×10^5	0.65	1.24×10^5	0.68	1.50×10^5	0.63	2.04×10^5	0.65
120	7.73×10^4	0.66	9.03×10^4	0.67	1.11×10^5	0.63	1.62×10^5	0.66
130	5.62×10^4	0.68	6.63×10^4	0.68	8.40×10^4	0.64	1.25×10^5	0.68
140	3.93×10^4	0.72	4.75×10^4	0.69	6.13×10^4	0.67	1.03×10^5	0.72
150	2.72×10^4	0.79	3.42×10^4	0.75	4.46×10^4	0.74	7.91×10^4	0.79
160	1.84×10^4	0.86	2.36×10^4	0.82	3.04×10^4	0.81	5.86×10^4	0.86
170	1.28×10^4	0.90	1.50×10^4	0.92	2.08×10^4	0.88	4.16×10^4	0.90
180	8.18×10^3	1.02	1.10×10^4	-	1.48×10^4	0.90	2.86×10^4	1.02
190	1.12×10^0	1.02	7.59×10^3	-	1.05×10^4	0.92	-	-

表 21 中的数据证明，在实施例 106-109 中，在含聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物、硅酸酯树脂、甲苯和异丙醇的组合物中加入聚二甲基硅氧烷低聚脲嵌段共聚物，得出的减振组合物，分别具有 8-79 °C，16-85 °C，13-87 °C 和 12-91 °C 的使用温度范围。还评价了实施例 106 的热活化粘合性，并得出断裂时的应力为
5 0.95MN/米²。

实施例 110

实施例 110 中，在直径 18 毫米的 Leistritz 双螺杆挤出机的第一区，以 0.0065 克/分钟(0.000025 摩尔/分钟)的速度提供 4,4'-二异氰酸亚甲基二亚环己酯，以 2.0 克/分钟(0.000034 摩尔/分钟)的速度提供分子量为 58,700 的聚二甲基硅氧烷二胺 E
10 批 1。取 MQD 硅酸酯树脂(MQR-32-3，在甲苯中含量为 70 重量%，Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA 的产品)，先蒸发出溶液中的甲苯，然后以 7.7 克/分钟的速度将其送入挤出机的第二区。挤出机为共旋转模式，有双头完全啮合的螺杆，螺杆与料筒的长度相同，以 75 转/分钟的转速旋转。各长 90 毫米的
15 每一区域的温度分布为：区 1 和 2：22 °C；区 3：50 °C；区 4：100 °C；区 5：140 °C；区 6 和 7：180 °C；区 8 和端盖：200 °C。在空气中冷却挤出物后收集。随后，在 160 °C，在平行的 3.2 毫米(1/8 英寸)厚的铝板之间熔融压制聚二甲基硅
20 氧烷聚脲嵌段共聚物基减振材料，铝板衬有剥离衬。

在 1Hz 测定储能模量和损耗因数，列于表 22。

表 22

温度(℃)	实施例 110	
	G'(帕)	$\tan \delta$
-90	6.76×10^7	0.01
-80	6.57×10^7	0.01
-70	6.34×10^7	0.02
-60	6.08×10^7	0.03
-50	5.84×10^7	0.04
-40	5.61×10^7	0.04
-30	5.40×10^7	0.05
-20	5.13×10^7	0.06
-10	4.72×10^7	0.07
0	4.30×10^7	0.09
10	3.80×10^7	0.12
20	3.21×10^7	0.16
30	2.58×10^7	0.20
40	1.90×10^7	0.29
50	1.09×10^7	0.49
60	4.54×10^6	0.81
70	1.88×10^6	1.08
80	8.01×10^5	1.35
90	3.25×10^5	1.67
100	1.31×10^5	2.10
110	4.80×10^4	2.60
120	1.74×10^4	2.99
130	8.36×10^3	2.49
140	5.08×10^3	1.69

