

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 77/458 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480008360.0

[43] 公开日 2006 年 4 月 26 日

[11] 公开号 CN 1764684A

[22] 申请日 2004.3.11

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

[21] 申请号 200480008360.0

代理人 过晓东

[30] 优先权

[32] 2003.3.27 [33] DE [31] 10313938.9

[86] 国际申请 PCT/EP2004/002533 2004.3.11

[87] 国际公布 WO2004/085517 德 2004.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.27

[71] 申请人 电化学工业有限公司(国际)

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 奥利弗·舍费尔 扎比内·德利卡

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

有机聚硅氧烷共聚物的制造方法及其用途

[57] 摘要

本发明涉及一种在无溶剂的情况下通过氨基官能聚硅氧烷与聚异氰酸酯及有机聚羟基化合物的反应连续制造有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物的方法，以及利用该方法所制的有机聚硅氧烷/聚脲/聚氨基甲酸酯嵌段共聚物的用途。

1、一种制造通式（1）的有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物（A）的方法

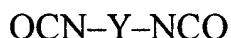
-[[-NR'-X-SiR₂-[O-SiR₂-]_n-X-NR'-CO-NH-Y-NH-CO-]_a-
-[O-D-O-CO-NH-Y-NH-CO-]_b-[NR-D'-NR-CO-NH-Y-NH-CO-]_{b'}-
-[NR'-X-SiR₂-[O-SiR₂-]_n-X-NR'-CO-NH-Y-NH-CO-NH-Y-NH-CO-]_c]_d-

其特征在于，

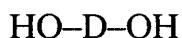
使通式（2）的氨基烷基聚二有机基硅氧烷



与通式（3）的二异氰酸酯



通式（4）的二羟基化合物



以及任选的少量通式（5）的二氨基化合物



反应，其中

R 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基，

X 代表具有 1 至 20 个碳原子的亚烷基，其中互不相邻的亚甲基单元可由 -O- 基取代，

R' 代表氢或具有 1 至 10 个碳原子的烷基，

Y 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的二价烃基，

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

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

n 代表 1 至 4000 的数，

a 代表至少为 1 的数，

b 代表大于 1 的数，

b' 代表 0 至 40 的数，

c 代表 0 至 30 的数，及

d 代表大于 0 的数。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，R 为甲基、乙基、乙烯基或苯基。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，Y 为具有 3 至 13 个碳原子的亚芳烷基、直链型或环状亚烷基。

4、根据权利要求 1 至 3 之一所述的方法，其特征在于，D 为具有 2 至 12 个碳原子的亚烷基。

5、根据权利要求 1 至 4 之一所述的方法，其特征在于，D 为具有 20 至 700 个碳原子的聚氧化烯基、聚氧乙烯基或聚氧丙烯基。

6、根据权利要求 1 至 5 之一所述的方法，其特征在于，n 为 25 至 400 的数。

7、根据权利要求 1 至 6 之一所述的方法，其特征在于，a 小于等于 50。

8、根据权利要求 1 至 7 之一所述的方法，其特征在于，b 为 5 至 50 的数。

9、根据权利要求 1 至 8 之一所述的方法，其特征在于，c 小于等于 10。

10、根据权利要求 1 至 9 之一所述的方法，其特征在于，通式(5)的二异氰酸酯选自异佛尔酮二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,4-丁二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,5-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、间二甲苯二异氰酸酯、四甲基间二甲苯二异氰酸酯或这些异氰酸酯的混合物。

11、根据权利要求 1 至 10 之一所述的方法，其特征在于，通式(4)的二羟基化合物选自聚醚型多元醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚酯型多元醇、聚己内酯二醇、以聚乙酸乙烯基酯为主要成分的 α,ω -OH 封端的聚链烷、聚乙酸乙烯基酯 / 乙烯共聚物、聚氯乙烯共聚物、聚异丁二醇及二羟基烷基聚硅氧烷。

