



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101346448 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200680048959. 6

(22) 申请日 2006. 12. 20

(30) 优先权数据

11/317, 602 2005. 12. 23 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/048635 2006. 12. 20

(87) PCT申请的公布数据

WO2007/075802 EN 2007. 07. 05

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(56) 对比文件

CN 1561377 A, 2005. 01. 05, 说明书 1-10 页.

EP 0371640 A1, 1990. 06. 06, 说明书 1-23
页 .

CN 1234051 A, 1999. 11. 03, 说明书 1-34 页 .

JP 特开 2001-81436 A, 2001. 03. 27, 说明书
1-18 页 .

US 2003/0165676 A1, 2003. 09. 04, 说明书
1-13 页 .

王继刚 等. 炭材料的高温粘结剂(II).
《兵器材料科学与工程》. 2003, 第 26 卷 (第 5
期), 68-72 页 .

审查员 郝小燕

(72) 发明人 奥德蕾·A·舍曼 理查德·G·汉森

文迪·J·温克勒 查尔斯·M·利尔

米奇斯瓦夫·H·马祖雷克

卡尔·E·本森 马克·D·普格特

艾伯特·I·埃费拉茨

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 张天舒

(51) Int. Cl.

C09J 183/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 21 页

(54) 发明名称

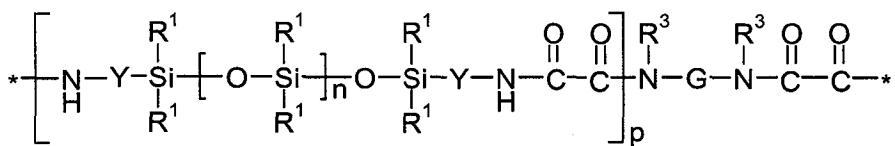
粘合剂组合物

(57) 摘要

本发明提供了聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺线型嵌段共聚物以及制备所述共聚物的方法。制备所述共聚物的方法涉及使二胺与含有乙二酰胺基团的聚二有机硅氧烷前体发生反应。所述聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺嵌段共聚物为 $(AB)_n$ 类型。

1. 一种粘合剂组合物, 包含 :

a) 具有至少两个如化学式 I 所示的重复单元的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺 :



I

其中

每个 R¹ 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基, 或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基, 其中至少 50% 的所述 R¹ 基团为甲基;

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

G 为相当于化学式 R³HN-G-NHR³ 所示的二胺减去两个 -NHR³ 基团而得到的二价残基, 并且 G 为亚烷基、杂亚烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基、亚芳烷基、或它们的组合;

R³ 为氢或烷基, 或者 R³ 与 G 以及它们均连接的氮一起形成杂环基团;

n 独立地为 40 至 1500 的整数; 并且

p 为 1 至 10 的整数; 和

星号 (*) 表示所述共聚物中所述重复单元与另一个基团的连接位点; 和

b) 增粘剂。

2. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中所述粘合剂组合物为压敏粘合剂。

3. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中所述粘合剂组合物为热活化粘合剂。

4. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中每个 R¹ 为甲基, 并且 R³ 为氢。

5. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中所述共聚物具有其中 p 等于 1 的第一重复单元和其中 p 至少为 2 的第二重复单元。

6. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中 Y 为亚烷基。

7. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中 n 为 40 至 500 的整数。

8. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中所述增粘剂包含增粘性的 MQ 硅酸盐树脂。

9. 根据权利要求 1 所述的粘合剂组合物, 其中所述增粘剂占所述粘合剂组合物重量的 20 重量% 至 80 重量%。

粘合剂组合物

技术领域

[0001] 本发明描述了含有聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺共聚物的粘合剂组合物。

背景技术

[0002] 硅氧烷聚合物具有多种独特的特性，这些特性主要源自硅氧烷键的物理和化学特性。所述特性包括低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外线辐射、低表面能和疏水性、对多种气体具有高渗透性、以及生物相容性。然而，硅氧烷聚合物通常缺乏一定的拉伸强度。

[0003] 可以通过形成嵌段共聚物而使得硅氧烷聚合物的低拉伸强度得到改善。一些嵌段共聚物包含一个“软”硅氧烷聚合嵌段或链段，以及任意多的“硬”嵌段或链段。聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺和聚二有机硅氧烷 - 聚脲为示例性的嵌段共聚物。

[0004] 聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺可通过氨基封端的硅氧烷与短链二羧酸的缩合反应来制备。作为另外一种选择，所述的聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺共聚物可通过羧基封端的硅氧烷与短链二胺的缩合反应来制备。由于聚二有机硅氧烷（如聚二甲基硅氧烷）和聚酰胺的溶解度参数通常显著不同，因此难以找到可产生高度聚合的、用于制备硅氧烷基聚酰胺的反应条件，尤其是在与较大的聚有机硅氧烷链段同系物发生反应时更是如此。许多已知的硅氧烷基聚酰胺共聚物包含相对较短的聚二有机硅氧烷链段（如聚二甲基硅氧烷链段），例如具有不超过约 30 个二有机硅氧烷基（如二甲基硅氧烷基）单元的链段，或者聚二有机硅氧烷链段在所述共聚物中的量较少。也就是说，所得共聚物中聚二有机硅氧烷（如聚二甲基硅氧烷）软链段的比率（即按重量计的量）往往较低。

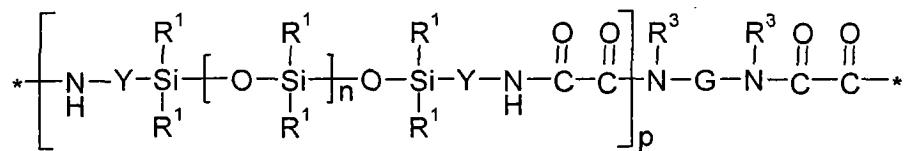
[0005] 聚二有机硅氧烷 - 聚脲是另一种类型的嵌段共聚物。此类嵌段共聚物也包括在粘合剂组合物中。虽然这种嵌段共聚物具有许多理想的特性，但是其中的一些嵌段共聚物往往在经受高温（例如 250°C 或更高）时发生降解。

发明内容

[0006] 本发明提供了粘合剂组合物、粘合剂制品以及制备所述粘合剂制品的方法。更具体地讲，所述粘合剂组合物包含聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺嵌段共聚物和增粘剂。与许多已知的聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺共聚物相比，所述聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺共聚物可含有比率相对较高的聚二有机硅氧烷。所述粘合剂组合物可以被配制成压敏粘合剂或热活化粘合剂。

[0007] 在第一方面中，本发明提供了包含 (a) 聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺和 (b) 增粘剂的粘合剂组合物。所述聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺含有至少两个如化学式 I 所示的重复单元。

[0008]



I

[0009] 在该化学式中, 每个 R¹ 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基, 或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基, 其中至少 50% 的 R¹ 基团为甲基。每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。下标 n 独立地为 40 至 1500 的整数, 而下标 p 为 1 至 10 的整数。基团 G 为二价基团, 相当于化学式 R³HN-G-NHR³ 所示的二胺减去两个 -NHR³ 基团 (即, 氨基) 而得到的残基单元。基团 R³ 为氢或烷基, 或者基团 R³ 与 G 以及它们均连接的氮合在一起形成杂环基团。每个星号 (*) 表示所述共聚物中所述重复单元与另一个基团 (例如化学式 I 所示的另一个重复单元) 的连接位点。

[0010] 在第二方面中, 本发明提供了包含基底和粘合剂层的制品, 其中所述粘合剂层与所述基底的至少一个表面邻近。所述粘合剂层含有 (a) 具有至少两个如化学式 I 所示重复单元的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺, 和 (b) 增粘剂。

[0011] 在第三方面中, 本发明提供了制备制品的方法。所述方法包括: 提供基底; 以及将粘合剂组合物施加到所述基底的至少一个表面上。所述粘合剂组合物包含 (a) 具有至少两个如化学式 I 所示重复单元的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺, 和 (b) 增粘剂。

[0012] 本发明的以上概述无意于描述本发明每个公开的实施例或每个具体实施。以下描述更具体地举例说明示例性的实施例。在本申请全文中的多处, 都通过可以以各种组合方式使用的实例列举来提供指导。在每个实例中, 所描述的列举仅作为代表性的一类, 而不应该被解释为排他的列举。

[0013] 本发明的详细描述

[0014] 本发明提供了含有聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺和增粘剂的粘合剂组合物以及制品, 其中所述聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺为 (AB)_n 型的线型嵌段共聚物。所述粘合剂组合物可以为压敏粘合剂或热活化粘合剂。

[0015] 定义

[0016] 术语“一种”、“该”、“所述”和未指明数量的情况可与“至少一个”互换使用, 表示一个或多个所述的成分。

[0017] 术语“烯基”是指其为烯烃基团的一价基团, 所述烯烃为具有至少一个碳 - 碳双键的烃。所述烯基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 并且通常包含 2 至 20 个碳原子。在一些实施例中, 所述烯基包含 2 至 18 个、2 至 12 个、2 至 10 个、4 至 10 个、4 至 8 个、2 至 8 个、2 至 6 个、或 2 至 4 个碳原子。示例性烯基包括乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。

[0018] 术语“烷基”是指其为烷烃基团的一价基团, 所述烷烃为饱和烃。所述烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合, 并且通常包含 1 至 20 个碳原子。在一些实施例中, 所述烷基包含 1 至 18 个、1 至 12 个、1 至 10 个、1 至 8 个、1 至 6 个、或 1 至 4 个碳原子。烷基的实例包括 (但不限于) 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0019] 术语“亚烷基”是指其为烷烃基团的二价基团。所述亚烷基可为直链的、支链的、

环状的或它们的组合。所述亚烷基通常具有 1 至 20 个碳原子。在一些实施例中，所述亚烷基包含 1 至 18 个、1 至 12 个、1 至 10 个、1 至 8 个、1 至 6 个、或 1 至 4 个碳原子。亚烷基的价中心可位于同一碳原子（即，价在同一个碳原子上的亚烷基）或不同的碳原子上。

