



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101687998 B

(45) 授权公告日 2012. 11. 21

(21) 申请号 200880021482. 1

*C08L 83/04* (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 06. 06

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/821, 575 2007. 06. 22 US

US 6451295 B1, 2002. 09. 17, 说明书全文.

EP 0589440 A2, 1994. 03. 30, 说明书全文.

US 5981680, 1999. 11. 09, 说明书全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 12. 22

CN 1268151 A, 2000. 09. 27, 说明书全文.

US 7012110 B2, 2006. 05. 14, 说明书全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/066047 2008. 06. 06

审查员 石浩

(87) PCT申请的公布数据

W02009/002681 EN 2008. 12. 31

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 奥德蕾·A·舍曼

斯蒂芬·A·约翰逊

理查德·G·汉森

(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.

*C08G 77/26* (2006. 01)

*C08G 77/04* (2006. 01)

权利要求书 5 页 说明书 35 页

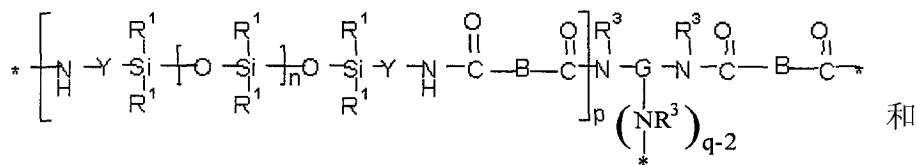
(54) 发明名称

具有有机软链段的聚二有机硅氧烷-聚酰胺  
共聚物

(57) 摘要

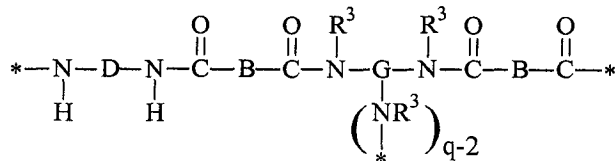
本发明提供了具有有机软链段的聚二有机硅  
氧烷-聚酰胺嵌段共聚物和制备所述共聚物的方  
法。

1. 一种共聚物,包含:  
至少一种式 I-a 的重复单元:



I-a

至少一种式 VI-a 的重复单元:

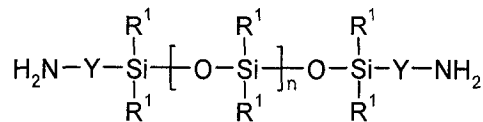


VI-a

其中:

每个 R<sup>1</sup> 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;

G 为化合价为 q 的残基,并且为 C<sub>2-10</sub> 亚烷基、包含最多 50 个碳原子并且杂原子为氧的杂亚烷基、减去两个氨基的化学式 III 的聚二有机硅氧烷二胺、具有最多 5 个环的亚芳基、具有与 C<sub>1-10</sub> 亚烷基键合的 C<sub>6-12</sub> 亚芳基的亚芳烷基、或者它们的组合,其中化学式 III 为:



III

并且化学式 III 中的 R<sup>1</sup>、Y 和 n 的定义同式 I-a 中的 R<sup>1</sup>、Y 和 n 的定义;

R<sup>3</sup> 为氢或烷基,或者 R<sup>3</sup> 与 G 以及它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团;

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

每个 B 独立地为共价键;

D 为包括一个或多个聚醚残基的有机软链段残基;

n 独立地为 0-1500 的整数;

p 为 1-10 的整数;

q 为大于或等于 2 的整数;以及

每个星号“\*”均表示重复单元与该共聚物中的另一个基团的连接位点。

2. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中 D 包含聚氧丙烯残基。

3. 根据权利要求 2 所述的共聚物,其中所述聚氧丙烯残基的平均分子量为 450-8000。

4. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中每个 R<sup>1</sup> 为甲基。

5. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中至少 50% 的所述 R<sup>1</sup> 基团为甲基。

6. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中每个 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、或与具有 1-10 个碳原子的第一亚烷基键合并且与

具有 1-10 个碳原子的第二亚烷基键合的亚苯基。

7. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中 Y 为具有 1-4 个碳原子的亚烷基。

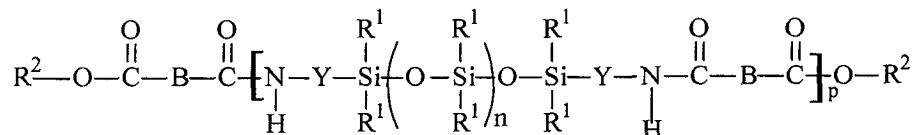
8. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中所述共聚物具有其中 p 等于 1 的第一重复单元和其中 p 至少为 2 的第二重复单元。

9. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中 n 为至少 40。

10. 根据权利要求 1 所述的共聚物,其中 R<sup>3</sup> 为氢。

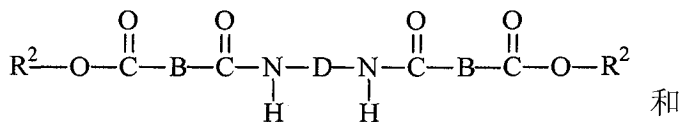
11. 一种制备根据权利要求 1 所述的共聚物的方法,所述方法包括将以下 a)、b) 和 c) 在反应条件下混合在一起:

a) 式 II-a 的前体:



II-a

b) 式 VII-a 的前体:



和

VII-a

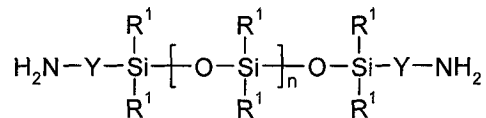
c) 一种或多种平均起来分子式为 G(NHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub> 的胺化合物,

其中:

每个 R<sup>1</sup> 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 R<sup>2</sup> 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;

G 为式 G(NHR<sup>3</sup>)<sub>r</sub> 减去 r 个 -NHR<sup>3</sup> 基团所得的残基单元,并且为 C<sub>2-10</sub> 亚烷基、包含最多 50 个碳原子并且杂原子为氧的杂亚烷基、减去两个氨基的化学式 III 的聚二有机硅氧烷二胺、具有最多 5 个环的亚芳基、具有与 C<sub>1-10</sub> 亚烷基键合的 C<sub>6-12</sub> 亚芳基的亚芳烷基、或者它们的组合,其中化学式 III 为:



III

并且化学式 III 中的 R<sup>1</sup>、Y 和 n 的定义同式 I-a 中的 R<sup>1</sup>、Y 和 n 的定义;

R<sup>3</sup> 为氢或烷基,或者 R<sup>3</sup> 与 G 以及它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团;

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

每个 B 独立地为共价键;

D 为包括一个或多个聚醚残基的有机软链段残基;

n 独立地为 0-1500 的整数;

p 为 1-10 的整数;和

r 为大于或等于 2 的数字。

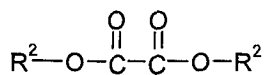
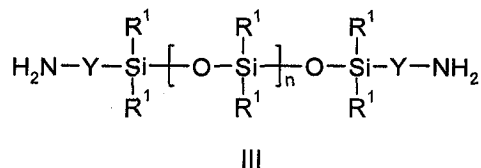
12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中 R<sup>3</sup> 为氢。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述方法还包括从所述共聚物中除去具有化学式 R<sup>2</sup>OH 结构的反应副产物。

14. 根据权利要求 11 所述的方法,其中 R<sup>1</sup> 为甲基, R<sup>3</sup> 为氢。

15. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述前体和所述一种或多种胺化合物的混合是间歇工艺、半间歇工艺或连续工艺。

16. 根据权利要求 11 所述的方法,其中式 II-a 的前体通过使式 III 的聚二有机硅氧烷二胺与摩尔数过量的式 IV 的草酸酯反应来制备:



IV

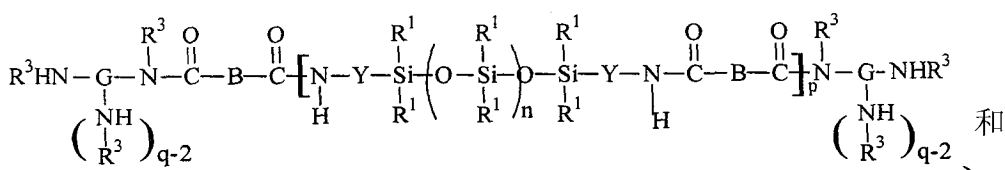
其中

R<sup>2</sup> 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。

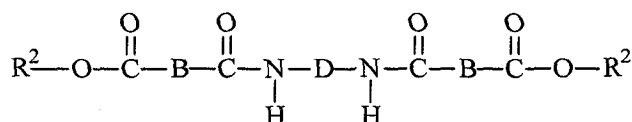
17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中在与所述聚二有机硅氧烷二胺反应后,除去过量的草酸酯。

18. 一种制备根据权利要求 1 所述的共聚物的方法,所述方法包括将以下 a) 和 b) 在反应条件下混合在一起:

a) 式 VIII-a 的前体:



b) 式 VII-a 的前体:



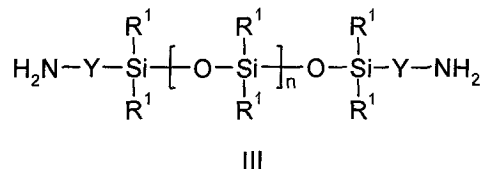
VII-a

其中:

每个 R<sup>1</sup> 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  $R^2$  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；

G 为式  $G(NHR^3)_q$  减去  $q$  个  $-NHR^3$  基团所得的残基单元，并且为  $C_{2-10}$  亚烷基、包含最多 50 个碳原子并且杂原子为氧的杂亚烷基、减去两个氨基的化学式 III 的聚二有机硅氧烷二胺、具有最多 5 个环的亚芳基、具有与  $C_{1-10}$  亚烷基键合的  $C_{6-12}$  亚芳基的亚芳烷基、或者它们的组合，其中化学式 III 为：



并且化学式 III 中的  $R^1$ 、Y 和 n 的定义同式 I-a 中的  $R^1$ 、Y 和 n 的定义；

$R^3$  为氢或烷基，或者  $R^3$  与 G 以及它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团；

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合；

每个 B 独立地为共价键；

D 为包括一个或多个聚醚残基的有机软链段残基；

n 独立地为 0-1500 的整数；

p 为 1-10 的整数；和

q 为大于或等于 2 的整数。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中  $R^3$  为氢。

20. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述方法还包括从所述共聚物中除去具有化学式  $R^2OH$  结构的反应副产物。

21. 根据权利要求 18 所述的方法，其中  $R^1$  为甲基，并且  $R^3$  为氢。

22. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述前体的混合是间歇工艺、半间歇工艺或连续工艺。

23. 一种包含根据权利要求 1 所述的共聚物的制品。

24. 根据权利要求 23 所述的制品，还包含基材，其中根据权利要求 1 所述的共聚物在邻近所述基材的层中。

25. 根据权利要求 23 所述的制品，还包含第一基材和第二基材，其中根据权利要求 1 所述的共聚物在置于所述第一基材和所述第二基材之间的层中。

26. 一种包含根据权利要求 1 所述的共聚物的组合物。

27. 根据权利要求 26 所述的组合物，还包含不同于根据权利要求 1 所述的共聚物的聚合物材料。

28. 根据权利要求 26 所述的组合物，还包含增粘材料。

29. 根据权利要求 28 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。

30. 根据权利要求 28 所述的组合物，其中所述组合物是胶粘剂。

31. 根据权利要求 26 所述的组合物，还包含一种或多种添加剂。

32. 一种复合薄膜，包括：

包含透光材料的第一薄膜；和

与所述第一薄膜邻接的第二薄膜，所述第二薄膜包含根据权利要求 1 所述的共聚物。

33. 一种薄膜,包括:  
包含具有第一折射率的第一聚合物材料的第一层;和  
与所述第一层邻接的第二层,所述第二层具有第二折射率并包含根据权利要求 1 所述的共聚物。

