



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101688045 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 200880021492. 5

C08L 69/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 03

C08L 83/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 77/04 (2006. 01)

11/821, 568 2007. 06. 22 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 12. 22

CN 1133310 A, 1996. 10. 16, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1181764 A, 1998. 04. 25, 全文.

PCT/US2008/065645 2008. 06. 03

CN 1478804 A, 2004. 03. 03, 全文.

(87) PCT申请的公布数据

JP 11012472 A, 1999. 01. 19, 全文.

W02009/002668 EN 2008. 12. 31

US 5214119 A, 1993. 05. 25, 全文.

US 4701511 A, 1987. 10. 20, 全文.

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

审查员 张雨竹

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 奥德蕾·A·舍曼 大卫·S·海斯

斯蒂芬·A·约翰逊

蒂莫西·J·埃布林克

杰弗里·O·埃姆斯兰德

丹尼·L·弗莱明

(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 戚秋鹏

(51) Int. Cl.

C08L 51/04 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书44页

(54) 发明名称

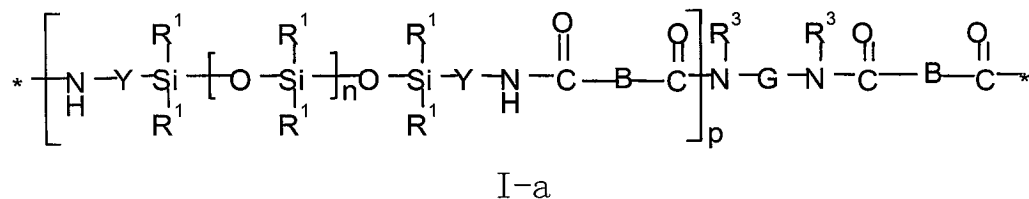
含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分与有机聚合物的混合物

(57) 摘要

本发明涉及含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的材料和有机聚合物的混合物。

1. 一种混合物, 包含:

至少一种包含至少两个式 I-a 的重复单元的共聚物:



其中:

至少 50% 的 R^1 基团为甲基, 并且余下的 R^1 基团选自 C_{2-10} 烷基、卤代烷基、苯基、乙烯基、或者被 C_{1-10} 烷基、 C_{1-10} 烷氧基或卤素取代的苯基; 其中, 所述卤代烷基包括具有 1 至 3 个卤素原子和 3 至 10 个碳原子的氯代烷基和氟代烷基;

每个 Y 独立地为 C_{1-10} 亚烷基;

G 为式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团所得的二价残基;

R^3 为氢或烷基, 或 R^3 与 G 以及它们共同连接的氮一起形成杂环基团;

每个基团 B 为共价键;

n 独立地为 5 至 1500 的整数; 并且

p 为 1 至 10 的整数; 和

至少一种有机聚合物, 该有机聚合物为可热熔融加工的热塑性物质, 其中, 所述可热熔融加工是指所述有机聚合物会在式 I-a 的聚二有机硅氧烷化合物熔融和流动的温度下熔融和流动;

其中所述至少一种有机聚合物不是包含至少两个式 I-a 的重复单元的共聚物、不是增粘树脂并且不是纤维形式的尼龙; 并且

其中所述混合物不出现在两层之间的界面处, 并且

其中, 所示星号 “*” 表示式 I-a 的重复单元与 I-a 的另一个重复单元的连接位点。

2. 根据权利要求 1 所述的混合物, 其中所述共聚物的每个 R^1 为甲基。

3. 根据权利要求 1 所述的混合物, 其中 Y 为具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的混合物, 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 为至少 2 的第二重复单元。

5. 根据权利要求 1 所述的混合物, 其中所述共聚物的 G 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、聚二有机硅氧烷或者它们的组合。

6. 根据权利要求 1 所述的混合物, 其中所述共聚物的 n 为至少 40。

7. 根据权利要求 1 所述的混合物, 其中所述共聚物的 R^3 为氢。

8. 一种包含根据权利要求 1 所述的混合物和至少一种增粘材料的组合物。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物, 其中所述增粘材料是硅酸盐树脂或有机增粘剂。

10. 一种包含根据权利要求 1 所述的混合物和一种或多种不可热熔融加工的添加剂的组合物。

11. 一种减振约束层构造物, 包括至少一个具有劲度的基材和至少一个包含根据权利要求 8 所述的增粘组合物的层, 其中所述增粘组合物固着到所述基材上。

12. 一种减振复合材料, 包括柔性基材, 该基材上涂覆有根据权利要求 1 所述的混合

物。

13. 一种双向减振约束层构造物,包括至少两个刚性构件和根据权利要求 8 所述的增粘组合物,每个刚性构件具有与另一刚性构件的宽阔表面接近而近距离隔开的宽阔表面,其中所述增粘组合物包含在所述近距离隔开的刚性构件之间并粘附于所述构件上。

14. 一种压敏粘合剂制品,包括柔性基材和涂覆在该基材上的根据权利要求 8 所述的增粘组合物。

15. 一种压敏粘合剂制品,包括包含根据权利要求 1 所述的混合物、具有非粘性表面和粘性表面的层。

16. 一种防粘涂覆制品,包括柔性基材和涂覆于该基材上的根据权利要求 1 所述的混合物。

17. 一种制品,包括根据权利要求 1 所述的混合物。

18. 根据权利要求 17 所述的制品,还包括基材,其中所述包含所述共聚物的混合物在邻近该基材的层中。

19. 根据权利要求 18 所述的制品,还包括第一基材和第二基材,其中所述包含所述共聚物的混合物在设置在所述第一基材和所述第二基材之间的层中。

20. 一种多层膜,包括一个或多个包含根据权利要求 1 所述的混合物的层。

21. 一种制备根据权利要求 1 所述的混合物的方法,其中所述方法包括:

将至少一种含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分和至少一种有机聚合物连续提供到容器中;

将组分混合以形成混合物;和

将所述混合物从所述容器传送出来。

22. 根据权利要求 21 所述的方法,其中所述混合是在无溶剂的条件下进行。

23. 一种制备根据权利要求 1 所述的混合物的方法,其中所述方法包括:

连续提供用于制备至少一种聚二有机硅氧烷-聚酰胺的反应物组分和至少一种不与该反应物组分反应的有机聚合物;

将组分混合;

使所述反应物组分反应以形成聚二有机硅氧烷酰胺链段的共聚物,

和

将所得混合物从所述反应器传送出来。

含有聚二有机硅氧烷－聚酰胺的组分与有机聚合物的混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有聚二有机硅氧烷－聚酰胺的材料与有机聚合物的混合物，具体地讲涉及可用作塑料、防粘表面、压敏粘合剂、热熔粘合剂、减振组合物等的混合物。

背景技术

[0002] 硅氧烷聚合物具有独特的特性，所述特性主要来自硅氧烷键的物理和化学特性。这些性质包括低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外线辐射性、低表面能和疏水性、对许多气体的高度可渗透性、以及生物相容性。然而，硅氧烷聚合物通常缺乏抗拉强度。

[0003] 硅氧烷聚合物的低抗拉强度可通过形成嵌段共聚物而得到改善。一些嵌段共聚物包含“软”硅氧烷聚合嵌段或链段，以及多种“硬”嵌段或链段的任一种。聚二有机硅氧烷－聚酰胺和聚二有机硅氧烷－聚酰胺是示例性的嵌段共聚物。

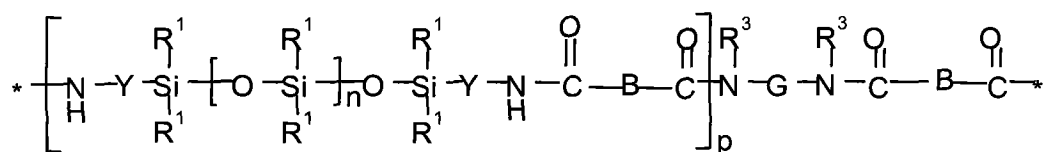
[0004] 聚合物组分的混合物已用于各种应用。当将丙烯酸压敏粘合剂与热塑性弹性体熔融混一起，并随后挤出涂覆到各种基材上时，发现了剥离粘合性能提高。已将聚二有机硅氧烷－聚酰胺与介电聚合物在溶剂中混合，以形成用作静电印刷方法的成像片的介电层，该成像片能容易地从之后施加的色粉释放出来。但是，只有当聚二有机硅氧烷－聚酰胺含有至少 50 重量%的非聚二有机硅氧烷硬链段时才能得到良好的图象。仍存在着对其他具有各种性质和应用的聚合物混合物的需求。

发明内容

[0005] 本发明提供一混合物，其包括：

[0006] 至少一种包含至少两个式 I-a 的重复单元的共聚物；

[0007]



I-a

[0008] 其中：

[0009] 每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基、或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；

[0010] 每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合；

[0011] G 为式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团所得的二价残基；

[0012] R^3 为氢或烷基，或者 R^3 与 G 以及它们共同连接的氮一起形成杂环基团；

[0013] 每个基团 B 独立地为共价键、具有 4-20 个碳原子的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或者它们的组合；

[0014] n 独立地为 0 至 1500 的整数 ; 并且

[0015] p 为 1 至 10 的整数 ; 和

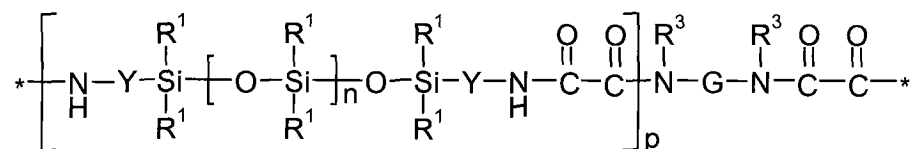
[0016] 至少一种选自可热熔融加工的热塑性物质、可热熔融加工的弹性体热固性物质、有机硅聚合物和它们的混合物的有机聚合物 ;

[0017] 其中所述至少一种有机聚合物不是包含至少两个式 I-a 的重复单元的共聚物、不是增粘树脂并且不是纤维形式的尼龙 ; 并且

[0018] 其中所述混合物不出现在两层之间的界面处。

[0019] 在某些实施例中, 所述共聚物包含至少两个式 I-b 的重复单元 :

[0020]



I-b

[0021] 且其中所述至少一种有机聚合物不是包含至少两个式 I-b 的重复单元的共聚物。

[0022] 在某些实施例中, 所述共聚物的每个 R^1 为甲基。在某些实施例中, 所述共聚物的至少 50% 的 R^1 基团是苯基、甲基、或者它们的组合。

[0023] 在某些实施例中, 所述共聚物的每个 Y 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基、与具有 1-10 个碳原子的亚烷基键合的亚苯基、或者与具有 1-10 个碳原子的第一亚烷基和具有 1-10 个碳原子的第二亚烷基键合的亚苯基。在某些实施例中, Y 为具有 1-4 个碳原子的亚烷基。

[0024] 在某些实施例中, 所述共聚物具有其中 p 等于 1 的第一重复单元和其中 p 为至少 2 的第二重复单元。

[0025] 在某些实施例中, 所述共聚物的 G 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、聚二有机硅氧烷或者它们的组合。

[0026] 在某些实施例中, 所述共聚物的 n 为至少 40。

[0027] 在某些实施例中, 所述共聚物的 R^3 为氢。

[0028] 在某些实施例中, 本发明的混合物还可与至少一种增粘材料组合。在某些实施例中, 所述增粘材料是硅酸盐树脂或者有机增粘剂。

[0029] 在某些实施例中, 本发明的混合物还可与不可热熔融加工的添加剂组合。

[0030] 在某些实施例中, 本发明提供减振约束层构造物, 其包括至少一个具有硬度的基材和至少一个包含本文所述增粘组合物的层, 其中所述增粘组合物固定到所述基材上。在某些实施例中, 本发明提供减振复合材料, 包括柔性基材, 所述柔性基材上涂覆有本发明混合物。

[0031] 在某些实施例中, 本发明提供包括至少两个刚性构件和本文所述增粘组合物的双向减振约束层构造物, 每个刚性构件具有与另一刚性构件的宽阔表面接近而近距离隔开的宽阔表面, 其中所述增粘组合物包含在近距离隔开的刚性构件之间并粘附于构件上。

[0032] 在某些实施例中, 本发明提供压敏粘合剂制品, 其包括柔性基材和涂覆在该基材上的本文所述增粘组合物。

[0033] 在某些实施例中,本发明提供压敏粘合剂制品,其包括由本文所述混合物制成的、一面为非粘性而另一面为粘性的层。

[0034] 在某些实施例中,本发明提供防粘涂覆制品,其包括柔性基材和涂覆在该基材上的本文所述混合物。

[0035] 在某些实施例中,本发明提供包括本文所述混合物的制品。在某些实施例中,所述制品还包括基材,其中所述包括共聚物的混合物在邻近该基材的层中。在某些实施例中,所述制品还包括第一基材和第二基材,其中所述包括共聚物的混合物在设置在第一基材和第二基材之间的层中。

[0036] 在某些实施例中,本发明提供多层膜,其包括一个或多个包含本文所述混合物的层。

[0037] 在某些实施例中,本发明提供制备混合物的方法,其中所述方法包括:将至少一种含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分和至少一种有机聚合物连续提供到容器中;将各组分混合形成混合物;和将该混合物从该容器传送出来。

[0038] 在某些实施例中,混合是在基本上无溶剂的条件下进行。

[0039] 在某些实施例中,本发明提供制备混合物的方法,其中所述方法包括:连续提供用于制备至少一种聚二有机硅氧烷-聚酰胺的反应物组分和至少一种不与该反应物组分反应的有机聚合物;将各组分混合;使反应物组分发生反应形成带聚二有机硅氧烷酰胺链段的共聚物;和将所得混合物从反应器传送出来。

[0040] 这些热塑性混合物可设想用于多种应用:在密封剂、粘合剂中,作为纤维的材料,作为塑料添加剂,例如作为抗冲改性剂或阻燃剂,作为消泡剂制剂的材料,作为高性能聚合物(热塑性塑料、热塑性弹性体、弹性体),作为电子元件的包装材料,在绝缘材料或屏蔽材料中,在电缆护套中,在防污材料中,作为擦洗、清洁或打磨产品的添加剂,作为身体护理组合物的添加剂,作为木材、纸张和板材的涂层材料,作为脱模剂,作为如隐形眼睛等医疗应用中的生物相容性材料,作为纺织纤维或纺织织物的涂层材料,作为如皮革和毛皮等天然物质的涂层材料;例如作为膜的材料和作为光敏系统的材料,例如用于平板印刷技术、光学数据保护或光学数据传输。

[0041] 定义

[0042] 出现在说明书和权利要求书中的术语“包含”及其变型不具有限制性含义。

[0043] 单词“优选的”和“优选地”指在某些情况下,可提供某些有益效果的本发明实施例。然而,在相同的情况或其它情况下,也可以优选其它实施例。此外,对一个或多个优选实施例的详述并不意味着不可使用其它实施例,且并无意于将其它实施例排除在本发明范围之外。

[0044] 术语“一个”和“所述”可与“至少一个”互换使用,以指一个或多个所描述的成分。

[0045] 本文所用的术语“或”通常按其意义应用,包括“和/或”,除非上下文清楚表明并非如此。

[0046] 术语“和/或”意指所列要素的一个或全部,或所列要素的任何两个或更多个的组合。

[0047] 术语“烯基”是指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。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 2-20 个碳原子。在

一些实施例中,所述烯基包含 2 至 18、2 至 12、2 至 10、4 至 10、4 至 8、2 至 8、2 至 6、或 2 至 4 个碳原子。示例性烯基包括乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。

[0048] 术语“烷基”是指为烷烃基团的一价基团,所述烷烃是饱和烃。烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,通常具有 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。

[0049] 术语“亚烷基”指为烷烃基团的二价基团。亚烷基可以是直链的、支链的、环状的、或它们的组合。亚烷基通常具有 1-20 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 (alkylene) 的基团中心可在同一碳原子 (即次烷基 (alkylidene)) 或不同碳原子上。