表 22 中的数据证明，用 80 重量 % 的一种 MQD 硅酸酯树脂配制的减振组合物提供了使用温度范围为 55-89 °C 的减振组合物。

5 实施例 111

实施例 111 中，95 重量份分子量为 5,280 的聚二甲基硅氧烷二胺 A 批 1，与 5 重量份 AEROSIL™ R-972 熏蒸的二氧化硅很好混合。使夹带的空气泡脱气过夜。取约含 0.1 % 甲苯的 MQ 树脂(GE Silicones, Inc 的试验材料 1170-002)，进一步在 55 °C 真空干燥 16 小时，在 50 °C 的真空烘箱中干燥过夜，使甲苯含量降低至低于 0.1 %。以 93.6 克/分钟的速度将该干燥的 MQ 树脂送入直径 40 毫米、长 1600 毫米的 Berstorff 型共旋转双螺杆挤出机的第一区。以 59.9 克/分钟(0.0107 摩尔二胺/分钟)的速度将聚二甲基硅氧烷二胺/熏蒸的二氧化硅的混合物注入第二区。以 2.95 克/分钟(0.0113 摩尔/分钟)的速度将二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯送入第五区，提供 1.06:1 的 NCO:NH₂ 比。试用贯穿整个料筒的双头完全啮合的螺杆，螺杆以 225 转/分钟的转速旋转。各长 160 毫米的每一区域的温度分布为：区 1：30 °C；区 2：53 °C；区 3：57 °C；区 4：58 °C；区 5：74 °C；区 6：125 °C；区 7：168 °C；区 8、9、10、端盖和熔体泵：200 °C。第八区抽真空。一个边长约 330 毫米，深约 19 毫米的正方形铝框，其内衬有涂布了氟硅氧烷的 50.8 微米厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯基剥离衬，在该框内收集离开挤出机的减振材料，并使其冷却至室温。

用这种组合物可构成双向的减振片。除去剥离衬，将片料切成 165 × 165 毫米的 4 片。将各片置于上述聚对苯二甲酸乙二醇酯基剥离衬之间层层迭压，并在 127 °C，在一个加热的间隙为 19 毫米的平板式压机中压制 10 分钟。从压机中取出样品，使冷却至室温，样品放置在 80 °C，0.25 毫米汞柱的真空烘箱内 16 小时，使样品脱气。脱气后马上从样品上除去剥离衬，再放上两个新的剥离衬，将样品置于 127 °C，间隙为 13.4 毫米的平板式压机中压制 60 分钟，然后从压机中取出。再次取下剥离衬放上新的剥离衬，样品在 127 °C，间隙 13.4 毫米的压机中再压制 3 小时。从压机取下平的无气泡的片料，冷却至室温。除去片料上的剥离衬，用 SCOTCHBRITE™ # 7447 Hand Pad(3M 的产品)磨擦片料的表面，使片料的表面粗糙。从这一片料上切下边长 38.1 毫米，厚 12.7 毫米的减振材料的两片正方形片。用环氧粘合剂将图 1 的减振材料 1 粘合到 4.7 毫米厚的冷轧钢板 2 和图 1 的部件 3a 和 3b 上，这些元件在组装前已通过喷砂和溶剂脱脂清洁，构成外观与图

1 相似的双向减振片。在室温固定环氧树脂粘合的双向减振组裝件 24 小时，在环氧树脂固化期间保持钢部件与减振材料之间的平行。

将衰减片组裝件精确地安装在 MST model number 312.21 液压驱动闭合环路反馈控制测试仪上，测试仪配有控制温度的室。在 24 °C 平衡粘弹性材料，并在 5 50 % 应变和 0.1Hz 的频率下使粘弹材料变形 3 个循环，来调节粘弹材料。然后在 0 、 10 、 21 和 36 °C 的每个温度，在 50 % 和 100 % 应变下进行 3 个动态机械试验的循环。在 1Hz 测定储能模量 G' 和损耗因子 tan δ ，结果列于表 23 。