34. 根据权利要求 33 所述的薄膜,还包含与所述第一层或所述第二层邻接的第三层,所述第三层包含第三材料。

35. 根据权利要求 34 所述的薄膜,其中所述第三层设置在所述第一层和所述第二层之间。

## 具有有机软链段的聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺共聚物

### 技术领域

[0001] 本发明描述了具有有机软链段的聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺共聚物和制备所述共聚物的方法。

### 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一定的拉伸强度。

[0003] 硅氧烷聚合物的低拉伸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”嵌段或链段中的任何一种。聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺和聚二有机硅氧聚脲为示例性的嵌段共聚物。

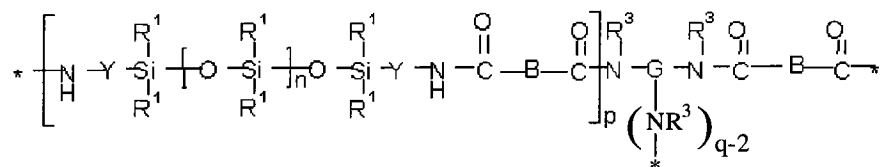
[0004] 聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺可通过氨基封端的硅氧烷与短链二羧酸的缩合反应来制备。作为另外一种选择,所述的聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺共聚物可通过羧基封端的硅氧烷与短链二胺的缩合反应来制备。由于聚二有机硅氧烷(如聚二甲基硅氧烷)和聚酰胺的溶解度参数通常显著不同,因此难以找到可产生高度聚合的、用于制备硅氧烷基聚酰胺的反应条件,尤其是在与较大的聚有机硅氧烷链段同系物发生反应时更是如此。许多已知的基于硅氧烷的聚酰胺共聚物含有相对较短的聚二有机硅氧烷(例如聚二甲基硅氧烷)链段,如具有不超过 30 个二有机硅氧烷基(例如二甲基硅氧烷基)单元的链段,或者该共聚物中的聚二有机硅氧烷链段的量相对较低。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)软质链段物的份数(即按重量计的量)趋于较低。

[0005] 聚二有机硅氧烷 - 聚脲是另一种类型的嵌段共聚物。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] 在一个方面,本发明提供包括至少一个式 I 的重复单元(I-a 和 / 或 I-b) 的共聚物:

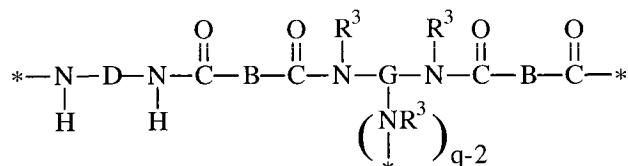
[0007]



I-a

[0008] 和至少一个式 VI 的重复单元(VI-a 和 / 或 VI-b):

[0009]

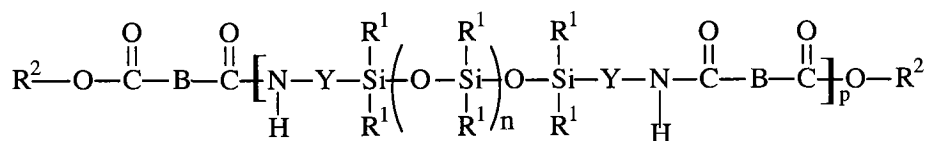


VI-a

[0010] 其中：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；G 为化合价为  $q$  的残基； $R^3$  为氢或烷基，或者  $R^3$  与 G 以及它们所共同连接的氮合在一起形成杂环基；每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或者它们的组合；每个 B 独立地为共价键（例如式 I-b 或式 VI-b 的重复单元）、4-20 个碳的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或者它们的组合；D 为有机软链段残基；n 独立地为 0-1500 的整数；p 为 1-10 的整数；q 为大于或等于 2 的整数。本文还公开了包括一种或多种具有至少一个式 I 的重复单元（I-a 和 / 或 I-b）和至少一个式 VI 的重复单元（VI-a 和 / 或 VI-b）的共聚物的组合物和制品（例如薄膜和 / 或复合薄膜）。

[0011] 在另一方面，本发明提供制备具有至少一个式 I 的重复单元（I-a 和 / 或 I-b）和至少一个式 VI 的重复单元（VI-a 和 / 或 VI-b）的共聚物的方法。所述方法包括在反应条件下将以下 a)、b) 和 c) 混合在一起：a) 式 II 前体（II-a 和 / 或 II-b）：

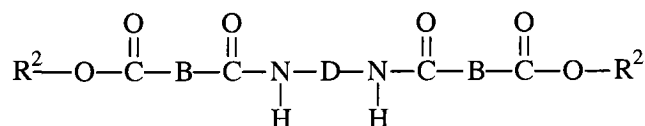
[0012]



II-a

[0013] b) 式 VII 的前体（VII-a 和 / 或 VII-b）：

[0014]



VII-a

[0015] 和 c) 一种或多种平均起来分子式为  $\text{G}(\text{NHR}^3)_r$  的胺化合物，其中：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  $R^2$  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；G 为式  $\text{G}(\text{NHR}^3)_r$  减去  $r$  个  $-\text{NHR}^3$  基团所得的残基单元； $R^3$  为氢或烷基，或者  $R^3$  与 G 以及它们所共同连接的氮合在一起形成杂环基；每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或者它们的组合；每个 B 独立地为共价键（例如式 II-b 或 VII-b 的前体）、4-20 个碳的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或者它们的组合；D 为有机软链段残基；n 独立地为 0-1500 的整数；p 为 1-10 的整数；r 为大于或等于 2 的数字。

[0016] 在另一方面，本发明提供制备具有至少一个式 I 的重复单元（I-a 和 / 或 I-b）和至少一个式 VI 的重复单元（VI-a 和 / 或 VI-b）的共聚物的方法。所述方法包括在反应条件下将以下 a) 和 b) 混合在一起：a) 式 VIII 的前体（VIII-a 和 / 或 VIII-b）：





脱模剂,作为医疗应用如隐形眼睛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,作为天然物质如皮革和毛皮的涂层材料;例如作为薄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 (securement) 或光学数据传输。

[0026] 定义

[0027] 出现在具体实施方式和权利要求中的术语“包含”及其变型不具有限制性含义。

[0028] 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。

[0029] 术语“一个”和“所述”可与“至少一个”替换使用,以指一个或多个所描述的成分。

[0030] 本文所用的术语“或(或者)”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。

[0031] 术语“和/或”意指所列要素的一个或全部,或者所列要素的任何两个或多个的组合。

[0032] 术语“烯基”是指属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 2-20 个碳原子。在一些实施例中,所述烯基包含 2-18、2-12、2-10、4-10、4-8、2-8、2-6、或 2-4 个碳原子。示例性烯基包括乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。

[0033] 术语“烷基”是指属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 1-20 个碳原子。在一些实施例中,所述烷基包含 1-18 个、1-12 个、1-10 个、1-8 个、1-6 个、或 1-4 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。

[0034] 术语“亚烷基”指属烷烃基团的二价基团。所述亚烷基可以是直链的、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 1-18 个、1-12 个、1-10 个、1-8 个、1-6 个、或 1-4 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。

[0035] 术语“烷氧基”是指具有化学式 -OR 结构的单价基团,其中 R 为烷基。

[0036] 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。

[0037] 术语“芳烷基”指式 -R<sup>a</sup>-Ar 的单价基团,其中 R<sup>a</sup> 为亚烷基,Ar 为芳基。也就是说,所述芳烷基是被芳基取代的烷基。

[0038] 术语“亚芳烷基”指式 -R<sup>a</sup>-Ar<sup>a</sup>- 的二价基团,其中 R<sup>a</sup> 为亚烷基,Ar<sup>a</sup> 为亚芳基(即亚烷基与亚芳基键合)。

[0039] 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、蒽基、萘基、萘基、蒽醌基、菲基、蒽基、茈基、茈基和茈基。

[0040] 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,或者一个芳环。例如,所述亚芳基可以是亚苯基。

[0041] 术语“芳氧基”指式  $-OAr$  的单价基团,其中  $Ar$  为芳基。

[0042] 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。

[0043] 术语“卤素”指氟、氯、溴或碘。

[0044] 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。

[0045] 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、支链、环状、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。

[0046] 术语“草酰基”指式  $-(CO)-(CO)-$  的二价基团,其中每个  $(CO)$  表示羰基。

[0047] 术语“草酰基氨基”和“氨基草酰基”可互用,指式  $-(CO)-(CO)-NH-$  的二价基团,其中每个  $(CO)$  表示羰基。

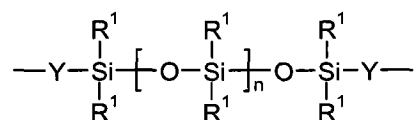
[0048] 术语“氨基草酰基氨基”是指式  $-NH-(CO)-(CO)-NR^d-$  的二价基团,其中每个  $(CO)$  表示羰基, $R^d$  为氢、烷基,或者与它们所共同连接的氮一起为杂环基的一部分。在大多数实施例中, $R^d$  为氢或烷基。在许多实施例中, $R^d$  为氢。

[0049] 术语“多价”指具有大于 2 的化合价的基团。

[0050] 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,所述聚合材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物,或者类似材料。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。

[0051] 术语“聚二有机硅氧烷”是指具有以下化学式结构的二价链段:

[0052]



[0053] 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 0 至 1500 的整数。

[0054] 术语“室温”和“环境温度”可互用,指  $20^\circ\text{C}$  至  $25^\circ\text{C}$  范围内的平均温度。

[0055] 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”的修饰。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。

[0056] 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群组,不应被理解为是排他性的系列。

### 具体实施方式

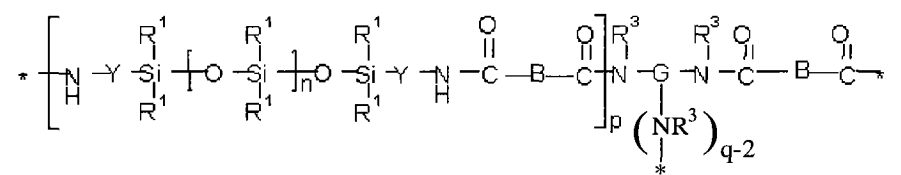
[0057] 本文公开了具有酰胺末端封端的（例如草酰化的）有机软链段的聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物和制备所述共聚物的方法。在某些实施例中，嵌段共聚物是具有酰胺末端封端的（例如草酰化的）有机软链段的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物。聚二有机硅氧烷-聚酰胺共聚物可以是线型的或者带支链的。本文所用的术语“带支链”用以指具有连接三个或更多个链段的枝点的聚合物链。带支链聚合物的实例包括这样的长链，其具有非经常的和通常较短的分支，所述分支包含与主链（名义上称为带支链聚合物）相同的重复单元。具有酰胺末端封端的有机软链段的带支链聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物，可任选形成交联网络。

[0058] 所述共聚物可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，所述共聚物与聚硅氧烷和线型聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物相比，可具有改进的机械强度和弹性体特性。至少一些所述共聚物是光学透明的，具有低折光指数，或者同时透明且具有低折光指数。

[0059] 具有酰胺末端封端的有机软链段的聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物

[0060] 本发明提供含有以下重复单元的聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物：至少一个式 I-a 的重复单元：

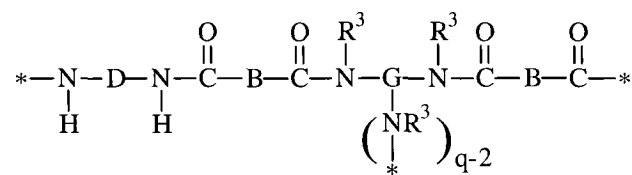
[0061]



I-a

[0062] 和至少一个式 VI-a 的重复单元；

[0063]