[0050] 术语“烷氧基”是指式 -OR 的单价基团,其中 R 为烷基。

[0051] 术语“烷氧基羰基”指式 -(CO)OR 的单价基团,其中 R 为烷基,(CO) 表示羰基,其中碳以双键连接氧。

[0052] 术语“芳烷基”指式 -R^a-Ar 的单价基团,其中 R^a 为亚烷基,Ar 为芳基。也就是说,芳烷基是被芳基取代的烷基。

[0053] 术语“亚芳烷基”指式 -R^a-Ar^a- 的二价基团,其中 R^a 为亚烷基,Ar^a 为亚芳基 (即亚烷基与亚芳基键合)。

[0054] 术语“芳基”指芳族的和碳环状的单价基团。所述芳基可具有一至五个与芳环相连或稠合的环。其它环结构可以是芳族的、非芳族的、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、蒎基、萘基、茚基、蒽基、菲基、蒽基、芘基、茈萘基和茈萘基。

[0055] 术语“亚芳基”指碳环状的和芳族的二价基团。所述基团具有一至五个相连、稠合的环或它们组合。其它环结构可以是芳族的、非芳族的、或它们的组合。在一些实施例中,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,所述亚芳基可以是亚苯基。

[0056] 术语“芳氧基”指式 -OAr 的单价基团,其中 Ar 为芳基。

[0057] 术语“羰基”指式 -(CO)- 的二价基团,其中碳原子以双键与氧原子连接。

[0058] 术语“卤素”指氟、氯、溴或碘。

[0059] 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。

[0060] 术语“杂亚烷基”是指包含至少两个通过硫、氧或 -NR- 连接的亚烷基的二价基团,其中 R 为烷基。所述杂亚烷基可以为直链的、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。

[0061] 术语“乙二酰基”指式 -(CO)-(CO)- 的二价基团,其中每个 (CO) 表示羰基。

[0062] 术语“乙二酰基氨基”和“氨基乙二酰基”可互换使用,指式 -(CO)-(CO)-NH- 的二价基团,其中每个 (CO) 表示羰基。

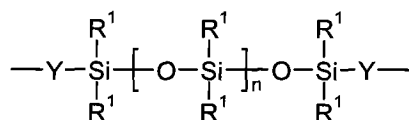
[0063] 术语“氨基乙二酰基氨基”是指式 -NH-(CO)-(CO)-NR^d- 的二价基团,其中每个 (CO)

表示羰基, R^d 为氢、烷基, 或者与它们所共同连接的氮一起为杂环基的一部分。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。

[0064] 术语“聚合物”和“聚合物材料”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”指制备聚合物材料的工艺, 所述聚合材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等。术语“共聚物”和“共聚物材料”是指由至少两种单体制得的聚合物材料。

[0065] 术语“聚二有机硅氧烷”是指下式的二价链段:

[0066]



[0067] 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; 下标 n 独立地为 0 至 1500 的整数。

[0068] 术语“室温”和“环境温度”可互换使用, 指 20°C 至 25°C 范围内的平均温度。

[0069] 除非另外指明, 否则用于说明书和权利要求书中的所有表示特征尺寸、数量和物理性质的数字应被理解为在一切情况下均受术语“约”修饰。因此, 除非有相反的指示, 否则所述数值是近似值, 这些近似值可以根据所期望的性质采用本文所公开的教导加以改变。

[0070] 上述本发明的发明内容并非意图描述到本发明的每个公开的实施例或每种具体实施方式。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通过系列的实例来提供指导, 这些实例可以以各种组合方式使用。在每一种情况下, 所述及的实例系列均仅充当一个代表性的组, 不应被理解为是排他性的系列。

具体实施方式

[0071] 本发明提供含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物和有机聚合物的混合物、制备所述混合物的方法、包含所述混合物的组合物以及它们的用途。聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物与多种有机聚合物混合, 包括可热熔融加工的热塑性聚合物(其可为弹性体或非弹性体)、可热熔融加工的弹性体热固性聚合物、有机硅聚合物或者它们的混合物。

[0072] $(AB)_n$ 类型的聚二有机硅氧烷-聚酰胺共聚物, 是下列物质的缩合反应产物: (a) 具有伯氨基或仲氨基的二胺与 (b) 具有至少一个聚二有机硅氧烷链段和至少两个二羧酰胺酯基团(优选乙二酰基酰胺酯基团)的前体。所述共聚物具有聚硅氧烷的许多理想特征, 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、对许多气体的高度可渗透性。另外, 相比于聚硅氧烷, 所述共聚物可具有改进的机械强度和弹性体性质。至少一些所述共聚物是光学透明的, 具有低折射指数, 或者既光学透明又具有低折光指数。因此, 至少一些聚合物混合物具有相似的性质。

[0073] 聚合物混合物可以因为聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物和有机聚合物都能进行热熔融加工(即可通过加热到可流动的熔体状态进行加工)而为可热熔融加工的混合物。虽然热熔融加工对于某些实施例而言是优选的, 但它不是必需的, 因为这些组分(尽管它们是可热熔融加工的)可用溶剂来混合。

[0074] 这些组分在给定聚合物混合物或者含有该混合物的组合物中的相对量, 取决于所

追求的具体流变学性质和机械性质以及各个组分本身（例如，有机聚合物的分子量、聚二有机硅氧烷-聚酰胺共聚物的聚合度）。但是一般来说，优选的组合物含有至少 0.1 重量%（wt-%）的有机聚合物和不超过 99.9wt-% 的所述聚合物。

[0075] 有机聚合物组分

[0076] 有机聚合物组分是可热熔融加工的热塑性聚合物（其可为弹性体或非弹性体）、可热熔融加工的弹性体热固性聚合物、有机硅聚合物或者它们的混合物，不包括本文所述的聚二有机硅氧烷化合物（例如，式 I-a 和 I-b 的那些）。所谓“可热熔融加工的”是指聚合物会在式 I-a 和 I-b 的聚二有机硅氧烷化合物熔融和流动的温度下熔融和流动。有机硅聚合物本身不是“可热熔融加工的”，因为它们通常是在室温下具有极低 T_g 值的流体聚合物，在室温和室温以上的温度下就能流动而不需要高温。

[0077] 有机聚合物可以与聚二有机硅氧烷-聚酰胺链段的共聚物进行溶剂混合或熔融混合。有机聚合物可以是含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分或者是不含聚二有机硅氧烷链段的聚合物；但是，它不是式 I-a 或 I-b 的聚二有机硅氧烷-聚酰胺化合物。

[0078] 在使用温度下，所述混合物通常具有至少两个域，一个是不连续的，另一个是连续的，因为含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分与有机聚合物一般是不可混溶的。当然，所述混合物可含有超过一种聚二有机硅氧烷-聚酰胺化合物和超过一种有机聚合物。

[0079] 热塑性材料通常是当被充分加热到它们的玻璃化转变点以上时能流动并且在冷却时会变成固体的材料。它们还可具有弹性体性质。

[0080] 这种混合物不包括增粘树脂作为有机聚合物，也不包括纤维形式的尼龙作为有机聚合物，不过可以使用其他形式的尼龙。此外，这种混合物不在两个层之间的界面处。

[0081] 通常被认为是非弹性体的可用于本发明的热塑性材料包括：例如聚烯烃，如全同立构聚丙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、极低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丁烯；非弹性体聚烯烃共聚物或三元共聚物，如乙烯/丙烯共聚物及其共混物；乙烯-醋酸乙烯共聚物，如可以商品名称 ELVAX 260 得自 DuPont Chemical Co.；乙烯-丙烯酸共聚物；乙烯-甲基丙烯酸共聚物，如可以商品名称 SURLYN 1702 得自 DuPont Chemical Co.；聚甲基丙烯酸甲酯；聚苯乙烯；乙烯-乙烯醇；聚酯；无定形聚酯；聚酰胺；氟化热塑性塑料，如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、氟化乙烯/丙烯共聚物和氟化乙烯/丙烯共聚物；卤化热塑性塑料，如氯化聚乙烯。任何单一热塑性材料可与至少一种含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分混合。或者，可使用热塑性材料的混合物。

[0082] 具有弹性体性质的热塑性材料通常称为热塑性弹性体材料。热塑性弹性体材料通常定义为这样的材料：以犹如它们是共价交联着的方式发挥作用，显示出高弹性和低蠕变，然而当被加热到它们的软化点以上时能流动。可用于本发明的热塑性弹性体材料包括例如线性的、径向的、星形的和锥形的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物（如可以商品名称 KRATON D1107P 得自 Shell Chemical Co., Houston, TX 的那些、和可以商品名称 EUROPRENE SOL TE 9110 得自 EniChem Elastomers Americas, Inc., Houston, TX 的那些）；线性苯乙烯-(乙烯-丁烯)嵌段共聚物（如可以商品名称 KRATON G1657 得自 Shell Chemical Co. 的那些）；线性苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物（如可以商品名称 KRATON G1657X 得自 Shell Chemical Co. 的那些）；线性的、径向的和星形的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物（如可以商品名称 KRATON D1118X 得自 Shell Chemical Co. 的那些、和可以商品名称 EUROPRENE

SOL TE 6205 得自 EniChem ElastomersAmericas, Inc. 的那些);聚醚酯(如以商品名称 HYTREL G3548 得自 DuPont 的那些);弹性体乙烯-丙烯共聚物;热塑性弹性体聚氨酯(如可以商品名称 MORTHANE URETHANE PE44-203 得自 Morton International, Inc., Chicago, IL 的那些);自发粘的或增粘的聚丙烯酸酯,包括可能含有其他共聚单体(例如丙烯酸异辛酯和 0 至 20 重量%的丙烯酸)的 C_3 - C_{12} 烷基酯;聚乙烯醚;聚- α -烯烃基热塑性弹性体材料,如式 $-(CH_2CHR)_x$ (其中 R 为含有 2 至 10 个碳原子的烷基)所表示的那些,和基于茂金属催化的聚- α -烯烃(如以商品名称 ENGAGE EG8200 获得的那些),乙烯/聚- α -烯烃共聚物(可得自 Dow Plastics Co., Midland, MI);以及聚二有机硅氧烷聚脲-聚氨酯(可以商品名称 GENIOMER 得自德国 Wacker Chemie AG)。

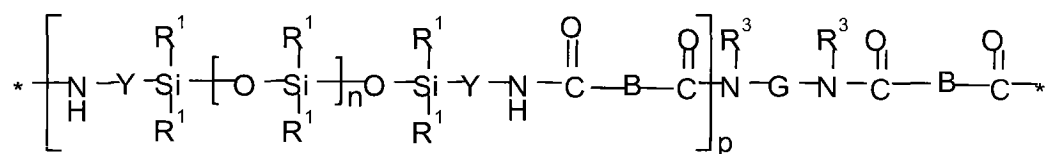
[0083] 热固性弹性体(即弹性体热固塑料)是这样的材料:在热的影响下,通过形成共价交联的热稳定网络,从可熔和可溶的材料不可逆地变成不可熔和不可溶的材料。可用于本发明的热固性弹性体包括:例如天然橡胶,如 CV-60(受控粘度级,可得自 Goodyear Chemical, Akron, OH)和 SMR-5(皱纹烟胶);丁基橡胶(如 Exxon Butyl 268,可得自 Exxon Chemical Co.);合成的聚异戊二烯(如可以商品名称 CARIFLEX IR309 得自荷兰 Royal Dutch Shell 的那些、和可以商品名称 NATSYN 2210 得自 Goodyear Tire and Rubber Co. 的那些);苯乙烯-丁二烯无规共聚物橡胶(可以商品名称 AMERIPOL 1011A 得自 BF Goodrich of Akron, OH 的那些);聚丁二烯;聚异丁烯(如可以商品名称 VISTANEX MM L-80 得自 Exxon Chemical Co. 的那些);聚氨酯(例如美国专利 No. 2,532,011 中公开的聚氨基甲酸十八烷基酯;无定形聚- α -烯烃,如 C_4 - C_{10} 线性或带支链聚- α -烯烃;含聚二有机硅氧烷-聚脲的组分(如美国专利 No. 5,214,119 中公开的组分))。

[0084] 合适的有机硅聚合物通常是流体,且可以是可固化的(通过掺入合适的官能团如羟基或者烯键式不饱和基团如丙烯酸酯基团来固化)或者基本上不可固化的。合适的有机硅流体的实例在例如国际公开 WO 97/40103、美国专利 No. 6,441,118、美国专利 No. 5,091,483 和美国专利公开 No. 2005/0136266 中有所描述。特别优选的有机硅聚合物是可湿固化的有机硅流体,例如羟基封端的聚二有机硅氧烷或者非反应性有机硅流体(如可以商品名称 47V1000 RHODORSIL 得自 Rhodia Silicones 的那些)。通常用于已知的有机硅密封和粘合剂组合物的任何羟基封端聚二有机硅氧烷都可用于本发明的组合物。合适的市售有机硅流体的实例包括可得自俄亥俄州 Lubrizol Corp. (商品名称 MASIL) 和 Wacker Chemie AG (德国) 的那些。

[0085] 含聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分

[0086] 可用于本发明混合物的线性聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物含有至少两个式 I-a 的重复单元:

[0087]



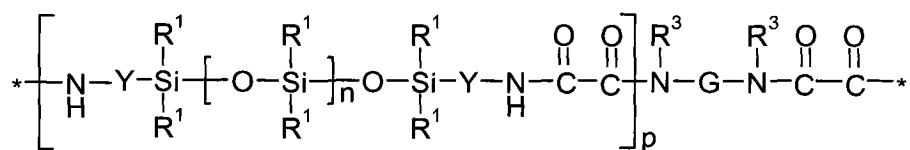
I-a

[0088] 在此式 (I-a) 中,每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、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。下标 n

独立地为 0 至 1500 的整数,下标 p 为 1 至 10 的整数。基团 G 为二价基团,是式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺减去两个 $-NHR^3$ 基团 (即氨基) 所得的残基单元,其中 R^3 为氢、烷基,或者当与 G 和与它所连接的氮一起时形成杂环基。每个 B 独立地为共价键、4 至 20 个碳的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或者它们的组合。当每个基团 B 为共价键时,式 I-a 的聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物称为聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物,且优选为以下所示的式 I-b。每个星号 (*) 表示所述重复单元与另一个基团 (例如式 I-a 的另一个重复单元) 的连接位点。

[0089] 可用于本发明混合物的优选的线性聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物含有至少两个式 I-b 的重复单元:

[0090]



I-b

[0091] 在此式 I-b 中,每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、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。下标 n 独立地为 0 至 1500 的整数,下标 p 为 1 至 10 的整数。基团 G 为二价基团,是式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺减去两个 $-NHR^3$ 所得的残基单元。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 R^3 与 G 和与它们共同连接的氮一起形成杂环基团 (如 $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪等)。每个星号 (*) 表示所述重复单元与共聚物中的另一个基团 (例如式 I-b 的另一个重复单元) 的连接位点。

[0092] 适合于式 I(I-a 或 I-b) 中的 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 的卤代烷基通常在相应烷基中只有一部分氢原子被卤素取代。示例性的卤代烷基包括具有 1 至 3 个卤素原子和 3 至 10 个碳原子的氯代烷基和氟代烷基。适合于 R^1 的烯基往往具有 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,或者被烷基 (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 R^1 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)。

[0093] 在一些实施例中,在式 I(I-a 或 I-b) 的一些重复单元中,至少 40%、优选至少 50% 的 R^1 基团为苯基、甲基或者它们的组合。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 R^1 基团可为苯基、甲基或者它们的组合。在一些实施例中,在式 I(I-a 或 I-b) 的一些重复单元中,至少 40%、优选至少 50% 的 R^1 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

R^1 基团可为甲基。余下的 R^1 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、或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基。

[0094] 式 I (I-a 或 I-b) 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。适宜的亚芳烷基通常包含与具有 1 至 10 个碳原子的亚烷基相键合的具有 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” 是指两个或更多个选自亚烷基和亚芳烷基的基团的组合。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。