表 23

实施例 111			
温度(℃)	应变(%)	G'(帕)	tan δ
0	50	1.45×10^6	1.60
10	50	1.10×10^6	1.88
21	50	9.52×10^5	1.81
36	50	7.11×10^5	1.71
0	100	6.90×10^5	1.80
10	100	6.21×10^5	1.90
21	100	5.38×10^5	1.88
36	100	4.37×10^5	1.75

10 表 23 中的结果表明，这种组合物的储能模量和损耗因子均较高，对温度的变化相对不敏感。这些正是运用于双向减振结构的减振材料所需要的特性。

实施例 112 和 113

实施例 112 和 113 中，分别试验实施例 71 和 72 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段 15 共聚物的减振特性。按实施例 99 所述，在平行的铝板之间熔融压制实施例 112 和 113 的材料，不同之处是压制的温度是 127 °C 。在 1Hz 测定储能模量 G' 和损耗因子 tan δ ，它们列于表 24 。还评价了实施例 112 的热活化粘合性并得出断裂时的应力为 0.45NM/米² 。

表 24

温度(℃)	实施例 112		实施例 113	
	G'(帕)	$\tan \delta$	G'(帕)	$\tan \delta$
-90	1.79×10^7	0.14	4.61×10^7	0.09
-80	1.26×10^7	0.17	3.55×10^7	0.11
-70	9.40×10^6	0.21	2.42×10^7	0.17
-60	6.66×10^6	0.26	1.72×10^7	0.23
-50	4.15×10^6	0.37	1.15×10^7	0.31
-40	2.26×10^6	0.48	7.07×10^6	0.42
-30	1.11×10^6	0.60	3.61×10^6	0.54
-20	5.22×10^5	0.69	2.02×10^6	0.66
-10	3.35×10^5	0.72	1.13×10^6	0.73
0	1.57×10^5	0.73	5.70×10^5	0.77
10	1.03×10^5	0.67	3.32×10^5	0.74
20	6.88×10^4	0.60	2.10×10^5	0.68
30	4.76×10^4	0.53	1.31×10^5	0.62
40	3.89×10^4	0.49	1.00×10^5	0.55
50	3.03×10^4	0.43	7.66×10^4	0.49
60	2.43×10^4	0.40	6.23×10^4	0.45
70	2.13×10^4	0.39	5.20×10^4	0.44
80	1.88×10^4	0.38	4.34×10^4	0.42
90	1.65×10^4	0.38	3.79×10^4	0.43
100	1.45×10^4	0.37	3.36×10^4	0.41
110	1.34×10^4	0.37	2.99×10^4	0.41
120	1.24×10^4	0.36	2.67×10^4	0.43
130	1.12×10^4	0.35	2.32×10^4	0.42
140	1.03×10^4	0.35	2.14×10^4	0.41
150	8.78×10^3	0.35	1.88×10^4	0.42
160	7.87×10^3	0.36	1.54×10^4	0.45
170	6.38×10^3	0.37	1.20×10^4	0.48
180	4.69×10^3	0.38	8.67×10^3	0.50
190	3.11×10^3	0.37	-	-

表 24 中的数据证明，用二异氰酸酯和三异氰酸酯的混合物配制实施例 112 和 113 的减振材料分别能提供-20 至-11 °C 和-38 至 8 °C 的使用温度范围。

实施例 114

实施例 114 中，试验了实施例 73 的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物的减振特性。按实施例 112 所述，在平行的铝板之间熔融压制材料。在 1Hz 测定储能模量 G' 和 损耗因子 $\tan \delta$ ，它们列于表 25。