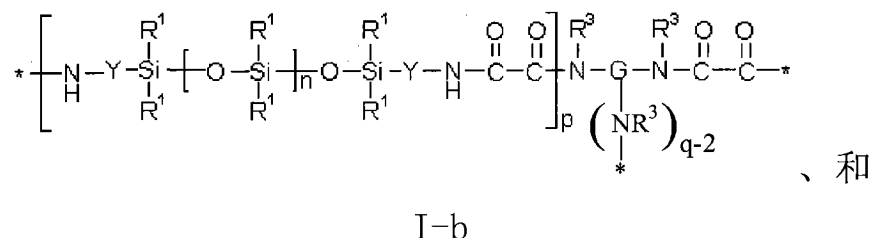
VI-a

[0064] 在这些式中，每个  $\text{R}^1$  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。G 为式  $\text{G}(\text{NHR}^3)_q$  减去  $q$  个  $-\text{NHR}^3$  基团所得的残基单元， $q$  为大于或等于 2 的整数。在某些实施例中， $q$  可例如等于 2、3 或 4。基团  $\text{R}^3$  为氢或烷基（例如例如具有 1-10、1-6 或 1-4 个碳原子的烷基），或者  $\text{R}^3$  与 G 以及它们共同连接的氮合在一起形成杂环基（例如  $\text{R}^3\text{HN}-\text{G}-\text{NHR}^3$  为哌嗪等）。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 0-1500 的整数，下标  $p$  为 1-10 的整数。D 为有机软链段残基。每个 B 独立地为共价键、4-20 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,具有式 I-a 和 VI-a 重复单元的聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物称为带支链聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物,且优选具有以下所示的式 I-b 和 VI-b 重复单元。每个星号(\*)都表示所述的重复单元与共聚物中的另一个基团(例如另一式 I 重复单元(I-a 或 I-b)或者式 VI 重复单元(VI-a 或 VI-b))的连接位点。

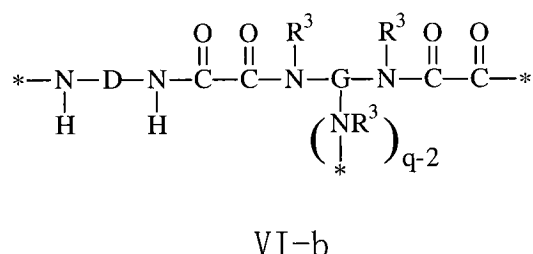
[0065] 优选的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺嵌段共聚物含有至少一个式 I-b 的重复单元:

[0066]



[0067] 至少一个式 VI-b 的重复单元:

[0068]



[0069] 在此化学式中,每个 R<sup>1</sup> 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。G 为式 G(NHR<sup>3</sup>)<sub>q</sub> 减去 q 个 -NHR<sup>3</sup> 基团所得的残基单元,q 为大于或等于 2 的整数。在某些实施例中,q 可例如等于 2、3 或 4。基团 R<sup>3</sup> 为氢或烷基(例如例如具有 1-10、1-6 或 1-4 个碳原子的烷基),或者 R<sup>3</sup> 与 G 以及它们共同连接的氮合在一起形成杂环基(例如 R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup> 为哌嗪等)。每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基、或它们的组合。D 为有机软链段残基。下标 n 独立地为 0-1500 的整数,下标 p 为 1-10 的整数。每个星号(\*)都表示所述的重复单元与共聚物中的另一个基团(例如另一式 I 重复单元(I-a 或 I-b)和/或式 VI 重复单元(VI-a 或 VI-b))的连接位点。

[0070] 适合于式 I(I-a 或 I-b) 中的 R<sup>1</sup> 的烷基通常具有 1-10、1-6 或 1-4 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<sup>1</sup> 的卤代烷基通常是相应烷基中只有一部分氢原子被卤素取代所得。示例性的卤代烷基包括具有 1-3 个卤素原子和 3-10 个碳原子的氯代烷基和氟代烷基。适合于 R<sup>1</sup> 的烯基往往具有 2-10 个碳原子。示例性的烯基通常具有 2-8、2-6、或 2-4 个碳原子,例如乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。适合于 R<sup>1</sup> 的芳基通常具有 6-12 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 1-10 个碳原子,1-6 个碳原子,或 1-4 个碳原子的烷基)、烷氧基(如具有 1-10 个碳原子,1-6 个碳原子,或 1-4 个碳原子的烷氧基)、或卤素(如氯、溴或氟)取代。适合于 R<sup>1</sup> 的芳烷基通常包含具有 1-10 个碳原子的亚烷基和具有 6-12 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 1-10 个碳原子,1-6 个碳原子,或 1-4 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)。

[0071] 在一些式 I(I-a 或 I-b) 的重复单元中,所有的  $R^1$  基团可以是烷基、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之一者(例如所有的  $R^1$  基团都是烷基如甲基或者芳基如苯基)。在一些式 II 化合物中, $R^1$  基团是选自自由烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基和被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基组成的组之两者或更多者以任何比例的集合。因此,例如,在某些式 I 化合物中,0%、1%、2%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、95%、98%、99% 或 100% 的  $R^1$  基团可为甲基;和 100%、99%、98%、95%、90%、80%、70%、60%、50%、40%、30%、20%、10%、5%、2%、1% 或 0% 的  $R^1$  基团可为苯基。

[0072] 在一些式 I(I-a 或 I-b) 的重复单元中,至少 50% 的  $R^1$  基团是甲基。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。

[0073] 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 1-10 个碳原子的亚烷基相键合的具有 6-12 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 1-10、1-8、1-6 或 1-4 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 1-10、1-6 或 1-4 个碳原子。

[0074] 式 I(I-a 或 I-b) 中的每个下标 n 独立地为 0-1500 的整数。例如,下标 n 可为最高达 1000、最高达 500、最高达 400、最高达 300、最高达 200、最高达 100、最高达 80、最高达 60、最高达 40、最高达 20 或最高达 10 的整数。n 的数值往往为至少 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 40-1500、0-1000、40-1000、0-500、1-500、40-500、1-400、1-300、1-200、1-100、1-80、1-40 或 1-20 的范围内。

[0075] 下标 p 为 1-10 的整数。例如,p 的数值往往是最高达 9、最高达 8、最高达 7、最高达 6、最高达 5、最高达 4、最高达 3 或最高达 2 的整数。p 的数值可在 1-8、1-6 或 1-4 的范围内。

[0076] 式 I(I-a 或 I-b) 和 / 或式 VI(VI-a 或 VI-b) 中的基团 G 是式  $G(NHR^3)_q$  的二胺或聚胺化合物减去 q 个氨基(即  $-NHR^3$  基团)所得的残基单元,其中 q 为大于或等于 2 的整数。所述二胺和 / 或聚胺可具有伯氨基和 / 或仲氨基。基团  $R^3$  为氢或烷基(如具有 1-10、1-6 或 1-4 个碳原子的烷基),或者  $R^3$  与 G 以及它们连接的氮合在一起形成杂环基团(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,所述二胺和 / 或聚胺的所有氨基都是伯氨基(即所有的  $R^3$  基团都是氢),所述二胺和 / 或聚胺为式  $G(NH_2)_q$ (例如当 q = 2 时,式  $R^3HN-G-NHR^3$  的二胺)。

[0077] 在某些实施例中,式 I(I-a 或 I-b) 和 / 或式 VI(VI-a 或 VI-b) 中的基团 G 是以下残基单元的集合:(i) 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,和(ii)式 $G(NHR^3)_q$ 的聚胺化合物减去 $q$ 个氨基(即 $-NHR^3$ 基团)所得的残基单元,其中 $q$ 为大于2的整数。在这种实施例中,式 $G(NHR^3)_q$ 的聚胺化合物可以是但不限于三胺化合物(即 $q=3$ )、四胺化合物(即 $q=4$ )和它们的组合。在这种实施例中,每当量二胺(i)的聚胺(ii)当量数优选为至少0.001,更优选至少0.005,最优选至少0.01。在这种实施例中,每当量二胺(i)的聚胺(ii)当量数优选为至多3,更优选至多2,最优选至多1。

[0078] 当 $G$ 包括(i)式 $R^3HN-G-NHR^3$ 的二胺化合物减去两个氨基(即 $-NHR^3$ 基团)所得的残基单元时, $G$ 可为亚烷基、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2-10、2-6或2-4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1-10个碳原子的亚烷基键合的具有6-12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1-10个碳原子1-8个碳原子,1-6个碳原子,或1-4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1-10、1-6或1-4个碳原子。

[0079] 式VI(VI-a或VI-b)中的每个 $D$ 代表有机软链段。有机软链段通常包括一个或多个聚醚残基,例如聚氧亚乙基残基、聚氧亚丙基残基、聚(氧亚乙基-co-氧亚丙基)残基和它们的组合。有机软链段的平均分子量优选为至少450,更优选至少700,最优选至少2000。有机软链段的平均分子量优选为至多8000,更优选至多6000,最优选至多4000。有多种有机软链段可使用,包括例如美国专利No. 4, 119, 615(Schulze)中描述的那些。

[0080] 在优选的实施例中,具有酰胺末端封端的(例如草酰化的)有机软链段的聚二有机硅氧烷-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。共聚材料的主链上的所有羰基氨基都是草酰基氨基(即 $-(CO)-(CO)-NH-$ 基团)的一部分。也就是说,沿着共聚物质主链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-聚乙二酰胺具有多个氨基草酰基氨基基团。

[0081] 具有酰胺末端封端的(例如草酰化的)有机软链段的聚二有机硅氧烷-聚酰胺是嵌段共聚物,且可为弹性体材料。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达60重量%以上、70重量%以上、80重量%以上、90重量%以上、95重量%以上或98重量%以上。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。

[0082] 一些聚二有机硅氧烷-聚酰胺可被加热到最高达200°C、最高达225°C、最高达

250°C、最高达 275°C 或最高达 300°C 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,当在 20°C -350°C 的范围内以每分钟 50°C 的速度扫描时发现,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°C 的温度下加热 1 小时又没有明显的降解,所述降解由冷却时没有可检测的机械强度损失得到确证。

[0083] 具有式 I 重复单元 (I-a 或 I-b) 和式 VI 重复单元 (VI-a 或 VI-b) 的共聚材料可以是光学透明的。本文所用的术语“光学透明”是指以人的眼睛观察而言是透明的材料。光学透明的共聚材料在 400-700nm 波长范围内往往光透射率为至少 90%,雾度低于 2%,不透明度低于 1%。可采用 (例如) ASTM-D 1003-95 方法来测定光透射率和雾度。

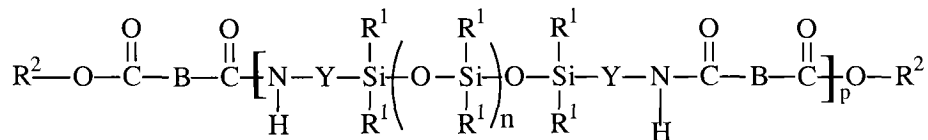
[0084] 另外,具有式 I 重复单元 (I-a 或 I-b) 和式 VI 重复单元 (VI-a 或 VI-b) 的共聚物材料可具有低折射率。本文所用的术语“折射率”是指材料 (如共聚材料) 的绝对折射率物,并且是自由空间中电磁辐射速度与所关注材料中电磁辐射速度的比率。所述电磁辐射是白光。可使用市购自例如 Fisher Instruments (Pittsburgh, PA) 的 Abbe 折射计来测定折射率。折射率的测定在某种程度上取决于所用的具体折射计。对于一些实施例 (例如其中共聚物包括聚二甲基硅氧烷链段的实施例),共聚材料的折射率可在 1.41-1.50 的范围内。对于一些其他的实施例 (例如其中共聚物包括聚苯基硅氧烷或聚二苯基硅氧烷链段的实施例),共聚材料的折射率可在 1.46-1.55 的范围内。

[0085] 制备聚二有机硅氧烷-聚酰胺共聚物的方法

[0086] 示例性方法 A-1

[0087] 在一个实施例中,具有式 I-a 和式 VI-a 的重复单元的嵌段共聚物可例如如下进行制备。所述方法包括在反应条件下将以下 a)、b) 和 c) 混合:a) 式 II-a 的前体:

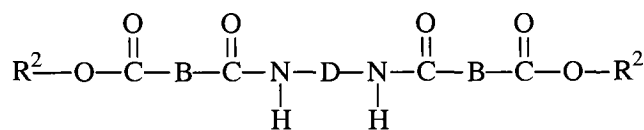
[0088]