[0020] 术语“烷氧基”是指化学式为 $-OR$ 的一价基团，其中 R 为烷基。

[0021] 术语“烷氧羰基”是指化学式为 $-(CO)OR$ 的一价基团，其中 R 为烷基，并且 (CO) 表示碳以双键与氧连接的羰基。

[0022] 术语“芳烷基”是指化学式为 $-R^a-Ar$ 的一价基团，其中 R^a 为亚烷基，并且 Ar 为芳基。也就是说，所述芳烷基是被芳基取代的烷基。

[0023] 术语“亚芳烷基”是指化学式为 $-R^a-Ar^a-$ 的二价基团，其中 R^a 为亚烷基，并且 Ar^a 为亚芳基（即，亚烷基与亚芳基键合）。

[0024] 术语“芳基”是指具有芳环和碳环的一价基团。所述芳基可具有 1 至 5 个与芳环相连或稠合的环。其他环结构可为芳环的、非芳环的、或它们的组合。芳基的实例包括（但不限于）苯基、联苯基、三联苯基、蒽基、萘基、苊基、蒽醌基、菲基、蒽基、芘基、菲基和芴基。

[0025] 术语“亚芳基”是指具有碳环和芳环的二价基团。所述基团具有 1 至 5 个相连的、稠合的或它们的组合的环。其他环可为芳环的、非芳环的、或它们的组合。在一些实施例中，所述亚芳基具有最多 5 个环、最多 4 个环、最多 3 个环、最多 2 个环、或一个芳环。例如，所述亚芳基可为亚苯基。

[0026] 术语“芳氧基”是指化学式为 $-OAr$ 的一价基团，其中 Ar 为芳基。

[0027] 术语“羰基”是指化学式为 $-(CO)-$ 的二价基团，其中碳原予以双键与氧原子相连。

[0028] 术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

[0029] 术语“卤代烷基”是指有至少一个氢原子被卤素取代的烷基。一些卤代烷基为氟烷基、氯烷基或溴烷基。

[0030] 术语“杂亚烷基”是指包含至少两个亚烷基的二价基团，所述两个亚烷基经由硫、氧或 $-NR-$ 连接，其中 R 为烷基。所述杂亚烷基可为直链的、支链的、环状的或它们的组合，并且可包含最多 60 个碳原子和最多 15 个杂原子。在一些实施例中，所述杂亚烷基包含最多 50 个碳原子、最多 40 个碳原子、最多 30 个碳原子、最多 20 个碳原子、或最多 10 个碳原子。一些杂亚烷基为聚氧化亚烷基，其中杂原子为氧。

[0031] 术语“乙二酰基”是指化学式为 $-(CO)-(CO)-$ 的二价基团，其中每个 (CO) 表示羰基。

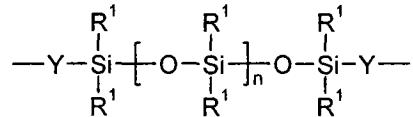
[0032] 术语“乙二酰胺基”和“氨基乙二酰基”可互换使用，是指化学式为 $-(CO)-(CO)-NH-$ 的二价基团，其中每个 (CO) 表示羰基。

[0033] 术语“乙二酰二胺基”是指化学式为 $-NH-(CO)-(CO)-NR^d-$ 的二价基团，其中每个 (CO) 表示羰基，并且 R^d 为氢、烷基或表示由 (CO) 与 R^d 和它们共同连接的氮一起形成的杂环基团的一部分。在大多数实施例中， R^d 为氢或烷基。在许多实施例中， R^d 为氢。

[0034] 术语“聚合物”和“聚合材料”是指由一种单体制得的诸如均聚物之类的材料，或是指由两种或更多种单体制得的诸如共聚物、三元共聚物等之类的材料。同样，术语“聚合”指制备聚合材料的工艺，所述聚合材料可为均聚物、共聚物、三元共聚物等。术语“共聚物”和“共聚材料”是指由至少两种单体制得的聚合材料。

[0035] 术语“聚二有机硅氧烷”是指由以下化学式所示的二价链段

[0036]



[0037] 其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基，或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基、或它们的组合；并且下标 n 独立地为 40 至 1500 的整数。

[0038] 术语“邻近”是指第一层与第二层相邻设置。所述第一层可与所述第二层接触，或者可由一个或多个附加层将其与所述第二层隔开。

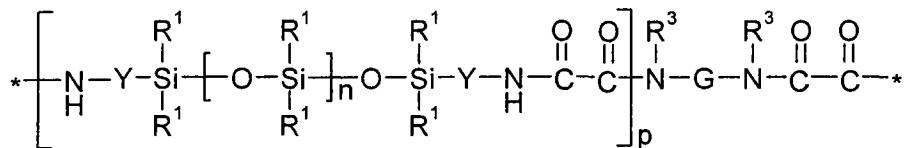
[0039] 术语“室温”和“环境温度”可互换使用，表示 20°C 至 25°C 范围内的温度。

[0040] 除非另外指明，否则在所有情况下说明书和权利要求书中使用的所有表示特征尺寸、数量和物理特性的数字均应被理解为由词语“约”来修饰。因此，除非有相反的表示，否则所列出的数值均为近似值，并且这些近似值可以根据采用本文所教导的内容而得到的所期望的性质的变化而变化。

[0041] 粘合剂组合物

[0042] 所述粘合剂组合物含有线型聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺嵌段共聚物和增粘剂。所述聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺嵌段共聚物含有至少两个如化学式 I 所示的重复单元。

[0043]



I

[0044] 在该化学式中，每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基，或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基，其中至少 50% 的 R^1 基团为甲基。每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。下标 n 独立地为 40 至 1500 的整数，而下标 p 为 1 至 10 的整数。基团 G 为二价基团，其相当于化学式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 所示的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团而得到的残基单元。基团 R^3 为氢或烷基（如具有 1 至 10, 1 至 6, 或 1 至 4 个碳原子的烷基），或者基团 R^3 与 G 以及它们均连接的氮一起形成杂环基团（如 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 为哌嗪等）。每个星号 (*) 表示所述共聚物中所述重复单元与另一个基团（例如化学式 I 所示的另一个重复单元）相连接的位点。

[0045] 化学式 I 中适合于 R^1 的烷基通常具有 1 至 10, 1 至 6, 或 1 至 4 个碳原子。示例性的烷基包括（但不限于）甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基和异丁基。适合于 R^1 的卤代烷基通常仅具有被卤素取代后的相应烷基中的一部分氢原子。示例性的卤代烷基包括具有 1 至 3 个卤原子和 3 至 10 个碳原子的氯烷基和氟烷基。适合于 R^1 的烯基通常具有 2 至 10 个碳原子。示例性的烯基通常具有 2 至 8, 2 至 6, 或 2 至 4 个碳原子，例如乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。适合于 R^1 的芳基通常具有 6 至 12 个碳原子。苯基为示例性的芳基。所述芳基可以是未取代的，或被烷基（如具有 1 至 10 个碳原子，1 至 6 个碳原子，或 1 至 4 个碳原子的烷基）、烷氧基（如具有 1 至 10 个碳原子，1 至 6 个碳原子，或 1 至 4 个碳原子的烷氧

基)、或卤素(如氯、溴或氟)取代。适合于R¹的芳烷基通常包含具有1至10个碳原子的亚烷基和具有6至12个碳原子的芳基。在一些示例性的芳烷基中,所述芳基为苯基,并且所述亚烷基具有1至10个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子(即,芳烷基的结构为亚烷基-苯基,其中亚烷基与苯基键合)。

[0046] 至少50%的R¹基团为甲基。例如,至少60%,至少70%,至少80%,至少90%,至少95%,至少98%,或至少99%的R¹基团可以为甲基。余下的R¹基团可选自具有至少两个碳原子的烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基,或被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。

[0047] 化学式I中的每个Y独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。适合的亚烷基通常具有最多10个碳原子,最多8个碳原子,最多6个碳原子,或最多4个碳原子。示例性的亚烷基包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等。适合的亚芳烷基通常包含与具有1至10个碳原子的亚烷基键合的具有6至12个碳原子的亚芳基。在一些示例性亚芳烷基中,所述亚芳基部分为亚苯基。也就是说,所述二价亚芳烷基为亚苯基-亚烷基,其中所述亚苯基与具有1至10,1至8,1至6,或1至4个碳原子的亚烷基键合。如本文中针对基团Y所用的,“它们的组合”是指选自亚烷基和亚芳烷基中的两个或更多个基团的组合。所述组合可以是(例如)与单个亚烷基键合的单个亚芳烷基,例如亚烷基-亚芳基-亚烷基。在一个示例性的亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中,所述亚芳基为亚苯基,并且每个亚烷基都具有1至10,1至6,或1至4个碳原子。

[0048] 化学式I中的每个下标n独立地为40至1500的整数。例如,下标n可以为最多1000,最多500,最多400,最多300,最多200,最多100,最多80,或最多60的整数。n的值通常为至少40,至少45,至少50,或至少55。例如,下标n可以在40至1000,40至500,50至500,50至400,50至300,50至200,50至100,50至80,或50至60的范围内。

[0049] 下标p为1至10的整数。例如,p的值通常为最多9,最多8,最多7,最多6,最多5,最多4,最多3,或最多2的整数。p的值可在1至8,1至6,或1至4的范围内。

[0050] 化学式I中的基团G为相当于化学式R³HN-G-NHR³所示的二胺化合物减去两个氨基(即,-NHR³基团)而得到的残基单元。基团R³为氢或烷基(如具有1至10,1至6,或1至4个碳原子的烷基),或者基团R³与G以及它们均连接的氮一起形成杂环基团(如R³HN-G-NHR³为哌嗪)。所述二胺可含有伯胺基或仲胺基。在大多数实施例中,R³为氢或烷基。在多个实施例中,二胺中的两个氨基均为伯氨基(即,两个R³基团均为氢),并且所述二胺的化学式为H₂N-G-NH₂。