表 25

温度(℃)	实施例 115	
	G'(帕)	$\tan \delta$
-90	5.54×10^7	0.12
-80	4.27×10^7	0.15
-70	2.94×10^7	0.21
-60	1.90×10^7	0.29
-50	1.09×10^7	0.41
-40	5.78×10^6	0.54
-30	2.79×10^6	0.63
-20	1.34×10^6	0.68
-10	6.86×10^5	0.68
0	4.20×10^5	0.62
10	2.71×10^5	0.57
20	1.89×10^5	0.50
30	1.47×10^5	0.45
40	1.24×10^5	0.42
50	1.08×10^5	0.41
60	9.07×10^4	0.39
70	8.00×10^4	0.39
80	6.62×10^4	0.39
90	5.85×10^4	0.38
100	5.48×10^4	0.38
110	4.80×10^4	0.38
120	4.45×10^4	0.39
130	4.10×10^4	0.39
140	3.42×10^4	0.39
150	3.03×10^4	0.41
160	2.55×10^4	0.43
170	1.90×10^4	0.48
180	1.27×10^4	0.52

表 25 中的数据证明，用 41 重量 % 的氧化铝配制实施例 114 的减振材料，可提供 -42 至 2 °C 的使用温度范围。

实施例 115-118

实施例 115-118 中，按表 26 所列出的量，混合实施例 81-84 中的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物、干燥的 MQ 树脂和/或有机增粘树脂 FORAL™ 85(Hercules Inc. 的产品)、甲苯和异丙醇，制备减振组合物。缓慢搅拌样品直至溶解。实施例 117 和 118 中含有有机增粘树脂 FORAL™ 85，需要加热来溶解增粘树脂。

10

表 26

实施例 实施例	共聚物 实施例	共聚物 (份)	MQ 1170-002 (份)	FORAL85™ (份)	甲苯 (份)	异丙醇 (份)
115	81	12.5	12.5	-	18.8	18.8
116	82	12.5	5.36	-	6.3	6.3
117	83	12.5	-	12.5	6.3	6.3
118	84	12.5	6.3	6.3	6.3	6.3

然后将样品涂布在剥离衬上，在 70 °C 干燥 15 分钟，层叠形成减振材料。在 1Hz 测定储能模量 G' 和 损耗因子 tan δ，结果列于表 27。

表 27

温度(℃)	实施例 115		实施例 116		实施例 117		实施例 118	
	G'(帕)	$\tan \delta$						
-90	7.76×10^7	0.05	9.60×10^7	0.05	8.05×10^7	0.01	9.52×10^7	0.01
-80	6.68×10^7	0.08	9.86×10^7	0.04	7.98×10^7	0.00	9.43×10^7	0.01
-70	5.30×10^7	0.14	1.04×10^8	0.03	7.91×10^7	0.01	9.31×10^7	0.01
-60	4.23×10^7	0.19	1.01×10^8	0.06	7.82×10^7	0.01	9.13×10^7	0.02
-50	3.14×10^7	0.26	4.89×10^7	0.36	7.75×10^7	0.01	8.77×10^7	0.03
-40	1.97×10^7	0.40	1.68×10^7	0.39	6.98×10^7	0.05	6.38×10^7	0.15
-30	1.07×10^7	0.59	6.35×10^6	0.31	4.88×10^7	0.17	1.84×10^7	0.54
-20	3.89×10^6	0.78	2.40×10^6	0.29	1.87×10^7	0.52	7.62×10^6	0.87
-10	2.55×10^6	0.76	2.00×10^6	0.30	4.77×10^6	0.94	3.43×10^6	0.73
0	1.57×10^6	0.74	1.58×10^6	0.31	2.26×10^6	0.93	2.74×10^6	0.46
10	1.01×10^6	0.70	1.22×10^6	0.32	1.45×10^6	0.78	3.99×10^5	0.41
20	6.11×10^5	0.63	1.00×10^6	0.32	9.02×10^5	0.69	2.81×10^5	0.40
30	4.30×10^5	0.55	8.10×10^5	0.32	2.49×10^5	0.66	1.82×10^5	0.43
40	3.10×10^5	0.47	5.19×10^5	0.29	1.91×10^4	0.69	1.17×10^5	0.53
50	2.44×10^5	0.42	3.66×10^5	0.30	1.01×10^4	0.84	6.42×10^4	0.64
60	2.04×10^5	0.37	2.54×10^5	0.37	-	-	2.88×10^4	0.84
70	1.80×10^5	0.34	1.55×10^5	0.47	-	-	1.66×10^4	0.99
80	1.59×10^5	0.33	9.74×10^4	0.52	-	-	-	-
90	1.42×10^5	0.33	7.49×10^4	0.50	-	-	-	-
100	1.28×10^5	0.33	5.66×10^4	0.41	-	-	-	-
110	1.15×10^5	0.35	4.23×10^4	0.32	-	-	-	-
120	1.04×10^5	0.37	2.67×10^4	0.32	-	-	-	-
130	9.07×10^4	0.39	1.74×10^4	0.36	-	-	-	-
140	7.84×10^4	0.42	3.60×10^3	0.32	-	-	-	-
150	6.53×10^4	0.43	-	-	-	-	-	-
160	5.47×10^4	0.44	-	-	-	-	-	-
170	4.59×10^4	0.45	-	-	-	-	-	-
180	2.88×10^4	0.54	-	-	-	-	-	-
190	1.54×10^4	0.67	-	-	-	-	-	-