II-a

[0089] b) 式 VII-a 的前体:

[0090]



VII-a

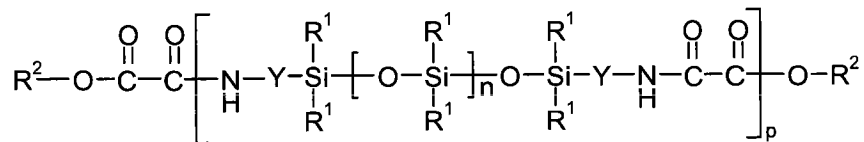
[0091] 和 c) 一种或多种平均起来分子式为  $\text{G}(\text{NHR}^3)_r$  的胺化合物。

[0092] 示例性方法 A-2

[0093] 在另一实施例中,具有式 I-b 和式 VI-b 的重复单元的嵌段共聚物可例如如下进行制备。所述方法包括在反应条件下将以下 a)、b) 和 c) 混合在一起:a) 式 II-b 的前体:

[0094]

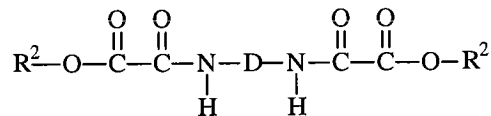




II-b

[0095] b) 式 VII-b 的前体：

[0096]



VII-b

[0097] 和 c) 一种或多种平均起来分子式为  $\text{G}(\text{NHR}^3)_r$  的胺化合物。

[0098] 在示例性方法 A(A-1 和 A-2) 中, 将式 II 的前体 (II-a 或 II-b)、式 VII 的前体 (VII-a 和 VII-b) 和一种或多种平均起来具有  $r$  个氨基 (例如伯氨基和 / 或仲氨基) 的胺化合物在反应条件下进行组合。

[0099] 所述一种或多种胺化合物通常为式  $\text{G}(\text{NHR}^3)_r$ , 其中  $r$  平均起来大于或等于 2。基团  $\text{R}^3$  为氢或烷基 (例如如具有 1-10、1-6 或 1-4 个碳原子的烷基), 或者  $\text{R}^3$  与 G 以及它们共同连接的氮合在一起形成杂环基 (例如  $\text{R}^3\text{HN-G-NHR}^3$  为哌嗪)。在大多数实施例中,  $\text{R}^3$  为氢或烷基。在许多实施例中, 所述一种或多种胺化合物的所有氨基都是伯氨基 (即所有的  $\text{R}^3$  基团都是氢), 所述一种或多种胺化合物为式  $\text{G}(\text{NH}_2)_q$  (例如, 当  $q = 2$  时, 式  $\text{R}^3\text{HN-G-NHR}^3$  的二胺)。通常将  $\text{R}^2\text{OH}$  副产物从所得的聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺中除去。

[0100] 在某些实施例中, 所述一个或多个胺化合物是 (i) 式  $\text{R}^3\text{HN-G-NHR}^3$  的二胺化合物和 (ii) 式  $\text{G}(\text{NHR}^3)_q$  的聚胺化合物的混合物, 其中  $q$  为大于 2 的整数。在这种实施例中, 式  $\text{G}(\text{NHR}^3)_q$  的聚胺化合物可以是但不限于三胺化合物 (即  $q = 3$ )、四胺化合物 (即  $q = 4$ ) 和它们的组合。在这种实施例中, 每当量二胺 (i) 的聚胺 (ii) 当量数优选为至少 0.001, 更优选至少 0.005, 最优选至少 0.01。在这种实施例中, 每当量二胺 (i) 的聚胺 (ii) 当量数优选为至多 3, 更优选至多 2, 最优选至多 1。

[0101] 示例性的三胺包括但不限于三 (2-氨基乙基) 胺, 二亚乙基三胺, 聚氧化烯三胺, 如可例如获自 Huntsman(The Woodlands, TX) 的、商品名称为 JEFFAMINE T-3000 (即平均分子量为 3000g/ 摩尔的聚氧化丙烯三胺) 和 JEFFAMINE T-5000 (即平均分子量为 5000g/ 摩尔的聚氧化丙烯三胺) 的那些聚氧化烯三胺, 氨基官能聚硅氧烷, 以及它们的组合。示例性的四胺包括但不限于三亚乙基四胺。示例性的具有氨基官能度的聚二甲基硅氧烷包括例如具有氨基丙基甲基硅氧烷单元的聚二甲基硅氧烷共聚物, 例如可得自 Gelest, Inc., Morrisville, PA 的、商品名称为 AMS-132、AMS-152 和 AMS-162 的那些具有氨基丙基甲基硅氧烷单元的聚二甲基硅氧烷共聚物。

[0102] 当所述一种或多种胺化合物包括二胺时, 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有机二胺。也可存在不与式 II (II-a 或 II-b) 的前体反应的叔胺。另外, 所述二胺不含任何酰胺基团。也就是说, 所述二胺不是酰

胺。

[0103] 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 获得的、以下商品名称的那些聚氧化烯二胺：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）。

[0104] 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 -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。

[0105] 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。

[0106] 式 II-a 和 II-b 的前体分别具有至少一个聚二有机硅氧烷链段和至少两个酰胺基基团（例如草酰基氨基基团）。基团 R<sup>1</sup>、基团 Y、下标 n 和下标 p 同式 I (I-a 或 I-b) 所述。每个基团 R<sup>2</sup> 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 (II-a 或 II-b) 的前体可包括单一化合物（即所述的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。

[0107] 在一些实施例中, 前体是其中下标 p 等于 1 的式 II (II-a 和 / 或 II-b) 的第一化合物和其中下标 p 等于至少 2 的式 II (II-a 和 / 或 II-b) 的第二化合物的混合物。所述第一化合物可包括多种具有不同 n 值的不同化合物。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。以所述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 (II-a 或 II-b) 第一化合物（即 p 等于 1）和不超过 50 重量%的式 II (II-a 或 II-b) 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。

[0108] 所述混合物中式 II (II-a 或 II-b) 的链延长前体的不同数量, 可影响具有式 I (I-a 或 I-b) 的重复单元的弹性体材料的最终特性。也就是说, 可有利地改变式 II (II-a 或 II-b) 的第二化合物（即 p 等于至少 2）的量, 以提供具有一系列特性的弹性体材料。例如, 较高

含量的式 II (II-a 或 II-b) 的第二化合物可改变熔体流变性 (例如弹性体材料当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, 或者以上作用的组合。

[0109] 制备式 VII 的前体 (VII-a 和 VII-b) 的方法是本领域熟知的。在一些实施例中, 胺封端的有机软链段 (例如  $H_2N-D-NH_2$ ) 可端接上适当的试剂, 以产生式 VII 的前体 (VII-a 和 VII-b)。例如, 胺封端的有机软链段 (例如  $H_2N-D-NH_2$ ) 可端接上草酸和 / 或草酸酯, 以形成式 VII-b 的前体, 例如如在美国专利 No. 4, 119, 615 (Schulze) 中所述。

[0110] 胺封端的有机软链段可例如由式  $H_2N-D-NH_2$  表示, 其中 D 表示有机软链段。有机软链段通常包括一个或多个聚醚残基, 例如聚氧亚乙基残基、聚氧亚丙基残基、聚 (氧亚乙基 -co- 氧亚丙基) 残基和它们的组合。有机软链段的平均分子量优选为至少 450, 更优选至少 700, 最优选至少 2000。有机软链段的平均分子量优选为至多 8000, 更优选至多 6000, 最优选至多 4000。有多种胺封端的有机软链段可使用, 包括例如聚氧化烯二胺、聚氧化烯三胺和例如美国专利 No. 4, 119, 615 (Schulze) 中所述的那些。

[0111] 示例性的聚氧化烯二胺包括但不限于可从 Huntsman, The Woodlands, TX 获得的、以下商品名称的那些聚氧化烯二胺: 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基基团的聚醚二胺)、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)。

[0112] 示例性的聚氧化烯三胺包括但不限于获自 Huntsman (The Woodlands, TX) 的、以下商品名称的那些聚氧化烯三胺: JEFFAMINE T-3000 (即平均分子量为 3000g/ 摩尔的聚氧化丙烯三胺)、JEFFAMINE T-5000 (即平均分子量为 5000g/ 摩尔的聚氧化丙烯三胺) 和它们的组合。

[0113] 反应可用多种式 II 前体 (II-a 或 II-b)、多种式 VII 前体 (VII-a 或 VII-b)、多种胺化合物或者它们的组合来进行。可将多种具有不同平均分子量的前体与单一的胺化合物或者胺化合物的混合物 (即一种或多种二胺和 / 或聚胺) 在反应条件下进行组合。例如, 式 II 的前体 (II-a 或 II-b) 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。多种胺化合物可包括例如属有机二胺或聚胺的第一聚胺和第二胺化合物如聚二有机硅氧烷二胺。同样, 可将单一的前体与多种胺化合物在反应条件下进行组合。

[0114] 式 II 的前体 (II-a 或 II-b) 与式 VII 的前体 (VII-a 或 VII-b) 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 或者小于或等于 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 : 0.80-1 : 1.20 的范围内、1 : 0.80-1 : 1.15 的范围内、1 : 0.80-1 : 1.10 的范围内、1 : 0.80-1 : 1.05 的范围内、1 : 0.90-1 : 1.10 的范围内或者 1 : 0.95-1 : 1.05 的范围内。或者, 式 II 的前体与式 VI I 的前体的摩尔比可小于 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。可采用改变所述摩尔比以例如改变聚合物的分子量。

[0115] 式 II 的前体 (II-a 或 II-b) 和式 VII 的前体 (VII-a 或 VII-b) 与所述一种或多种胺化合物的摩尔比往往为 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 或者小于或等于 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 : 0.80-1 : 1.20 的范围内、1 : 0.80-1 : 1.15 的范围内、1 : 0.80-1 : 1.10 的范围内、1 : 0.80-1 : 1.05 的范围内、1 : 0.90-1 : 1.10 的范围内或者 1 : 0.95-1 : 1.05 的范围内。或者,式 II 的前体 (II-a 或 II-b) 和式 VII 的前体 (VII-a 或 VII-b) 与所述一种或多种胺化合物的摩尔比可小于 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。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酰胺的端基(例如含草酰基氨基的端基)或者氨基端基,这取决于哪个反应物以摩尔过量存在。

[0116] 式 II 的前体 (II-a 或 II-b)、式 VII 的前体 (VII-a 或 VII-b) 和所述一种或多种胺化合物的缩合反应,往往在室温下或者在高温如最高达 250°C 的温度下进行。例如,所述反应可在室温下或者在最高达 100°C 的温度下进行。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 -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。

[0117] 反应可在溶剂存在或不存在下进行。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。

[0118] 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。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。

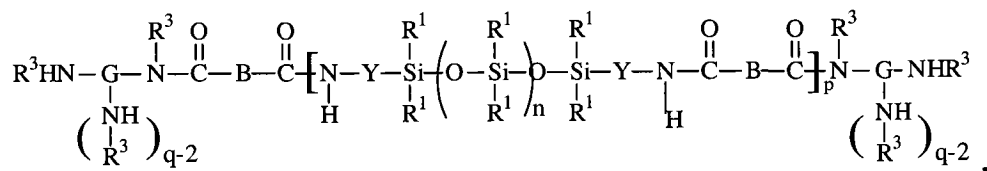
[0119] 在溶剂不存在下进行反应会是理想的,因为在反应结束时只有挥发性副产物 R<sup>2</sup>OH 需要除去。另外,与反应物和产物都不相容的溶剂会导致不完全反应和低聚合度。

[0120] 示例性方法 B-1

[0121] 在一个实施例中,具有式 I-a 和式 VI-a 的重复单元的嵌段共聚物可例如如下进行制备。所述方法包括在反应条件下将以下 a) 和 b) 混合在一起:

[0122] a) 式 VIII-a 的前体:

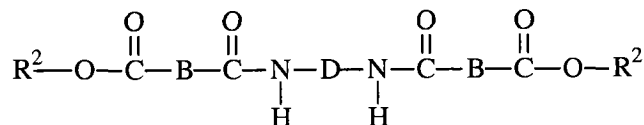
[0123]



