

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480008361.5

[51] Int. Cl.

C08G 77/458 (2006.01)

C08G 18/61 (2006.01)

C09J 183/10 (2006.01)

C09D 183/10 (2006.01)

C08L 83/10 (2006.01)

[43] 公开日 2006年4月26日

[11] 公开号 CN 1764685A

[22] 申请日 2004.3.11

[21] 申请号 200480008361.5

[30] 优先权

[32] 2003.3.27 [33] DE [31] 10313936.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/002532 2004.3.11

[87] 国际公布 WO2004/085516 德 2004.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.27

[71] 申请人 电化学工业有限公司(国际)

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 奥利弗·舍费尔 弗朗茨·切尔利希

扎比内·德利卡

安德烈娅·克奈斯尔

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 5 页 说明书 13 页

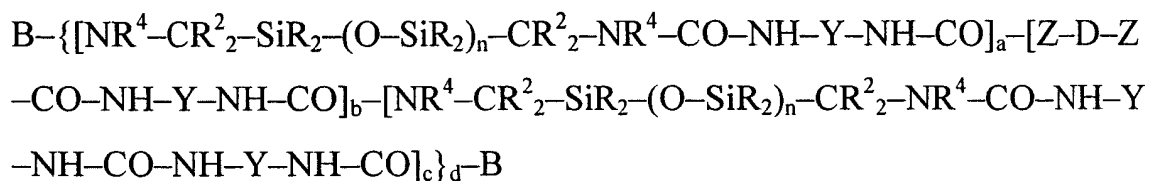
[54] 发明名称

有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物

[57] 摘要

本发明涉及通式(1)的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物 $B - \{ [NR^4 - CR_2^2 - SiR_2 - (O - SiR_2)_n - CR_2^2 - NR^4 - CO - NH - Y - NH - CO]_a - [Z - D - Z - CO - NH - Y - NH - CO]_b - [NR^4 - CR_2^2 - SiR_2 - (O - SiR_2)_n - CR_2^2 - NR^4 - CO - NH - Y - NH - CO - NH - Y - NH - CO]_c \}_d - B$, 其是由氨基甲基封端的聚二甲基硅氧烷与二异氰酸酯及任选的链增长剂的反应制得; 本发明还涉及其制造方法及其用途。

1、通式(1)的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物



其中

R 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基或烃氧基，

R² 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基，或代表氢，

R⁴ 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基，或代表氢，

Z 代表氧原子或氨基-NR'-，

R' 代表氢或具有 1 至 10 个碳原子的烷基，

Y 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的两价烃基，

D 代表具有 1 至 700 个碳原子、任选由氟、氯、C₁-C₆ 烷基或 C₁-C₆ 烷基酯取代的亚烷基，其中互不相邻的亚甲基单元可由-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-基取代，

B 代表官能或非官能的有机基团或有机硅基团，

n 代表 1 至 4000 的数，

a 代表至少为 1 的数，

b 代表 0 至 40 的数，

c 代表 0 至 30 的数，及

d 代表大于 0 的数。

2、根据权利要求 1 所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于，R 为具有 1 至 6 个碳原子的单价烃基或烃氧基。

3、根据权利要求1或2所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于，R为选自以下组中未经取代的单价烃基：甲基、乙基、乙烯基、苯基、甲氧基及乙氧基。

4、根据权利要求1至3之一所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于， R^2 和 R^4 相互独立地为具有1至6个碳原子的单价烃基。

5、根据权利要求1至3之一所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于， R^2 和 R^4 相互独立地为氢。

6、根据权利要求1至5之一所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于，D为具有至少2个且最多12个碳原子的亚烷基。

7、根据权利要求1至6之一所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于，D为选自以下组中的聚氧化烯基：具有至少20个且最多800个碳原子的聚氧乙烯基和聚氧丙烯基。

8、根据权利要求1至7之一所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于，n为3至800的数。

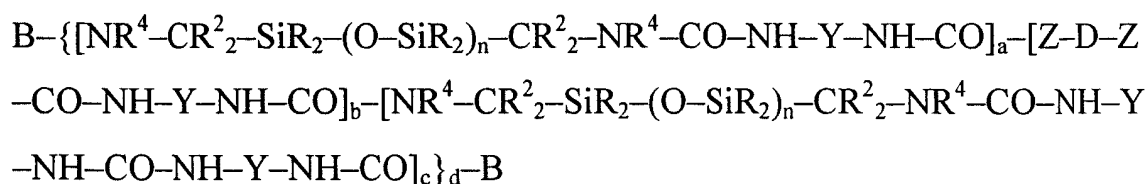
9、根据权利要求1至8之一所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于，n为25至250的数。