[0095] 式 I (I-a 或 I-b) 中的每个下标 n 独立地为 0 至 1500 的整数。例如, 下标 n 可为最高 1000、最高 500、最高 400、最高 300、最高 200、最高 100、最高 80、最高 60、最高 40、最高 20 或最高 10 的整数。n 的值往往为至少 1、至少 2、至少 3、至少 5、至少 10、至少 20 或至少 40。例如, 下标 n 可在 40 至 1500、0 至 1000、40 至 1000、0 至 00、1 至 500、40 至 500、1 至 400、1 至 300、1 至 200、1 至 100、1 至 80、1 至 40 或 1 至 20 的范围。

[0096] 下标 p 为 1 至 10 的整数。例如, p 的值往往是最高 9、最高 8、最高 7、最高 6、最高 5、最高 4、最高 3 或最高 2 的整数。p 的值可在 1 至 8、1 至 6 或 1 至 4 的范围内。

[0097] 式 I (I-a 或 I-b) 中的基团 G 是式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物减去两个氨基 (即 $-NHR^3$ 基团) 所得的残基单元。该二胺可具有伯氨基或仲氨基。基团 R^3 为氢或烷基 (如具有 1 至 10、1 数值 6 或 1 数值 4 个碳原子的烷基); 或者 R^3 与 G 以及它们连接的氮一起形成杂环基团 (如 $R^3HN-G-NHR^3$ 为哌嗪)。在大多数实施例中, R^3 为氢或烷基。在许多实施例中, 该二胺的两个氨基都是伯氨基 (即两个 R^3 基团都是氢), 因此该二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。

[0098] 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、亚芳烷基或者它们的组合。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乙烯、含有至少 2 亚丙基单元的聚氧丙烯或它们的共聚物。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是亚苯基 - 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。组合可以是, 例如, 键合亚烷基的亚芳烷基 (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。

[0099] 在优选的实施例中, 聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺是聚二有机硅氧烷 - 聚乙二酰胺。聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺往往不含式 $-R^a-(CO)-NH-$ 的基团, 其中 R^a 为亚烷基。共聚物材料的

主链上的所有羰基氨基都是乙二酰基氨基（即 $-(CO)-(CO)-NH-$ 基团）的一部分。也就是说，共聚物材料主链上的任何羰基与另一个羰基键合，并且是乙二酰基的一部分。更具体地讲，聚二有机硅氧烷-聚酰胺具有多个氨基乙二酰基氨基基团。

[0100] 聚二有机硅氧烷-聚酰胺是线性的嵌段共聚物，可为弹性体材料。与许多通常被配制成脆性固体或硬塑料的已知聚二有机硅氧烷-聚酰胺不同的是，所述聚二有机硅氧烷-聚酰胺可配制成以共聚物的重量计包含 50 重量%以上的聚二有机硅氧烷链段。聚二有机硅氧烷-聚酰胺中的二有机硅氧烷的重量百分比可通过使用更高分子量的聚二有机硅氧烷链段来提高，以使得聚二有机硅氧烷-聚酰胺中的聚二有机硅氧烷链段大于 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%。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。

[0101] 一些聚二有机硅氧烷-聚酰胺可被加热到最高 200℃、最高 225℃、最高 250℃、最高 275℃或最高 300℃的温度，而材料又没有显著的降解。例如，若在热重分析仪中在空气存在下进行加热，在 20℃至 350℃的范围内以每分钟 50℃的速率扫描时，共聚物的重量损失往往低于 10%。另外，共聚物往往可在空气中在诸如 250℃的温度下加热 1 小时又没有明显的降解，这由冷却时没有可检测的机械强度损失所确证。

[0102] 式 I (I-a 或 I-b) 的共聚物材料的某些实施例可以是光学透明的。本文所用的术语“光学透明”是指对人的眼睛而言是透明的材料。光学透明的共聚物材料在 400 至 700nm 波长范围内往往具有至少 90%的光透射率、低于 2%的雾度、低于约 1%的不透明度。可采用（例如）ASTM-D 1003-95 方法来测定光透射率和雾度。

[0103] 另外，式 I (I-a 或 I-b) 的共聚物材料的某些实施例可具有低折射率。本文所用的术语“折射率”是指材料（如共聚物材料）的绝对折射率物，并且是自由空间中电磁辐射速度与所关注材料中电磁辐射速度的比率。所述电磁辐射是白光。可使用市购自例如 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。共聚物材料通常具有 1.41 至 1.50 范围内的折射率。

[0104] 聚二有机硅氧烷-聚酰胺可溶于许多普通的有机溶剂中，例如甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、脂族烃（例如，烷烃如己烷）或者它们的混合物。

[0105] 任选的添加剂

[0106] 可将功能组分、增粘剂、增塑剂和其他的特性改良剂掺入有机聚合物、聚二有机硅氧烷-聚酰胺链段的有机聚合物或者本发明混合物的两种组分中。优选的任选添加剂不是可热熔融加工的。也就是说，它们在可热熔融加工的有机聚合物和聚二有机硅氧烷-聚酰胺链段的有机聚合物会熔融和流动的温度下不会熔融和流动。

[0107] 功能组分包括：例如，抗静电添加剂、紫外光吸收剂 (UVAs)、受阻胺光稳定剂 (HALS)、染料、着色剂、颜料、抗氧化剂、增滑剂、低粘附性材料、导电材料、耐磨材料、光学元件、尺寸稳定剂、粘合剂、增粘剂、阻燃剂、磷光材料、荧光材料、纳米颗粒、防涂鸦剂、防露水剂、承重剂、硅酸盐树脂、热解法二氧化硅、玻璃小珠、玻璃泡、玻璃纤维、矿物纤维、粘土颗粒、有机纤维（例如尼龙、KEVLAR）、金属颗粒等等。这些任选添加剂可以以每 100 份有机聚合物和聚二有机硅氧烷-聚酰胺链段的聚合物组分的总和计最高达 100 份的量添加，前提条件是这些添加剂如果掺入和在掺入时不对最终聚合物产品的功能和官能性有害。其他的添加剂也可掺入到这些系统中，如光漫射材料、光吸收材料和荧光增白剂、阻燃剂、稳定剂、

抗氧化剂、相容剂、抗微生物剂（如氧化锌）、电导体、热导体（如氧化铝、氮化硼、氮化铝）和镍颗粒（包括有机和 / 或无机颗粒），或者它们的任何数量或组合。以上所列的功能组分也可掺入到聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺嵌段共聚物中，前提条件是这种掺入不会不利影响任何所得的产品至不可取的程度。

[0108] 可用于聚合物材料的增粘材料或增塑剂，优选在分子水平上可混溶于（例如可溶于）弹性体材料或热塑性弹性体材料的任何或所有的聚合物链段。这些增粘材料或增塑剂通常不可与含有聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺的组分混溶。当存在增粘材料时，以 100 重量份的聚合物材料计，它一般占 5 至 300 重量份、更通常最多 200 重量份。

[0109] 适合本发明的增粘剂的实例包括但不限于液体橡胶、烃树脂、松香、天然树脂如二聚化的或氢化的香脂和酯化的松香酸、聚萘烯、萘烯酚、苯酚 - 甲醛树脂以及松香酯。增塑剂的实例包括但不限于聚丁烯、石蜡油、凡士林和某些具有长脂族侧链的邻苯二甲酸酯（如邻苯二甲酸二（十三烷基）酯）。

[0110] 其他合适的增粘剂包括硅酸盐增粘树脂。合适的硅酸盐增粘树脂包括由以下结构单元构成的那些树脂：M（即单价 $R_3SiO_{1/2}$ 单元）、D（即二价 $R_2SiO_{2/2}$ 单元）、T（即三价 $RSiO_{3/2}$ 单元）和 Q（即四价 $SiO_{4/2}$ 单元）以及它们的组合。通常的示例硅酸盐树脂包括：MQ 硅酸盐增粘树脂、MQD 硅酸盐增粘树脂和 MQT 硅酸盐增粘树脂。这些硅酸盐增粘树脂的数均分子量往往在 100 至 50,000 的范围内、或者 500 至 15,000 的范围内，且通常具有甲基 R 基团。

[0111] MQ 硅酸盐增粘树脂是具有 $R_3SiO_{1/2}$ 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，每个所述 Q 单元与至少一个其他 Q 单元键合。一些 $SiO_{4/2}$ 单元（“Q”单元）与羟基键合，得到 $HO-SiO_{3/2}$ 单元（“TOH”单元），从而使硅酸盐增粘性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。

[0112] 这种树脂在例如 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 15 卷, John Wiley & Sons, New York, (1989), 第 265-270 页和美国专利 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。通常在溶剂中制备上述树脂。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。

[0113] 可按照美国专利 No. 2,676,182 (Daudt 等人) 中所述的二氧化硅水溶胶封端工艺（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 MQ 硅酸盐增粘树脂。这些改进的工艺往往包括将硅酸钠溶液浓度、和 / 或硅酸钠中的硅 - 钠比、和 / 或对被中和的硅酸钠溶液进行封端前的时间限制到通常比 Daudt 等人所公开的值更低的值。被中和的二氧化硅水溶胶往往用醇如 2-丙醇稳定，并在被中和后尽快地用 $R_3SiO_{1/2}$ 硅氧烷单元封端。可将 MQ 树脂上与硅键合的羟基（即，硅烷醇）的量降低至占所述硅酸盐增粘树脂重量的不大于 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硅酸盐增粘树脂反应来实现。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硅酸盐增粘树脂树脂反应，在这种情况下无需催化剂。

[0114] MQD 有机硅增粘树脂是具有 $R_3SiO_{1/2}$ 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, 如美国专利 No. 2, 736, 721 (Dexter) 中所教导。在 MQD 有机硅增粘树脂中, $R_2SiO_{2/2}$ 单元 (“D”单元) 的一些甲基 R 基团可用乙烯基 ($CH_2 = CH-$) 基团 (“DVi”单元) 取代。

[0115] MQT 硅酸盐增粘树脂是具有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元、 $SiO_{4/2}$ 单元和 $RSiO_{3/2}$ 单元 (“T”单元) 的三元共聚物, 如美国专利 No. 5, 110, 890 (Butler) 和日本公开 HE 2-36234 中所教导。

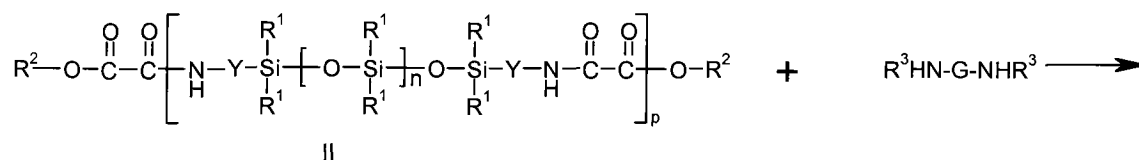
[0116] 合适的硅酸盐增粘树脂可从诸如 Dow Corning, Midland, MI、General Electric Silicones Waterford, NY 和 Rhodia Silicones, Rock Hill, SC 的来源商购获得。特别可用的 MQ 硅酸盐增粘树脂的实例包括商品名称为 SR-545 和 SR-1000 的那些树脂, 两者均可从 GE Silicones, Waterford, NY 商购获得。这种树脂通常在有机溶剂中供应, 可在本发明粘合剂的配方中直接应用。两种或更多种硅酸盐树脂的共混物可包含在粘合剂组合物中。

[0117] 制备聚二有机硅氧烷-聚酰胺共聚物的方法

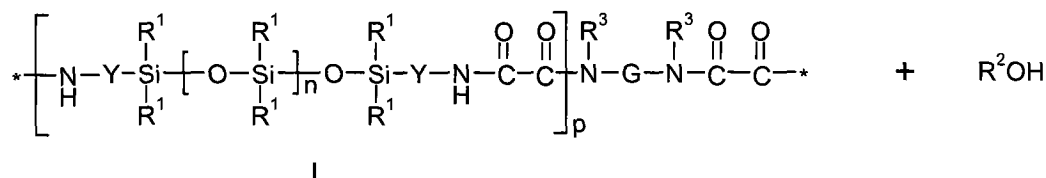
[0118] 具有式 I (I-a 或 I-b) 的重复单元的线性嵌段共聚物可例如如反应方案 A 中所示来制备。

[0119] 反应方案 A

[0120]



[0121]



[0122] 在这个反应方案中, 将式 II 的前体与具有两个伯氨基或仲氨基、两个仲氨基或者一个伯氨基和一个仲氨基的二胺在反应条件下混合。所述二胺通常具有式 $R^3HN-G-NHR^3$ 。通常将 R^2OH 副产物从所得的聚二有机硅氧烷-聚酰胺中除去。

[0123] 反应方案 A 中的二胺 $R^3HN-G-NHR^3$ 具有两个氨基 (即 $-NHR^3$)。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 R^3 与 G 和与它们共同连接的氮一起形成杂环基团 (例如, 二胺为哌嗪等)。在大多数实施例中, R^3 为氢或烷基。在许多实施例中, 所述二胺具有两个伯氨基 (即每个 R^3 基团是氢), 并且所述二胺具有式 $H_2N-G-NH_2$ 。所述二胺除两个氨基外的部分称为式 I (I-a 或 I-b) 中的基团 G。

[0124] 所述二胺有时被分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-亚芳烷基二胺的那些。所述二胺仅具有两个氨基, 因此所得的聚二有机硅氧烷-聚酰胺是这样的线性嵌段共聚物: 其往往是弹性体, 在高温下熔融, 且可溶于一些普通的有机溶剂。所述二胺不含具有超过两个伯氨基或仲氨基的聚胺。可存在不与式 II 的前体反应的叔胺。另外, 所述二胺不含任何羰基氨基基团。也就是说, 所述二胺不是酰胺。

[0125] 示例性的聚氧化烯二胺 (即 G 为杂亚烷基, 其中杂原子为氧) 包括但不限于可从

Huntsman, The Woodlands, TX 商购获得的、以下商品名称的那些:JEFFAMINE D-230(即平均分子量为 230g/ 摩尔的聚氧化丙烯二胺)、JEFFAMINE D-400(即平均分子量为 400g/ 摩尔的聚氧化丙烯二胺)、JEFFAMINE D-2000(即平均分子量为 2,000g/ 摩尔的聚氧化丙烯二胺)、JEFFAMINE HK-511(即平均分子量为 220g/ 摩尔的、同时具有氧乙烯基团和氧丙烯基团的聚醚二胺)、JEFFAMINE ED-2003(即平均分子量为 2,000g/ 摩尔的、聚环氧丙烷封端的聚乙二醇)和 JEFFAMINE EDR-148(即三乙二醇二胺)。

[0126] 示例性的亚烷基二胺(即, G 为亚烷基)包括(但不限于)乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺、2-甲基戊亚甲基-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'-二(氨基环己基)甲烷和 3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺。

[0127] 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,诸如亚烷基-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,诸如亚烷基-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。

[0128] 反应方案 A 中的式 II 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基氨基基团。基团 R¹、基团 Y、下标 n 和下标 p 同式 I(I-a 或 I-b)所述。每个基团 R² 独立地为烷基、卤代烷基、芳基,或者被烷基、烷氧基、卤素或烷氧羰基取代的芳基。式 II 的前体可包括单一化合物(即化合物都具有相同的 p 值和 n 值),或者可包括多种化合物(即化合物具有不同的 p 值、不同的 n 值或者不同的 p 值和 n 值)。n 值不同的前体具有不同长度的硅氧烷链。p 值至少为 2 的前体是链延长的。

[0129] 在一些实施例中,前体是其中下标 p 等于 1 的式 II 的第一化合物和其中下标 p 等于至少 2 的式 II 的第二化合物的混合物。所述第一化合物可包括具有不同 n 值的多种不同化合物。所述第二化合物可包括 p 值不同的、n 值不同的、或 p 值和 n 值都不同的多种化合物。以混合物中的第一化合物和第二化合物的重量总数计,所述混合物可包括至少 50 重量%的式 II 的第一化合物(即 p 等于 1)和不超过 50 重量%的式 II 的第二化合物(即 p 等于至少 2)。在一些混合物中,所述第一化合物以如下的量存在:占式 II 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%。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。