VIII-a

[0124] 和 b) 式 VII-a 的前体:

[0125]



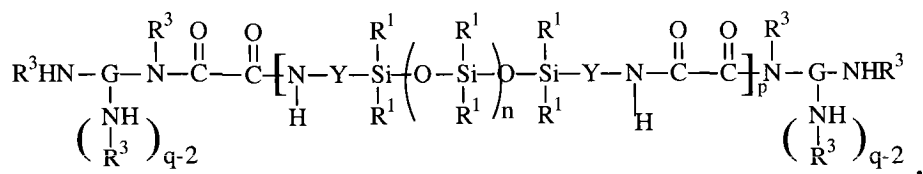
VII-a

[0126] 示例性方法 B-2

[0127] 在另一实施例中, 具有式 I-b 和式 VI-b 的重复单元的嵌段共聚物可例如如下进行制备。所述方法包括在反应条件下将以下 a) 和 b) 混合在一起:

[0128] a) 式 VIII-b 的前体

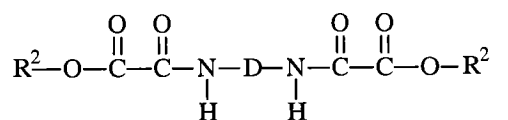
[0129]



VIII-b

[0130] 和 b) 式 VII-b 的前体:

[0131]



VII-b

[0132] 在示例性方法 B(B-1 和 B-2) 中, 将式 VIII 的前体 (VIII-a 或 VIII-b) 和式 VII 的前体 (VII-a 和 VII-b) 在反应条件下进行组合。在示例性方法 B(B-1 和 B-2) 中不需要使用额外的胺。式 VII 的前体 (VII-a 和 VII-b) 在上文针对示例性方法 A(A-1 和 A-2) 进行了描述。

[0133] 式 VIII 的前体 (VIII-a 和 VIII-b) 具有至少一个聚二有机硅氧烷链段、至少两个酰胺基基团 (例如草酰基氨基基团), 且为胺封端。式 VIII-a 或 VIII-b 的前体可例如通过使式 II-a 或 II-b 的前体分别与一种或多种平均起来分子式为  $\text{G}(\text{NHR}^3)_r$  的胺化合物反应来制备。式 II 的前体 (II-a 和 II-b) 和所述一种或多种平均起来分子式为  $\text{G}(\text{NHR}^3)_r$  的胺化合物在上文针对示例性方法 A(A-1 和 A-2) 进行了描述。

[0134] 反应可用多种式 VIII 的前体 (VIII-a 或 VIII-b) 和 / 或多种式 VII 的前体 (VII-a 或 VII-b) 进行。可将多种具有不同平均分子量的前体在反应条件下进行组合。例如, 式 VIII 的前体 (VIII-a 或 VIII-b) 可包括具有不同 n 值、具有不同 p 值或者同时具有不同 n

值和 p 值的材料的混合物。

[0135] 式 VIII 的前体 (VIII-a 或 VIII-b) 与式 VII 的前体 (VII-a 或 VII-b) 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 或者小于或等于 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 : 0.80-1 : 1.20 的范围内、1 : 0.80-1 : 1.15 的范围内、1 : 0.80-1 : 1.10 的范围内、1 : 0.80-1 : 1.05 的范围内、1 : 0.90-1 : 1.10 的范围内或者 1 : 0.95-1 : 1.05 的范围内。或者,式 VIII 的前体与式 VII 的前体的摩尔比可小于 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。可采用改变所述摩尔比来例如改变所得聚合物的分子量、熔体流变性、表面特性和 / 或折射率。另外,可采用改变所述摩尔比来提供含酰胺的端基 (例如含草酰基氨基的端基) 或者氨基端基,这取决于哪个反应物以摩尔过量存在。

[0136] 式 VIII 的前体 (VIII-a 或 VIII-b) 和式 VII 的前体 (VII-a 或 VII-b) 的缩合反应,往往在室温下或者在高温如最高达 250°C 的温度下进行。例如,所述反应可在室温下或者在最高达 100°C 的温度下进行。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 -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。

[0137] 反应可在溶剂存在或不存在下进行。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。

[0138] 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。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。

[0139] 在溶剂不存在下进行反应会是理想的,因为在反应结束时只有挥发性副产物 R<sup>2</sup>OH 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。

[0140] 任何合适的反应器或工艺都可用来根据所有本文所公开的示例性方法制备共聚材料。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。

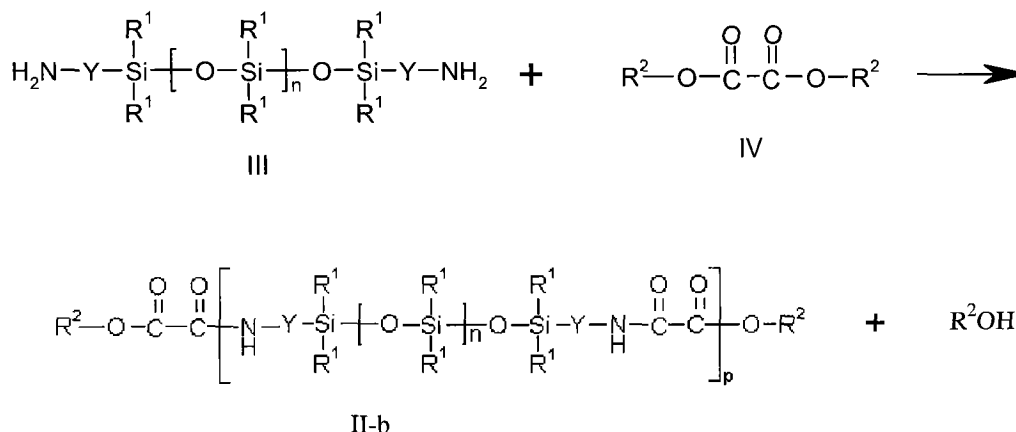
[0141] 在许多工艺中,将各组分定量,然后混合在一起从而形成反应混合物。可使用 (例如) 齿轮泵、活塞泵或螺杆泵来对各组分进行定容或确定各组分的重量。可采用任何已知的静态或动态方法 (如静态搅拌器,或混合搅拌器,例如单螺杆或多螺杆挤出机) 来混合所

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、薄膜、片材、共挤出薄膜、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。

[0142] 式 II-b 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 A 来制备此前体。

[0143] 反应方案 A

[0144]

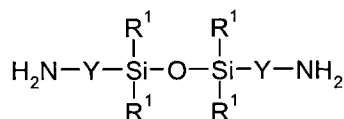


[0145] 在惰性气氛下,使具有化学式 III 结构的聚二有机硅氧烷二胺 (p 摩尔) 与摩尔数过量 (大于 p+1 摩尔) 的具有化学式 IV 结构的草酸酯反应,以制备具有化学式 II 结构的包含聚二有机硅氧烷的前体和 R<sup>2</sup>-OH 副产物。在这个反应中 R<sup>1</sup>、Y、n 和 p 同之前对式 I (I-a 或 I-b) 的描述。化学式 IV 中的每个 R<sup>2</sup> 独立地为烷基、卤代烷基、芳基,或者被烷基、烷氧基、卤素或烷氧羰基取代的芳基。根据反应方案 A 的式 II 前体的制备,在美国专利公开 2007-0149745 (Leir 等人) 中有进一步的描述。

[0146] 反应方案 A 中的式 III 的聚二有机硅氧烷二胺可由任何已知的方法制备,并且其可具有任何适宜的分子量,诸如 700-150,000 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 (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。

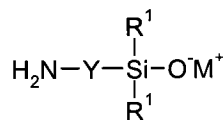
[0147] 可采用在美国专利 No. 5,214,119 (Leir 等人)、5,461,134 (Leir 等人) 和 5,512,650 (Leir 等人) 中描述的方法来制备分子量大于 2,000g/mol 或大于 5,000g/mol 的聚二有机硅氧烷二胺。一种所述的方法涉及在反应条件和惰性气氛下将 (a)、(b) 和 (c) 混合,其中 (a) 为如以下化学式所示的具有胺官能团的末端封阻剂:

[0148]



[0149] 其中 Y 和 R<sup>1</sup> 同式 I(I-a 或 I-b) 所定义；(b) 环状硅氧烷，其足以与胺官能末端封阻剂反应形成分子量小于 2,000g/ 摩尔的聚二有机硅氧烷二胺；和 (c) 下式所示的无水氨基烷基硅烷醇盐催化剂：

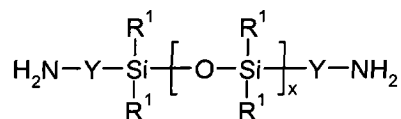
[0150]



[0151] 其中 Y 和 R<sup>1</sup> 同式 I(I-a 或 I-b) 中所定义，M<sup>+</sup> 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。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°C -90°C 的范围内，反应时间为 5-7 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。

[0152] 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，混合以下物质：(a) 具有以下化学式结构的胺官能团末端封阻剂：

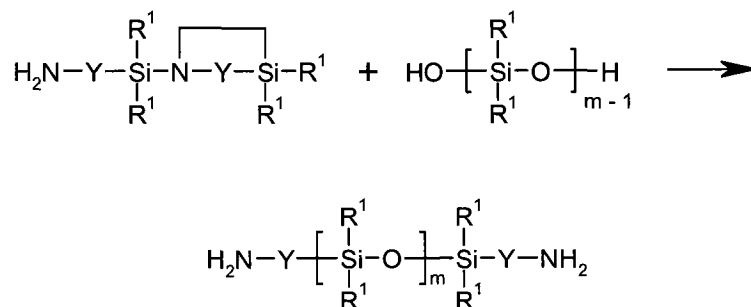
[0153]



[0154] 其中 R<sup>1</sup> 和 Y 同式 I(I-a 或 I-b) 所定义，且其中下标 x 等于 1-150 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团末端封阻剂。此方法进一步描述于美国专利 No. 6,355,759B1 (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。

[0155] 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。

[0156]





[0157] 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。

[0158] 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、聚乙烯基甲基硅氧烷二胺、聚(5-己烯基)甲基硅氧烷二胺,以及它们的混合物。

[0159] 在反应方案 A 中,在惰性气氛下,式 IV 的草酸酯与如式 III 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  $R^2$  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 A 中与式 III 的聚二有机硅氧烷二胺的反应性不同。

[0160] 基团  $R^2$  可以是烷基、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。适合于  $R^2$  的烷基和卤代烷基通常具有 1-10、1-6 或 1-4 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 6-12 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 1-4 个碳原子的烷基,诸如甲基、乙基或正-丙基)、烷氧基(如具有 1-4 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 2-5 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。

[0161] 反应方案 A 中式 IV 的草酸酯可例如通过使式  $R^2$ -OH 的醇与草酰二氯反应来制备。可商购获得的具有化学式 IV 结构的草酸酯(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)、1-(2,6-二氟苯基)-2-(2,3,4,5,6-五氯苯基)草酸酯和草酸二(2,4,6-三氯苯酯)。

[0162] 在反应方案 A 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。

[0163] 用来产生式 II 的前体的缩合反应(即反应方案 A)可在溶剂存在或不存在下进行。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)。

[0164] 在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(即根据反应方案 A 的缩合反应的(一种或多种)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-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。

[0165] 反应方案 A 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 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的卤代烷基、或者芳基如苯基,所述基团能形

成可容易通过在不超过约 250°C 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。

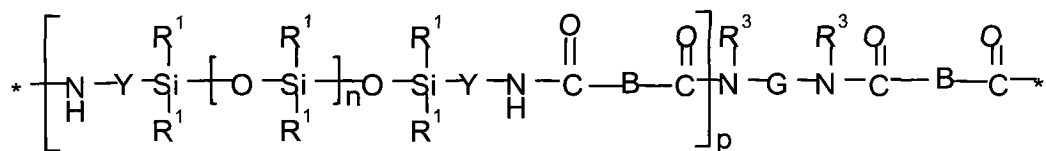
[0166] 组合物和构造物 (construction)