10、根据权利要求1至9之一所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于，a为最高100的数，而c为最高10的数。

11、根据权利要求1至10之一所述的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于，b为1至25的数。

12、根据权利要求 1 至 11 之一所述的有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其特征在于，c 为最高 5 的数。

13、一种用于制造根据权利要求 1 至 12 之一所述的通式 (1) 有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物的方法：



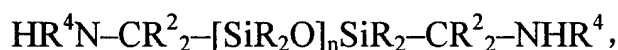
该方法包括两个步骤，其中在第一个步骤中使通式 (2) 的硅烷



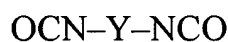
与通式 (3) 的有机硅化合物反应



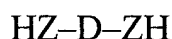
制得通式 (4) 的二氨基甲基聚二有机基硅氧烷



且在第二个步骤中使通式 (4) 的二氨基甲基聚二有机基硅氧烷与通式 (5) 的二异氰酸酯



及任选水或通式 (6) 的化合物



作为链增长剂实施聚合作用，其中

R 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基或烃氧基，
R² 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基，或代表氢，
R³ 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基，或代表氢，
R⁴ 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基，或代表氢，

- Z 代表氧原子或氨基-NR'-，
R' 代表氢或具有 1 至 10 个碳原子的烷基，
Y 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的两价烃基，
D 代表具有 1 至 700 个碳原子、任选由氟、氯、C₁-C₆ 烷基或 C₁-C₆ 烷基酯取代的亚烷基，其中互不相邻的亚甲基单元可由-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-基取代，
B 代表官能或非官能的有机基团或有机硅基团，
n 代表 1 至 4000 的数，
a 代表至少为 1 的数，
b 代表 0 至 40 的数，
c 代表 0 至 30 的数，及
d 代表大于 0 的数。

14、根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，在第一步骤中至少以等摩尔量添加通式 (2) 的硅烷。

15、根据权利要求 14 所述的方法，其特征在于，在第二步骤之前通过添加水或通过蒸馏将过量的通式 (2) 硅烷去除。

16、根据权利要求 13 至 15 之一所述的方法，其特征在于，在第二步骤中添加通式 (6) 的二羟基化合物或水作为链增长剂。

17、根据权利要求 13 至 16 之一所述的方法，其特征在于，所述二异氰酸酯为选自以下组中的脂族或芳族化合物：异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,4-丁二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,5-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、四甲基间二甲苯二异氰酸酯或这些异氰酸酯的混合物。

18、根据权利要求 13 至 17 之一所述的方法，其特征在于，通式 (6) 的 α,ω -OH 封端的亚烷基化合物为选自以下组中的聚链烷或聚氧化烯：聚醚型多元醇、聚丁二醇、聚酯型多元醇、聚己内酯二醇、以聚乙酸乙烯基酯为主要成分的 α,ω -OH 封端的聚链烷、聚乙酸乙烯基酯 / 乙烯共聚物、聚氯乙烯共聚物、聚异丁二醇。

19、根据权利要求 13 至 18 之一所述的方法，其特征在于，通式 (6) 的 α,ω -OH 封端的亚烷基化合物为选自以下组中的单体 α,ω -烷撑二醇：乙二醇、丙二醇、丁二醇或己二醇。

20、根据权利要求 13 至 18 之一所述的方法，其特征在于，通式 (6) 的 α,ω -OH 封端的亚烷基化合物为二羟基烷基聚硅氧烷。

21、根据权利要求 13 至 20 之一所述的方法，其特征在于，该方法在无水的情况下且在保护气体中实施。

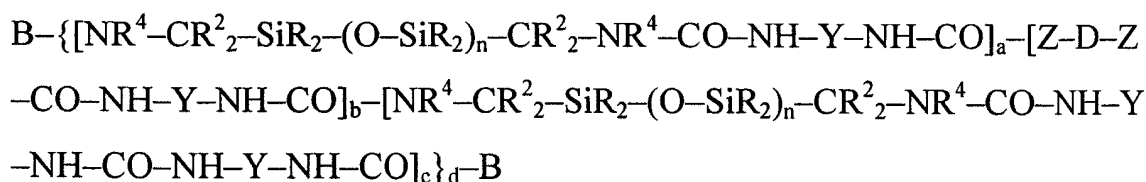
22、根据权利要求 13 至 21 之一所述的方法，其特征在于，添加的催化剂选自：二烷基锡化合物、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、叔胺、N,N-二甲基环己胺、2-二甲基氨基乙醇和 4-二甲基氨基吡啶。