[0130] 混合物中式 II 的链延长前体的不同量可影响式 I(I-a 或 I-b)的弹性体材料的最终性质。也就是说,可有利地改变式 II 的第二化合物(即 p 等于至少 2)的量,以提供具有一系列性质的弹性体材料。例如,较高含量的式 II 的第二化合物可改变熔体流变性(例如,弹性体材料在作为熔体存在时可更容易流动)、改变弹性体材料的柔软性、降低弹性体材料的模量、或以上作用的组合。

[0131] 反应方案 A 可用多种式 II 的前体、多种二胺或它们的组合来进行。可将多种具有

不同平均分子量的前体与单一的二胺或者与多种二胺在反应条件下进行混合。例如,式 II 的前体可包括具有不同 n 值、具有不同 p 值或者同时具有不同 n 和 p 值的材料的混合物。多种二胺可包括:例如,为有机二胺的第一二胺和为聚二有机硅氧烷二胺的第二二胺。同样,可将单一的前体与多种二胺在反应条件下进行混合。

[0132] 对于某些实施例,式 II 的前体与二胺的摩尔比往往为 1 : 1。例如,所述摩尔比往往小于或等于 1 : 0.80、小于或等于 1 : 0.85、小于或等于 1 : 0.90、小于或等于 1 : 0.95 或小于或等于 1 : 1。所述摩尔比往往大于或等于 1 : 1.05、大于或等于 1 : 1.10 或者大于或等于 1 : 1.15。例如,所述摩尔比可在 1 : 0.80 至 1 : 1.20 的范围内、1 : 0.80 至 1 : 1.15 的范围内、1 : 0.80 至 1 : 1.10 的范围内、1 : 0.80 至 1 : 1.05 的范围内、1 : 0.90 至 1 : 1.10 的范围内或者 1 : 0.95 至 1 : 1.05 的范围内。

[0133] 对于某些实施例,式 II 的前体与二胺的摩尔比可小于 1 : 1.20 或者大于 1 : 0.80。例如,它可为 1 : 0.50、1 : 0.55、1 : 0.60、1 : 0.65、1 : 0.70 或 1 : 0.75,或者它可为 1 : 1.25、1 : 1.30 或 1 : 1.35。例如,所述摩尔比可在小于 1 : 1.20 直到 1 : 2.00 (包括 1 : 2.00 在内) 的范围内。或者,它可在大于 1 : 0.80 直到 1 : 0.50 (包括 1 : 0.50 在内) 的范围内。

[0134] 可采用改变所述摩尔比以例如改变总分子量,这可影响所得的共聚物的流变性。另外,可采用改变所述摩尔比来提供含乙二酰基氨基的端基或者氨基端基,这取决于哪个反应物以摩尔过量存在。

[0135] 式 II 的前体与二胺的缩合反应 (即反应方案 A),往往在室温下或者在高温如最高 250°C 的温度下进行。例如,所述反应可在室温下或者在最高 100°C 的温度下进行。在其他实例中,所述反应在至少 100°C、至少 120°C、或至少 150°C 的温度下进行。例如,所述反应温度通常在 100°C 至 220°C、120°C - 220°C、或 150°C - 200°C 的范围内。所述缩合反应通常在小于 1 小时、小于 2 小时、小于 4 小时、小于 8 小时、或小于 12 小时内完成。

[0136] 反应方案 A 可在存在或不存在溶剂的条件下进行。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,将所有的反应物和所有的产物保留在溶液中。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。

[0137] 可在反应结束时将任何存在的溶剂从所得的聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺中除去。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。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。

[0138] 在溶剂不存在的情况下进行反应方案 A 会是理想的,因为在反应结束时只有挥发性副产物 R^2OH 需要除去。另外,与反应物和产物都不相容的溶剂会导致不完全反应和低聚合度。

[0139] 任何合适的反应器或工艺都可用来根据反应方案 A 制备共聚物材料。反应可用间歇工艺、半间歇工艺或连续工艺进行。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。示例性的半批量方法可在连续搅拌的管、槽或流化床中实施。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)

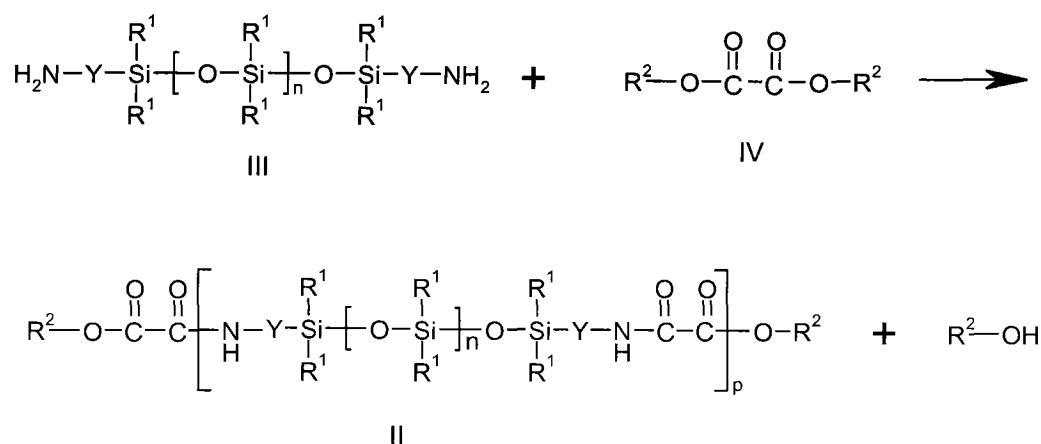
中进行。

[0140] 在许多工艺中,将各组分定量,然后混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定量。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,并进行浇注、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。然后可任选将部分或完全聚合的材料转变成粒子、小滴、粒料、股段、股线、带状物、棒、管、膜、片材、共挤出膜、网材、非织造物、微复制结构物或者其他的连续或不连续的形状,然后再转化成固体聚合物。任何这些步骤可在加热下或不加热下进行。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。

[0141] 反应方案 A 中式 II 的含聚二有机硅氧烷的前体可通过任何已知的方法制备。在一些实施例中,可依照反应方案 B 来制备此前体。

[0142] 反应方案 B

[0143]



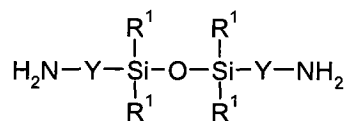
[0144] 在惰性气氛下,使式 III 的聚二有机硅氧烷二胺(p 摩尔)与摩尔数过量(大于 p+1 摩尔)的式 IV 的草酸酯反应,以制备具有式 II 的包含聚二有机硅氧烷的前体和 R²-OH 副产物。在这个反应中 R¹、Y、n 和 p 同之前对式 II-a 或 I-b) 的描述。式 IV 中的每个 R² 独立地为烷基、卤代烷基、芳基,或者被烷基、烷氧基、卤素或烷氧羰基取代的芳基。根据反应方案 B 的式 II 前体制备,在本申请人的受让人的共同待审美国专利公开号 2007-0149745(Leir 等人)中有进一步的描述。

[0145] 可由任何已知的方法制备反应方案 B 中式 III 的聚二有机硅氧烷二胺,并且其可具有任何适宜的分子量,诸如 700 至 150,000 克/摩尔范围内的平均分子量。适合的聚二有机硅氧烷二胺以及制备聚二有机硅氧烷二胺的方法在(例如)美国专利 No. 3,890,269(Martin)、4,661,577(JoLane 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从例如 Shin Etsu Silicones of America, Inc. (Torrance, CA) 和 Gelest Inc. (Morrisville, PA) 商购获得。

[0146] 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

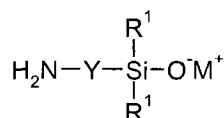
聚二有机硅氧烷二胺。一种所述的方法涉及在反应条件和惰性气氛下混合以下物质：(a) 具有下式的胺官能化末端封阻剂：

[0147]



[0148] 其中 Y 和 R¹ 同式 I (I-a 或 I-b) 所定义；(b) 环状硅氧烷，其足以与胺官能化末端封阻剂反应形组分子量小于 2,000g/ 摩尔的聚二有机硅氧烷二胺；和 (c) 下式的无水氨基烷基硅烷醇酸盐：

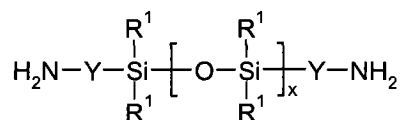
[0149]



[0150] 其中 Y 和 R¹ 同式 I (I-a 或 I-b) 中所定义，M⁺ 为钠离子、钾离子、铯离子、铷离子或四甲基铵离子。持续进行反应，直至消耗掉基本上所有的胺官能化末端封阻剂，然后加入额外的环状硅氧烷以增加分子量。通常缓慢的加入（如滴加）另外的环状硅氧烷。反应温度通常控制在 80℃ 至 90℃ 的范围内，反应时间为 5 至 7 小时。所得聚二有机硅氧烷二胺可具有高纯度（如小于 2 重量%、小于 1.5 重量%、小于 1 重量%、小于 0.5 重量%、小于 0.1 重量%、小于 0.05 重量%、或小于 0.01 重量%的硅烷醇杂质）。可采用改变具有胺官能化末端封阻剂与环状硅氧烷的比例来改变如式 III 的所得聚二有机硅氧烷二胺的分子量。

[0151] 另一种制备式 III 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，混合以下物质：(a) 下式的胺官能化末端封阻剂：

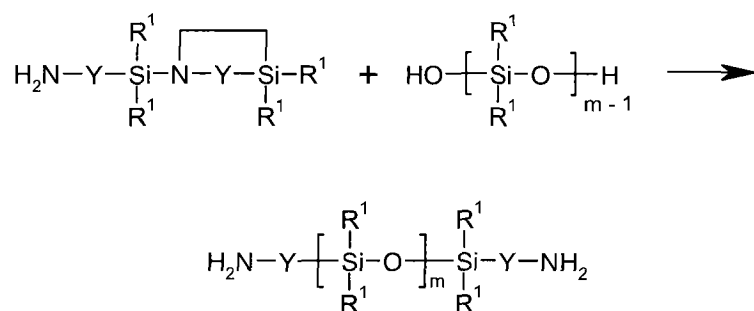
[0152]



[0153] 其中 R¹ 和 Y 同式 I (I-a 或 I-b) 所定义，且其中下标 x 等于 1 至 150 的整数；(b) 环状硅氧烷，其足以获得平均分子量大于胺官能化末端封阻剂的平均分子量的聚二有机硅氧烷二胺；和 (c) 选自氢氧化铯、硅烷醇酸铯、硅烷醇酸铷、聚硅氧烷醇酸铯、聚硅氧烷醇酸铷以及它们的混合物的催化剂。持续进行反应，直至消耗掉基本上所有的胺官能化末端封阻剂。此方法进一步描述于美国专利 No. 6,355,759 B1 (Sherman 等人) 中。此工序可用于制备任何分子量的聚二有机硅氧烷二胺。

[0154] 另一种制备式 III 的聚二有机硅氧烷二胺的方法在美国专利 No. 6,531,620 B2 (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反应。

[0155]



[0156] 基团 R^1 和 Y 同对式 I (I-a 或 I-b) 所描述。下标 m 为大于 1 的整数。

[0157] 聚二有机硅氧烷二胺的实例包括但不限于：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，以及它们的混合物。

[0158] 在反应方案 B 中，在惰性气氛下，式 IV 的草酸酯与式 III 的聚二有机硅氧烷二胺反应。在式 IV 的草酸酯中的两个 R^2 基团可相同或不同。在一些方法中，两个 R^2 基团是不同的，并且在反应方案 B 中具有与式 III 的聚二有机硅氧烷二胺的不同反应性。

[0159] 基团 R^2 可以是烷基、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。适合于 R^2 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氧基连接（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 R^2 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，诸如甲基、乙基或正-丙基）、烷氧基（如具有 1 至 4 个碳原子的烷氧基，诸如甲氧基、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，诸如甲氧基羰基、乙氧基羰基或丙氧基羰基）取代。

[0160] 可通过（例如）使式 $\text{R}^2\text{-OH}$ 的醇与草酰氯反应来制备反应方案 B 中的式 IV 草酸酯。可商购获得的式 IV 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（五氟苯基）、1-(2,6-二氟苯基)-2-(2,3,4,5,6-五氯苯基)草酸酯和草酸二（2,4,6-三氯苯基）。

[0161] 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化学计量摩尔比 $(p+1) : p$ 。所述摩尔比往往大于 2 : 1、大于 3 : 1、大于 4 : 1 或者大于 6 : 1。缩合反应通常是在各组分混合后在惰性气氛下和室温下进行。

[0162] 用于制备式 II 的前体的缩合反应（即反应方案 B）可在存在或不存在溶剂的情况下进行。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）。

[0163] 在反应方案 A 中与二胺反应前先将过量的草酸酯从式 II 的前体中除去，往往有利于形成光学透明的聚二有机硅氧烷-聚酰胺。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)加热至最多 150℃、最多 175℃、最多 200℃、最多 225℃、或最多 250℃ 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。式 II 的前体化合物往往在 200℃ 至 250℃ 或更高范围内的温度下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。

[0164] 反应方案 B 中所示的缩合反应的副产物为醇(即, R^2-OH 为醇)。基团 R^2 往往限于具有 1 至 4 个碳原子的烷基、具有 1 至 4 个碳原子的卤代烷基、或者芳基(如苯基),其能形成可容易通过在不超过约 250℃ 的温度下加热除去(例如蒸发掉)的醇。当将反应混合物加热至足以除去式 IV 的过量草酸酯的温度时,上述醇也可以被除去。

[0165] 制备组合物和构造物的工艺

[0166] 本发明所公开的组合物和构造物可通过本领域公知的溶剂基工艺、通过无溶剂工艺或者通过前两种工艺的组合进行制备。

[0167] 本领域技术人员可预料到,针对特定应用的最佳材料要随以下因素而变:含聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分的结构和比例、有机聚合物的结构和比例、任选的引发剂结构以及是否添加任何功能组分、添加剂或者性质改良剂。

[0168] 有机聚合物通常是作为熔融流加到含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分中或者加到含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分的反应物之一中。有时,在含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分(1)作为粒料、(2)作为反应物或者(3)作为来自第二容器的单独熔融流加入之前,聚合物材料需要在单独的容器中先进行熔化。优选单独容器的时候的实例包括:例如当(1)添加剂优选集中在有机聚合物中、(2)有机聚合物需要高加工温度和(3)有机聚合物包括弹性体热固性材料的时候。

[0169] 在形成混合物的过程中,各种组分的添加顺序是重要的。如果有机聚合物基本上不与之前所述用于制备聚二有机硅氧烷-聚酰胺的反应物(例如二胺)反应,则可使用任何添加顺序。可将含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分添加到有机聚合物中,反之亦然,或者可在有机聚合物存在下制备含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分。但是,如果有机聚合物可与用于制备含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分的反应物反应,则有机聚合物必须在这种组分形成后添加。而且,如果加工有机聚合物所需的温度会降解含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分,则优选将有机聚合物在单独的容器中充分加热到可加工状态,然后加到含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分的熔融流中。

[0170] 其他的添加剂如增塑材料、增粘材料、颜料、填充剂、引发剂等通常可在工艺中的任何时间点添加,因为它们往往不与反应物反应,但是它们通常在大量的含聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分形成后添加。

[0171] 属非热塑性弹性体材料的有机聚合物当与含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分混合时,前者通常需要特殊的条件才能进行熔融加工。两种使得非热塑性弹性体材料可熔融加工的方法是:(1)通过用增粘材料或增塑材料将它们溶胀来降低它们的表观熔体粘度,或者(2)如美国专利 No. 5, 539, 033 中所述对材料进行碾磨。

[0172] 有四个工艺考虑因素会影响无溶剂工艺所制备的混合物的最终性质。第一,含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分是在溶剂工艺中制备还是在基本上无溶剂工艺中制备,可影响到该含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分的性质。第二,含有聚二有机硅氧烷-聚酰