表 27 中的数据证明，实施例 115 中，由源自等摩尔量的分子量约为 50,000 的聚二甲基硅氧烷二胺和 DytekATM(一种短链烃二胺)的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物得到的减振材料，当用 MQ 树脂增粘时，其使用温度范围为 -25 至 35 °C。

表 27 中，实施例 116、117 和 118 的数据表明，由分子量约 5300 的聚二甲基硅氧烷二胺和两种有机二胺 [一种是 JeffamineTMD-4000，分子量约为 4500 的聚环氧丙烷二胺，另一种是 DytekATM，分子量约 100 的短链烃二胺(其中聚环氧丙烷组分约占共聚物的 77 重量 %)]，构成的聚二甲基硅氧烷聚脲嵌段共聚物，当用 MQ 硅酸酯树脂、一种有机增粘剂树脂或 MQ 和有机增粘树脂的组合物增粘时，提供的减振材料，其使用的温度范围分别为 21-52 °C，-5 至 5 °C 和 -24 至 13 °C。还评价了实施例 115、116 和 118 的热活化粘合性，并得出断裂时的应力分别为 0.30MN/米²、0.84MN/米² 和 0.15MN/米²。

实施例 119

实施例 119 中，以 42.8 克/分钟的速度将甲苯含量低于 1 % 的 MQ 树脂粉末 (GE Silicones, material 1170-002) 送入直径 40 毫米，长 1600 毫米的 Berstorff 型共旋转双螺杆挤出机的第一区。以 38.1 克/分钟(0.00173 摩尔/分钟)的速度将分子量为 22,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 C 批 2 注入第二区。以 0.585 克/分钟(0.00223 摩尔/分钟)将 4,4'-二异氰酸亚甲二亚环己酯送入第五区，提供 1.29:1.00 的 NCO:NH₂ 比。二异氰酸酯进料管按实施例 1 的方式紧靠螺纹放置。双头完全啮合的螺杆以 100 转/分钟的转速旋转，其长度为料筒全长。各 160 毫米长的每一区域的温度分布为：区 1：25 °C；区 2-4：40 °C；区 5：60 °C；区 6：120 °C；区 7：160 °C；区 8-10、端盖和熔体泵：180 °C。在第八区抽真空。在空气中冷却并收集聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂。

实施例 120

实施例 120 中，按实施例 119 的方式制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂，但有下面的变动。MQ 树脂的流速为 55.8 克/分钟，聚二甲基硅氧烷二胺是分子量为 71,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 F，以 37.0 克/分钟(0.000521 摩尔/分钟)的速度注入，以 0.143 克/分钟(0.000546 摩尔/分钟)的速度提供二异氰酸酯。温度设置点为：区 4：60 °C；区 5：120 °C；区 6：160 °C；区 7：180 °C。

实施例 121

实施例 121 中，按实施例 120 的方式制备聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂，不同之处是 MQ 树脂的流速为 30.4 克/分钟。