12、根据权利要求 1 至 11 之一所述的方法，其特征在于，在添加选自以下组中的催化剂的情况下实施该反应：二烷基锡化合物、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、胺、N,N-二甲基环己胺、2-二甲基氨基乙醇和 4-二甲基氨基吡啶。

13、根据权利要求 1 至 12 之一所述的方法，其特征在于，首先将低分子量成分混入反应器中，随后按计量添加氨基聚硅氧烷和催化剂。

14、根据权利要求 1 至 13 之一所述的方法制得的有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物的用途，其是作为粘着剂和密封剂中的成分、作为热塑弹性体的主要材料、聚合物混合物中的添加剂、涂料、生物相容性材料或用于电缆护套、软管、密封垫、键盘垫、薄膜、选择性透气薄膜、抗粘性涂料、织物相容性涂层或阻燃涂层。

有机聚硅氧烷共聚物的制造方法及其用途

技术领域

本发明涉及一种在无溶剂的情况下制造有机聚硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物的方法及其用途。

背景技术

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

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

通过制造聚合物混合物，仅在少数特殊的情况下可达到足够的相容性。直至 I. Yilgör, Polymer, 1984 (25), 1800 及 EP-A-250248 描述了聚二有机基硅氧烷 / 脲嵌段共聚物的制造，才使得实现此目的成为可能。作为起始原料，使用氨基烷基封端的聚硅氧烷作为硅氧烷 / 脲共聚物的硅氧烷结构单元。类似于聚醚在纯聚氨基甲酸酯系统内，该氨基烷基封端的聚硅氧烷在共聚物中形成软链节。普通二异氰酸酯用作硬链节，通过添加二胺，如 1,6-二氨基己烷，可使它们改性以实现更高的强度。氨基化合物与异氰酸酯的反应自发进行，通常无需催化剂。

聚硅氧烷聚合物结构单元及异氰酸酯聚合物结构单元可在大范围内互混。由于脲单元之间氢桥键强烈的相互作用，这些化合物具有特定的软化点，并制得热塑性材料。这些热塑性材料可用于许多应用场合：密封剂、粘着剂、纤维材料、塑料添加剂，如冲击韧性增强剂或阻燃剂、消泡剂配制品材料、高性能聚合物（热塑性塑料、热塑性弹性体、弹性体）、电子元件的封装材料、绝缘材料或屏遮材料、电缆护套、防污材料、作为清洁、去污或护理剂的添加剂、作为身体护理剂的添加剂、作为木材、纸张、硬纸板的涂料、脱模剂、作为医药用途的生物相容性材料，如隐形眼镜、作为纺织纤维或纺织品的涂料、作为天然物质，如皮革或毛皮的涂料、薄膜材料及作为光活性系统，如平版印刷技术、光学数据保护或光学数据传输的材料。

因此仍存在对以下硅氧烷 / 脲共聚物的需求：其具有高分子量，并因而具有有利的机械性能，如高抗拉强度及断裂伸长率，并额外具有优良的加工性能，如在提高的温度且无溶剂的情况下低粘度。使该材料交联无需其它固化步骤，这是因为该材料由于可熔成分而具有物理交联点，通过升高温度可将该物理交联点再次破坏并重新定位。

如欧洲专利 EP 0 250 248 及 Yilgör 等人所述，在溶液中所制的对应聚合物，因为必须在额外的方法步骤中去除溶剂，所以对于工业用途是昂贵的方法。欧洲专利 EP 0 822 951 描述了一种在无溶剂的情况下合成硅氧烷 / 脲嵌段共聚物的连续式反应器方法，其中使起始材料直接互相反应。为提高纯硅氧烷 / 脲共聚物的机械性能，可额外添加少量有机二胺，由此产生其它脲基，并且因而提高相应聚合物的抗拉强度。但该方法的缺点在于，由于使用低分子量的二胺，使相应硅氧烷 / 脲共聚物的软化温度大幅升高。在制造或加工期间，提高低分子量二胺的含量导致反应器内工作温度大幅升高。然而，因为硅氧烷 / 脲共聚物的分解温度约为 200°C，提高反应器方法中的反应温度至高于此温度是不期望的，或在某些情况下是不可能。所以，不能任意增加低分子量二胺的量。若