23、根据权利要求 1 至 12 之一所述的有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物的用途，其是作为粘着剂及密封剂中的成分、清漆添加剂、消泡剂配制品材料，作为清洁、去污或护理剂的添加剂、身体护理剂的添加剂、洗涤剂及织物处理剂中的助剂、纤维材料、聚合物加工的添加剂、热塑性弹性体的主要材料、热塑性高性能聚合物、塑料添加剂、脱模剂、电子元件的封装材料，作为木材、纺织纤维、纺织品或天然物质的涂料、生物相容性材料、光活性系统的材料、绝缘材料或屏蔽材料、电缆护套、软管、密封垫、键盘垫、抗粘涂层、织物相容性涂层、阻燃涂层、防污材料、树脂、沥青、密封组合物、粘合剂、阻燃剂、纸张、硬纸板、隐形眼镜、化妆品、身体护理剂，以及用于平版印刷技术、光学数据保护或光学数据传输的系统。

有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物

技术领域

本发明涉及通式(1)的有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物



其是由氨基甲基封端的聚二甲基硅氧烷与二异氰酸酯及任选的链增长剂的反应制得的；本发明还涉及其制造方法及其用途。

背景技术

在许多情况聚氨基甲酸酯及聚硅氧烷弹性体的性质在大范围内是互补的。聚氨基甲酸酯的特征为突出的机械强度、弹性及非常优良的粘着性、耐磨性，以及易于由熔液实施挤出成型加工。另一方面，聚硅氧烷弹性体具有突出的热稳定性、耐紫外线性及耐候性。它们在较低的温度下仍能保持其弹性性质，因而不易变脆。此外还具有特别的防水性及抗粘性表面特性。

因此氨基甲酸酯聚合物与聚硅氧烷聚合物的结合应可获得机械性能优良的材料，同时其特征为：与聚硅氧烷相比，其可加工性更简化，但仍具有聚硅氧烷的积极性能。所以，将两个系统的优点相结合可形成玻璃转化温度低、表面能低、热稳定性及光化学稳定性提高、吸水性低的化合物，及生理学上呈惰性的材料。

通过制造简单的聚合物混合物，仅在少数特殊的情况下可达到足够的相容性。直至 I. Yilgör, Polymer, 1984 (25), 1800 及 EP-A-250248 描述了聚二有机基硅氧烷 / 脲嵌段共聚物的制造，才尚实现此目的成为可能。

如同它们用于制造聚氨基甲酸酯的过程，各聚合物成分最终在比较简单的聚加成反应后进行反应。作为起始原料，使用氨基烷基封端的聚硅氧烷作为硅氧烷 / 脲共聚物的硅氧烷结构单元。类似于聚醚在纯聚氨基甲酸酯系统中，该氨基烷基封端的聚硅氧烷在共聚物中形成软链节。普通二异氰酸酯用作硬链节，通过添加二胺，如 1,6-二氨基己烷或诸如丁二醇的二羟基化合物，可使它们改性以实现更高的强度。氨基化合物与异氰酸酯的反应自发进行，通常无需催化剂。

聚硅氧烷聚合物结构单元及异氰酸酯聚合物结构单元可在大范围内互混。由各种不同的聚合物嵌段聚硅氧烷软链节和脲硬链节的比例，并主要通过所用二异氰酸酯确定其机械性能。通过脲单元之间氢桥键强烈的相互作用，制得热塑性材料。在此情况下，可在溶液中非连续地制造，但也可连续地实施，如欧洲专利 EP 0 822 951 中所述。

如 Yilgör 等人及欧洲专利 EP 0 250 248 和 EP 0 822 951 所述，用作起始原料的氨基丙基官能的硅氧烷是通过硅氧烷环与二氨基丙基四甲基二硅氧烷的平衡反应制得的。但通过该平衡反应制得的双官能硅油具有更多的缺点。

欧洲专利 EP 0 250 248 中所述的平衡反应是非常缓慢的反应，其中必须使用诸如二氨基丙基四甲基二硅氧烷的非常昂贵的起始原料，以及必须另外合成的特定催化剂。不能经济地实施该方法。此外在该平衡反应中，使用优选为 500 至 1000 ppm 的相对大量的催化剂。在平衡反应结束时，将该催化剂以加热方式去活化，这会产生降解产物，并由此导致在最终产品中留有杂质，该杂质影响如此所制材料的热稳定性。在热处理过程中，如此制得的硅油可明显看到黄色的变色现象。该降解产物与由其所合成的材料中强烈的固有臭味有关。该固有臭味可明显被察觉到，在使用或加工该材料时产生刺激作用。