5 比较例 C3

根据生产厂商的说明，涂布和热固化 Dow Corning 的硅氧烷压敏粘合剂 280A。

试验实施例 119-121 和比较例 C1，钢材上的干剥离、湿和生锈时剥离、用 EIS 测定初始防腐蚀性和在电解质溶液中老化 3 周后的耐腐蚀性。结果列于表 10 28。

表 28

实施 例	二胺数均 分子量	MQ 增粘剂 %	干剥离 N/dm	湿、生锈时 剥离 N/dm	静态剪切 (分钟)	初始电阻 (欧姆/厘米 ²)	三周后电阻 (欧姆/厘米 ²)
119	22,000	53	57	42	4448	$>4 \times 10^{11}$	2×10^{10}
120	71,000	60	92	114	>10,000	2×10^{10}	6×10^9
121	71,000	45	53	48	127	2×10^{11}	4×10^{10}
122	Dow Corning 280A, 固化				516	$>1 \times 10^9$	<10

表 28 中的数据表明，针对湿粘合力、剪切力和耐腐蚀性，可优化三种代表性的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物的配方。比较例 C3 是一种硅氧烷 PSA 的商品，它不能提供耐腐蚀性。

15

实施例 122

实施例 122 中，按实施例 119 的方式生产聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂，但有下面的变动。MQ 树脂的流速为 31.4 克/分钟，聚二甲基硅氧烷二胺是分子量为 105,000 的聚二甲基硅氧烷二胺 G，以 29.0 克/分钟(0.000276 摩尔/分钟)的速度注入第三区，以 0.0803 克/分钟(0.000307 摩尔/分钟)的速度提供二异氰酸酯。螺杆的转速为 250 转/分钟。区 1 的温度定在 15 °C。

实施例 123-126 中，按实施例 122 的方式生产聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂，但使用表 28 列出的不同的 MQ 树脂和二异氰酸酯流速。在聚酯背衬上涂布 0.2 毫米厚的实施例 122-126 的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂，再敷贴到经喷砂的钢上，并浸在 50 °C 的去离子水中达 3 个月。表 29 按肉眼观察确定的这些压敏粘合剂配方的防护性能降低的顺序列出。

表 29

实施例	MQ 增粘树脂 %	NCO/NH ₂ 比
122	53	1.11:1
123	53	1.05:1
124	40	1.00:1
125	70	1.00:1
126	20	1.11:1

实施例 127

实施例 127 中，按实施例 119 的方式生产聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂。但有下面的变动。MQ 树脂流速为 21.6 克/分钟，聚二甲基硅氧烷二胺是分子量为 37,800 的聚二甲基硅氧烷二胺 D 批 1，以 21.5 克/分钟(0.000569 摩尔/分钟)的速度注入，以 0.168 克/分钟(0.000568 摩尔/分钟)的速度提供异氰酸酯 Dow ISONATETM2143L。温度设定于：区 1：30 °C；区 2-4：50 °C；区 5：60 °C；区 6：100 °C；区 7：160 °C；区 8、10、端盖和熔体泵：180 °C。按实施例 1 的方式，采用溶剂涂布法制备压敏粘合剂带，得到 0.4 毫米厚的压敏粘合剂层。将此带敷贴到已有锈斑的钢板上。将这一结构放入一种室温下充气的电解质中(去离子水中含 3 % 的 NaCl)7 天。裸露的金属迅速生锈，而在带下的表面其外观没有发生变化。