[0051] 在一些实施例中,G为亚烷基、杂亚烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基、亚芳烷基、或它们的组合。适宜的亚烷基通常具有2至10,2至6,或2至4个碳原子。示例性的亚烷基包括亚乙基、亚丙基、亚丁基等。适宜的杂亚烷基通常为聚氧化亚烷基,例如含有至少2个亚乙基单元的聚氧亚乙基、含有至少2个亚丙基单元的聚氧亚丙基或它们的共聚物。适合的聚二有机硅氧烷包括减去两个氨基的具有如下文所述化学式III的聚二有机硅氧烷二胺。示例性的聚二有机硅氧烷包括(但不限于)具有亚烷基Y基团的聚二甲基硅氧烷。适宜的亚芳烷基通常包含与具有1至10个碳原子的亚烷基键合的具有6至12个碳原子的亚芳基。一些示例性的亚芳烷基为亚苯基-亚烷基,其中所述亚苯基与具有1至10个碳原子,1至8个碳原子,1至6个碳原子,或1至4个碳原子的亚烷基键合。如本文中针对基团G所用的,“它们的组合”是指选自亚烷基、杂亚烷基、聚二有机硅氧烷、亚芳基和亚芳烷基中的两个或

更多个基团的组合。所述组合可以是（例如）与亚烷基键合的亚芳烷基，如亚烷基-亚芳基-亚烷基。在一个示例性的亚烷基-亚芳基-亚烷基组合中，所述亚芳基为亚苯基，并且每个亚烷基都具有 1 至 10, 1 至 6, 或 1 至 4 个碳原子。

[0052] 所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺往往不含有化学式 $-R_a-(CO)-NH-$ 所示的基团，其中 R^a 为亚烷基。沿着共聚材料的主链的所有羧基氨基均为乙二酰胺基团（即， $-(CO)-(CO)-NH-$ 基团）的一部分。也就是说，沿着共聚材料的主链的任何羧基均与另一个羧基键合，并且是乙二酰基的一部分。更具体地讲，所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺具有多个乙二酰二胺基团。

[0053] 所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺为线型嵌段共聚物，并且可以是弹性体材料。与许多通常被配制成易碎固体或硬质塑料的已知聚二有机硅氧烷-聚酰胺不同，可将所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺配制成使得该聚二有机硅氧烷链段占所述共聚物重量的百分比为大于 50 重量%。可以通过使用分子量较高的聚二有机硅氧烷链段来增加聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺中二有机基硅氧烷的重量百分比，从而提供聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺中大于 60 重量%，大于 70 重量%，大于 80 重量%，大于 90 重量%，大于 95 重量%，或大于 98 重量% 的聚二有机硅氧烷链段。可使用含量较高的聚二有机硅氧烷来制备模量较低、同时保持适当的强度的弹性体材料。

[0054] 一些聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺可被加热至最多 200 °C，最多 225 °C，最多 250 °C，最多 275 °C，或最多 300 °C 的温度，而没有发生明显的材料降解。例如，当在空气存在的条件下于热解重量分析仪中加热所述共聚物时，当在 20 °C 至约 350 °C 范围内以 50 °C / 分钟的速率进行扫描时，所述共聚物的重量损失通常小于 10%。另外，所述共聚物通常可在空气中于诸如 250 °C 的温度下加热 1 小时，而不发生明显的降解，这可由在冷却时没有出现可检测到的机械强度损失来确定。

[0055] 所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物具有许多理想的聚硅氧烷特性，例如低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外线辐射、低表面能和疏水性、以及对多种气体的高渗透性。另外，所述共聚物表现出良好至极好的机械强度。

[0056] 化学式 I 所示的共聚材料可以是光学透明的。如本文所用，术语“光学透明”是指以人的眼睛观察而言是透明的材料。通常，光学透明的共聚材料的光透射率为至少约 90%，雾度为小于约 2%，在 400 至 700nm 波长范围内的不透明度小于约 1%。可采用（例如）ASTM-D 1003-95 方法来测定光透射率和雾度。

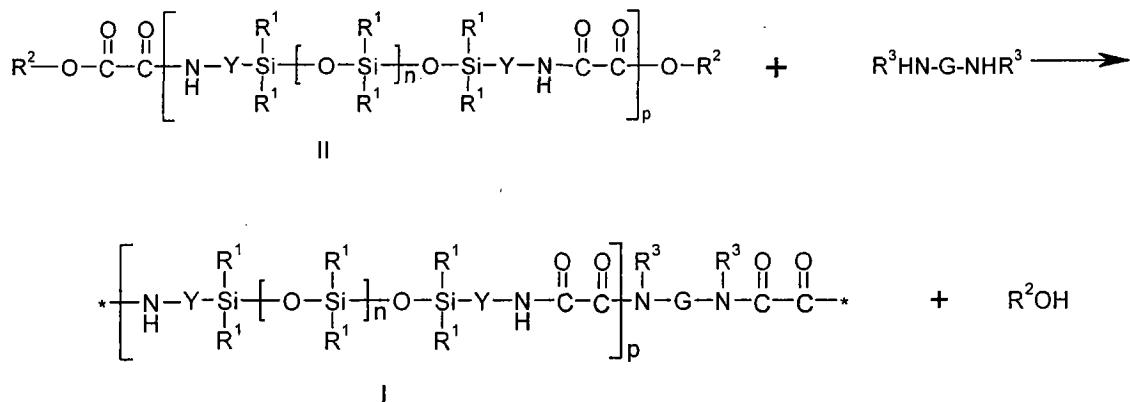
[0057] 另外，化学式 I 所示的共聚材料可具有低折射率。如本文所用，术语“折射率”是指材料（如共聚材料或粘合剂组合物）的绝对折射率，并且为在自由空间中电磁辐射的速度与在所关注的材料中电磁辐射的速度的比值。所述电磁辐射为白光。可使用购自（例如）Fisher Instruments (Pittsburgh, PA) 的 Abbe 折射计来测定折射率。折射率的测定在某种程度上取决于所用的具体折射计。所述共聚材料的折射率通常在约 1.41 至约 1.50 范围内。

[0058] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺可溶于许多常见的有机溶剂中，所述有机溶剂例如有甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、脂肪族烃（如烷烃，如己烷）、或它们的混合物。

[0059] 可按照（例如）反应方案 A 所示制备具有如化学式 I 所示的重复单元的线型嵌段共聚物。

[0060] 反应方案 A

[0061]



[0062] 在该反应方案中,在反应条件下,化学式 II 所示的前体与具有两个伯胺基、两个仲胺基、或一个伯胺基和一个仲胺基的二胺结合。所述二胺的化学式通常为 $\text{R}^3\text{HN-G-NHR}^3$ 。通常将 R^2OH 副产物从所得的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺中除去。

[0063] 反应方案 A 中的二胺 $\text{R}^3\text{HN-G-NHR}^3$ 具有两个氨基 (即, $-\text{NHR}^3$)。基团 R^3 为氢或烷基 (如具有 1 至 10, 1 至 6, 或 1 至 4 个碳原子的烷基), 或者基团 R^3 与 G 以及它们均连接的氮一起形成杂环基团 (如所述二胺为哌嗪等)。在大多数实施例中, R^3 为氢或烷基。在多个实施例中, 所述二胺具有两个伯氨基 (即, 每个 R^3 基团均为氢), 并且所述二胺的化学式为 $\text{H}_2\text{N-G-NH}_2$ 。该二胺中除两个氨基以外的部分被称为化学式 I 中的基团 G。

[0064] 有时将所述二胺归类为有机二胺或聚二有机硅氧烷二胺, 其中所述有机二胺包括 (例如) 选自亚烷基二胺、杂亚烷基二胺、亚芳基二胺、亚芳烷基二胺或亚烷基 - 亚芳烷基二胺中的那些。所述二胺仅具有两个氨基, 使得所得的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺为这样的线型嵌段共聚物, 其通常为弹性体, 可热熔融加工 (例如所述共聚物可在如最多 250°C 或更高的高温下进行加工, 而所述组合物没有发生显著的降解), 并且可溶于一些常见的有机溶剂中。所述二胺不包括具有多于两个伯胺基或仲胺基的多元胺。可能存在不与如化学式 II 所示的前体发生反应的叔胺。另外, 所述二胺不含有任何酰胺基团。也就是说, 所述二胺不是酰胺。

[0065] 示例性的聚氧化亚烷基二胺 (即, G 是杂原子为氧的杂亚烷基) 包括 (但不限于) 可购自 Huntsman 公司 (The Woodlands, TX) 的商品名为 JEFFAMINE D-230 (即, 平均分子量为约 230g/mol 的聚氧亚丙基二胺)、JEFFAMINE D-400 (即, 平均分子量为约 400g/mol 的聚氧亚丙基二胺)、JEFFAMINE D-2000 (即, 平均分子量为约 2,000g/mol 的聚氧亚丙基二胺)、JEFFAMINE HK-511 (即, 具有氧亚乙基和氧亚丙基、并且平均分子量为约 220g/mol 的聚醚二胺)、JEFFAMINE ED-2003 (即, 平均分子量为约 2,000g/mol 的聚氧亚丙基封端的聚乙二醇)) 和 JEFFAMINE EDR-148 (即, 三甘醇二胺) 的那些。

[0066] 示例性的亚烷基二胺 (即, G 为亚烷基) 包括 (但不限于) 1,2-乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、2-甲基戊-1,5-二胺 (即, 可购自 DuPont 公司 (Wilmington, DE), 商品名为 DYTEK A)、1,3-戊二胺 (可购自 DuPont 公司, 商品名为 DYTEK EP)、1,4-环己二胺、1,2-环己二胺 (可购自 DuPont 公司, 商品名为 DHC-99)、4,4'-(氨基环己基) 甲烷和 3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺。

[0067] 示例性的亚芳基二胺 (即, G 为亚芳基, 例如亚苯基) 包括 (但不限于) 间苯二

胺、邻苯二胺和对苯二胺。示例性的亚芳烷基二胺（即，G 为亚芳烷基，例如亚烷基-苯基）包括（但不限于）4-氨基甲基苯胺、3-氨基甲基苯胺和 2-氨基甲基苯胺。示例性的亚烷基-亚芳烷基二胺（即，G 为亚烷基-亚芳烷基，例如亚烷基-亚苯基-亚烷基）包括（但不限于）4-氨基甲基苄胺、3-氨基甲基苄胺和 2-氨基甲基苄胺。

[0068] 反应方案 A 中如化学式 II 所示的前体具有至少一个聚二有机硅氧烷链段和至少两个乙二酰胺基团。基团 R¹、基团 Y、下标 n 和下标 p 与化学式 I 中所述相同。每个基团 R² 独立地为烷基、卤代烷基、芳基，或被烷基、烷氧基、卤素或烷氧羰基取代的芳基。