依据欧洲专利 EP 0 822 951 所制的材料，通常具有超过 100℃ 的软化范围，例如作为水分交联聚硅氧烷组合物的熔体粘合剂或基体材料使用

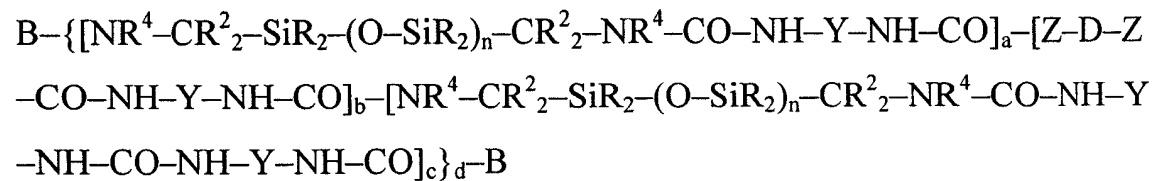
时，所要求的应用温度明显高于 120℃，这是普通热熔计量系统所无法达到的，或对于所粘合的塑料部分是过热的，这是因为其自身已开始熔化。

发明内容

因此，本发明的目的是制造有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，其黄色变色现象明显减少，且不散发刺激性物质。此外，其应在 100℃ 以下软化，并因而具有低于 100℃ 的加工温度。

使用二氨基甲基封端的硅氧烷作为制造该共聚物的起始材料，可以惊人地实现该目的，并且无需使用纯度非常高的催化剂。

本发明涉及通式 (1) 的有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物



其中

R 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基或烃氧基，
 R^2 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基，或代表氢，
 R^4 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基，或代表氢，
 Z 代表氧原子或氨基-NR'-，

R' 代表氢或具有 1 至 10 个碳原子的烷基，

Y 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的两价烃基，

D 代表具有 1 至 700 个碳原子、任选由氟、氯、 C_1-C_6 烷基或 C_1-C_6 烷基酯取代的亚烷基，其中互不相邻的亚甲基单元可由-O-、-COO-、-OCO-或-OCOO-基取代，

B 代表官能或非官能的有机基团或有机硅基团，

n 代表 1 至 4000 的数，

- a 代表至少为 1 的数,
- b 代表 0 至 40 的数,
- c 代表 0 至 30 的数, 及
- d 代表大于 0 的数。

R 优选代表具有 1 至 6 个碳原子的单价烃基或烃氧基, 更优选未经取代。基团 R 特别优选为甲基、乙基、乙烯基、苯基、甲氧基及乙氧基。

R^2 及 R^4 优选代表具有 1 至 6 个碳原子的单价烃基, 更优选未经取代或代表氢。基团 R^2 及 R^4 特别优选为氢。

Z 优选代表氧原子或 NH 基。

D 优选代表具有至少 2 个, 更优选至少 4 个且最多 12 个碳原子的亚烷基。此外, D 还优选代表聚氧化烯基, 更优选具有至少 20 个, 特别优选至少 100 个且最多 800 个, 特别优选最多 200 个碳原子的聚氧乙烯基或聚氧丙烯基。基团 D 优选未经取代。

n 优选代表至少为 3, 更优选至少为 25 且优选最高为 800, 更优选最高为 400, 特别优选最高为 250 的数。

a 优选代表最高为 100 的数。

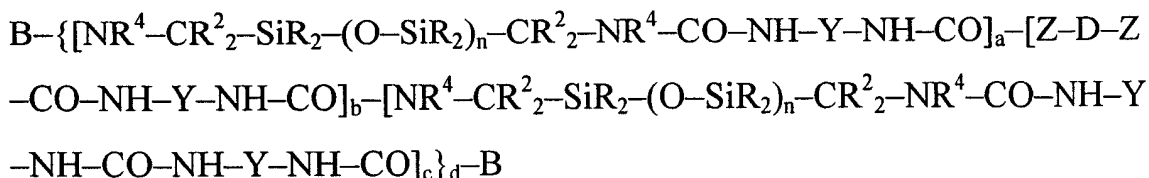
若 b 不等于 0, 则 b 优选代表最高为 50, 更优选最高为 25 的数。

c 优选代表最高为 10, 更优选最高为 5 的数。

通式 (1) 的聚二有机基硅氧烷 / 脲共聚物具有优良的机械性能及优良的加工性能。

此外令人惊异地发现, 使用氨基甲基封端的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 时制得的聚脲 / 硅氧烷共聚物, 与使用氨基丙基封端的 PDMS 时相比, 获得更软的材料。这表明起始模量更低, 且肖氏硬度更低。在低模量密封剂应用中以及在共聚物的柔软手感是决定性应用标准的应用中是有利的, 例如在纺织品的应用情况中。