超过临界的量，因为无法在例如实施挤出成型允许的粘度下制得该材料，所以不能实施连续式反应器方法。在反应性挤出成型中，通常仅可添加最多 4 重量% 的有机二胺，而不阻止均匀排除从挤出机挤出的聚合物且不阻碍连续式方法。若提高有机二胺的含量，则挤出机中的聚合物硬化，导致挤出线料断裂或在挤出机内结块，或导致挤出线料的厚度剧烈变化，所以由通常的技术手段无法连续地实施随后的造粒加工。

例如在涂料中，明显更难用该材料制成均匀的薄层。此外，一个技术上的缺点在于，大多数有机伯二胺是固体，而可加热的泵和管需要连续输送该物质。由于胺的特性，这些有机化合物具有难闻的臭味及在一定程度上易于变黄，在挤出时所需的高温下这对于这些化合物具有特别不利的影响。例如这也是纯有机聚脲聚合物通常不能用挤出法加工的原因，这是因为该聚合物具有大量极性基团，这些极性基团导致该材料的软化范围上升至脲键的分解温度。此处通常使用 RIM 法，即在模具中实施聚合反应。

如 Ho 等人 (Macromolecules 1993, 26, 7029-7036) 所述，硅氧烷二胺与二异氰酸酯及有机二羟基化合物的反应同样制得热塑性产品，其具有足够的机械强度，并可在 200°C 以下的温度范围内加工而不变黄。与所述二氨基化合物不同，该有机二羟基化合物还可以超过 20% 的重量比加以使用。

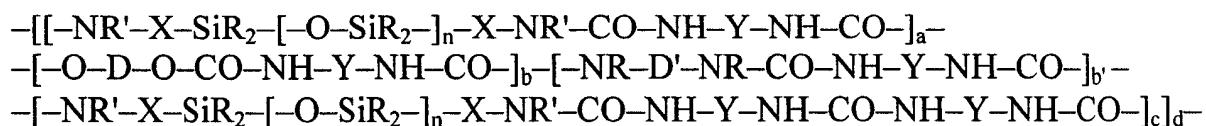
这表明，在高于一定含量时软化温度不再升高，并保持恒定，而机械性能进一步提高。然而，如 Ho 等人所述的方法是二阶段法，其中第二聚合阶段是在稀溶液中实施。对于工业加工的重大缺点是，随后必须再次去除溶剂。

发明内容

本发明的目的是提供一种在无溶剂的情况下连续地制造热塑性聚硅氧烷 / 脲共聚物的方法，该聚硅氧烷 / 脲共聚物具有提高的机械性能，同时在 80 至 190°C 的温度范围内具有良好的可挤出性特性。此外该方法还应克服以下困难：胺与异氰酸酯的反应明显快于醇与异氰酸酯的反应，因此在连续法中，二阶段反应必须在特定的滞留时间内定量地结束，其中聚合物熔体中还存在分离现象或粘度升高。

令人惊奇地发现：硅氧烷二胺与二异氰酸酯及有机二羟基化合物在反应器中连续反应，制得热塑性产品，该产品有足够的机械强度并且可在低于 200°C 的温度范围内加工而不变黄。该方法的优点特别在于：所用二羟基化合物通常是液体，所以用简单的泵即可容易地输送，且不易于变黄。与上述的二胺化合物不同，该有机二羟基化合物还可以超过 20% 的重量比加以使用。这表明，在高于一定含量时软化温度不再升高，并保持恒定，而机械性能进一步提高。