[0069] 适合于 R² 的烷基和卤代烷基通常具有 1 至 10, 1 至 6, 或 1 至 4 个碳原子。虽然可使用叔烷基（如叔丁基）和卤代烷基，但是通常使伯碳原子或仲碳原子直接与邻近的氨基连接（即，键合）。示例性的烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基。示例性的卤代烷基包括氯烷基和氟烷基，其中相应烷基上的一些（但非所有的）氢原子被卤原子取代。例如，氯烷基或氟烷基可以是氯甲基、2-氯乙基、2,2,2-三氯乙基、3-氯丙基、4-氯丁基、氟甲基、2-氟乙基、2,2,2-三氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基等。适合于 R² 的芳基包括具有 6 至 12 个碳原子的那些，例如苯基。芳基可以是未取代的，或被烷基（如具有 1 至 4 个碳原子的烷基，例如甲基、乙基或正丙基）、烷氧基（如具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基，例如甲氧基、乙氧基或丙氧基）、卤素（如氯、溴或氟）、或烷氧羰基（如具有 2 至 5 个碳原子的烷氧羰基，例如甲氧基羰基、乙氧基羰基或丙氧基羰基）取代。

[0070] 化学式 II 所示的前体可包括单一化合物（即，所有化合物都具有相同的 p 值和 n 值），或者包括多种化合物（即，所述化合物具有不同的 p 值、不同的 n 值、或 p 值和 n 值都不同）。n 值不同的前体具有不同长度的硅氧烷链。p 值至少为 2 的前体是链得到延长的。在所述混合物中，不同含量的如化学式 II 所示的链得以延长的前体可影响如化学式 I 所示的弹性体材料的最终特性。也就是说，有利的是，可通过改变如化学式 I I 所示的第二化合物（即，p 至少等于 2）的含量，来提供具有多种特性的弹性体材料。例如，含量较高的如化学式 II 所示的第二化合物可改变熔体流变性（例如所述弹性体材料在熔融时更易流动），改变所述弹性体材料的柔软度，降低所述弹性体材料的模量或这些特性的组合。

[0071] 在一些实施例中，所述前体为如化学式 II 所示的下标 p 等于 1 的第一化合物与如化学式 II 所示的下标 p 至少等于 2 的第二化合物的混合物。所述第一化合物可包括多种 n 值不同的不同化合物。所述第二化合物可包括多种 p 值不同的、n 值不同的、或 p 值和 n 值都不同的化合物。所述混合物可包含占所述混合物中第一化合物和第二化合物的重量之和的至少 50 重量% 的如化学式 II 所示的第一化合物（即，p 等于 1）和不超过 50 重量% 的如化学式 II 所示的第二化合物（即，p 至少等于 2）。在一些混合物中，所述第一化合物的量为占如化学式 II 所示化合物的总量的至少 55 重量%，至少 60 重量%，至少 65 重量%，至少 70 重量%，至少 75 重量%，至少 80 重量%，至少 85 重量%，至少 90 重量%，至少 95 重量%，或至少 98 重量%。所述混合物通常包含不大于 50 重量%，不大于 45 重量%，不大于 40 重量%，不大于 35 重量%，不大于 30 重量%，不大于 25 重量%，不大于 20 重量%，不大于 15 重量%，不大于 10 重量%，不大于 5 重量%，或不大于 2 重量% 的第二化合物。

[0072] 可使用多种如化学式 II 所示的前体、多种二胺或它们的组合来实施反应方案 A。在反应条件下，平均分子量不同的多种前体可以与单一一种的二胺或多种二胺结合。例如，化学式 II 所示的前体可包括 n 值不同、p 值不同、或 n 值和 p 值都不同的材料的混合物。多

种二胺可包括（例如）其为有机二胺的第一二胺和其为聚二有机硅氧烷二胺的第二二胺。同样，在反应条件下，单一一种前体可以与多种二胺结合。

[0073] 化学式 II 所示的前体与所述二胺的摩尔比通常为约 1 : 1。例如，所述摩尔比通常小于或等于 1 : 0.90，小于或等于 1 : 0.92，小于或等于 1 : 0.95，小于或等于 1 : 0.98，或小于或等于 1 : 1。所述摩尔比通常大于或等于 1 : 1.02，大于或等于 1 : 1.05，大于或等于 1 : 1.08，或大于或等于 1 : 1.10。例如，所述摩尔比可以在 1 : 0.90 至 1 : 1.10，1 : 0.92 至 1 : 1.08, 1 : 0.95 至 1 : 1.05, 或 1 : 0.98 至 1 : 1.02 的范围内。改变摩尔比可用于（例如）改变整体分子量，而整体分子量则可影响所得共聚物的流变性。另外，改变摩尔比可用于提供包含乙二酰胺的端基或氨基端基，而这种作用取决于哪种反应物的摩尔含量是过量的。

[0074] 通常在室温或在诸如最多约 250°C 温度的高温下，进行如化学式 II 所示的前体与二胺的缩合反应（即，反应方案 A）。例如，通常在室温或在最多约 100°C 的温度下进行所述的反应。在其他实例中，在至少 100°C，至少 120°C，或至少 150°C 的温度下进行所述反应。例如，所述反应温度通常在 100°C 至 220°C, 120°C 至 220°C, 或 150°C 至 200°C 的范围内。所述缩合反应通常在少于 1 小时，少于 2 小时，少于 4 小时，少于 8 小时，或少于 12 小时内完成。

[0075] 反应方案 A 可在含有溶剂或不含有溶剂的条件下发生。适宜的溶剂通常不与任何反应物或反应产物反应。另外，适宜的溶剂通常能够在整个聚合反应过程中保持所有的反应物和所有的产物都处于溶液中。示例性的溶剂包括（但不限于）甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、脂肪族烃（如烷烃，例如己烷）或它们的混合物。

[0076] 在反应结束时，可以将任何存在的溶剂从所得的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺中汽提除去。通常，可在与用于除去醇副产物的相同条件下除去的溶剂是优选的。通常，在至少 100°C，至少 125°C，或至少 150°C 的温度下实施汽提过程。更通常在低于 300°C，低于 250°C，或低于 225°C 的温度下进行汽提过程。

[0077] 在不含溶剂的情况下实施反应方案 A 是可取的，因为在反应结束时仅需要除去挥发性的副产物 R²OH。另外，与反应物和产物均不相容的溶剂可能导致反应不完全以及聚合度较低。

[0078] 依照反应方案 A，可使用任何适合的反应器或工艺来制备所述的共聚材料。可采用间歇工艺、半间歇工艺、或连续工艺来进行所述的反应。示例性的间歇工艺可在配备有机械搅拌器（如 Brabender 混合器）的反应容器中进行，前提条件是反应产物为熔融态，并且具有足够低的粘度以便可以从反应器中排出。示例性的半间歇工艺可在连续搅拌的管、槽或流化床中进行。示例性的连续工艺可在单螺杆或双螺杆挤出机（如刮面反转或共旋转双螺杆挤出机）中进行。

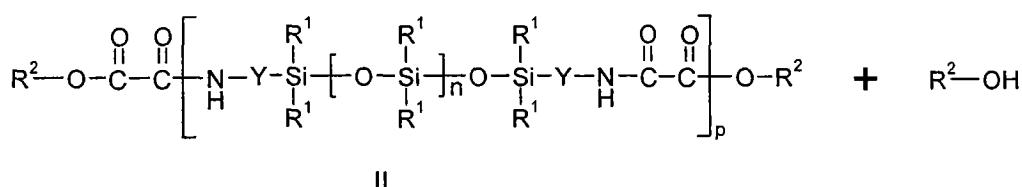
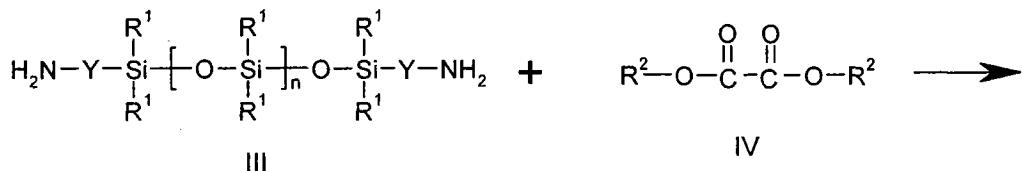
[0079] 在许多工艺中，将各组分定量，然后混合在一起从而形成反应混合物。可使用（例如）齿轮泵、活塞泵或螺杆泵来对各组分进行定容或确定各组分的重量。可采用任何已知的静态或动态方法（如静态搅拌器，或混合搅拌器，例如单螺杆或多螺杆挤出机）来混合所述组分。然后，反应混合物即可形成，并进行浇铸、泵抽、涂布、注模成型、喷雾、溅射、雾化、成股或成片、以及部分或完全聚合。然后在部分或完全聚合的材料转变成固体聚合物之前，可选地将它们转变成颗粒、液滴、小丸、小球、股段、带状物、棒状物、管状物、薄膜、薄片、共

挤出膜、网状物、非织造物、微复制结构物、或其他连续或离散的形状。这些步骤的任何一步都可以在加热或未加热的情况下进行。在一个示例性的工艺中，使用齿轮泵来对各组分进行计量，使用静态搅拌器来进行混合，并且在聚合材料固化之前注入到模具中。

[0080] 可由任何已知的方法来制备反应方案 A 中如化学式 II 所示的含有聚二有机硅氧烷的前体。在一些实施例中，可依照反应方案 B 来制备此前体。

[0081] 反应方案 B

[0082]

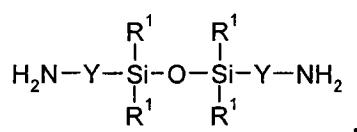


[0083] 在惰性气氛下，使如化学式 III 所示的聚二有机硅氧烷二胺 (p 摩尔) 与摩尔过量（大于 $p+1$ 摩尔）的如化学式 IV 所示的草酸酯反应，从而制得如化学式 II 所示的包含聚二有机硅氧烷的前体和 R^2-OH 副产物。在此反应中， R^1 、 Y 、 n 和 p 与前面化学式 I 中所述相同。化学式 IV 中的每个 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳基，或被烷基、烷氧基、卤素或烷氧羰基取代的芳基。依照反应方案 B，化学式 II 所示前体的制备在序列号为 11/317,616 的美国专利申请中有进一步的描述。