本发明还涉及一种制造通式(1)的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物的方法:



该方法包括两个步骤,其中在第一步骤中使通式(2)的硅烷



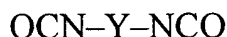
与通式(3)的有机硅化合物反应



制得通式(4)的二氨基甲基聚二有机基硅氧烷



且在第二步骤中使通式(4)的二氨基甲基聚二有机基硅氧烷与通式(5)的二异氰酸酯



及任选水或通式(6)的化合物



作为链增长剂实施聚合作用,其中R、R²、R⁴、Z、R¹、Y、D、B、n、a、

b、c及d具有上述的定义,及

R³代表具有1至20个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基,或代表氢。

R³优选代表具有1至6个碳原子的单价烃基,更优选未经取代。特别优选的基团R³为甲基、乙基或异丙基。

通式(4)的二氨基甲基聚二有机基硅氧烷的制造价格低廉,在温和的反应条件下进行,并制得无色且无臭的产品。产生的副产品是醇,并

且可存留于该产品中，但优选例如通过在减压下于薄膜蒸发器中处理该产品而将该副产品去除。通式(4)的二氨基甲基聚二有机基硅氧烷中环状聚硅氧烷化合物的含量特别低，这是因为已于通式(3)硅烷醇基封端的反应物的步骤中将其去除。此外，通式(4)的二氨基甲基聚二有机基硅氧烷不包含平衡反应催化剂，也不包含其残留物，这是因为硅烷醇基与通式(2)氨基硅烷的反应是在无催化剂的情况下于非常短的时间内实施。因此，该官能化的硅油及其衍生物均无臭且无色。

通过与聚异氰酸酯的反应，该聚合产物包含特别少量的环状硅氧烷化合物。其含量优选低于2重量%，更优选低于0.5重量%。

理想地，在第一步骤中，以等摩尔的比例使用通式(2)的硅烷及含有硅烷醇基的反应物，这是因为无需去除多余的硅烷。硅烷醇基封端的反应物中活性氢的含量优选例如通过滴定或光谱法加以测定，从而可添加至少等摩尔量的硅烷。而对于其他用途，在合成的氨基聚硅氧烷中可允许最多5摩尔%的少量残留硅烷醇基。但优选使用具有少于1摩尔% Si-OH的材料。制得高纯度通式(4)的二氨基甲基封端的硅氧烷，其突出地适合于制造高分子量的硅氧烷/脲嵌段共聚物。

为在制造高纯度通式(4)的二氨基甲基封端的聚硅氧烷时使反应时间更短，优选使用稍过量的通式(2)硅烷，随后在一个额外的简单方法步骤中，例如通过添加少量的水或通过蒸馏而可将其去除。该反应可在室温或加热的情况下实施。

除脲基以外，通过使用链增长剂，如二羟基化合物或水也可显著提高机械性能。如此所制材料的机械性能可与传统硅氧橡胶相比较，而透明度更高，且不必混入额外的活性填料。

该链增长剂优选具有通式(6)



其中D及Z具有上述的定义。若Z代表O，则可在第二步骤中的反应之前，使通式(6)的链增长剂与通式(5)的二异氰酸酯反应。

所用通式(5)的二异氰酸酯的实例为脂族化合物,如异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,4-丁二异氰酸酯及二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,或芳族化合物,如二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,5-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、四甲基间二甲苯二异氰酸酯或这些异氰酸酯的混合物。可商购化合物的实例为德国 Bayer 股份公司的 DESMODUR® 系列(H、I、M、T、W)二异氰酸酯。优选为脂族二异氰酸酯,其中 Y 为亚烷基,这是因为该材料具有提高的紫外线稳定性,这是该聚合物在室外应用时的优点。