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



其特征在于，

使通式（2）的氨基烷基聚二有机基硅氧烷



与通式（3）的二异氰酸酯



通式（4）的二羟基化合物



以及任选的少量通式(5)的二氨基化合物



反应，其中

R 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的单价烃基，

X 代表具有 1 至 20 个碳原子的亚烷基，其中互不相邻的亚甲基单元可由 -O- 基取代，

R' 代表氢或具有 1 至 10 个碳原子的烷基，

Y 代表具有 1 至 20 个碳原子、任选由氟或氯取代的二价烃基，

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

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

n 代表 1 至 4000 的数，

a 代表至少为 1 的数，

b 代表大于 1 的数，

b' 代表 0 至 40 的数，

c 代表 0 至 30 的数，及

d 代表大于 0 的数。

通式(2)的氨基烷基聚二有机基硅氧烷可通过以下已知的方法由反应性氨基硅烷制得，例如平衡反应、氢化硅烷化反应或官能化反应。

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

X 优选代表具有 2 至 10 个碳原子的亚烷基。亚烷基 X 优选不被间隔。

NR'基优选代表 NH 基。

Y 优选代表具有 3 至 13 个碳原子的烃基，优选未经取代。Y 优选代表亚芳烷基、直链型或环状亚烷基。

D 优选代表具有至少 2 个，更优选至少 4 个且最多 12 个碳原子的亚烷基。D 同样优选代表聚氧化烯基，更优选具有至少 20 个，特别优选至少 100 个且最多 700 个，特别优选最多 200 个碳原子的聚氧乙烯基或聚氧丙烯基。基团 D 特别优选未经取代。

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

a 优选代表最大为 50 的数。

b 优选代表至少为 5，但最大为 100，更优选最大为 50 的数。

c 优选代表最大为 10，更优选最大为 5 的数。

通式 (1) 的聚二有机基硅氧烷 / 脲 / 氨基甲酸酯共聚物具有高分子量、优良的机械性能及优良的加工性能。

在另一个优选的具体实施方案中，在第二步骤中反应以前，通式 (6) 的链增长剂还可与通式 (5) 的二异氰酸酯反应。作为链增长剂任选还可使用水。

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

此外，还可与聚链烷或聚氧化烯实施共聚合。它们优选基本上不包含包括单-、三-或更高官能的聚氧化烯的污染物。因此，还可使用聚醚型多元醇、聚丁二醇、聚酯型多元醇、聚己内酯二醇、以聚乙酸乙烯基酯为主要成分的 α,ω -OH 封端的聚链烷、聚乙酸乙烯基酯 / 乙烯共聚物、聚氯乙烯共聚物、聚异丁二醇。优选使用聚氧化烯，更优选聚丙二醇。此类化合物作为用于聚氨基甲酸酯软泡沫及涂料的主要原料是可商购的，其分子量 Mn 高达 10,000 以上。其实例为德国 Bayer 股份公司的 BAYCOLL® 聚醚型多元醇及聚酯型多元醇，或美国 Lyondell 有限公司的 Acclaim® 聚醚型多元醇。

此外在本发明意义上，二羟基化合物同样可理解为二羟基烷基聚硅氧烷，例如 Goldschmidt 公司的商品名为 Tegomer H-Si 2111、2311 及 2711 的产品。此外，它们可用于在一定范围内影响所得共聚物的软化范围。

上述通式 (1) 的共聚物在连续法中制得。在此情况下重要的是，在反应条件下对于所选聚合物混合物，对各成分实施最佳且均匀的充分混合。

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

所用成分按计量加入的顺序通常并不是任意的。必须注意使分离现象和不相容现象尽可能小。优选首先按计量添加低分子量成分至反应器中，如异氰酸酯及羟基化合物，并充分混合，不用相应的催化剂，使各成分互相反应至较大的程度；即仍保持液态。随后按计量加入氨基聚硅氧烷与催化剂，其中氨基与异氰酸酯基立即发生反应，可观察到粘度大幅增加。然而在此情况下，通过预先与异氰酸酯混合，该二元醇成分同样也溶解于聚合物中，并在其它方法中可与存在于聚合物中的异氰酸酯基在分子量增加的情况下反应。与 Ho 等人不同，在该方法的一个方法步骤中，首先形成脲基，然后形成氨基甲酸酯基，且无需额外去除溶剂。