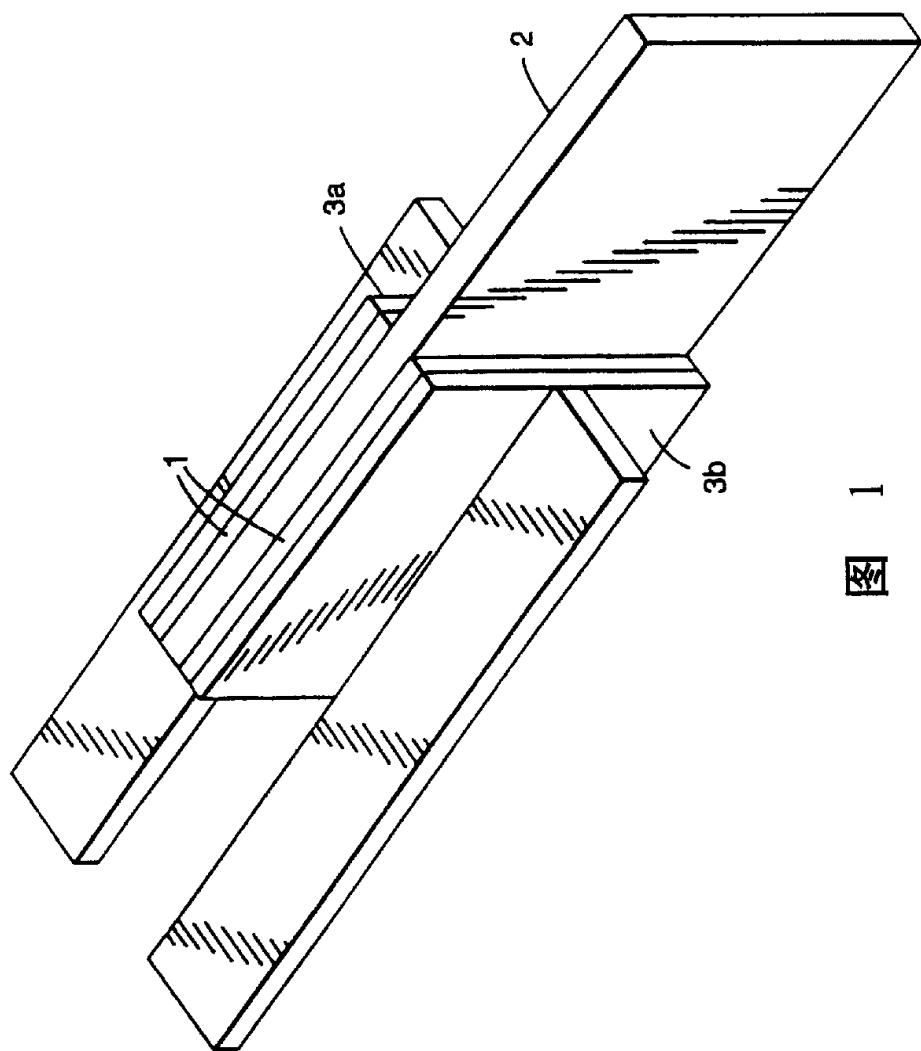
实施例 128

按实施例 8 的方式，将实施例 125 的聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂挤出在剥离衬上形成 0.2 毫米厚的膜。将膜切成粘合剂条，绕在两条铜线之间的一个绞合的连接件上，然后插入一个膨胀的 THVTM热收缩管(3M 公司)。用标准的热收缩炉来收缩外管，这样可以使粘合剂绕电线流动并密封连接件。具体按 Initial Current Leakage Test (ICLT), Military Specification 23053，将试验件浸在 5 重量 % 的盐水中，并接上 50 伏的电源。经 24 小时处理后，泄漏的电流保持低于 25 微安，符合试验的具体要求。用更小的粘合剂条再密封六个样品重复该试验步骤，得到相同的结果。聚二有机硅氧烷聚脲嵌段共聚物压敏粘合剂，在不会流动而超出所需形状的足够高的热收缩温度下，具有流变性，也适合于在所需的形状上形成顺从的形状。

本领域的技术人员应该理解，在不偏离本发明的精神和原理下，可对本发明

进行各种修改和变动，本发明不受上面所列举的说明性实施方案的限制。所有的公开和专利与具体和个别指出作为参考的一个公开或专利一样，在此引用作为参考。

说 明 书 附 图



1
图