[0167] 可将具有酰胺封端的（例如草酰化的）有机软链段的聚二有机硅氧烷-聚酰胺共聚物与一种或多种其他的聚合物（例如有机聚合物组分），如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、硅酮聚合物或者它们的混合物进行掺合。

[0168] 所述有机聚合物可与所述带聚二有机硅氧烷-聚酰胺链段的共聚物进行溶剂混合或熔融混合。所述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。

[0169] 合适的含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分的实例包括线型的和/或带支链的聚二有机硅氧烷-聚酰胺共聚物。示例性的线型共聚材料含有至少两个式 V-a 的重复单元：

[0170]

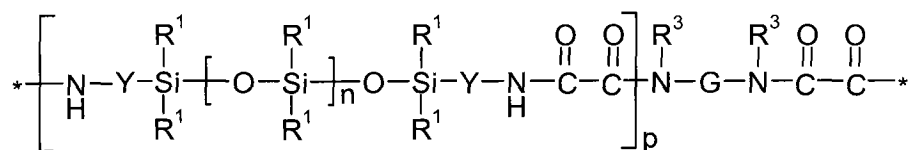


V-a

[0171] 在此化学式中，每个 R<sup>1</sup> 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 0-1500 的整数，下标 p 为 1-10 的整数。基团 G 为二价基团，其为式 R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup> 的二胺减去两个 -NHR<sup>3</sup> 基团（即氨基）所得的残基单元。基团 R<sup>3</sup> 为氢或烷基，或者 R<sup>3</sup> 与 G 以及它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团。每个 B 独立地为共价键、4-20 个碳的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或者它们的组合。每个星号都表示所述的重复单元与另一个基团（例如另一个重复单元）的连接位点。

[0172] 优选的共聚材料含有至少两个式 V-b 的重复单元：

[0173]



V-b

[0174] 在此化学式中，每个 R<sup>1</sup> 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 0-1500 的整数，下标 p 为 1-10 的整数。基团 G 为二价基团，其为式 R<sup>3</sup>HN-G-NHR<sup>3</sup> 的二胺减去两个 -NHR<sup>3</sup> 基团（即氨基）所得的残基单元。基团 R<sup>3</sup> 为氢或烷基，或者 R<sup>3</sup> 与 G 以及它们共同连接的氮合在一起形成杂环基团。每个星号都表示所述的重复单元与另一个基团（例如另一个重复单元）的连接位点。

[0175] 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、线型低密度聚乙烯、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/丙烯共聚物及其掺合物；乙烯-醋酸乙烯共聚物，如可得自 DuPont Chemical Co. 的商品名称为 ELVAX 260 的乙烯-醋酸乙烯共聚物；乙烯-丙烯酸共聚物；乙烯-甲基丙烯酸共聚物，如可得自 DuPont Chemical Co. 的商品名称为 SURLYN 1702 的乙烯-甲基丙烯酸共聚物；聚甲基丙烯酸甲酯；聚苯乙烯；乙烯-乙醇；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。任何单一的热塑性材料可与至少一种含带支链聚二有机硅氧烷-聚酰胺的组分进行混合。或者，可使用热塑性材料的混合物。

[0176] 具有弹性体特性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：犹如它们是共价交联的方式发挥作用，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型的、径向的、星形的和锥形的苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物（如可得自 Shell Chemical Co., Houston, TX, 商品名称 KRATON D1107P, 和可得自 EniChem Elastomers Americas, Inc., Houston, TX, 商品名称 EUROPRENE SOL TE 9110）；线型苯乙烯-(乙烯-丁烯)嵌段共聚物（如可得自 Shell Chemical Co., 商品名称 KRATON G1657）；线型苯乙烯-(乙烯-丙烯)嵌段共聚物（如可得自 Shell Chemical Co., 商品名称 KRATON G1657X）；线型的、径向的和星形的苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物（如可得自 Shell Chemical Co., 商品名称 KRATON D1118X, 和可得自 EniChem Elastomers Americas, Inc., 商品名称 EUROPRENE SOL TE 6205）；聚醚酯（如可得自 DuPont, 商品名称 HYTREL G3548）；弹性体乙烯-丙烯共聚物；热塑性弹性体聚氨酯（如可得自 Morton International, Inc., Chicago, IL, 商品名称 MORTHANEURETHENE PE44-203）；自发粘的或增粘的聚丙烯酸酯，包括可含有其他共聚单体（例如丙烯酸异辛酯和 0-20 重量%的丙烯酸）的 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> 烷基酯；聚乙烯醚；基于聚- $\alpha$ -烯烃的热塑性弹性体材料，如式  $-(CH_2CHR)_x$ （其中 R 为含有 2-10 个碳原子的烷基）所示的那些材料，和基于茂金属催化的聚- $\alpha$ -烯烃（如商品名称 ENGAGE EG8200），乙烯/聚- $\alpha$ -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（可得自德国 Wacker Chemie AG, 商品名称 GENIOMER）。

[0177] 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（如可得自荷兰 Royal Dutch Shell, 商品名称 CARIFLEX IR309, 和可得自 Goodyear Tire and Rubber Co., 商品名称 NATSYN 2210）；苯乙烯-丁二烯无规共聚物橡胶（可得自 BF Goodrich of Akron, OH, 商品名称 AMERIPOL 1011A）；聚丁二烯；聚异丁烯（如可得自 Exxon Chemical Co., 商品名称 VISTANEX MM L-80）；聚氨酯（例如美国专利 No. 2, 532, 011 (Dahlquist 等人) 中公开的聚氨基甲酸十八烷基酯 (polyoctadecyl carbamate)）；无定形聚- $\alpha$ -烯烃，如 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> 线型或带支链聚- $\alpha$ -烯烃；含聚二有机硅氧烷-聚脲的组分（如美国专利 No. 5, 214, 119 (Leir 等人) 中公开的组分）。

[0178] 合适的硅酮聚合物通常是流体，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基团来固化)或者基本上不可固化的。合适的硅酮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。特别优选的硅酮聚合物是可湿固化的硅酮流体,例如羟基封端的聚二有机硅氧烷或者非反应性硅酮流体(如可得自 Rhodia Silicones, 商品名称 47V1000 RHODORSIL)。任何通常用于已知的硅酮密封和粘合组合物的羟基封端聚二有机硅氧烷,都可用于本发明的组合物。合适的市售硅酮流体的实例包括可得自俄亥俄州 Lubruzol Corp. (商品名称 MASIL) 和(德国 Wacker Chemie AG) 的那些硅酮流体。

[0179] 本文所公开的组合物和构造物也可包括功能组分。诸如以下的功能组分,可以以每 100 份带支链聚二有机硅氧烷-聚酰胺链段聚合组分总和计最高达 100 份的量添加,前提条件是这些添加剂如果掺入和当掺入时不对最终聚合物产品的功能和官能性有害: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。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。

[0180] 可将填充剂、增粘剂、增塑剂和其他的特性改良剂掺入在带支链聚二有机硅氧烷-聚酰胺链段有机聚合物中。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,增粘材料通常占 5-300 重量份,更典型地最高达 200 重量份。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、矿脂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)。

[0181] 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。本文所用的术语“压敏粘合剂”指具有以下特性的粘合剂:(1) 强大和永久的粘着性;(2) 用手指压一下就能粘附于基材;(3) 充分地能够保持在粘附体上;和(4) 具有充分的内聚强度,以从粘附体清洁地除去。本文所用的术语“热活化粘合剂”指这样的粘合组合物:在室温下基本上不发粘,但在室温以上活化温度以上如 30°C 以上变得发粘。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。

[0182] 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。

[0183] 合适的硅酸盐增粘性树脂包括由以下结构单元组成的那些树脂：M（即单价  $R'_3SiO_{1/2}$  单元）、D（即二价  $R'_2SiO_{2/2}$  单元）、T（即三价  $R'_SiO_{3/2}$  单元）和 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。这些硅酸盐增粘性树脂的数均分子量往往在 100-50,000 的范围内，或者 500-15,000 的范围内，且通常具有甲基  $R'$  基团。

[0184] MQ 硅酸盐增粘性树脂是具有  $R'_3SiO_{1/2}$  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  $HOSiO_{3/2}$  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，而其他一些  $SiO_{4/2}$  单元则仅与其他的  $SiO_{4/2}$  单元键合。

[0185] 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。

[0186] 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 (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 等人所公开的数值更低的数值。被中和的二氧化硅水溶胶往往用醇如 2- 丙醇稳定，并在被中和后尽可能快地用  $R_3SiO_{1/2}$  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。

[0187] MQD 硅酮增粘性树脂是具有  $R'_3SiO_{1/2}$  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 硅酮增粘性树脂中， $R'_2SiO_{2/2}$  单元（“D”单元）的一些甲基  $R'$  基团可用乙烯基 ( $CH_2 = CH-$ ) 基团（“ $D^{vi}$ ”）单元取代。

[0188] MQT 硅酮增粘性树脂是具有  $R'_3SiO_{1/2}$  单元、 $SiO_{4/2}$  单元和  $R'_SiO_{3/2}$  单元（“T”单元）的三元共聚物，如美国专利 No. 5, 110, 890 (Butler) 和日本公开 HE 2-36234 中所教导。

[0189] 合适的硅酮增粘性树脂可从诸如 Dow Corning, Midland, MI、General Electric Silicones Waterford, NY 和 Rhodia Silicones, Rock Hill, SC 的来源商购获得。特别有用的 MQ 硅酮增粘性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，可原样在本

发明粘合剂的配方中应用。两种或更多种硅酸盐树脂的掺合物可包含在粘合剂组合物中。

[0190] 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% -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% -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% -70 重量%的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和 30 重量% -70 重量%的增粘性的硅酸盐树脂,35 重量% -65 重量%的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和 35 重量% -65 重量%的增粘性的硅酸盐树脂,40 重量% -60 重量%的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和 40 重量% -60 重量%的增粘性的硅酸盐树脂,或 45 重量% -55 重量%的聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺和 45 重量% -55 重量%的增粘性的硅酸盐树脂。

[0191] 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。

[0192] 具有少量的支链的聚二有机硅氧烷-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、脂肪族烃(例如烷烃如己烷)或者它们的混合物。具有较高数量的支链的聚二有机硅氧烷-聚酰胺可在许多普通的有机溶剂中溶胀,例如甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、脂肪族烃(例如烷烃如己烷)或者它们的混合物。

[0193] 可将聚二有机硅氧烷-聚酰胺从溶剂浇注成薄膜,模制或压印成各种形状,或者挤出成薄膜。所述共聚材料的高温稳定性使得它们极其适于形成膜的挤出方法。所述膜可以光学透明的。含有聚二有机硅氧烷-聚酰胺嵌段共聚物的多层薄膜在美国专利公开 No. 2007-0177272(Benson 等人)中有进一步的描述。

#### [0194] 制备组合物和构造物的工艺

[0195] 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。

[0196] 对于其中所述组合物或构造包括例如有机聚合物的实施例,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:含有聚二有机硅氧烷-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填充剂、添加剂或者特性改良剂。

[0197] 对于其中所述组合物或构造包括有机聚合物的实施例,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。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)作为来自另一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上温度和(3)有机聚合物包括弹性体热固性材料的时候。

[0198] 在形成混合物的过程中,各种组分的添加顺序是重要的。对于其中所述组合物或构造包括有机聚合物的实施例,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以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。

[0199] 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。

[0200] 对于其中所述组合物或构造包括有机聚合物的实施例,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,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。

[0201] 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特性。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 - 聚酰胺的组分的特性。第二,含有聚二有机硅氧烷 - 聚酰胺的组分如果被暴露于过分的热量和剪切,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。

[0202] 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高。

[0203] 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,该组分就暴露于极少量的热量和剪切。

[0204] 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,它们可混合在一起。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,混合温度应当在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高达 250°C 或更高的高温,而不会有明显的降解。

[0205] 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,都适合于制备本文所公开的混合物。

[0206] 在第四考虑因素中,加工步骤会影响用本文所公开的混合物制成的制品的形态结构。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,一个是不连续域,另一个是连续域。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薄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。伸长的形态结构在混合物再次被加热到各组分的软化点之前往往都是稳定的。