胺的组分如果被暴露于过热的热量和剪切中,可发生降解。第三,含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分如何与有机聚合物混合,会影响到混合物的稳定性。第四,用该混合物制成的制品的形态结构,由各工艺参数的相互作用和混合物中各组分的特征所决定。

[0173] 在第一个考虑因素中,含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分可事先通过溶剂工艺或无溶剂工艺制备,或者可在有机聚合物的存在下制备。以上公开了在溶剂中制备含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分的方法。在基本上无溶剂的条件中制备含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分的方法会导致含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分分子量较高。

[0174] 在第二个考虑因素中,含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分如果在剪切条件下过分加热,特别是在氧存在下过分加热,会发生降解。含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分当在有机聚合物存在下制备时,特别是当混合物在惰性气氛下制备时,该组分暴露于极少量的热量和剪切。在第三个考虑因素中,含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分如何与有机聚合物混合,会影响到混合物的稳定性。聚二有机硅氧烷通常与大多数其他聚合物材料不可混溶。但是,本发明人发现,很多聚合物和含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分当两者都处于熔融状态时,它们可混一起。必须注意的是,使一种组分软化所需的条件不能使另一组分发生降解。优选地,混合温度应当高于混合物的混合和传送温度但低于含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分的降解温度的温度。所述聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物通常可经受最多 250℃或更高的高温,而不会有明显的降解。

[0175] 任何在其中各组分可得到充分加热并在熔融状态下混合的容器,都适合于制备本发明的混合物。

[0176] 在第四考虑因素中,加工步骤会影响用本发明的混合物制成的制品的形态。由于含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分与有机聚合物一般不可混溶,混合物通常具有至少两个域,一个是不连续的,另一个是连续的。构成微量相(minor phase)的组分通常形成不连续域,其形状从类球状到椭圆状到带状到纤维状。构成大量相(major phase)的组分通常形成包围不连续域的连续域。混合物在成形为制品如膜或涂层时如果经受足够的剪切力或延伸力,则混合物的不连续域通常会伸长。如果至少一种组分在使用温度下具有充分的粘度,以防止伸长的域在混合物不再处于延伸力或剪切力时会松弛而变成球形,则不连续域通常保持伸长。伸长的形态往往是稳定的直到混合物再次被加热到各组分的软化点。

[0177] 虽然可以使用溶剂基工艺和无溶剂工艺来制备本发明的混合物,但可能有一些情况是优选将这两种工艺进行组合。在后一情形中,含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分可通过溶剂基工艺制备,随后进行干燥并与有机聚合物熔融混合。

[0178] 制品类型

[0179] 本发明的聚合物混合物和含有这些混合物的组合物,可根据具体的配方用于制备多种制品。这些制品可例如用作防粘膜、光学膜和滤光片、漫射光学制品、加工助剂、光学压敏粘合剂、压敏粘合带、压敏转移带、压敏医疗胶带(包括例如透皮药物递送装置)、橡胶增韧制品或者直接压在所需的制品上的压敏粘合剂涂层。它们还可用作例如热熔粘合剂、非织造网、防水膜、防涂鸦膜、铸造背衬、减振材料、消声材料、医疗背衬、条带背衬、密封剂、反射型偏光片、反射材料(包括红外辐射反射材料)和透过性膜。它们可成形为无衬膜、涂覆在载体基材上和/或可掺入到多层膜中的一层或多层中。

[0180] 本发明的聚合物混合物和含有这些混合物的组合物可用于熔融加工助剂。表面改

性、滑动助剂、相容剂、折射指数改性剂、抗冲改性剂、光学改性剂、流变学改性剂、渗透性改性剂、抗水改性剂、纤维处理材料以赋予完美光滑度改性剂、润滑性改性剂、粘着性改性剂（例如降低粘着性）和触感改性剂。

[0181] 本发明的聚合物混合物和含有这些混合物的组合物，视所用的具体配方而定，可以是压敏粘合材料、热活化粘合剂、减振材料和非粘合材料。为应用非粘合减振材料，要求使用粘结剂，即视所需的具体使用几何结构而将减振材料附加到约束层和 / 或共振结构的材料。

[0182] 可将本发明的聚合物混合物和含有这些混合物的组合物从溶剂浇注成膜，模制或压印成各种形状，或者挤出成膜。可将它们成形为各种制品，例如包括含有混合物的层和一个或多个任选的基材的制品，所述混合物含有聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺共聚物。例如，包含聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺共聚物的混合物可在邻近第一基材的层中，或者设置在第一基材和第二基材之间。也就是说，制品可按以下顺序安排：第一基材、含有包含聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺共聚物的混合物的层和第二基材。本文所用的术语“邻近”是指第一层与第二层接触，或者接近第二层放置，但是一个或多个附加层使其与第二层分开。

[0183] 压敏粘合剂制品是通过用公知的热熔融或溶剂涂覆工艺施加压敏粘合剂来制备。任何可使用的合适基材包括但不限于例如布和纤维 - 玻璃布、敷金属膜和箔、聚合物膜、非织造物、纸和聚合物涂层纸以及泡沫塑料背衬。聚合物膜包括但不限于聚烯烃，如聚丙烯、聚乙烯、低密度聚乙烯、线性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，如以商品名称 KAPTON 所获得的那些。通常从无规取向的纤维制成的非织造物包括但不限于尼龙、聚丙烯、乙烯 - 醋酸乙烯酯共聚物、聚氨酯、人造丝等等。泡沫塑料背衬包括但不限于丙烯酸类树脂、有机硅、聚氨酯、聚乙烯、氯丁橡胶和聚丙烯，且可以是填充的或非填充的。分层的背衬如聚乙烯 - 铝膜复合材料也是合适的。

[0184] 在压敏带的情况中，这些材料通常是这样应用：首先制作条带构造物，其包括涂覆在背衬上的一层压敏粘合材料。随后可将压敏粘合剂涂层的暴露表面施加到某个表面（之后可将粘合剂涂层从该表面剥离），或者直接施加到所需的基材。

[0185] 一些压敏粘合剂制品使用防粘衬垫，即转移带，它可这样制作的：将组合物涂覆在两个衬垫之间，而这两个衬垫都涂布有防粘涂层。防粘衬垫通常包含聚合物材料如聚酯、聚乙烯、聚烯烃等，或者防粘涂布纸或聚乙烯涂布纸。优选地，每个防粘衬垫首先用针对本发明所用的粘合材料的防粘材料涂布或打底。当混合物含有大量的增粘性的含有聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺的组分时，可用的防粘衬垫包括适用于有机硅粘合剂的那些。一个实例是欧洲专利公开 No. 433070 中所述的聚氟聚醚涂覆衬垫。其他可用的防粘衬垫防粘涂层组合物在欧洲专利公开 No. 378420、美国专利 4,889,753 和欧洲专利公开 No. 311262 中有所描述。市售的衬垫和组合物包括可以商品名称 SYL-OFF Q2-7785 氟有机硅防粘涂层得自 Dow Corning Corp., Midland, MI 的那些；X-70-029NS 氟有机硅防粘涂层，可得自 Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA；可以商品名称 S TAKE-OFF2402 氟有机硅防粘衬垫得自 Release International, Bedford Park, IL 的那些等。

[0186] 本发明的聚合物混合物和含有这些混合物的组合物还可用于医疗应用，包括透皮药物递送装置在内。透皮药物递送装置设计用来将治疗有效量的药物递送到和递送通过患者的皮肤。透皮药物递送能提供显著的优点；与注射不同的是，它是非侵入性的；与口服给

药不同的是,它避免了肝脏首过代谢,它使得胃肠道的作用减至最低,而且它能提供稳定的血液水平。

[0187] 本发明的聚合物混合物和含有这些混合物的组合物还可用于压敏粘合剂,该压敏粘合剂容易贴附到经准备的和未经准备的表面,尤其是金属、聚烯烃膜和含氟聚合物膜,从而提供高度适形的连续界面间有机硅涂层,该涂层能防止环境污染物的侵入,包括那些对未受保护的表面进行腐蚀性攻击的污染物。压敏粘合剂通常由以下材料所组成:含有保护性聚二有机硅氧烷-聚酰胺的压敏粘合剂混合物和任选屏障或边缘粘合剂、适形屏障材料或背衬材料层,或者这些材料的组合。对于一些应用来说,优选的是背衬不会屏蔽电场线,这使得敞形结构背衬比例如聚乙烯或PVC的实心膜更优选。当贴附一些表面时,能更好地匹配表面形貌的锥形或凸置的粘合剂层可能更优选。

[0188] 本发明的聚合物混合物和含有这些混合物的组合物还可用作热缩管的压敏粘合剂或热熔粘合剂。这些构造物能提供可经受热缩操作过程中所经历的高温的单一制品,和在冷却后提供环境密封。这些材料的流变性、热稳定性、粘着性和透明度使得它们尤其适合于这个应用。

[0189] 本发明的聚合物混合物和含有这些混合物的组合物还可涂覆到差异防粘衬垫上,即,在衬垫的一侧上涂覆有第一防粘涂层,在对侧上涂覆有第二防粘涂层的防粘衬垫。两个防粘涂层优选具有不同的剥离值。例如,一个防粘涂层可具有5克/cm的剥离值(也就是说,将1cm宽的带材从该涂层上剥离下来需要5克的力),而第二防粘涂层可具有15克/cm的剥离值。可将材料涂覆在具有较高剥离值的防粘衬垫涂层上。所得的条带可卷绕成卷。在将条带展开的过程中,压敏粘合剂粘附到具有较高剥离值的防粘涂层上。将条带施加到基材后,可将防粘衬垫去除,以暴露粘合剂表面供进一步使用。

[0190] 热熔粘合剂是可用将来将非粘合表面粘结在一起成为复合材料的组合物。在施加到基材的过程中,热熔粘合剂应具有充分的流动性,以将表面完全湿润而不留下空隙,即使表面是粗糙的。因此,粘合剂在施加时必须是低粘度的。但是,粘结性粘合剂通常凝固成固体以产生足够的内聚强度,以在压力条件下保持粘附于基材。

[0191] 对于热熔粘合剂而言,从流体到固体的转变可通过几种方式来实现。首先,热熔粘合剂可以是当被加热时会软化和熔化,而当冷却时再次变硬的热塑性塑料。这样的加热会导致充分高的流动性,以实现成功的湿润。或者,可将热熔粘合剂溶解于这样的溶剂或载体中:该溶剂或载体能将粘合剂的粘度降低到足以使得可以进行令人满意的湿润,并在该溶剂或载体除去时粘合剂粘度得到提高。如有必要,可将这种粘合剂进行热活化。

[0192] 本发明的聚合物混合物和含有这些混合物的组合物也可单独用作减振材料,即游离层处理,或者可与加劲层(stiff layer)联用,即作为约束层处理的一部分。减振材料如果夹在要减振的结构/装置和相对加劲的层如薄金属片之间,会得到最有效的使用。这迫使该粘弹性材料在面板振动时因剪切而变形,从而比当材料因延伸和压缩而变形时(出现在游离层处理中)消散多得多的能量。优选地,约束层构造物由一个或多个加劲层和一个或多个减振材料层的层合物组成。

[0193] 约束层构造物可通过几种工艺制作。在一个工艺中,通过本领域熟知的常规溶液涂覆技术或热熔涂覆技术,在防粘衬垫上涂覆一层减振材料。将所得的粘弹性材料层转移到加劲背衬而粘附于该背衬,从而提供约束层构造物。在另一个工艺中,通过本领域熟知

的常规溶液涂覆技术或热熔融涂覆技术,在加劲背衬上直接涂覆一层减振材料。在每种情形中,都是然后将约束层构造物附加到需要减振的结构上。倘若约束层仅通过粘弹性材料界面固着到振动结构,即没有机械附件,则该构造物可以以任何方式贴附。当该结构随后在内部施加或外部施加的力量影响下发生振动时,振动得到衰减。

[0194] 本发明减振材料的另一个应用是在双向减振单元中,如 Neilsen, E. J. 等人,“Viscoelastic Damper Overview For Seismic and Wind Applications,”Structural Engineering Association of California, Tahoe Olympiad, 1994 年 10 月中所描述。双向减振或大位移减振 (large displacement damping) 是将结构如建筑物的亚声速振荡变换成粘弹性材料的剪切变形,以衰减该结构的振荡。在这个应用中,具有最大减振能力的材料优选在使用温度下其剪切储存模量 G' 为 $6.9 \times 10^3 \text{Pa}$ 至 $3.45 \times 10^7 \text{Pa}$,更优选 $3.45 \times 10^4 \text{Pa}$ 至 $1.4 \times 10^7 \text{Pa}$,最优选 $3.45 \times 10^5 \text{Pa}$ 至 $6.9 \times 10^6 \text{Pa}$,且在使用温度和频率范围内具有尽可能高的 $\tan \delta$ 。所述材料还优选在其温度和频率的使用范围内具有至少 100% 的拉伸延伸率,或者至少 100% 的剪切应变能力。

[0195] 当减振材料具有压敏粘合性质时,该材料通常不用额外的粘结剂就能粘附到加劲层。但是,有时有必要使用高强度粘合剂的薄层(例如厚度在 $20\text{--}50 \mu\text{m}$) 将本发明的减振组合物粘结到该结构,所述高强度粘合剂例如丙烯酸粘合剂、环氧树脂粘合剂或有机硅粘合剂,它们都是本领域技术人员所熟知的。

[0196] 对于大多数应用,减振材料层的厚度为至少 0.01mm 直到 100mm ,更优选 0.05 至 100mm 。减振材料可通过本领域熟知的任何技术施加,如通过喷涂、浸涂、刮涂或帘涂或者通过模制、层合、浇注或挤出来施加。

[0197] 如上所述,加劲层是本发明约束层减振构造物的必要部分。加劲层的合适材料优选具有劲度为减振材料(即储存模量)的至少 100 倍的劲度,所述加劲层劲度是以延伸率测量。所需的加劲层劲度可通过调整这个层的厚度来改变,例如 25 微米到 5 厘米,视加劲层的模量而定。用于约束层构造物的合适加劲材料的实例包括:例如,金属,如铁、钢、镍、铝、铬、钴和铜以及它们的合金;加劲聚合物材料,如聚苯乙烯、聚酯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚碳酸酯、聚酰亚胺和聚环氧化物;纤维增强塑料,如玻璃纤维增强的、陶瓷纤维增强的和金属纤维增强的聚酯;玻璃以及陶瓷。

[0198] 本发明的减振组合物可用于多种要求在宽广温度和频率范围内有效减振的应用,额外的要求是在指定温度范围内最小和/或最大模量要求也得到满足。往往期望最大减振区域(即衰减因子接近最大值的点)出现在所需减振温度和频率范围的中央。为特定应用设计最佳减振材料,要求了解以下方面对减振性能的作用:聚二有机硅氧烷-聚酰胺链段的共聚物、有机聚合物、硅酸盐树脂、任选的聚二有机硅氧烷-寡聚酰胺链段的共聚物和填充剂,以及每种上述物质的浓度。

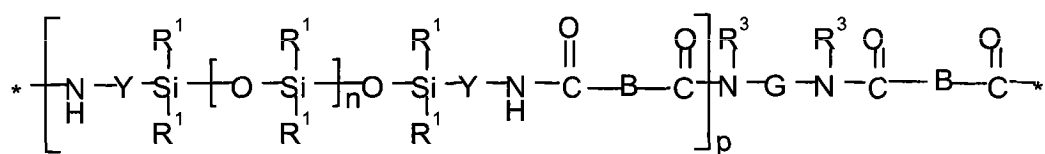
[0199] 在具有压敏粘合性质的减振材料的情形中,这些材料通常是这样施加的:首先制作条带构造物,其包括涂覆在两个衬垫之间的一层减振材料,而至少一个衬垫涂覆有防粘材料。具有压敏粘合剂质的本发明减振材料能很好地粘附于聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃(如聚乙烯和聚丙烯)和特氟隆,后两类材料在传统上知道是难以用粘合剂粘结的材料。