通式(6)的 α,ω -OH 封端的亚烷基优选为聚链烷或聚氧化烯。它们优选基本上不含包括单-、三-或更高官能的聚氧化烯的污染物。因此,还可使用聚醚型多元醇、聚丁二醇、聚酯型多元醇、聚己内酯二醇、以聚乙酸乙烯基酯为主要成分的 α,ω -OH 封端的聚链烷、聚乙酸乙烯基酯/乙烯共聚物、聚氯乙烯共聚物、聚异丁二醇。优选使用聚氧化烯,更优选聚丙二醇。此类化合物作为用于聚氨基甲酸酯软泡沫及涂料的主要原料是可商购的,其分子量 M_n 高达 10,000 以上。其实例为德国 Bayer 股份公司的 BAYCOLL® 聚醚型多元醇及聚酯型多元醇,或美国 Lyondell 有限公司的 Acclaim® 聚醚型多元醇。还可使用单体 α,ω -烷撑二醇,如乙二醇、丙二醇、丁二醇或己二醇。此外在本发明意义上,二羟基化合物同样可理解为二羟基烷基聚硅氧烷,例如 Goldschmidt 公司的商品名为 Tegomer H-Si 2111、2311 及 2711 的产品。

上述通式(1)的共聚物可在溶液中以及在固体物质中以连续方式或非连续方式制得。在此情况下重要的是,在反应条件下对于所选聚合物混合物,对各成分实施最佳且均匀的充分混合,并任选通过溶解促进剂防止相不相容性。制造方法取决于所用的溶剂。若诸如氨基甲酸酯单元或脲单元的硬链节含量高,则必须选择具有高溶解度参数的溶剂,如二

甲基乙酰胺。对于大多数的合成，已证明 THF 是充分合适的。优选将所有的成分均溶解于惰性溶剂内。特别优选在无溶剂的情况下合成。

对于无溶剂情况下的反应，在反应时混合物的均匀化作用具有决定性的意义。此外，通过选择分段式合成中的反应顺序可控制该聚合作用。此处使用通常的加热反应器，如挤出机。在此情况下，为避免该聚合物发生任何变黄现象，应注意使该挤出成型的反应混合物或其成分中的氧含量尽可能低。

因此，为获得更优的可再生产性，通常在无水的条件下且在保护气体，通常为氮或氩中，进行制造。

优选通过添加催化剂实施该反应，如在制造聚氨基甲酸酯时是常用的。适合于制造的催化剂为二烷基锡化合物，如二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡，或叔胺，如 N,N-二甲基环己胺、2-二甲基氨基乙醇或 4-二甲基氨基吡啶。

通式 (1) 的聚二有机基硅氧烷 / 脲共聚物优选的应用是用作粘着剂及密封剂中的成分；作为热塑弹性体的主要材料，如电缆护套、软管、密封垫、键盘垫；用于薄膜，如选择性透气薄膜；作为聚合物混合物的添加剂；或作为涂料，如用于抗粘性涂料、织物相容性涂层、阻燃涂层；以及作为生物相容性材料。其他可能的应用为密封剂、聚合物加工的添加剂、防污涂层、化妆品、身体护理剂、清漆添加剂、洗涤剂及织物处理剂中的助剂、用于树脂改性或用于沥青改性。该热塑性材料的可用于许多应用领域：密封组合物、粘着剂、纤维材料、塑料添加剂，如冲击韧性增强剂或阻燃剂、消泡剂配制品材料、高性能聚合物（热塑性塑料、热塑性弹性体、弹性体）、电子元件的封装材料、绝缘材料或屏蔽材料、电缆护套、防污材料、作为清洁、去污或护理剂的添加剂、作为身体护理剂的添加剂、作为木材、纸张、硬纸板的涂料、脱模剂、作为医药用途的生物相容性材料，如隐形眼镜、作为纺织纤维或纺织品的涂料、作

为天然物质，如皮革或毛皮的涂料、薄膜材料及作为光活性系统，如平版印刷技术、光学数据保护或光学数据传输的材料。

所有上述通式中符号的定义均互不相关。

具体实施方式

在下列实施例中，除非另有说明，所有数量及百分率数据均基于重量，且所有压力均为 0.10 MPa（绝对）。所有粘度均在 20°C 下测定。分子量是利用 GPC 在甲苯（0.5 毫升 / 分钟）中于 23°C 下（色谱柱：PLgel 混合 C + PLgel 100 A，探测器：RI ERC7515）测得。软化范围是通过热机械分析法（TMA）测定。

实施例 1:

将 1500 克分子量为 3150 克 / 摩尔的二羟基封端的聚二甲基硅氧烷装入具有滴液漏斗及回流冷凝器的 2000 毫升烧瓶内。随后在室温下滴入 116 克的氨基甲基二甲基甲氧基硅烷，然后静置 2 小时。随后在真空中除去甲醇副产物。如此制得分子量为 3280 克 / 摩尔的二氨基甲基封端的聚二甲基硅氧烷，依照 $^{29}\text{Si-NMR}$ 测定，其不含 Si-OH 基。

实施例 2:

将 1080 克分子量为 10,800 克 / 摩尔的二羟基封端的聚二甲基硅氧烷装入具有滴液漏斗及回流冷凝器的 2000 毫升烧瓶内。随后在 60°C 的温度下滴入 23.6 克的氨基甲基二甲基甲氧基硅烷，然后在 60°C 下搅拌 5 小时，并在低真空下从反应混合物中除去所形成的甲醇。冷却后制得分子量为 11,000 克 / 摩尔的二氨基甲基封端的聚二甲基硅氧烷，依照 $^{29}\text{Si-NMR}$ 测定，其不含 Si-OH。

实施例 3:

将由 80 毫升无水 THF 及 20 毫升二甲基乙酰胺组成的溶剂混合物中的 40 克二氨基甲基封端的 PDMS（来自实施例 1，分子量为 3280 克 /

摩尔) 装入具有滴液漏斗及回流冷凝器的 250 毫升烧瓶内。随后在室温下滴入 2.33 克的二对苯基甲烷二异氰酸酯在 20 毫升无水 THF 中的溶液, 然后在回流作用下煮沸 1 小时。将该溶液冷却之后, 通过滴入己烷使该聚合物沉淀。制得的聚合物在 TMA 中具有 144°C 的软化范围。

实施例 4 至 9 (非本发明):

类似于实施例 3, 使分子量为 3280 克 / 摩尔 (类似于实施例 1) 或 11,000 克 / 摩尔 (类似于实施例 2) 的二氨基甲基封端的 PDMS 与二异氰酸酯反应, 如异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、1,6-己二异氰酸酯 (HMDI)、1,4-丁二异氰酸酯 (TDI)、四甲基间二甲苯二异氰酸酯 (TMXDI) 或二(4-异氰酸酯基环己基)甲烷 (H12MDI)。

实施例	胺油分子量 [g/mol]	二异氰酸酯	产率 [%]	软化范围 TMA [°C]
4	3280	IPDI	98	56
5	3280	HMDI	94	47
6	3280	TDI	93	110
7	3280	TMXDI	95	无法测定
8	11000	H12MDI	92	101
9	11000	MDI	91	无法测定
10	11000	IPDI	88	无法测定
11	11000	TDI	93	无法测定
12	11000	H12MDI	93	无法测定

实施例 13

于具有六个加热区的双螺杆挤出机（Collin 公司，德国 Ebersberg）内，在氮气氛中，在第一加热区中按计量加入二异氰酸酯，并在第二加热区中按计量加入分子量为 3280 克 / 摩尔来自实施例 1 的氨基甲基封端的硅油。各加热区的温度分布由程序设置如下：第一区 45℃，第二区 100℃，第三区 150℃，第四区 140℃，第五区 140℃，第六区 130℃。转速为 50 转 / 分钟。以 304 毫克 / 分钟将二异氰酸酯（双(4-异氰酸酯基环己基)甲烷）按计量加入第一区中，并以 3.5 克 / 分钟将二氨基甲基封端的胺油按计量加入第二区中。在该挤出机的喷嘴处得到的聚二甲基硅氧烷 / 聚脲嵌段共聚物的软化温度为 105℃。

实施例 14:

类似于实施例 13，在氮气氛中，于具有六个加热区且具有温度分布（第一区 30℃，第二区 90℃，第三区 120℃，第四区 130℃，第五区 100℃，第六区 80℃，转速为 50 转 / 分钟）的双螺杆挤出机（Collin 公司，德国 Ebersberg）内，以 179 毫克 / 分钟将异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）按计量加入第一区中，并以 3.5 克 / 分钟将分子量为 3280 克 / 摩尔来自实施例 1 的二氨基甲基封端的硅油按计量加入第二区中。在该挤出机的喷嘴处得到的聚二甲基硅氧烷 / 聚脲嵌段共聚物的软化温度为 58℃。

实施例 15:

类似于实施例 13，在氮气氛中，于具有六个加热区且具有温度分布（第一区 30℃，第二区 100℃，第三区 170℃，第四区 180℃，第五区 160℃，第六区 130℃，转速为 50 转 / 分钟）的双螺杆挤出机（Collin 公司，德国 Ebersberg）内，以 111 毫克 / 分钟将 2,4-甲苯二异氰酸酯（TDI）按计量加入第一区中，并以 5.2 克 / 分钟将分子量为 11,000 克 / 摩尔的二氨基甲基封端的硅油按计量加入第二区中。在该挤出机的喷嘴处得到的聚二甲基硅氧烷 / 聚脲嵌段共聚物的软化温度为 107℃。

实施例 16:

将在由 80 毫升无水 THF 及 20 毫升二甲基乙酰胺组成的溶剂混合物中的 32 克分子量为 3280 克 / 摩尔来自实施例 1 的二氨基甲基封端的 PDMS 及 5 克分子量为 5200 克 / 摩尔的二羟基丙基-PDMS (Tegomer 2711, Th. Goldschmidt 股份公司) 装入具有滴液漏斗及回流冷凝器的 250 毫升烧瓶内。添加 3 滴二月桂酸二丁基锡之后, 在室温下滴入 2.5 克异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 在 20 毫升无水 THF 中的溶液, 然后在回流作用下煮沸 2 小时。将该溶液冷却之后, 通过滴入己烷使该聚合物沉淀。制得的共聚物的分子量为 78,000 克 / 摩尔, 其软化点为 42°C。

实施例 17:

将在由 80 毫升无水 THF 及 20 毫升二甲基乙酰胺组成的溶剂混合物中的 32 克分子量为 3280 克 / 摩尔的二氨基甲基封端的 PDMS 及 0.9 克的丁二醇装入具有滴液漏斗及回流冷凝器的 250 毫升烧瓶内。添加 3 滴二月桂酸二丁基锡之后, 在室温下滴入 4.5 克异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 在 20 毫升无水 THF 中的溶液, 然后在回流作用下煮沸 2 小时。将该溶液冷却之后, 通过滴入己烷使该聚合物沉淀。制得的共聚物的分子量为 63,000 克 / 摩尔。

比较实施例 18 (非本发明):

于具有六个加热区的双螺杆挤出机 (Collin 公司, 德国 Ebersberg) 内, 在氮气氛中, 将二(4-异氰酸酯基环己基)甲烷 (H12MDI) 按计量加入第一加热区中, 并将氨基丙基封端的胺油 (通过欧洲专利 EP 0 250 248 的平衡作用制得, 分子量为 3250 克 / 摩尔) 按计量加入第二加热区中。各加热区的温度分布由程序设置如下: 第一区 30°C, 第二区 100°C, 第三区 150°C, 第四区 180°C, 第五区 170°C, 第六区 140°C。转速为 50 转 / 分钟。以 304 毫克 / 分钟将二异氰酸酯按计量加入第一区中, 并以 3.5

克 / 分钟将胺油 (3250 克 / 摩尔) 按计量加入第二区中。在该挤出机的喷嘴处得到的聚二甲基硅氧烷 / 聚脲嵌段共聚物的软化温度为 133°C。

比较实施例 19 (非本发明):

类似于实施例 13, 在氮气氛围中, 于具有六个加热区且具有温度分布 (第一区 30°C, 第二区 100°C, 第三区 170°C, 第四区 160°C, 第五区 130°C, 第六区 130°C, 转速为 50 转 / 分钟) 的双螺杆挤出机 (Collin 公司, 德国 Ebersberg) 内, 以 179 毫克 / 分钟将异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 按计量加入第一区中, 并以 3.5 克 / 分钟将氨基丙基封端的胺油 (通过欧洲专利 EP 0 250 248 的平衡作用制得, 分子量为 3250 克 / 摩尔) 按计量加入第二区中。在该挤出机的喷嘴处得到的聚二甲基硅氧烷 / 聚脲嵌段共聚物的软化温度为 110°C。

实施例	类型	二异氰酸酯	软化范围 [°C]	肖氏 A	100%模量 [MPa]	臭味	颜色
13	氨基甲基	H12MDI	105	31	0.7	轻微	透明, 无色
14	氨基甲基	IPDI	60	25	0.5	轻微	透明, 无色
18	氨基丙基	H12MDI	133	39	1.1	刺激	透明, 黄色
19	氨基丙基	IPDI	110	33	0.7	刺激	透明, 淡黄色

上述实施例表明, 该以氨基甲基封端的 PDMS 为主要成分的定量异氰酸酯材料具有更低的软化范围、更低的 100%模量、更低的肖氏 A 硬度、更淡的固有颜色及更淡的固有臭味。