[0084] 可由任何已知的方法制备反应方案 B 中如化学式 III 所示的聚二有机硅氧烷二胺，并且该聚二有机硅氧烷二胺可具有任何适合的分子量，例如 700 至 150,000g/mol 范围内的平均分子量。适合的聚二有机硅氧烷二胺以及聚二有机硅氧烷二胺的制备方法在（例如）美国专利 No. 3,890,269 (Martin)、4,661,577 (Jo Lane 等人)、5,026,890 (Webb 等人)、5,276,122 (Aoki 等人)、5,214,119 (Leir 等人)、5,461,134 (Leir 等人)、5,512,650 (Leir 等人) 和 6,355,759 (Sherman 等人) 中有所描述。一些聚二有机硅氧烷二胺可购自（例如）Shin EtsuSilicones of America, Inc. (Torrance, CA) 和 Gelest Inc. (Morrisville, PA)。

[0085] 可采用在美国专利 No. 5,214,119 (Leir 等人)、5,461,134 (Leir 等人) 和 5,512,650 (Leir 等人) 中描述的方法来制备分子量大于 2,000g/mol 或大于 5,000g/mol 的聚二有机硅氧烷二胺。一种所述的方法涉及在反应条件和惰性气氛下将 (a)、(b) 和 (c) 混合，其中 (a) 为如以下化学式所示的具有胺官能团的末端封阻剂：

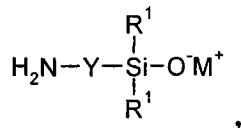
[0086]



[0087] 其中 Y 和 R^1 与化学式 I 中的限定相同；(b) 为足量的能与所述具有胺官能团的

末端封阻剂发生反应从而生成分子量小于 2,000g/mol 的聚二有机硅氧烷二胺的环状硅氧烷；(c) 为如以下化学式所示的无水氨基烷基硅烷醇化物 (silanolate) 催化剂：

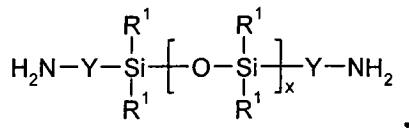
[0088]



[0089] 其中 Y 和 R¹ 与化学式 I 中的限定相同，并且 M⁺ 为钠离子、钾离子、铯离子、铷离子或季铵离子。持续反应，直至消耗掉基本上所有的具有胺官能团的末端封阻剂，然后加入额外的环状硅氧烷以增加分子量。额外的环状硅氧烷通常以缓慢的方式加入（如滴加）。反应温度通常控制在 80°C 至 90°C 的范围内，反应时间为 5 至 7 小时。所得的聚二有机硅氧烷二胺可具有高纯度（如，甲硅烷醇杂质低于 2 重量%，低于 1.5 重量%，低于 1 重量%，低于 0.5 重量%，低于 0.1 重量%，低于 0.05 重量%，或低于 0.01 重量%）。可采用改变具有胺官能团的末端封阻剂与环状硅氧烷的比例来改变如化学式 III 所示的所得聚二有机硅氧烷二胺的分子量。

[0090] 另一个制备如化学式 III 所示的聚二有机硅氧烷二胺的方法包括在反应条件和惰性环境下将 (a)、(b) 和 (c) 混合，其中 (a) 为如以下化学式所示的具有胺官能团的末端封阻剂：

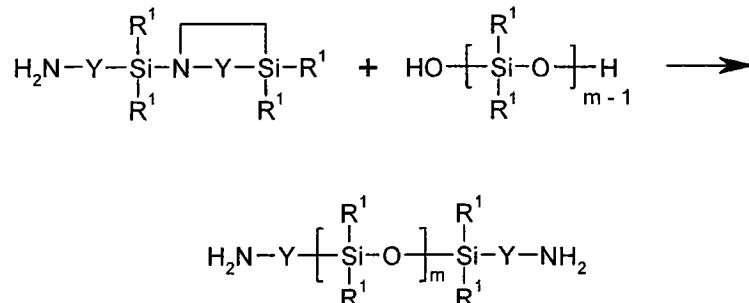
[0091]



[0092] 其中 R¹ 和 Y 与化学式 I 中的描述相同，并且其中下标 x 等于 1 至 150 的整数；(b) 为足量的、能够获得其平均分子量大于具有胺官能团的末端封阻剂平均分子量的聚二有机硅氧烷二胺的环状硅氧烷；(c) 为选自氢氧化铯、硅烷醇铯、硅烷醇铷、聚硅烷醇铯、聚硅烷醇铷以及它们的混合物中的催化剂。持续反应，直至消耗掉基本上所有的具有胺官能团的末端封阻剂。此方法在美国专利 No. 6, 355, 759B1 (Sherman 等人) 中有进一步的描述。此工序可用于制备任何分子量的聚二有机硅氧烷二胺。

[0093] 另一种制备如化学式 III 所示的聚二有机硅氧烷二胺的方法在美国专利 No. 6, 531, 620B2 (Brader 等人) 中有所描述。在此方法中，环状硅氮烷与具有羟基端基的硅氧烷材料发生如下所示的反应。

[0094]



[0095] 基团 R¹ 和 Y 与化学式 I 中的描述相同。下标 m 为大于 1 的整数。

[0096] 在反应方案 B 中,在惰性气氛下,如化学式 IV 所示的草酸酯与如化学式 III 所示的聚二有机硅氧烷二胺反应。在如化学式 IV 所示的草酸酯中的两个 R² 基团可相同或不同。在一些方法中,两个 R² 基团是不同的,并且在反应方案 B 中与化学式 III 所示的聚二有机硅氧烷二胺的反应性不同。

[0097] 可通过(例如)使如化学式 R²-OH 所示的醇与草酰氯反应来制备反应方案 B 中如化学式 IV 所示的草酸酯。可购得的如化学式 IV 所示的草酸酯(如得自 Sigma-Aldrich(Milwaukee, WI) 以及 VWR International(Bristol, CT))包括(但不限于)草酸二甲酯、草酸二乙酯、草酸二正丁酯、草酸二叔丁酯、草酸二苯酯、草酸二(五氟苯酯)、草酸 1-(2,6-二氟苯基)-2-(2,3,4,5,6-五氯苯基)酯、和草酸二(2,4,6-三氯苯酯)。

[0098] 在反应方案 B 中使用摩尔过量的草酸酯。也就是说,草酸酯与聚二有机硅氧烷二胺的摩尔比大于(p+1) : p 的化学计量摩尔比。所述摩尔比通常大于 2 : 1, 大于 3 : 1, 大于 4 : 1, 或大于 6 : 1。通常在惰性气氛和室温下,在将各组分混合后再进行缩合反应。

[0099] 用于制备如化学式 II 所示前体的缩合反应(即,反应方案 B)可在含有或不含有溶剂的条件下进行。在一些方法中,反应混合物中不包含溶剂或仅包含少量溶剂。在其他方法中,可包含溶剂,例如甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷或脂肪族烃(如烷烃,例如己烷)。

[0100] 在与反应方案 A 中的二胺反应之前从如化学式 II 所示的前体中除去过量的草酸酯,往往有利于生成光学透明的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺。通常可采用汽提工艺从所述前体中除去过量的草酸酯。例如,可将反应混合物(即,如反应方案 B 的缩合反应中的产物或多个产物)加热至最多 150°C, 最多 175°C, 最多 200°C, 最多 225°C, 或最多 250°C 的温度,以使得过量的草酸酯挥发。可施加真空以降低除去过量草酸酯所需的温度。化学式 II 所示的前体化合物往往在 200°C 至 250°C 或更高的温度范围内发生最小程度的降解或无明显的降解。可使用任何其他已知的用于除去过量草酸酯的方法。

[0101] 反应方案 B 中所示的缩合反应的副产物为醇(即,R²-OH 为醇)。基团 R² 通常限于具有 1 至 4 个碳原子的烷基、具有 1 至 4 个碳原子的卤代烷基或芳基(例如苯基),这样可形成在不高于约 250°C 的温度下加热时易于除去(如蒸发)的醇。当将反应混合物加热至足以除去如化学式 IV 所示的过量草酸酯的温度时,上述醇也可以被除去。

[0102] 可通过将所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺与增粘剂(例如增粘性的硅酸盐树脂)组合来配制压敏粘合剂和热活化粘合剂。如本文所用,术语“压敏粘合剂”是指具有以下特性的粘合剂:(1) 强力且持久的粘性;(2) 可在不大于指压的压力下与基底粘结;(3) 足以保持在粘附体上的能力;以及和(4) 足够的粘结强度,从而能够干净地从粘附体上除去。如本文所用,术语“热活化粘合剂”是指在室温下基本无粘性、但在高于室温的活化温度(例如高于约 30°C)以上时开始发粘的粘合剂组合物。热活化粘合剂通常在活化温度以上时具有压敏粘合剂特性。

[0103] 可将增粘性树脂(例如增粘性的硅酸盐树脂)加入到所述的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物中,从而提供或增强所述共聚物的粘合特性。所述增粘性的硅酸盐树脂可影响所得粘合剂组合物的物理特性。例如,随着增粘性的硅酸盐树脂含量的增加,粘合剂组合物自玻璃态向橡胶态转变的温度逐渐升高。在一些示例性粘合剂组合物中,可使用多种增粘性的硅酸盐树脂来得到所期望的性能。

[0104] 适宜的增粘性的硅酸盐树脂包括由以下结构单元组成的那些树脂,所述结构单元

为 :M(即, 单价 R' ₃SiO_{1/2} 单元)、D(即, 二价 R' ₂SiO_{2/2} 单元)、T(即, 三价 R' SiO_{3/2} 单元)、Q(即, 四价 SiO_{4/2} 单元) 以及它们的组合。代表性的示例硅酸盐树脂包括: 增粘性的 MQ 硅酸盐树脂、增粘性的 MQD 硅酸盐树脂和增粘性的 MQT 硅酸盐树脂。这些增粘性的硅酸盐树脂的数均分子量通常为 100 至 50,000, 或 500 至 15,000, 并且通常具有甲基 R' 基团。