[0200] 本发明提供以下实施例:

[0201] 1. 一种混合物,包含:

[0202] 至少一种包含至少两个式 I-a 的重复单元的共聚物；

[0203]



I-a

[0204] 其中：

[0205] 每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基、或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；

[0206] 每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合；

[0207] G 为式 $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$ 的二胺减去两个 $-\text{NHR}^3$ 基团所得的二价残基；

[0208] R^3 为氢或烷基，或者 R^3 与 G 以及它们共同连接的氮一起形成杂环基团；

[0209] 每个基团 B 独立地为共价键、4 至 20 个碳的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或它们的组合；

[0210] n 独立地为 0 至 1500 的整数；并且

[0211] p 为 1 至 10 的整数；和

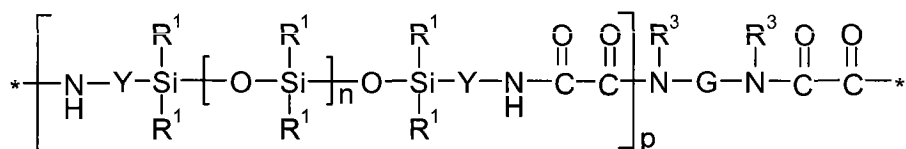
[0212] 至少一种选自可热熔融加工的热塑性物质、可热熔融加工的弹性体热固性物质、有机硅聚合物和它们的混合物的热有机聚合物；

[0213] 其中所述至少一种有机聚合物不是包含至少两个式 I-a 的重复单元的共聚物、不是增粘树脂且不是纤维形式的尼龙；并且

[0214] 其中所述混合物不出现在两层之间的界面。

[0215] 2. 根据实施例 1 所述的混合物，其中所述共聚物包含至少两个式 I-b 的重复单元；

[0216]



I-b

[0217] 且其中所述至少一种有机聚合物不是包含至少两个式 I-b 的重复单元的共聚物。

[0218] 3. 根据实施例 1 或实施例 2 所述的混合物，其中所述共聚物的每个 R^1 为甲基。

[0219] 4. 根据实施例 1 或实施例 2 所述的混合物，其中所述共聚物的至少 50% 的 R^1 基团为苯基、甲基或者它们的组合。

[0220] 5. 根据实施例 1 至 4 中任一个所述的混合物，其中所述共聚物的每个 Y 为具有 1 至 10 个碳原子的亚烷基、与具有 1 至 10 个碳原子的亚烷基键合的亚苯基、或者与具有 1 至 10 个碳原子的第一亚烷基和具有 1 至 10 个碳原子的第二亚烷基键合的亚苯基。

[0221] 6. 根据实施例 5 所述的混合物，其中 Y 为具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基。

[0222] 7. 根据实施例 1 至 6 中任一个所述的混合物，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 为至少 2 的第二重复单元。

[0223] 8. 根据实施例 1 至 7 中任一个所述的混合物,其中所述共聚物的 G 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、亚芳烷基、聚二有机硅氧烷或者它们的组合。

[0224] 9. 根据实施例 1 至 8 中任一个所述的混合物,其中所述共聚物的 n 为至少 40。

[0225] 10. 根据实施例 1 至 9 中任一个所述的混合物,其中所述共聚物的 R^3 为氢。

[0226] 11. 一种包含实施例 1 至 10 中任一个的混合物和至少一种增粘材料的组合物。

[0227] 12. 根据实施例 11 所述的组合物,其中所述增粘材料是硅酸盐树脂或有机增粘剂。

[0228] 13. 根据实施例 1 至 12 中任一个所述的混合物或组合物,其还包含一种或多种不可热熔融加工的添加剂。

[0229] 14. 一种减振约束层构造物,其包括至少一个具有一定劲度的基材和至少一个包含实施例 11 的增粘组合物的层,其中所述增粘组合物固着到所述基材。

[0230] 15. 一种减振复合材料,包括柔性基材,该基材上涂覆有实施例 11 至 13 中任一个的组合物或者实施例 1 至 10 中任一个的混合物。

[0231] 16. 一种双向减振约束层构造物,包括至少两个刚性构件和实施例 11 至 13 中任一个的增粘组合物,每个刚性构件具有与另一刚性构件的宽阔表面接近而近距离隔开的宽阔表面,其中所述增粘组合物包含在近距离隔开的刚性构件之间并粘附于构件上。

[0232] 17. 一种压敏粘合剂制品,包括柔性基材和涂覆在该基材上的实施例 11 至 13 中任一个的增粘组合物。

[0233] 18. 一种压敏粘合剂制品,包括包含实施例 1 至 10 中任一个的混合物或者实施例 11 至 13 中任一个的组合物、具有非粘性表面和粘性表面的层。

[0234] 19. 一种防粘涂覆制品,包括柔性基材和涂覆于该基材上的实施例 1 至 10 中任一个的混合物或者实施例 11 至 13 中任一个的组合物。

[0235] 20. 一种制品,包括实施例 1 至 10 中任一个的混合物或者实施例 11 至 13 中任一个的组合物。

[0236] 21. 根据实施例 20 所述的制品,还包括基材,其中所述包含共聚物的混合物或组合物在邻近该基材的层中。

[0237] 22. 根据实施例 21 所述的制品,还包括第一基材和第二基材,其中所述包含所述共聚物的混合物或组合物在设置在所述第一基材和所述第二基材之间的层中。

[0238] 23. 一种多层膜,包括一个或多个包含实施例 1 至 10 中任一个的混合物或实施例 11 至 13 中任一个的组合物层。

[0239] 24. 一种制备实施例 1 至 10 中任一个的混合物或者实施例 11 至 13 中任一个的组合物方法,其中所述方法包括:将至少一种含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分和至少一种有机聚合物连续提供到容器;将各组分混合形成混合物;和将该混合物从该容器传送出来。

[0240] 25. 根据实施例 24 所述的方法,其中所述混合是在基本上无溶剂的条件下进行。

[0241] 26. 一种制备实施例 1 至 10 中任一个的混合物或者实施例 11 至 13 中任一个的组合物方法,其中所述方法包括:连续提供用于制备至少一种聚二有机硅氧烷-聚酰胺的反应物组分和至少一种不与该反应物组分反应的有机聚合物;将组分混合;使所述反应物

组分发生反应以形成聚二有机硅氧烷酰胺链段的共聚物,和将所得混合物从反应器传送出来。

[0242] 前述内容按照本发明人在现有记述的情况下可以预见的实施例描述了本发明,然而

[0243] 目前尚未预见但能想象到的本发明的修改形式仍可能代表其等同物。

[0244] 实例

[0245] 这些实例仅仅是说明性目的,并不旨在限制所附的权利要求的范畴。除非另有说明,否则实例中的所有份数、百分比、比率等均是按重量计。除非另有指明,所用的溶剂和其他试剂获自 Sigma-Aldrich Chemical Company ;Milwaukee, Wisconsin。

[0246] 缩写表

[0247]

缩写或商品名称	说明
14K PDMS 二胺	平均分子量为约 14,000g/ 摩尔的聚二有机硅氧烷二胺,按美国专利 No. 5,214,119 中所述制备
THF	四氢呋喃
DEO	草酸二乙酯
硅化多涂层牛皮纸衬垫	经 Sn 催化的硅化多涂层牛皮纸衬垫,其一侧容易剥离,另一侧剥离难度中等,自 Loparex Inc., Willowbrook, IL.
MORTHANE	热塑性弹性体聚氨酯,可得自 Morton International, Inc., Chicago, IL
CRYSTAR PC	无定形 PET-CPET 树脂,包括诸如 Crystar. RTM. 5005,得自 E. I. du Pont de Nemours and Company (DuPont)
PEN	3M 公司生产的聚合物,包含乙二醇与 2,6- 萘二甲酸二甲酯的反应产物
CoPEN	3M 公司生产的聚合物,包含乙二醇与 2,6- 萘二甲酸二甲酯和对苯二甲酸二甲酯的反应产物
SPS-Questra MA405	SPS 均聚物,间同立构聚苯乙烯,得自 Dow Chemical Co.
MAKROLON PC3158	聚碳酸酯,得自 Bayer MaterialScience

[0248]

Exxon 129.24	低密度聚乙烯树脂, 得自 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX
Exxon EXACT 5181	线性低密度聚乙烯树脂, 得自 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX
mLDPE	中线性低密度聚乙烯, 得自 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX
ENGAGE 8200	基于聚- α -烯烃的热塑性弹性体材料, 如乙烯/聚- α -烯烃共聚物, 得自 Dow Plastics Co. of Midland, MI
KRATON G1657	线性苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物, 得自 Shell Chemical Co.
PRIMACOR 1410	PRIMACOR 1410 共聚物是一种乙烯-丙烯酸共聚物, 得自 Dow Plastics
PVC	PVC 白树脂, 得自 Alphagary Corp., Leonminster, MA
PLA	Natureworks LLC 3051D 树脂, 得自 Natureworks LLC., Blair, 美国内布拉斯加州
SURLYN 1705-1	离聚物树脂, 由生产商 E. I. DuPont and Company 市售

[0249] 确定当量重量的滴定方法

[0250] 向广口瓶中加入 10 克(精确称重)的制备性实例 1 的化合物。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 倍范围内的 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)的盐酸滴定混合物至黄色滴定终点。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)等于前体的样本重量除以前体的当量数。

[0251] 聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物的特性粘度(IV)

[0252] 平均特性粘度(IV)是用 Canon-Fenske 粘度计(型号 50P296), 在 30°C 的四氢呋喃(THF)溶液中, 在 0.2 克/分升(g/dL)的浓度下, 在 30°C 下进行测量。发现, 在浓度为 0.1 至 0.4g/dL 的范围内时, 本发明的材料的特性粘度基本上与浓度无关。平均特性粘度为 3 次或多次操作的平均值。用于确定平均特性粘度的任何变量在具体实例中列出。

[0253] 制备性实例 1

[0254] 将 14K PDMS 二胺样品(830.00 克)放入 2 升的 3 颈树脂烧瓶中, 该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)。将此反应混合物在室温下搅拌大约一小时, 然后在 80°C 下搅拌 75 分钟。将反应烧瓶配上蒸馏转接头和接收器。将反应混合物在真空(133

帕,1托)下120℃加热2小时,然后130℃加热30分钟,直到不再能够收集到馏出物为止。将反应混合物冷却到室温,从而得到式I产物化合物。澄清的低粘度液体的气相色谱分析显示,没有残留可检测量的草酸二乙酯。用¹H NMR和滴定法测定酯当量重量,前者测出当量重量等于7,916克/当量,后者测出当量重量等于8,272克/当量。

[0255] 制备性实例 2

[0256] 向20℃10加仑(37.85升)不锈钢反应容器中,装入18158.4克的14K乙基乙二酰基酰胺基丙基封端的聚二甲基硅氧烷(滴定分子量=14,890,以类似于制备性实例1中描述的方式制备,体积作相应调整)。使容器处于搅拌(75转/分钟(rpm))条件下,并用氮气流和真空吹扫15分钟。然后将釜在25分钟时间里加热到80℃。将乙二胺(73.29克,GFSCchemicals)在真空下装入釜中,接着装入73.29克的甲苯(也是真空下装入)。然后将釜加压到1psig(6894Pa),并加热到120℃的温度。30分钟后,将釜加热到150℃。一旦达到150℃的温度,将釜在5分钟时间里排气。使釜经受真空(大约65mmHg,8665Pa)40分钟,以除去乙醇和甲苯。接着将釜加压至2psig(13789Pa),然后将粘性的熔融聚合物排放到特氟隆涂覆的盘中,并使其冷却。然后,将冷却的有机硅聚乙二酰胺产物(聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物)研磨成细粒。

[0257] 制备性实例 3

[0258] 本实例按制备性实例2制备,不同的是1.0摩尔%的乙二胺(EDA)用三(2-氨基乙基)胺取代。这个材料的IV测出为1.37g/dL(于THF中)。

[0259] 制备性实例 4

[0260] 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。用氮气吹扫烧瓶15分钟,在搅拌下缓慢加入5k PDMS二胺(平均分子量为约5,000g/摩尔的聚二甲基硅氧烷二胺,按美国专利No. 5,214,119中的实例2所述制备)(2,028.40克,分子量=4,918)。在室温下8小时后,给反应烧瓶装配蒸馏转接头和接收器,将内容物在真空(1托,133Pa)下搅拌并加热至150℃达4小时,直到不再能够收集到馏出物为止。将残留的液体冷却至室温,得到2,573克草酰氨基酯封端的产物。澄清的低粘度液体的气相色谱分析显示,没有残留可检测量的草酸二乙酯。测定分子量,通过¹H NMR测定的分子量=5,477克/摩尔,通过滴定测得的当量重量为2,573克/摩尔和2,578克/摩尔。

[0261] 制备性实例 5

[0262] 向20℃的10加仑(37.85升)不锈钢反应容器中,装入40磅的制备性实例4所得的材料。使容器经受搅拌(80rpm),并用氮气流和真空吹扫15分钟。将反应器用氮气加压到5磅/平方英寸,并在25分钟时间里加热到90℃。向反应器加入乙二胺(0.44磅)。接着加入80克的甲苯。接着,将反应器加热到105℃的温度,在5分钟时间里将反应器缓慢卸压。然后使反应器经受真空(大约20mmHg,2666Pa)1小时,以除去乙醇和甲苯。接着将反应器再加压到2psig(13789Pa),使粘稠的熔融产物排到特氟隆涂覆的盘中,让其冷却。然后将冷却的有机硅聚乙二酰胺产物研磨成细粒。测得这个材料的IV为1.135g/dL(在THF中)。

[0263] 制备性实例 6

[0264] 本实例按制备性实例2制备,不同的是3.0摩尔%的乙二胺(EDA)用三(2-氨基

乙基)胺取代。

[0265] 制备性实例 7

[0266] 向 20℃ 10 加仑 (37.85 升) 不锈钢反应容器中,装入 18158.4 克的 5K 乙基乙二酰胺基丙基封端的聚二甲基硅氧烷 (滴定分子量 = 5,146,在制备性实例 4 中制备)。使容器处于搅拌 (75rpm) 条件下,并用氮气流和真空吹扫 15 分钟。然后将釜在 25 分钟时间里加热到 80℃。将乙二胺 (250.3 克, GFS Chemicals) 在真空下装入釜中,接着装入 73.29 克的甲苯 (也是真空下装入)。然后将釜加压到 1psig (6894Pa),并加热到 120℃ 的温度。30 分钟后,将釜加热到 150℃。一旦达到 150℃ 的温度,将釜在 5 分钟时间里排气。使釜经受真空 (大约 65mmHg, 8665Pa) 40 分钟,以除去乙醇和甲苯。接着将釜加压至 2psig (13789Pa),然后将粘性的熔融聚合物排放到特氟隆涂覆的盘中,并使其冷却。然后将冷却的胺封端有机硅聚乙二酰胺寡聚体产品研磨成细碎屑。

[0267] 颜色、雾度和光透射率测量

[0268] 样品的光透射率和雾度按美国试验与材料协会 (American Society for Testing and Materials (ASTM)) 试验方法 D 1003-95 (“透明塑料的雾度和光透射率的标准试验”),用 BYK-Gardner Inc., Silver Springs, MD 的 TCS Plus 分光光度计进行测量。颜色测量是用同样的仪器按 CIE (照明委员会,法语缩写) 建立的 L*, a*, b* 国际色标进行。

[0269] 剥离试验

[0270] 如下制备样品以供剥离试验:使用 2.3kg 橡胶滚筒,用双面胶带 (自 3M 公司商购获得,商品名称“410B”),将背衬 / 粘合剂 / 衬垫的 3 层层合物通过衬垫的非防粘一侧贴附到 17.8cm × 33cm 的钢面板上。然后将背衬 / 粘合剂以 2.3 米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟) 的速度 180° 剥离衬垫。除非另有指明,否则所有试验都是在恒温 (70℃) 和恒湿 (50% RH) 的设施中进行。在不稳定剥离的情形中,最小、最大和平均剥离值都进行报告,以表明不稳定性 (shockiness)、的水平,并且还包括对剥离情况的描述。所有实例所用的剥离试验机都是获自 IMASS, Inc., Accord, MA. 的 IMassSP2000 型剥离试验机。测量值以盎司 / 英寸获得,在一些情形中换算成克 / 英寸。