[0207] 虽然可以使用溶剂基工艺和无溶剂工艺来制备本文所公开的混合物,但可能有一些情况是优选将这两种工艺进行组合。在后一情况中,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,随后进行干燥和与有机聚合物熔融混合。

#### [0208] 制品类型

[0209] 本发明的聚合物和组合物根据具体的配方而定可用来制备多种制品,这些制品可例如用作防粘薄膜、光学薄膜、漫射光学制品、加工助剂、光学 PSA、压敏胶粘带、压敏转移带、压敏医疗胶带(包括例如透皮药物递送装置)、橡胶增韧制品和直接压在所需的制品上的压敏胶粘涂层。

[0210] 可将本发明所公开的聚合物和组合物从溶剂浇注成薄膜,模制或压印成各种形状,或者挤出成薄膜。可将它们成形为各种制品,例如包括含有所述聚合物或组合物的层以及一个或多个任选的基材的制品。例如,所述聚合物或组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、含有所述聚合物或组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。

[0211] 压敏胶粘制品是通过用公知的热熔体或溶剂涂覆工艺施加压敏胶粘剂来制备。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、敷金属薄膜和箔、聚合物薄膜、非织造物、纸和聚合物涂层纸以及泡沫塑料衬里。聚合物薄膜包括但不限于聚烯烃,如聚丙烯、聚乙烯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯和高密度聚乙烯;聚酯,如聚对苯二甲酸乙二醇酯;聚碳酸酯;乙纤维素;聚酰亚胺,如商品名称为 KAPTON 的聚酰亚胺。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。泡沫塑料衬里包括但不限于丙烯酸类树脂、硅酮、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。分层的衬里如聚乙烯-铝膜复合材料也是合适的。

[0212] 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,其包括包覆在衬里上的一层压敏胶粘材料。随后可将压敏胶粘涂层的暴露表面施加到某个表面(之后可将胶粘涂层从该表面剥离),或者直接施加到所需的基材。

[0213] 一些压敏胶粘制品使用防粘衬垫,即转移带,它是这样制作的:将组合物包覆在两个衬垫之间,而这两个衬垫涂布有防粘涂层。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胶粘材料的防粘材料涂布或打底。当组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,有用的防粘衬垫包括适用于硅酮胶粘剂的那些防粘衬垫。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。其他有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 SYL-OFF Q2-7785(商品名称)氟硅酮防粘涂层(可得自 Dow Corning Corp., Midland, MI); X-70-029NS(商品名称)氟硅酮防粘涂层(可得自 Shin-Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA); S TAKE-OFF 2402(商品名称)氟硅酮防粘衬



垫（可来自 Release International, Bedford Park, IL）等。

[0214] 本发明的组合物还可也能给予医疗应用，包括透皮药物递送装置。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，它使得胃肠道的的作用减至最低，而且它能提供稳定的血液水平。

[0215] 本发明的组合物还可用于压敏胶粘剂，该压敏胶粘剂容易贴附到经准备的和未经准备的表面，尤其是金属、聚烯烃薄膜和含氟聚合物薄膜，从而提供高度适形的连续界面间硅酮涂层，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。压敏胶粘贴剂通常由以下材料所组成：含有保护性聚二有机硅氧烷-聚酰胺的压敏胶粘组合物和任选屏障或边缘胶粘剂、几层的适形屏障材料或背衬材料，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 的实心薄膜更优选。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胶粘剂层可能更优选。

[0216] 本发明的组合物还可用作热缩管的压敏胶粘剂或热熔胶粘剂。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，和在冷却后提供周围密封（environmental seal）。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。

[0217] 本发明的组合物还可涂覆到差异防粘衬垫上，差异防粘衬垫即是在衬垫的一面上涂覆有第一防粘涂层，在相对的另一面上涂覆有第二防粘涂层。两个防粘涂层优选具有不同的剥离值。例如，一个防粘涂层的剥离值可为 5 克/cm（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），而第二防粘涂层的剥离值可为 15 克/cm。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，压敏胶粘剂粘附到具有较高剥离值的防粘涂层。将条带施加到基材后，可将防粘衬垫去除，以暴露胶粘表面供进一步使用。

[0218] 热熔胶粘剂是可用将非胶粘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，热熔胶粘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，胶粘剂在施加时必须是低粘度的。但是，粘结性胶粘剂通常凝固成固体以产生充分的内聚强度，以在压力条件下保持粘附于基材。

[0219] 对于热熔胶粘剂而言，从流体到固体的转变可通过几种方式来实现。首先，热熔胶粘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，可将热熔胶粘剂溶解于这样的溶剂或载体中，该溶剂或载体能将胶粘剂的粘度充分降低到使得可以进行令人满意的湿润，并在该溶剂或载体除去时胶粘剂粘度得到提高。如有必要，可将这种胶粘剂进行热活化。

[0220] 本发明的组合物可成形为无衬薄膜（unsupported film），这种薄膜可例如用作防粘制品、胶粘转移带、光学胶粘剂、热熔胶粘剂、光学制品、漫散材料、非织造网、防水薄膜、橡胶增韧塑料、防涂鸦薄膜、铸造衬里、压敏胶粘剂、减震材料、消声材料、医疗背衬、条带背衬、医疗制品和密封剂。

[0221] 本发明的组合物可掺入到多层薄膜中的一层或多层中，所述多层薄膜可例如用于上文对无衬薄膜所述的用途。另外，多层薄膜可例如用作反射型偏光片、红外辐射反射材

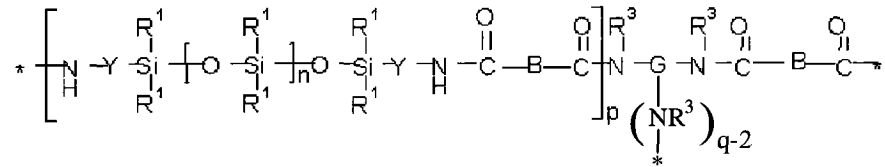
料、漫散材料、滤光片、压敏胶粘剂、减震材料、消声材料、反射材料和透过性薄膜。

[0222] 本发明的组合物可用于熔融加工助剂,所述加工助剂可例如用于表面改性、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、抗水性、纤维处理以赋予完美的光滑度、润滑性、粘着性减低和舒适触感。

[0223] 本发明提供以下示例性的实施例:

[0224] 实施例 1. 一种共聚物,其包含:至少一种式 I-a 的重复单元:

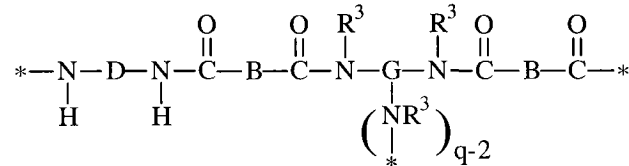
[0225]



I-a

[0226] 和至少一种式 VI-a 的重复单元:

[0227]

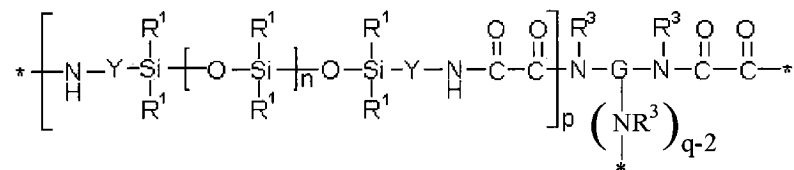


VI-a

[0228] 其中:每个 R<sup>1</sup> 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;G 为化合价为 q 的残基;R<sup>3</sup> 为氢或烷基,或者 R<sup>3</sup> 与 G 以及它们所共同连接的氮合在一起形成杂环基;每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或者它们的组合;每个 B 独立地为共价键、4-20 个碳的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或者它们的组合;D 为有机软链段残基;n 独立地为 0-1500 的整数;p 为 1-10 的整数;q 为大于或等于 2 的整数。

[0229] 实施例 2. 根据实施例 1 所述的共聚物,其中所述共聚物包含:至少一种式 I-b 的重复单元:

[0230]



I-b

[0231] 和至少一种式 VI-b 的重复单元:

[0232]



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；G 为式  $G(NHR^3)_r$  减去  $r$  个  $-NHR^3$  基团所得的残基单元； $R^3$  为氢或烷基，或者  $R^3$  与 G 以及它们所共同连接的氮合在一起形成杂环基；每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或者它们的组合；每个 B 独立地为共价键、4-20 个碳的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或者它们的组合；D 为有机软链段残基；n 独立地为 0-1500 的整数；p 为 1-10 的整数；r 为大于或等于 2 的数字。

[0248] 实施例 14. 根据实施例 13 所述的方法，其中  $R^3$  为氢。

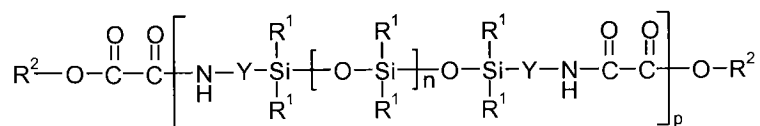
[0249] 实施例 15. 根据实施例 13 或 14 所述的方法，其中所述方法还包括从共聚物除去式  $R^2OH$  的反应副产物。

[0250] 实施例 16. 根据实施例 13-15 中任一个实施例所述的方法，其中  $R^1$  为甲基， $R^3$  为氢。

[0251] 实施例 17. 根据实施例 13-16 中任一个实施例所述的方法，其中所述前体和所述一种或多种胺化合物的混合是间歇工艺、半间歇工艺或连续工艺。

[0252] 实施例 18. 一种制备具有至少一个式 I-b 的重复单元和至少一个式 VI-b 的重复单元的共聚物的方法，所述方法包括将以下 a)、b) 和 c) 在反应条件下混合在一起：a) 式 II-b 的前体：

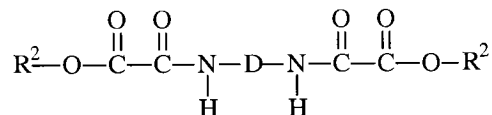
[0253]



II-b

[0254] b) 式 VII-b 的前体：

[0255]

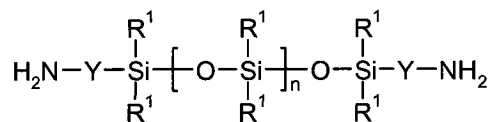


VII-b

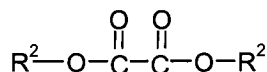
[0256] 和 c) 一种或多种平均起来分子式为  $G(NHR^3)_r$  的胺化合物，其中：每个  $R^1$  独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基；每个  $R^2$  独立地为烷基、卤代烷基、芳基或者被烷基、烷氧基、卤素或烷氧羰基取代的芳基；G 为式  $G(NHR^3)_r$  减去  $r$  个  $-NHR^3$  基团所得的残基单元； $R^3$  为氢或烷基，或者  $R^3$  与 G 以及它们所共同连接的氮合在一起形成杂环基；每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或者它们的组合；D 为有机软链段残基；n 独立地为 0-1500 的整数；p 为 1-10 的整数；r 为大于或等于 2 的数字。

[0257] 实施例 19. 根据实施例 18 所述的方法，其中式 II-b 的前体通过使式 III 的聚二有机硅氧烷二胺与摩尔数过量的式 IV 的草酸酯反应来制备：

[0258]



III



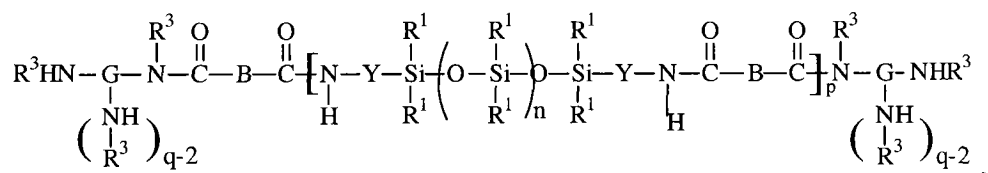
IV

[0259] 其中  $\text{R}^2$  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。

[0260] 实施例 20. 实施例 19 的方法, 其中将过量的草酸酯在与聚二有机硅氧烷二胺反应后除去。

[0261] 实施例 21. 一种制备具有至少一个式 I-a 的重复单元和至少一个式 VI-a 的重复单元的共聚物的方法, 所述方法包括将以下 a) 和 b) 在反应条件下混合在一起: a) 式 VIII-a 的前体:

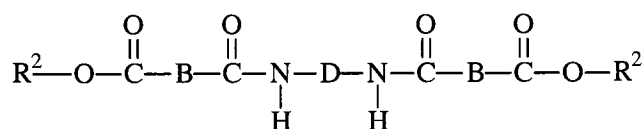
[0262]



VIII-a

[0263] 和 b) 式 VII-a 的前体:

[0264]



VII-a

[0265] 其中: 每个  $\text{R}^1$  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  $\text{R}^2$  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;  $\text{G}$  为式  $\text{G}(\text{NHR}^3)_q$  减去  $q$  个  $-\text{NHR}^3$  基团所得的残基单元;  $\text{R}^3$  为氢或烷基, 或者  $\text{R}^3$  与  $\text{G}$  以及它们所共同连接的氮合在一起形成杂环基; 每个  $\text{Y}$  独立地为亚烷基、亚芳烷基或者它们的组合; 每个  $\text{B}$  独立地为共价键、4-20 个碳的亚烷基、亚芳烷基、亚芳基或者它们的组合;  $\text{D}$  为有机软链段残基;  $n$  独立地为 0-1500 的整数;  $p$  为 1-10 的整数;  $q$  为大于或等于 2 的整数。

[0266] 实施例 22. 根据实施例 21 所述的方法, 其中  $\text{R}^3$  为氢。

[0267] 实施例 23. 根据实施例 21 或 22 所述的方法, 其中所述方法还包括从共聚物除去式  $\text{R}^2\text{OH}$  的反应副产物。

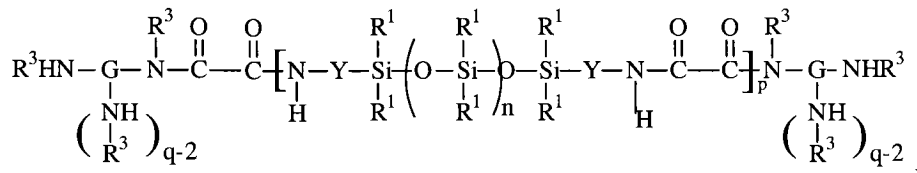
[0268] 实施例 24. 根据实施例 21-23 中任一个所述的方法, 其中  $\text{R}^1$  为甲基,  $\text{R}^3$  为氢。

[0269] 实施例 25. 根据实施例 21-24 中任一个实施例所述的方法, 其中所述前体的混合

是间歇工艺、半间歇工艺或连续工艺。

[0270] 实施例 26. 一种制备具有至少一个式 I-b 的重复单元和至少一个式 VI-b 的重复单元的共聚物的方法, 所述方法包括将以下 a) 和 b) 在反应条件下混合在一起: a) 式 VIII-b 的前体

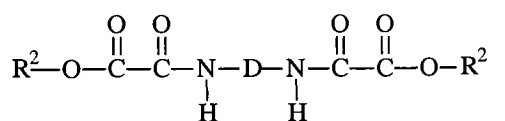
[0271]



VIII-b

[0272] 和 b) 式 VII-b 的前体:

[0273]



VII-b

[0274] 其中: 每个  $\text{R}^1$  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  $\text{R}^2$  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;  $\text{G}$  为式  $\text{G}(\text{NHR}^3)_q$  减去  $q$  个  $-\text{NHR}^3$  基团所得的残基单元;  $\text{R}^3$  为氢或烷基, 或者  $\text{R}^3$  与  $\text{G}$  以及它们所共同连接的氮合在一起形成杂环基; 每个  $\text{Y}$  独立地为亚烷基、亚芳烷基或者它们的组合;  $\text{D}$  为有机软链段残基;  $n$  独立地为 0-1500 的整数;  $p$  为 1-10 的整数;  $q$  为大于或等于 2 的整数。

[0275] 实施例 27. 一种包含根据实施例 1-12 中任一个实施例所述的共聚物的制品。

[0276] 实施例 28. 根据实施例 27 所述的制品, 其还包含基材, 其中所述共聚物在邻近基材的层中。

[0277] 实施例 29. 根据实施例 27 所述的制品, 其还包含第一基材和第二基材, 其中所述共聚物在置于第一基材和第二基材之间的层中。

[0278] 实施例 30. 一种包含根据实施例 1-12 中任一个实施例所述的共聚物的组合物。

[0279] 实施例 31. 根据实施例 30 所述的组合物, 其还包含不同于所述共聚物的聚合物材料。

[0280] 实施例 32. 根据实施例 30 或 31 所述的组合物, 其还包含增粘材料。

[0281] 实施例 33. 根据实施例 32 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。

[0282] 实施例 34. 根据实施例 30-33 中任一个实施例所述的组合物, 其中所述组合物是胶粘剂。

[0283] 实施例 35. 根据实施例 30-34 中任一个实施例所述的组合物, 其还包含一种或多种添加剂。

[0284] 实施例 36. 一种复合薄膜, 其包括: 包含光透射材料的第一薄膜; 和与所述第一薄膜邻接的第二薄膜, 所述第二薄膜包含根据实施例 1-12 中任一个实施例所述的共聚物。

[0285] 实施例 37. 一种薄膜,其包括:包含具有第一折射率的第一聚合物材料的第一层;和与所述第一层邻接的第二层,所述第二层具有第二折射率和包含根据实施例 1-12 中任一个实施例所述的共聚物。

[0286] 实施例 38. 根据实施例 37 所述的薄膜,其还包含与所述第一层或所述第二层邻接的第三层,所述第三层包含第三材料。

[0287] 实施例 39. 根据实施例 38 所述的薄膜,其中所述第三层设置在所述第一层或所述第二层之间。

[0288] 前述内容按照发明者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。

#### [0289] 实例

[0290] 这些实例仅仅是说明性的,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。所用的溶剂和其他试剂获自 Sigma-Aldrich Chemical Company ;Milwaukee, Wisconsin,除非另有指明。

#### [0291] 缩写表

[0292]

| 缩写或商品名称    | 说明   |
|------------|--|
| 5K PDMS 二胺 | 平均分子量为 5,000g/ 摩尔的聚二甲基硅氧烷二胺,按美国专利 No. 5,214,119(Leir 等人)中所述制备。           |
| THF        | 四氢呋喃   |
| DEO        | 草酸二乙酯  |
| XTJ-576    | JEFFAMINE D-2000(即平均分子量为 2,000g/ 摩尔的聚氧化丙烯二胺),Huntsman, The Woodlands, TX |

#### [0293] 确定当量重量的滴定方法

[0294] 向广口瓶中加入 10 克(精确称重)的前体。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(10-20 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。

#### [0295] 制备性实例 1

[0296] 在配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管(带有活塞)和出口管的 2 升 3 颈树脂烧瓶中加入草酸二乙酯(145.00 克)。用氮气吹扫烧瓶 15 分钟,然后在 1 分钟时间里在剧烈搅拌下加入 Huntsman XTJ-576(500.00 克,分子量=2,018)。将此反应混合物在室温下搅拌大约 1 小时。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(1 托)下加热到 120°C 保持 2 小时,直到不再能够收集到馏出物。将反应混合物冷却到室温,以提供草酰胺酯封端的聚氧化丙烯产物。通过滴定测得该酯当量重量(当量重量=1,191 克/当

量)。

#### [0297] 制备性实例 2

[0298] 将草酸二乙酯 (241.10 克) 加入到配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管 (带有活塞) 和出口管的 3 升 3 颈树脂烧瓶中。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 5,000g/ 摩尔的聚二甲基硅氧烷二胺, 按美国专利 No. 5, 214, 119 (Leir 等人) 中所述制备) (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) 下搅拌和 150°C 加热 4 小时, 直到不再能够收集到馏出物。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。澄清低粘度液体的气相色谱分析显示, 不存在可检测量的草酸二乙酯。测定分子量, 通过  $^1\text{H}$  NMR 测定的分子量 = 5,477 克 / 摩尔, 通过滴定测得的当量重量为 2,547 克 / 摩尔和 2,550 克 / 摩尔。

#### [0299] 制备性实例 3

[0300] 将乙二胺 (63.00 克) 加入配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管 (带有活塞) 和出口管的 3 升 3 颈树脂烧瓶中。用氮气吹扫烧瓶 15 分钟, 在搅拌下慢慢加入制备性实例 2 硅酮聚乙二酰胺 (63 克, 分子量 = 5,100)。在室温下 45 分钟后, 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) 下搅拌和加热到 150°C 保持 4 小时, 直到不再能够收集到馏出物。将残留的蜡质固体冷却至室温, 得到 2,573 克胺封端的草酰胺聚二甲基硅氧烷产物。用溴酚蓝指示剂在 THF 溶液中进行胺滴定, 测得分子量 (2,176 克 / 摩尔的当量重量)。

#### [0301] 实例 1

[0302] 本实例说明, 可用乙氧基酰胺封端的非硅酮预聚物和具有相同端基的 PDMS, 向聚合物链中引入非硅酮软链段。可使用有机二胺来连接聚合物以形成草酰胺链接。

[0303] 向充满 119.20 克 THF 的圆底烧瓶装入 9.34 克的聚氧化丙烯二胺 (Huntsman XTJ-576, 1009 当量重量), 该聚氧化丙烯二胺事先按类似于制备性实例 1 中描述的方式用草酸二乙酯封端制备。接着, 加入按类似于制备性实例 2 中描述的方式制备的草酸二乙酯封端 PDMS 二胺 (2550 当量重量) 20.00 克, 让混合进行。然后, 将 0.476 克的乙二胺加到该圆底烧瓶, 在 22°C 下保持进行混合反应 16 小时。倒入玻璃平皿后, 让 THF 从形成的聚合物蒸发掉。干燥的聚合物是透明无色的坚韧弹性体。

#### [0304] 实例 2

[0305] 本实例说明, 可用乙氧基酰胺封端的非硅酮预聚物和具有相同端基的 PDMS, 向聚合物链中引入非硅酮软链段。可使用有机二胺来连接聚合物以形成草酰胺链接。

[0306] 向充满 24.70 克 THF 的圆底烧瓶装入 4.67 克的聚氧化丙烯二胺 (Huntsman XTJ-576, 1009 当量重量), 该聚氧化丙烯二胺事先按类似于制备性实例 1 中描述的方式用草酸二乙酯封端制备。接着, 加入按类似于制备性实例 2 中描述的方式制备的草酸二乙酯封端 PDMS 二胺 (2550 当量重量) 10.00 克, 让混合进行。然后, 将 0.5395 克的间苯二甲胺加到该圆底烧瓶, 在 22°C 下保持进行混合反应 16 小时。倒入玻璃平皿后, 让 THF 从形成的聚合物蒸发掉。干燥的聚合物是透明无色的坚韧弹性体。

#### [0307] 实例 3

[0308] 本实例说明, 可用乙氧基酰胺封端的非硅酮预聚物和具有胺封端的 PDMS (在 PDMS



链段上产生草酰胺键后具有胺封端),向聚合物链中引入非硅酮软链段。不需要加入额外的有机二胺。

[0309] 向充满 56.50 克 THF 的圆底烧瓶装入 5.00 克的聚氧化丙烯二胺 (Huntsman XTJ-576, 1009 当量重量),该聚氧化丙烯二胺事先按类似于制备性实例 1 中描述的方式用草酸二乙酯封端制备。接着,加入按类似于制备性实例 3 中描述的方式制备的胺封端草酰胺聚二甲基硅氧烷产物 9.1350 克,在保持在 22°C 下的同时让混合进行 16 小时。倒入玻璃平皿后,让 THF 从形成的聚合物蒸发掉。干燥的聚合物是透明无色的坚韧弹性体。

[0310] 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。