[0105] 增粘性的 MQ 硅酸盐树脂是具有 R' ₃SiO_{1/2} 单元 (“M”单元) 和 SiO_{4/2} 单元 (“Q”单元) 的共聚树脂, 其中所述 M 单元与所述 Q 单元键合, 并且每一个所述 Q 单元与至少一个其他的 Q 单元键合。一些 SiO_{4/2} 单元 (“Q”单元) 与羟基键合, 得到 HOSiO_{3/2} 单元 (“T^{OH}”单元), 从而使增粘性的硅酸盐树脂具有一定含量的与硅键合的羟基, 而一些 SiO_{4/2} 单元则仅与其他的 SiO_{4/2} 单元键合。

[0106] 上述树脂在(例如)《Encyclopedia of Polymer Science and Engineering》第 15 卷(John Wiley&Sons, New York, 1989) 第 265 至 270 页, 以及美国专利 No. 2,676,182(Daudt 等人)、3,627,851(Brady)、3,772,247(Flannigan) 和 5,248,739(Schmidt 等人) 中有所描述。其他实例在美国专利 No. 5,082,706(Tangney) 中有所公开。上述树脂通常在溶剂中制备。可按照美国专利 No. 5,319,040(Wengrovius 等人)、5,302,685(Tsumura 等人) 和 4,935,484(Wolfgruber 等人) 中所述的方法制备干燥或无溶剂的增粘性的 M 有机硅树脂。

[0107] 可按照美国专利 No. 2,676,182(Daudt 等人) 中所述的硅溶胶封端工艺 (silica hydrosol capping process)(其根据美国专利 No. 3,627,851(Brady) 和美国专利 No. 3,772,247(Flannigan) 中的方法改进而来) 来制备某些增粘性的 MQ 硅酸盐树脂。这些改进的工艺通常包括将硅酸钠溶液的浓度、和 / 或硅酸钠中硅与钠的比例、和 / 或在对中和的硅酸钠溶液进行封端前的时间, 总体上限定为比 Daudt 等人所公开的那些值更低的值。中和的硅溶胶通常用醇诸如 2-丙醇之类的醇来稳定, 并且在中和后应尽可能快地用 R₃SiO_{1/2} 硅氧烷单元封端。可将 MQ 树脂上与硅键合的羟基(即, 硅烷醇)的量降低至占所述增粘性的硅酸盐树脂的重量的不大于 1.5 重量%, 不大于 1.2 重量%, 不大于 1.0 重量%, 或不大于 0.8 重量%。这可通过(例如)使六甲基二硅氮烷与增粘性的硅酸盐树脂反应来实现。该反应可用(例如)三氟乙酸来催化。作为另外一种选择, 可以使三甲基氯硅烷或三甲硅基乙酰胺与增粘性的硅酸盐树脂反应, 在这种情况下无需催化剂。

[0108] 增粘性的 MQD 有机硅树脂是具有 R' ₃SiO_{1/2} 单元 (“M”单元)、SiO_{4/2} 单元 (“Q”单元) 和 R' ₂SiO_{2/2} 单元 (“D”单元) 的三元共聚物, 例如美国专利 No. 2,736,721(Dexter) 中所提出的那些。在增粘性的 MQD 有机硅树脂中, R' ₂SiO_{2/2} 单元 (“D”单元) 中的一些甲基 R' 基团可以用乙烯基 (CH₂ = CH-) 基团替代 (“D^{Vi}”单元)。

[0109] 增粘性的 MQT 硅酸盐树脂是具有 R' ₃SiO_{1/2} 单元、SiO_{4/2} 单元和 R' SiO_{3/2} 单元 (“T”单元) 的三元共聚物, 例如美国专利 No. 5,110,890(Butler) 和日本专利公开 HE 2-36234 中所提出的那些。

[0110] 适宜的增粘性的硅酸盐树脂可从诸如 Dow Corning(Midland, MI)、General Electric Silicones(Waterford, NY) 和 RhodiaSilicones(Rock Hill, SC) 之类商品提供者处购得。尤其可用的增粘性的 MQ 硅酸盐树脂的实例包括商品名为 SR-545 和 SR-1000(均购自 GE Silicones, Waterford, NY) 的那些。上述树脂通常以溶于有机溶剂中的方式提供, 并且可以按原样用于本发明的粘合剂配制物中。在所述粘合剂组合物中可包含两种或更多种硅酸盐树脂的共混物。

[0111] 所述粘合剂组合物通常包含占聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺与增粘性的硅酸盐树脂的总重量的 20 重量%至 80 重量%的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺，以及占聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺与增粘性的硅酸盐树脂的总重量的 20 重量%至 80 重量%的增粘性的硅酸盐树脂。例如，所述粘合剂组合物可含有 30 重量%至 70 重量%的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺和 30 重量%至 70 重量%的增粘性的硅酸盐树脂，35 重量%至 65 重量%的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺和 35 重量%至 65 重量%的增粘性的硅酸盐树脂，40 重量%至 60 重量%的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺和 40 重量%至 60 重量%的增粘性的硅酸盐树脂，或 45 重量%至 55 重量%的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺和 45 重量%至 55 重量%的增粘性的硅酸盐树脂。

[0112] 所述粘合剂组合物可以是无溶剂的，或者可含有溶剂。适合的溶剂包括（但不限于）甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、脂肪族烃（例如烷烃，如己烷）或它们的混合物。所述粘合剂组合物还可包含其他添加剂，以提供所期望的特性。例如，可加入染料和颜料作为着色剂；可加入导电和 / 或导热性化合物，以使得所述粘合剂导电和 / 或导热、或者抗静电；可加入抗氧化剂和抗微生物剂；并且可加入紫外线稳定剂和紫外线吸收剂（例如受阻胺光稳定剂（HALS））来稳定粘合剂以防止紫外线降解，并阻挡某些紫外线波长的光穿过制品。其他添加剂包括（但不限于）助粘剂、填料（例如热解二氧化硅、碳纤维、炭黑、玻璃珠、玻璃泡和陶瓷泡、玻璃纤维、矿物纤维、粘土颗粒、有机纤维（如尼龙）、金属颗粒或未膨胀的聚合物微球）、粘性增强剂、发泡剂、烃类增塑剂和阻燃剂。

[0113] 粘合剂制品以及制备粘合剂制品的方法

[0114] 本发明提供了具有基底和粘合剂层的制品，其中所述粘合剂层与所述基底的至少一个表面邻近。所述粘合剂层含有 (a) 具有至少两个如化学式 I 所示的重复单元的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺，和 (b) 增粘剂。所述基底可以包括由一种材料构成的单层，或者可以是两种或多种材料的组合。

[0115] 所述基底可以为任何可用的形式包括（但不限于）薄膜、薄片、膜、过滤材料、非织造或织造纤维、中空或实心珠、瓶、板、管子、棒、管道或晶片。所述基底可以是多孔或无孔的、刚性或挠性的、透明或不透明的、无色或有色的、以及反射性或非反射性的。所述基底可以具有平坦或相对平坦的表面，或可以具有纹理，例如凹陷、凹痕、槽、凸起等。所述基底可具有单层或多层材料。适合的基底材料包括（例如）：聚合物材料、玻璃、陶瓷、刚玉、金属、金属氧化物、水合金属氧化物或它们的组合。

[0116] 适宜的聚合物基底材料包括（但不限于）聚烯烃（例如聚乙烯（如双轴取向的聚乙烯或高密度聚乙烯）和聚丙烯（如双轴取向的聚丙烯））、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚甲醛、诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）之类的聚酯、聚四氟乙烯、乙烯 - 醋酸乙烯共聚物、聚碳酸酯、聚酰胺、人造纤维、聚酰亚胺、聚氨酯、酚醛树脂、聚胺、氨基 - 环氧树脂、聚酯、有机硅、基于纤维素的聚合物、多糖、尼龙、氯丁橡胶或它们的组合。一些聚合物材料为泡沫、织造纤维、非织造纤维或薄膜。

[0117] 适合的玻璃和陶瓷基底材料包括（例如）：硅、铝、铅、硼、磷、锆、镁、钙、砷、镓、钛、铜或它们的组合。通常，玻璃包括多种含有硅酸盐的材料。

[0118] 一些基底为隔离衬垫。可将所述粘合剂层施加到隔离衬垫上，然后将其转移到诸

如背衬膜或泡沫基底之类的另一个基底上。适合的隔离衬垫通常含有诸如聚酯或聚烯烃之类的聚合物或具有带涂层的纸。一些粘合剂制品转移的是含有设置在两个隔离衬垫之间的粘合剂层的胶带。示例性的隔离衬垫包括（但不限于）涂布有氟硅氧烷的聚对苯二甲酸乙二醇酯，例如在美国专利 No. 5, 082, 706 (Tangney) 中所公开的以及可从 Loparex, Inc. (Bedford Park, IL) 购得的那些。所述衬垫可在其表面上具有微结构，该微结构被赋予给粘合剂层，从而在粘合剂层的表面上形成微结构。可将所述衬垫除去，从而提供具有微结构化表面的粘合剂层。

[0119] 在一些实施例中，所述粘合剂制品为单面粘合剂胶带，其中所述粘合剂层位于诸如泡沫或薄膜之类的基底的单一一个主表面上。在其他实施方案中，所述粘合剂制品为双面粘合剂胶带，其中所述粘合剂层位于诸如泡沫或薄膜之类的基底的两个主表面上。双面粘合剂胶带的两个粘合剂层可以相同或不同。例如，一种粘合剂可以是压敏粘合剂，而另一种为热活化粘合剂，其中至少一种粘合剂基于聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺。可将每个暴露的粘合剂层施加到另一个基底上。

[0120] 所述粘合剂制品可含有附加层，例如底漆、屏蔽涂层、金属和 / 或反射层、粘结层以及它们的组合。所述附加层可以被设置在基底和粘合剂层之间、邻近基底且与粘合剂层相背对、或邻近粘合剂层与基底相背对。