[0271] 紫外聚合的粘合剂样品的剥离试验

[0272] 将 1 密耳厚的 PET 膜层合到样品的压敏粘合剂一侧,产生 1 密耳 PET/2 密耳压敏粘合剂 / 衬垫的 3 层构造物。将该 3 层样品切成 2.54-cm 宽、标称 12cm 长的试验样品条,准备进行剥离试验。然后用 2.54cm 宽双面胶带和 2.54cm 宽单面胶带 (自 3M 公司商购获得,商品名称分别为“9579”和“8403”),将试验样品以衬垫一侧朝下贴附到 INSTRUMENTORS, Inc. Slip/Peel 试验机 (型号 3M90A) 的工作台板上。用 2.3kg 橡胶滚筒将试验样品在工作台板上滚轧一次。然后在五秒钟数据收集时间里,将背衬和压敏粘合剂以 2.3 米 / 分钟 (90 英寸 / 分钟) 的速度 180° 剥离衬垫。最少试验两个样品;报道的剥离力值是由每个试验样品的剥离力值所得的平均值。除非另有指明,所有试验都是在恒温 (70℃) 和恒湿 (50% RH) 的设施中进行。测量值以盎司 / 英寸表示,在一些情形中换算成克 / 英寸。

[0273] 实例 1 至 4 和比较例 1 至 4:挤出共混膜制备方法

[0274] 用具有螺旋混合器的 3/4 英寸 (0.19-dM) Brabender 单螺杆挤出机制备以下实例中的共混膜。在单螺杆挤出机中熔融和混合后,迫使挤出物通过 6 英寸 (1.524-dM) 平浇注挤出模头,以形成熔融膜。然后使该熔融膜通过冷冻滚垛,以使树脂冷却和固化成最终的成

品膜形式。

[0275] 为产生剥离试验用的样品,将得自 3M Co., Saint Paul, MN 的四种不同粘合产品的粘合剂一侧层合到所述膜上。

[0276] 使用四种商业带材:(红色)3M SCOTCHCAL 7725-13;(白色)3MSCOTCHCAL 160-30;845 Book Tape;和 371 Box Tape,均得自 3M Co., Saint Paul, MN。

[0277] 比较例 1

[0278] 用以上挤出共混膜制备方法产生 100% Exxon 129.24 低密度聚乙烯膜。在挤出过程中使用了 185℃、190℃、195℃、200℃、200℃ 的挤出区温度。所产生的膜样品厚度大约为 5 密耳(125 微米)。

[0279] 比较例 2

[0280] 将百分之一百(100%)的制备性实例 2 输送到挤出机,用上述方法产生膜。使用了 100℃、115℃、120℃、140℃、140℃ 的挤出分布温度,挤出压力在 90rpm 下为 60 磅(413685Pa)。所得的挤出膜是透明的。所得的挤出膜为橡胶样的,有弹性,要求使用 PET 运送衬垫来将材料携带通过冷冻压料辊和卷筒。所产生的膜样品厚度为大约 5 密耳(125 微米)。

[0281] 实例 1

[0282] 将百分之一(1%)的制备性实例 2 与 99% Exxon 129.24 低密度聚乙烯进行干法共混,输送到挤出机,用上述方法制备膜。使用了 100℃、115℃、120℃、140℃、140℃ 的挤出分布温度,挤出压力在 90rpm 下为 610 磅(4205802Pa)。所得的膜物理特性类似于比较例 1 的聚乙烯膜。所得的膜是透明的。所产生的膜样品厚度为大约 5 密耳(125 微米)。

[0283] 实例 2

[0284] 将百分之二(2%)的制备性实例 2 与 98% Exxon 129.24 低密度聚乙烯进行干法共混,输送到挤出机,用上述方法产生膜。使用了 100℃、115℃、120℃、140℃、140℃ 的挤出分布温度,挤出压力在 90rpm 下为 500 磅(3447379Pa)。所得的挤出膜是透明的。所产生的膜样品厚度为大约 5 密耳(125 微米)。

[0285] 实例 3

[0286] 将百分之三(3%)的制备性实例 2 与 97% Exxon 129.24 低密度聚乙烯进行干法共混,输送到挤出机,用上述方法产生膜。使用了 100℃、115℃、120℃、140℃、140℃ 的挤出分布温度,挤出压力在 90rpm 下为 620 磅(4274750Pa)。所得的挤出膜具有透明、雾蒙蒙外观。所产生的膜样品厚度为大约 5 密耳(125 微米)。

[0287] 实例 4

[0288] 将百分之四(4%)的制备性实例 2 与 95% Exxon 129.24 低密度聚乙烯进行干法共混,输送到挤出机,用上述方法产生膜。使用了 100℃、115℃、120℃、140℃、140℃ 的挤出分布温度,挤出压力在 90rpm 下为 580 磅(3998959Pa)。所得的挤出膜具有透明、雾蒙蒙外观。所产生的膜样品厚度大为约 5 密耳(125 微米)。

[0289] 比较例 3

[0290] 将百分之一百(100%)Exxon 129.24 低密度聚乙烯引入到挤出机(此时在比实例 1 至 5 中所用温度更低的温度下)中,挤出机因过度扭矩而停机。在这些挤出条件下不能收集到样品膜(当不存在本发明的有机硅添加剂来形成混合物时)。

[0291] 比较例 4

[0292] 用以上步骤产生 100% Exxon EXACT 5181 线性低密度聚乙烯的膜。在挤出过程中使用了 185℃、190℃、195℃、200℃、200℃ 的挤出区温度。

[0293] 实例 5 至 14

[0294] 这些膜样品是用比较例 4 及实例 2 和 4 中描述的方法制备。下表详细给出了用来产生实例膜的每种聚合物的类型和百分数(%)。在挤出过程中使用了 185℃、190℃、195℃、200℃、200℃ 的挤出区温度来制备这些样品。所产生的膜样品厚度大约为 5 密耳(125 微米)。

[0295] 实例 15 至 17 和比较例 5 至 7

[0296] 用比较例 1 和 4 及实例 6 至 8 中制备的膜来制作膜复合材料。如下制备 PSA/膜复合材料:将丙烯酸树脂辐射敏感浆料(丙烯酸异辛酯:丙烯酸为 90:10(w/w),即小于 10%聚合)用刻槽的刮棒涂布机进行涂覆,以在本发明实例膜上形成标称 2 密耳(0.002 英寸,0.051 毫米)厚度的连续网状物。然后通过将辐射敏感浆料在惰性环境中暴露于紫外辐射使涂层聚合至超过 95%,所述惰性环境是用氮环境或者用 1 密耳(0.001 英寸,0.025 毫米)厚聚酯对苯二酸酯(PET)膜覆层来产生。固化后,本发明的实例膜和聚合的浆料形成类似于美国专利 No. 4,181,752 的实例 1 至 7 中所述的压敏粘合材料。

[0297] (注意,下表将说明每种树脂的%,我们的使用方式已在上文针对膜实例和复合材料实例进行了描述)

[0298] 表 1

[0299]

实例编号	与有机硅嵌段聚合物混合的有机聚合物	混合物中所用有机硅嵌段聚合物	所用有机硅嵌段聚合物百分数	用于试验的条带	剥离(N/dm)	热老化剥离(N/dm)
比较例 4	Exxon EXACT 5181	制备性实例 2	0	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	2.54, 室温下 24 小时	3.20, 65℃下 7 天
实例 5	Exxon EXACT 5181	制备性实例 2	2%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	1.40, 室温下 24 小时	0.70, 65℃下 7 天
实例 6	Exxon EXACT 5181	制备性实例 2	4%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	1.05, 室温下 24 小时	1.57, 65℃下 7 天
实例 7	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	4%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	7.88, 室温下 24 小时	6.64, 65℃下 7 天

比较例 1	129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	0	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	3.68, 室温下 24 小时	7.75, 65℃下 7 天
实例 8	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	2%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	6.65, 室温下 24 小时	4.52, 65℃下 7 天

[0300]

实例 9	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 5	2%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	5.25, 室温下 24 小时	未试验
实例 10	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 7	2%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	7.88, 室温下 24 小时	未试验

[0301]

实例 11	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	2%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	4.03, 室温下 24 小时	未试验
实例 12	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 6	2%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	4.38, 室温下 24 小时	未试验
实例 13	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	2%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	5.95, 室温下 24 小时	未试验
比较例 1	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	0%	160-30 粘合剂涂覆的图形膜	9.28, 室温下 3 天	未试验
实例 14	PVC	制备性实例 2	4%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	未试验	10.78, 65℃下 7 天
实例 9	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	2%	16030 粘合剂涂覆的图形膜	8.75, 室温下 3 天	未试验

实例 13	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	4%	160-30 粘 合剂涂覆 的图形膜	6.65, 室温下 3 天	未试验
比较例 4	Exxon EXACT 5181	制备性实例 2	0	160-30 粘 合剂涂覆 的图形膜	2.10, 室温下 3 天	未试验
实例 5	Exxon EXACT 5181	制备性实例 2	2%	160-30 粘 合剂涂覆 的图形膜	0.70, 室温下 3 天	未试验
实例 6	Exxon EXACT 5181	制备性实例 2	4%	160-30 粘 合剂涂覆 的图形膜	0.53, 室温下 3 天	未试验

[0302]

比较例 5	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	0%	紫外固化的 PSA,在实 例基材上原 位固化	1.74, 室温下 1 星期 后	0.90,65 ℃下 1 星 期后
实例 15	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	2%	紫外固化的 PSA,在实 例基材上原 位固化	1.06, 室温下 1 星期 后	0.96,65 ℃下 1 星 期后
实例 16	Exxon 129.24 低密度聚乙烯	制备性实例 2	4%	紫外固化的 PSA,在实 例基材上原 位固化	1.59, 室温下 1 星期 后	0.89,65 ℃下 1 星 期后
实例 17	Exxon EXACT 5181	制备性实例 2	4%	紫外固化的 PSA,在实 例基材上原 位固化	.46,室 温下 1 星期后	0.61,65 ℃下 1 星 期后
比较例 6	Exxon EXACT 5181	制备性实例 2	0	紫外固化的 PSA,在实 例基材上原 位固化	4.04, 室温下 24 小时	2.77,室 温下 19 天

比较例 7	硅化多涂层牛皮纸衬垫		0	紫外固化的 PSA, 在实例基材上原位固化	1.00, 室温下 1 星期后	0.89, 65 °C 下 1 星期后
-------	------------	--	---	-----------------------	-----------------	---------------------

[0303] 实例 18

[0304] 如下产生聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PFT) 和有机硅聚乙二酰胺 (制备性实例 5) 的共混膜: 将 Invista 8602PET (大约 0.60IV) 加载到 K-TronK-SFS-24/6 型粒料进料器 (进料器 #1) 中。将有机硅聚乙二酰胺加载到类似的 K-Tron K-SFS-24/6 型粒料进料器 (进料器 #2) 中。这些进料器的出口设置在 25-mm Berstorff 双螺杆挤出机的进料口的上方。Berstorff 的下游有颈管、齿轮泵、颈管、送料区块和 8 英寸模头。该模头设置在冷冻铸轧辊 (chilled casting roll) 和关联的缠绕设备的正上方并靠近它们。这个装置用来产生膜的浇注网样品。将模头、送料区块、颈管和齿轮泵都加热到 530° F (277°C) 的温度。双螺杆挤出机在加热区中具有渐进加热分布, 从 450° F (232°C) 开始增加到 530° F (277°C)。

[0305] 将有机硅聚乙二酰胺和 Invista 8602 PET 树脂 (获自 Invista of Charlotte, NC) 以不同的比例输送到挤出机, 产生出一系列的熔融共混样品, 其中 6 至 22wt% 有机硅聚乙二酰胺分散于 PET 中。这些大约 20 密耳厚的浇注网膜显示出不同水平的雾度、防涂鸦性和滑溜性质, 这些特征均随着分散于膜中的有机硅聚乙二酰胺水平的提高而提高。

[0306] 实例 19

[0307] 如下产生聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和有机硅聚乙二酰胺 (制备性实例 2) 的共混膜: 将 Invista 8602 PET (获自 Invista of Charlotte, NC, 大约 0.60IV) 加载到 K-Tron K-SFS-24/6 型粒料进料器 (进料器 #1) 中。将有机硅聚乙二酰胺加载到类似的 K-Tron K-SFS-24/6 型粒料进料器 (进料器 #2) 中。这些进料器的出口设置在 25-mm Berstorff 双螺杆挤出机的进料口的上方。Berstorff 的下游有颈管、齿轮泵、颈管、送料区块和 8 英寸模头。该模头设置在冷冻铸轧辊和关联的缠绕设备的正上方并靠近它们。这个装置用来产生膜的浇注网样品。将模头、送料区块、颈管和齿轮泵都加热到 530° F (277°C) 的温度。双螺杆挤出机在加热区中具有渐进加热分布, 从 450° F (232°C) 开始增加到 530° F (277°C)。

[0308] 将有机硅聚乙二酰胺和 Invista PET 树脂以不同的比例输送到挤出机, 产生出一系列的熔融共混样品, 其中 6 至 22wt% 有机硅聚乙二酰胺分散于 PET 中。这些大约 20 密耳厚的浇注网膜显示出不同水平的雾度、防涂鸦性和滑溜特性, 这些特征均随着分散于膜中的有机硅聚乙二酰胺水平的提高而提高。

[0309] 实例 20

[0310] 如下产生 Low Melt PEN (一种大约 0.48IV 聚合物, 3M 公司生产, 包含乙二醇和 90mol% (以酯计) 2,6- 萘二甲酸二甲酯和 10mol% (以酯计) 对苯二甲酸二甲酯的反应产物) 和有机硅聚乙二酰胺 (制备性实例 3) 的共混膜: 将 Low Melt PEN 加载到 K-Tron K-SFS-24/6 型粒料进料器 (进料器 #1) 中。将有机硅聚乙二酰胺加载到类似的 K-Tron K-SFS-24/6 型粒料进料器 (进料器 #2) 中。这些进料器的出口设置在 25-mm Berstorff 双螺杆挤出机的进料口的上方。Berstorff 的下游有颈管、齿轮泵、颈管、送料区块和 8 英寸模

头。该模头设置在冷冻铸轧辊和关联的缠绕设备的正上方并靠近它们。这个装置用来产生膜的浇注网样品。将模头、送料区块、颈管和齿轮泵都加热到 530° F(277°C) 的温度。双螺杆挤出机在加热区中具有渐进加热分布,从 450° F(232°C) 开始增加到 530° F(277°C)。

[0311] 将有机硅聚乙二酰胺和 Low Melt PEN 以不同的比例输送到挤出机,产生出一系列的熔融共混样品,其中 6 至 22wt% 有机硅聚乙二酰胺分散于 Low Melt PEN 中。这些大约 20 密耳厚的浇注网膜显示出不同水平的雾度、防涂鸦性和滑溜特性,这些特征均随着分散于膜中的有机硅聚乙二酰胺水平的提高而提高。

[0312] 实例 21

[0313] 如下产生聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) (一种大约 0.48IV 聚合物,3M 公司生产,包含乙二醇和 2,6-萘二甲酸二甲酯的反应产物) 和有机硅聚乙二酰胺 (制备性实例 2) 的共混膜:将 PEN 加载到 K-Tron K-SFS-24/6 型粒料进料器 (进料器 #1) 中。将有机硅聚乙二酰胺加载到类似的 K-Tron K-SFS-24/6 型粒料进料器 (进料器 #2) 中。这些进料器的出口设置在 25-mm Berstroff 双螺杆挤出机的进料口的上方。Berstorff 的下游有颈管、齿轮泵、颈管、送料区块和 8 英寸模头。该模头设置在冷冻铸轧辊和关联的缠绕设备的正上方并靠近它们。这个装置用来产生膜的浇注网样品。将模头、送料区块、颈管和齿轮泵都加热到 540° F(282°C) 的温度。双螺杆挤出机在加热区中具有渐进加热分布,从 480° F(249°C) 开始增加到 540° F(282°C)。

[0314] 将有机硅聚乙二酰胺和 PEN 以不同的比例输送到挤出机,产生出一系列的熔融共混样品,其中 5 至 70wt% 有机硅聚乙二酰胺分散于 PEN 中。这些大约 25 密耳厚的浇注网膜显示出不同水平的雾度、防涂鸦性和滑溜特性,这些特征均随着分散于膜中的有机硅聚乙二酰胺水平的提高而提高。

[0315] 实例 22 至 43 和比较例 8 至 13

[0316] 按下表 2 所示的百分数,用手干混得到十克 (10g) 的批料,输送到 DSM micro 15 挤出机中。每个批料都用活塞推入挤出机中。除实例 28 至 31 外,每个样品都在 150rpm 下混合 2-4 分钟,实例 28-31 是在 100rpm 下混合。熔融混合物从挤出机末端出来,进入小的受热圆筒中供模制成棒材,或者到一块受热铝片上供产生压制片材。圆筒设置在模头的前面,活塞迫使材料进入模头。在铝片上的材料有另一块铝片放置在其上方,并被放入 Carver 液压压机中。该压机设定在与用于挤出样品的温度相同的温度下。当压盘靠在一起时,材料被压平。每个样品使用不同数量的压力来获得所需的 5 密耳厚度。

[0317] 材料按照“剥离试验”进行试验,结果在下表 3 和 4 中报告。

[0318] 表 2

[0319]

实例编号	与制备性实例 2 混合的有机聚合物百分数和类型	制备性实例 2 百分数	所用的工艺温度 (°C)	10 g 批料	
				制备性实例 2 (克)	有机聚合物(克)
实例 22	99.5% MORTHANE PE44-203	0.50%	196	0.05	9.95
实例 23	98.25% MORTHANE PE44-203	1.75%	196	0.175	9.825
实例 24	97% MORTHANE PE44-203	3.00%	196	0.3	9.7
实例 25	75% MORTHANE PE44-203	25.00%	196	2.5	7.5
比较例 8	100% KRATON G1567	0.00%	196	10	0
实例 26	99.5% KRATON G1567	0.50%	196	0.5	9.95
实例 27	98.25% KRATON G1567	1.75%	196	0.175	9.825
实例 28	97% KRATON G1567	3.00%	196	0.3	9.7
实例 29	20% KRATON G1567	80.00%	196	8	2
实例 30	75% KRATON G1567	25.00%	196	2.5	7.5
比较例 9	100% SPS	0.00%	274	10	0
实例 31	99.5% SPS	0.50%	274	0.5	9.95
实例 32	98.25% SPS	1.75%	274	0.175	9.825
实例 33	97% SPS	3.00%	274	0.3	9.7
比较例 10	100% CRYSTAR PC	0.00%	274	10	0
实例 34	99.5% CRYSTAR PC	0.50%	274	0.5	9.95
实例 35	98.25% CRYSTAR PC	1.75%	274	0.175	9.825
实例 36	97% CRYSTAR PC	3.00%	274	0.3	9.7
比较例 11	100% PET	0.00%	274	10	0
实例 37	99.5% PET	0.50%	274	0.5	9.95
实例 38	98.25% PET	1.75%	274	0.175	9.825
实例 39	97% PET	3.00%	274	0.3	9.7
比较例 12	100% ENGAGE 8200	0.00%	196	10	0
实例 40	99.5% ENGAGE 8200	0.50%	196	0.5	9.95

[0320]

实例 41	98.25% ENGAGE 8200	1.75%	196	0.175	9.825
实例 42	97% ENGAGE 8200	3.00%	196	0.3	9.7
实例 43	0.5% ENGAGE 8200	99.50%	196	10	0
比较例 13	无	100.00%	196	0	10

[0321] 表 3

[0322] 用 Book Tape 845 对实例 22-43 和比较例 8-13 进行的剥离试验的结果

[0323]

实例编号	与有机硅嵌段聚合物混合的有机聚合物百分数和类型	所用有机硅嵌段聚合物的百分数	剥离 (N/dm), 室温	热老化剥离 (N/dm), 65 °C下 4 天
实例 22	99.5% MORTHANE PE44-203	0.50%	38.4	84.2
实例 23	98.25% MORTHANE PE44-203	1.75%	41.0	96.4
实例 24	97% MORTHANE PE44-203	3.00%	45.0	95.2
实例 25	75% MORTHANE PE44-203	25.00%	35.8	64.1
比较例 8	100% KRATON G1567	0.00%	6.3	24.7
实例 26	99.5% KRATON G1567	0.50%	6.3	17.9
实例 27	98.25% KRATON G1567	1.75%	8.2	22.5
实例 28	97% KRATON G1567	3.00%	7.7	20.5
实例 29	20% KRATON G1567	80.00%	0.5	1.1
实例 30	75% KRATON G1567	25.00%	5.5	24.6
比较例 9	100% SPS	0.00%	21.9	34.8
实例 31	99.5% SPS	0.50%	4.4	36.8
实例 32	98.25% SPS	1.75%	9.1	30.5
实例 33	97% SPS	3.00%	13.2	22.8
比较例 10	100% CRYSTAR PC	0.00%	17.4	20.5
实例 34	99.5% CRYSTAR PC	0.50%	27.8	36.1
实例 35	98.25% CRYSTAR PC	1.75%	12.5	54.3
实例 36	97% CRYSTAR PC	3.00%	14.0	50.1
比较例 11	100% PEN	0.00%	11.0	64.0

实例 37	99.5% PEN	0.50%	31.9	62.6
实例 38	98.25% PEN	1.75%	41.0	59.6
实例 39	97% PEN	3.00%	24.1	56.5
比较例 12	100% ENGAGE 8200	0.00%	3.3	17.5
实例 40	99.5% ENGAGE 8200	0.50%	3.1	11.2

[0324]

实例 41	98.25% ENGAGE 8200	1.75%	3.4	13.5
实例 42	97% ENGAGE 8200	3.00%	2.8	8.2
实例 43	0.5% ENGAGE 8200	99.50%	8.0	24.8
比较例 13	无	100.00%	0.5	1.3

[0325] 表 4

[0326] 用 Box Tape 371 对实例 22-43 和比较例 8-13 进行的剥离试验的结果

[0327]

实例编号	与制备性实例 2 混合的有机聚合物百分数和类型	所用有机硅嵌段聚合物百分数	剥离 (N/dm) 室温	热老化剥离 (N/dm), 65℃下 4 天
实例 22	99.5% MORTHANE PE44-203	0.50%	17.6	32.6
实例 23	98.25% MORTHANE PE44-203	1.75%	15.5	31.6
实例 24	97% MORTHANE PE44-203	3.00%	16.5	31.7
实例 25	75% MORTHANE PE44-203	25.00%	11.0	33.1
比较例 8	100% KRATON G1567	0.00%	20.2	未检测
实例 26	99.5% KRATON G1567	0.50%	18.7	未检测
实例 27	98.25% KRATON G1567	1.75%	18.7	未检测

实例 28	97% KRATON G1567	3.00%	20.1	未检测
实例 29	20% KRATON G1567	80.00%	0.3	0.7
实例 30	75% KRATON G1567	25.00%	12.4	38.2
比较例 9	100% SPS	0.00%	34.5	46.7
实例 31	99.5% SPS	0.50%	6.3	26.1
实例 32	98.25% SPS	1.75%	11.5	55.1
实例 33	97% SPS	3.00%	22.3	27.4
比较例 10	100% CRYSTAR PC	0.00%	16.1	59.7
实例 34	99.5% CRYSTAR PC	0.50%	27.6	18.3
实例 35	98.25% CRYSTAR PC	1.75%	17.0	42.2
实例 36	97% CRYSTAR PC	3.00%	17.7	38.3
比较例 11	100% PEN	0.00%	9.0	51.5
实例 37	99.5% PEN	0.50%	31.6	48.2
实例 38	98.25% PEN	1.75%	28.4	48.7

[0328]

实例 39	97% PEN	3.00%	25.6	29.6
比较例 12	100% ENGAGE 8200	0.00%	21.9	36.4
实例 40	99.5% ENGAGE 8200	0.50%	22.4	37.1
实例 41	98.25% ENGAGE 8200	1.75%	26.0	32.8
实例 42	97% ENGAGE 8200	3.00%	22.0	20.6
实例 43	0.5% ENGAGE 8200	99.50%	22.4	43.8
比较例 13	无	100.00%	0.4	0.8

[0329] 实例 44-47 和比较例 14

[0330] 用手混合共混料（其组成在表 5 中报告），大量输送到 1-1/4Killion 单螺杆挤出机中，压缩比为 2.93 : 1。材料在挤出机中熔化和混合。将熔化的材料通过颈管定量输送到 6 英寸（1.524-dM）平膜模头中。熔融的材料从模头输出到受热的铬辊上，用橡胶辊压料。进料口需要进行冷却以防止发生波动。

[0331] 随着有机硅嵌段共聚物的百分数的变化，监测挤出条件以记录加工条件。结果在表 6 中报告。

[0332] 材料按照“剥离试验”进行试验，结果在下表 7 中报告。

[0333] 表 5

[0334]

实例 编号	百分数 制备性实例 2	百分数 mLDPE	2268 克批料	
			制备性实例 2（克）	mLDPE（克）
比较例 14		100%	0	2268
实例 44	0.05%	99.95%	1.134	2266.828
实例 45	0.10%	99.90%	2.268	2265.694
实例 46	0.50%	99.50%	11.340	2154.563
实例 47	2.50%	97.50%	56.699	2211.263

[0335]

表 6: 单螺杆挤出数据

实例编号	区 1 (°C)	区 2 (°C)	区 3 (°C)	压紧环 (°C)	颈管 (°C)	模头 (°C)	速度 (rpm)	压力 (帕)	Amps	熔化温度 (°C)
挤出机设定点	257.22	282.22	279.44	279.44	279.44	279.44	44			
比较例 14	246.11	282.78	279.44	279.44	279.44	279.44	43.9	17236893	17	291.11
实例 44	223.33	282.22	279.44	278.89	278.89	279.44	43.2	15168466	14	287.22
实例 45	222.78	282.22	279.44	278.89	278.89	279.44	43.2	13789515	13	283.33
实例 46	221.11	281.11	277.78	279.44	279.44	279.44	44.1	13789515	10	287.22
实例 47	222.78	281.67	280.00	279.44	277.22	279.44	43.2	13100039	9	286.11

[0336] 表 7

[0337]

实例编号	百分数 制备性实例 2	百分数 mLDPE	剥离试验结果	
			用于试验的条带	剥离(N/dm, 室温下, 1 分钟驻留)
比较例 14	—	100%	Book tape 845	12.5
实例 44	0.05%	99.95%	Book tape 845	13.3
实例 45	0.10%	99.90%	Book tape 845	12.3
实例 46	0.50%	99.50%	Book tape 845	11.3
实例 47	2.50%	97.50%	Book tape 845	9.3
比较例 14	—	100%	Box tape 371	12.4
实例 44	0.05%	99.95%	Box tape 371	10.9
实例 45	0.10%	99.90%	Box tape 371	10.7
实例 46	0.50%	99.50%	Box tape 371	9.4
实例 47	2.50%	97.50%	Box tape 371	10.3

[0338] 实例 48-51 和比较例 15

[0339] 用手混合共混料（其组成在表 8 中报告），大量输送到 Berstroffultra glide 25-mm 双螺杆挤出机中，该挤出机 L/D 为 36 : 1，具有 10 磅 / 小时的 K-Tron 进料器 KCLK20。挤出机将材料熔化和混合，然后材料被定量输出单孔模头。这产生出一条股线，在水浴中冷却。熔融的材料以一股从模头出来，在水浴中冷却，然后干燥并碎成粒料。

[0340] 随着有机硅嵌段共聚物的百分数的变化，监测挤出条件以记录加工条件。结果在表 9 中报告。

[0341] 表 8

[0342]

实例编号	制备性实例 2 百分数	百分数 mLDPE	4535 克批次	
			制备性实例 2 (克)	mLDPE (克)
比较例 15	—	100%	0	4536
实例 48	0.05%	99.95%	2.268	4533.655
实例 49	0.10%	99.90%	4.536	4531.387
实例 50	0.50%	99.50%	22.680	4309.127
实例 51	2.50%	97.50%	113.398	4422.525

[0343]

表 9: 双螺杆挤出数据

实例编号	挤出机速 度 (rpm)	进料口 (°C)	区 1 (°C)	区 2 (°C)	区 3 (°C)	区 4 (°C)	区 5 (°C)	区 6 (°C)	区 7 (°C)	区 8 (°C)	区 9 (°C)	区 10 (°C)	熔化温 度 (°C)	压力 (Pa)	Amps	扭矩百 分数
	设定点	249	254	254	254	254	254	254	254	254	254	254				
比较例 15	325	248	253	256	256	257	257	259	257	257	260	302	301.67	7191231.8	39	72
实例 48	325	247	253	255	256	256	257	257	256	256	260	301	300.56	6853388.7	37	69
实例 49	325	248	257	261	252	253	251	252	254	259	258	295	295.00	6563808.9	33	61
实例 50	325	247	249	251	252	251	250	251	253	248	249	293	293.33	6363861	30	58
实例 51	325	248	253	251	252	251	250	251	253	253	251	290	290.00	5819175.1	28	51

[0344] 实例 52-55 和比较例 16 和 17

[0345] 这些膜实例按实例 6-19 中描述的方法制作。下表 10 详细给出了用来产生实例膜

的每种聚合物的类型和百分数。

[0346] 表 10

[0347]

实例编号	与有机硅嵌段聚合物混合的有机聚合物	所用有机硅嵌段聚合物	所用有机硅嵌段聚合物百分数	用于试验的条带	热老化剥离 (N/dm), 65°C 下 7 天
比较例 16	PRIMACOR 1410	制备性实例 2	0	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	20.65
实例 52	PRIMACOR 1410	制备性实例 2	2%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	22.76
实例 53	PRIMACOR 1410	制备性实例 2	4%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	22.23
比较例 17	SURLYN 1705-1	制备性实例 2	0%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	33.78
实例 54	SURLYN 1705-1	制备性实例 2	2%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	30.28
实例 55	SURLYN 1705-1	制备性实例 2	4%	7725-13 粘合剂涂覆的图形膜	30.81

[0348] 实例 56-58 和比较例 18

[0349] 用手混合共混料, 大量输送到 1-1/4 Killion 单螺杆挤出机中, 压缩比为 2.93 : 1。材料在挤出机中熔融和混合。将熔融的材料通过颈管定量输送到 6 英寸 (1.524-dm) 平膜模头中。熔融的材料从模头输出到受热的铬辊上, 用橡胶辊压料。进料口需要进行冷却以防止发生波动。每个实例的数量见下表 11。用 Box tape 371 对冷却下来的膜进行剥离性能试验。

[0350] 表 11

[0351]

实例编号	与有机硅嵌段聚合物混合物的聚合物	所用有机硅嵌段聚合物百分数	用于试验的条带	剥离 (N/dm), 室温 4 天
------	------------------	---------------	---------	-------------------

比较例 18	100% PLA	0%	Box Tape 371	63.67
实例 56	99.5% PLA	0.50%	Box Tape 371	65.42
实例 57	98.25% PLA	1.75%	Box Tape 371	58.31
实例 58	97.5% PLA	2.50%	Box Tape 371	52.07

[0352] 在不脱离本发明的范围和精神的情况下,对本发明的各种修改和变动对于本领域内的技术人员而言是显而易见的。应当理解,本发明并非意图受到本文示出的示例性实施例和实例的不当限制,并且这些实例和实施例仅以举例的方式提供,本发明的范围旨在仅受到本文示出的以下权利要求书的限制。