[0121] 制备粘合剂制品的方法通常包括：提供基底；以及将粘合剂组合物施加到所述基底的至少一个表面上。所述粘合剂组合物包括 (a) 具有至少两个如化学式 I 所示的重复单元的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺，和 (b) 增粘剂。可通过多种工艺将粘合剂组合物施加到基底上，所述工艺例如有溶液涂布、溶液喷涂、热熔融涂布、挤出、共挤出、层叠以及花样涂布。通常，将粘合剂组合物作为粘合剂层涂布到基底表面上，使得涂层重量为 0.02g/154.8cm² 至 2.4g/154.8cm²。

[0122] 本发明的粘合剂制品可经过后处理步骤，例如固化、交联、冲切、加热致使制品膨胀（如原位发泡）等等。

[0123] 上文参照发明人可预见的实施例（采用了能够实施的描述方式）对本发明进行了描述，然而那些目前没有预见的对本发明的非实质性修改方式仍等同于本发明。

[0124] 实例

[0125] 这些实例仅仅是说明性的，并且无意于限制所附权利要求书的范围。除非另外指明，实例以及说明书的以下部分及权利要求书中的所有份数、百分数、比率等均按重量计。除非另外指明，所用的溶剂和其他试剂均得自 Sigma-Aldrich Chemical Company (Milwaukee, Wisconsin)。

[0126] 缩写表

[0127]

缩写或商品名称	说明
5K PDMS 二胺	平均分子量为 5,000g/mol 的聚二甲基硅氧烷二胺，其可按照美国专利号 5, 214, 119 中的描述来制备。

14K PDMS 二胺	平均分子量为 14,000g/mol 的聚二甲基硅氧烷二胺, 其可按照美国专利号 6,355,759 中的描述来制备。
33K PDMS 二胺	平均分子量为 33,000g/mol 的聚二甲基硅氧烷二胺, 其可按照美国专利号 6,355,759 中的描述来制备。
THF	四氢呋喃
MQ 树脂 -1	固含量为 62.9 重量% 的由 MQ 硅酸盐树脂在二甲苯中形成的溶液, 可购自 Dow Corning Corporation (Midland, MI), 商品名为 2-7066。
MQ 树脂 -2	固含量为 60 重量% 的由 MQ 硅酸盐树脂在甲苯中形成的溶液, 可购自 GE Silicones (Waterford, NY), 商品名为 SR-545。
IPA	异丙醇
PET	涂有氨化聚丁二烯底漆的聚对苯二甲酸乙二醇酯聚酯膜, 其厚度为 38 微米。
CTH 室	恒温恒湿室, 其被设置为 25°C 和 50% 的相对湿度。
PMMA	3.0 毫米厚的聚 (甲基丙烯酸甲酯) 板, 可购自 Plaskolite, Inc. (Columbus, OH)。
PC	4.4 毫米厚的 LEXAN 聚碳酸酯板, 可购自 General Electric (Schenectady, NY)。
HDA	己二胺

[0128] 测试方法

[0129] 180° 剥离粘接强度

[0130] 该剥离粘接强度测试与在 ASTM D 3330-90 中所描述的测试方法类似, 但用玻璃基底、聚甲基丙烯酸甲酯基底或聚碳酸酯基底替代 ASTM D3330-90 测试中所述的不锈钢基底。

[0131] 除非另外指明, 否则将涂布有粘合剂涂层的聚酯膜切成 1.27 厘米 × 15 厘米的条带。然后, 用 2 千克的辊在所述条带上碾压一次来将每个条带粘附到 10 厘米 × 20 厘米的溶剂洗过的干净玻璃试样板上。将所得的粘结合组件在室温下放置约 1 分钟, 并且使用 IMASS 滑动 / 剥离测试器 (3M90 型, 可从 Instrumentors Inc. (Strongsville, OH) 商购获得), 以 2.3 米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟) 的速率, 在 5 秒的数据收集时间内, 测试 180° 剥离粘接强度。测试两个样品; 所记录的剥离粘接强度值为两个样品中每一个样品获得的平均剥离粘接强度值。以盎司 / 英寸为单位记录剥离粘接强度值, 并且将其转换成牛顿 / 分米 (N/dm)。

[0132] 剪切强度

[0133] 该剪切强度测试类似于 ASTM D 3654-88 中所述的测试方法。除非另外指明, 否则

将涂布有粘合剂涂层的聚酯膜切成 1.27 厘米 (0.5 英寸) × 15 厘米 (6 英寸) 的条带。然后将每个条带粘附到不锈钢板上,使得每个条带的 1.27 厘米 × 1.27 厘米部分牢固地与板接触,并使条带的一个末端部分不与板接触。将粘附有涂布条带的板固定在架中,通过在涂布条带的自由端以悬锤砝码的方式施加 1 千克力来将条带拉紧,使得板与延伸出的条带自由端形成 178 度的角。如此形成 178 度用于消除任何剥离力,从而确保仅测定剪切力强度,以力图更精确地测定所测试胶带的保持力。记录每个胶带实例与测试板分离所需要的时间,作为剪切强度。本文所报告的所有剪切强度不合格 (即,如果粘合剂在少于 10,000 分钟内失效) 为粘合剂的粘结失效。每个测试在 10,000 分钟时终止,除非粘合剂提前失效 (如所注)。

[0134] 硬度测试

[0135] 依照针对橡胶特性 - 硬度计硬度的 ASTM D2240-5 标准测试方法测定肖氏硬度 A。此测试方法基于特定类型的压头在指定条件下受迫进入材料中的针入度。压痕硬度与针入度成负相关关系,并且取决于材料的弹性模量和粘弹性行为。

[0136] 确定当量重量的滴定方法

[0137] 将约 10 克 (精确称量) 的如化学式 II 所示的前体化合物加入到广口瓶中。加入约 50 克的 THF 溶剂 (未精确称量)。使用磁力搅拌棒混合搅拌内容物,直至混合物均匀。计算前体的理论当量重量,然后加入该当量值 3 倍量至 4 倍量量的 N- 己基胺 (精确称量)。将反应混合物搅拌至少 4 小时。加入溴酚兰 (10 至 20 滴),并且将内容物搅拌直至均匀。用 1.0N (或 0.1N) 的盐酸将混合物滴定至黄色滴定终点。前体的当量数等于加入到样品中的 N- 己基胺的当量数减去滴定期间加入的盐酸当量数。当量重量 (克 / 当量) 等于前体的样品重量除以前体的当量数。

[0138] 制备性实例 1 :

[0139] 将 14K PDMS 二胺样品 (830.00 克) 加入到 2 升的 3 颈树脂烧瓶中,所述烧瓶配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管 (带有活塞) 和出口管。用氮气将烧瓶吹扫 15 分钟,然后在剧烈搅拌下,滴加草酸二乙酯 (33.56 克)。在室温下将此反应混合物搅拌约 1 小时,然后在 80°C 下搅拌 75 分钟。将反应烧瓶装配上蒸馏转接头和接收器。在真空 (133 帕, 1 托) 将反应混合物在 120°C 下加热 2 小时,然后在 130°C 下加热 30 分钟,直至不能再收集到馏出液为止。将反应混合物冷却至室温,从而获得乙二酰氨酯封端的聚硅氧烷产物 (即,该产物为符合化学式 II 所示的前体)。对透明的可流动的液体的气相色谱分析显示,不存在可检测量的草酸二乙酯。通过滴定测定酯的当量重量 (测得当量重量 = 8,272 克 / 当量)。

[0140] 制备性实例 2 :

[0141] 将草酸二乙酯 (241.10 克) 加入到 3 升的 3 颈树脂烧瓶中,所述烧瓶配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管 (带有活塞) 和出口管。用氮气将烧瓶吹扫 15 分钟,并且在搅拌下缓慢加入 5K PDMS 二胺 (2,028.40 克)。室温下 8 小时后,将反应烧瓶装配上蒸馏转接头和接收器,搅拌内容物,并且将其在真空 (133 帕, 1 托) 下加热至 150°C 并持续 4 小时,直至不能再收集到馏出液为止。将残留的液体冷却至室温,从而获得 2,573 克乙二酰氨酯封端的产物 (即,该产物为符合化学式 II 所示的前体)。对透明的可流动的液体的气相色谱分析显示,不存在可检测量的草酸二乙酯。通过滴定测定分子量 (测得当量重量 = 2,578 克 / 摩尔)。

[0142] 制备性实例 3：

[0143] 将制备性实例 1 制得的前体 (50.00 克) 和制备性实例 2 制得的前体 (50.00 克, 当量重量 = 2,674) 称重并放入到广口瓶中, 并且搅拌直至均匀。加入乙二胺 (0.7509 克), 将广口瓶密封, 并且将混合物快速搅拌, 直至内容物变得过于粘稠而无法流动。在环境温度下搅拌过夜后, 将固体产物溶解于 THF(201 克) 中, 从而获得聚硅氧烷 - 聚乙二酰胺产物, 其为透明的粘稠溶液。在环境温度下溶剂蒸发后得到的样品为肖氏硬度 A 为 33 的弹性膜。

[0144] 实例 1：

[0145] 将得自制备性实例 3 的聚合物溶液 (50.00 克, 33.4% 固含量)、MQ 树脂 -2 (26.09 克, 64.0% 固含量) 和 IPA(7.60 克) 称重并放入到广口瓶中, 并且在环境条件下搅拌过夜。将所得溶液刮涂 (采用 152 微米 (6 密耳) 间隙) 到 PET 上。将涂布的膜在环境温度下干燥约 15 分钟, 然后在 130°C 烘箱中干燥 15 分钟。将干燥的膜在 CTH 室中存放过夜。采用上述测试方法, 测定所得压敏粘合剂在玻璃上的 180° 剥离力和剪切强度。结果示于表 1 中。

[0146] 制备性实例 4：

[0147] 将制备性实例 1 制得的前体 (100.00 克) 和间二甲苯二胺 (0.8316 克) 称重并放入到广口瓶中。将广口瓶密封, 并且快速搅拌混合物, 直至内容物变得过于粘稠而无法流动。在环境温度下, 将广口瓶放置在开放式炼胶机上过夜。将固体产物溶解于 THF(201 克) 中, 从而获得聚硅氧烷 - 聚乙二酰胺产物, 其为透明的粘稠溶液。在环境温度下使溶剂蒸发后所得的样品为肖氏硬度 A 为 34 的弹性膜。

[0148] 实例 2：

[0149] 将得自制备性实例 4 制得的聚合物溶液 (50.00 克, 33.4% 固含量)、MQ 树脂 -2 (26.10 克, 64.0% 固含量) 和 IPA(7.60 克) 称重并放入到广口瓶中, 并且在环境条件下搅拌过夜。将所得溶液刮涂 (采用 152 微米 (6 密耳) 间隙) 到 PET 上。将涂布的膜在环境温度下干燥约 15 分钟, 然后在 130°C 烘箱中干燥 15 分钟。将干燥的膜在 CTH 室中存放过夜。采用上述测试方法, 测定所得压敏粘合剂在玻璃上的 180° 剥离力和剪切强度, 结果示于表 1 中。

[0150] 制备性实例 5：

[0151] 将制备性实例 1 制得的前体 (98.13 克) 和乙二胺 (0.36 克) 称重并放入到广口瓶中。将广口瓶密封, 并且快速搅拌混合物, 直至内容物变得过于粘稠而无法流动。在环境温度下, 将广口瓶放置在开放式炼胶机上过夜。将固体产物溶解于 THF(200 克) 中。将溶液倒入到皮氏培养皿中, 并且在环境温度下过夜以便使 THF 缓慢蒸发。这样获得聚硅氧烷 - 硅聚乙二酰胺, 其为透明的弹性膜, 肖氏硬度 A 为 35。

[0152] 实例 3：

[0153] 将制备性实例 5 制得的共聚物 (18.50 克) 溶解于 IPA(8.60 克) 和 THF(37.00 克) 中。将 MQ 树脂 -2 (30.83 克, 60.0% 固含量) 加入到所述聚合物溶液中。将所得混合物在环境条件下搅拌过夜, 然后刮涂 (采用 152 微米 (6 密耳) 间隙) 到 PET 上。将涂布的膜在环境温度下干燥约 15 分钟, 然后在 130°C 烘箱中干燥 10 分钟。将干燥的膜在 CTH 室中存放过夜。采用上述测试方法, 测定所得压敏粘合剂在玻璃上的 180° 剥离力和剪切强度。结果示于表 1 中。

[0154] 实例 4：

[0155] 将制备性实例 5 制得的共聚物 (52.25 克) 溶解于 IPA(89.00 克) 和己烷 (90.00 克) 中。将 MQ 树脂 -1 (68.16 克, 62.7% 固含量) 加入到所述聚合物溶液中, 并且在环境条件下将所得混合物搅拌过夜。将所得溶液刮涂 (采用 152 微米 (6 密耳) 间隙) 到 PET 上。将涂布的膜在环境温度下干燥约 15 分钟, 然后在 130℃ 烘箱中干燥 15 分钟。将干燥的膜在 CTH 室中存放过夜。采用上述测试方法, 测定所得压敏粘合剂在玻璃上的 180° 剥离力和剪切强度。结果示于表 1 中。

[0156] 制备性实例 6 :

[0157] 将 33K PDMS 二胺样品 (2028.40 克) 加入到 2 升的 3 颈树脂烧瓶中, 所述烧瓶配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管 (带有活塞) 和出口管。用氮气将烧瓶吹扫 15 分钟, 然后在剧烈搅拌下, 滴加草酸二乙酯 (35.50 克)。在室温下将所得反应混合物搅拌约 1 小时, 然后在 80℃ 下搅拌 75 分钟。然后将反应烧瓶装配上蒸馏转接头和接收器。在真空 (133 帕, 1 托) 下将反应混合物在 160℃ 加热 4 小时, 直至不能再收集到馏出液为止。将反应混合物冷却至室温, 从而获得乙二酰氨酯封端的聚硅氧烷产物 (即, 化学式 II 所示的前体)。对透明的可流动的液体的气相色谱分析表明, 不存在可检测量的草酸二乙酯。采用 ¹H NMR 测定酯的当量重量 (测得当量重量 = 17,424 克 / 当量)。

[0158] 制备性实例 7 :

[0159] 将制备性实例 6 制备的前体 (51.15 克) 和制备性实例 2 制备的前体 (51.15 克, 当量重量 = 2,591.6) 称重并放入到反应容器中。在环境温度下搅拌的同时, 加入乙二胺 (0.6881 克)。将所述混合物快速搅拌, 直至产物粘度变得过高而无法流动为止。在搅拌下, 将反应混合物在 175℃ 下加热 1 小时。将粘稠的熔融产物倒入到玻璃烤碟中, 并且冷却至室温, 从而获得透明的聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺弹性体。

[0160] 实例 5 :

[0161] 将制备性实例 7 制得的共聚物 (10.50 克) 溶解于 IPA(2.50 克) 和 THF(12.00 克) 中。将 MQ 树脂 -1 (20.45 克, 62.7% 固含量) 加入到所述聚合物溶液中, 并且在环境条件下将所得混合物搅拌过夜。将所得溶液刮涂 (采用 152 微米 (6 密耳) 间隙) 到 PET 上。将涂布的膜在环境温度下干燥约 15 分钟, 然后在 130℃ 烘箱中干燥 10 分钟。将干燥的膜在 CTH 室中存放过夜。采用上述测试方法, 测定所得压敏粘合剂在玻璃上的 180° 剥离力和剪切强度。结果示于表 1 中。

[0162] 制备性实例 8 :

[0163] 在搅拌下, 将草酸二 (三氟乙酯) (0.466 克) 加入到装在广口瓶中的由 15.0 克 33K PDMS 二胺在 138.0 克甲苯中形成的溶液中。90 分钟后, 加入 0.1615 克 HDA 在 3.0 克甲苯中形成的溶液。将广口瓶密封, 并且在开放式炼胶机上搅拌过夜, 从而获得透明的聚硅氧烷 - 聚乙二酰胺产物溶液。

[0164] 实例 6 :

[0165] 将制备性实例 8 制得的共聚物溶液 (30.00 克, 10% 固含量) 和 MQ 树脂 -1 (3.91 克, 62.7% 固含量) 称重并放入到广口瓶中, 并且加热至 55℃。将广口瓶冷却至环境温度。加入 IPA(3.44 克), 并且在环境条件下将所得混合物搅拌过夜。将所得溶液刮涂 (采用 152 微米 (6 密耳) 间隙) 到 PET 上。将涂布的膜在环境温度下干燥约 15 分钟, 然后在 130℃ 烘箱中干燥 10 分钟。将干燥的膜在 CTH 室中存放过夜。采用上述测试方法, 测定所得压敏粘

合剂在玻璃上的 180° 剥离力和剪切强度。结果示于表 1 中。

[0166] 表 1

[0167]

实例	180° 剥离强度 (N/dm)	剪切强度 (分钟)
1	98. 2	> 10, 000
2	103. 5	> 10, 000
3	112. 7	> 10, 000
4	57. 3	6, 192
5	43. 8	3, 196
6	93. 4	2, 183

[0168] 制备性实例 9：

[0169] 将草酸二乙酯 (241. 10 克) 加入到 3 升 2 颈树脂烧瓶中。将 5KPDMS 二胺样品 (2, 028. 40 克) 缓慢加入到上述处于搅拌的液体中。用氮气将所得混合物吹扫 15 分钟，在室温下搅拌过夜，然后在真空下加热至 150°C 并持续 4 小时。对收集在冷凝器中的最后一份馏出液的气相色谱分析，显示出可以忽略不计的草酸二乙酯。向该乙基乙二酰氨基封端的聚硅氧烷中间体产物（即，符合化学式 II 所示的前体）中，加入由 HDA (44. 09 克) 在 THF (56 毫升) 中形成的溶液，并且在搅拌下，将所得溶液在油浴中加热至 150°C。略微施加真空，以除去 THF 和乙醇（使用冷凝器）。用氮气回填熔融产物，然后加热 4 小时，并且倒入到玻璃碟中。产量为 2, 078. 15 克。

[0170] 实例 7

[0171] 将制备性实例 9 中制备的共聚物样品 (10. 00 克) 加入到广口瓶中。加入 MQ 树脂 -2 (16. 50 克甲苯溶液, 61 重量% 固含量)，从而得到固含量为 35 重量% 的由所述共聚物和 MQ 树脂 -2 在 THF / 甲苯 (65 : 35) 中形成的混合物，其中所述共聚物 : MQ 树脂 -2 的重量比为 50 : 50。使用间隙为 38 微米 (0. 015 英寸) 的刮刀式涂胶机，将所得 PSA 溶液涂布到 PET 膜上，从而形成 PSA 胶带。将涂布的膜在 90°C 烘箱中干燥 10 分钟，并且在 CTH 室中放置过夜以达到平衡。用 2 千克的辊在胶带上辗压一次，以将此 PSA 胶带样品层叠到玻璃基底（实例 7A）、PMMA 基底（实例 7B）和 PC 基底（实例 7C）上。此外，使用加热至 100°C 的橡胶 - 橡胶辊层合机，将此 PSA 胶带样品层压到玻璃基底（实例 7D）、PMMA 基底（实例 7E）和 PC 基底（实例 7F）上。使用上述测试方法，立即（初始样品）、1 小时后（1 小时后的样品）和 24 小时后（24 小时后的样品）对 6 种类型的叠层进行 180° 剥离粘接强度测试。结果示于表 2 中。在室温（实例 7G）下以及在 70°C 持续 15 分钟（实例 7H）下，制备用于剪切强度测试的样品，并且采用上述测试方法进行测试。结果示于表 3 中。

[0172] 表 2

[0173]

实例	初始 180° 剥离粘接强度 (N/dm)	1 小时后 180° 剥离粘接强度 (N/dm)	24 小时后 180° 剥离粘接强度 (N/dm)
7A	62.5	57.8	62.9
7B	56.6	61.5	57.8
7C	68.6	61.9	63.1
7D	64.5	NM	NM
7E	62.8	NM	NM
7F	65.6	NM	NM

[0174] NM = 未测定

[0175] 表 3

[0176]

实例	于室温下制备的样品的剪切强度 (分钟)	于 70°C 下制备的样品的剪切强度 (分钟)
7G	10,000	10,000
7H	10,000	10,000