优选通过添加催化剂实施该反应。适合于制造的催化剂为二烷基锡化合物，如二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡，或胺，如 N,N-二甲基环己胺、2-二甲基氨基乙醇或 4-二甲基氨基吡啶。

通式(1)的聚二有机基硅氧烷 / 脲 / 氨基甲酸酯共聚物优选的应用是用作粘着剂及密封剂中的成分；作为热塑弹性体的主要材料，如电缆护套、软管、密封垫、键盘垫；用于薄膜，如选择性透气薄膜；作为聚合物混合物的添加剂；或作为涂料，如用于抗粘性涂料、织物相容性涂层、阻燃涂层；以及作为生物相容性材料。

所有上述通式中符号的定义均互不相关。

具体实施方式

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

实施例 1 (非本发明)：

将 1700 克的八甲基环四硅氧烷 (D4) 及 124 克的双氨基丙基四甲基二硅氧烷 (分子量为 248 克 / 摩尔) 装入 2000 毫升的烧瓶内。随后添加 1500 ppm 的氢氧化四甲基铵，并在 100°C 下将该混合物平衡 12 小时。然后加热至 150°C 2 小时，随后蒸馏出 220 克的 D4 环状物。如此制得分子量为 3200 克 / 摩尔的双氨基丙基封端的聚二甲基硅氧烷。

实施例 2 (非本发明)：

将 1500 克二羟基封端的聚二甲基硅氧烷 (分子量为 3000 克 / 摩尔) 装入具有滴液漏斗及回流冷凝器的 2000 毫升烧瓶内。随后在 50°C 下滴入 116 克的 1-(3-氨基丙基-1,1-二甲基甲硅烷基)-2,2-二甲基-1-氮杂-2-硅杂-环戊烷，然后静置 1 小时。如此制得分子量为 3200 克 / 摩尔、玻

璃透明的双氨基丙基封端的聚二甲基硅氧烷，依照²⁹Si-NMR 测定，其不含 Si-OH 基。

实施例 3（非本发明）：

将 1080 克二羟基封端的聚二甲基硅氧烷（分子量为 10800 克 / 摩尔）装入具有滴液漏斗及回流冷凝器的 2000 毫升烧瓶内。随后在 60℃下滴入 23.2 克的 1-(3-氨基丙基-1,1-二甲基甲硅烷基)-2,2-二甲基-1-氮杂-2-硅杂-环戊烷，然后在 80℃下搅拌 5 小时。冷却后制得分子量为 11000 克 / 摩尔的双氨基丙基封端的聚二甲基硅氧烷，依照²⁹Si-NMR 测定，其不含 Si-OH 基。

实施例 4（非本发明）及实施例 5 至 10：

于具有六个加热区的双螺杆挤出机（Collin 公司，德国 Ebersberg）内，在氮气氛中，在第一加热区中按计量加入分子量为 222 克 / 摩尔的异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）及丁二醇，并在第二加热区中按计量加入来自实施例 2、分子量为 3200 克 / 摩尔的氨基丙基封端的硅油。在此情况下，该氨基丙基封端的硅油中再加入 200 ppm 的二月桂酸二丁基锡。各加热区的温度分布由程序设置如下：第一区 30℃，第二区 100℃，第三区 160℃，第四区 180℃，第五区 160℃，第六区 125℃。转速为 50 转 / 分钟。在该挤出机的喷嘴处可连续得到无色的聚二甲基硅氧烷 / 聚脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，并在冷却后将其造粒。

实施例	计量 [克 / 分钟]			硅氧烷含量 [%]	抗拉强度 [MPa]	软化点 TMA [℃]
	IPDI	氨基硅氧烷	丁烷二醇			
4	0.248	4	0	94	0.8	80
5	0.335	4	0.034	92	0.8	81
6	0.360	4	0.044	91	0.8	83
7	0.403	4	0.064	90	1.1	96
8	0.495	4	0.103	87	1.6	119
9	0.741	4	0.205	81	4.7	142
10	1.19	4	0.395	72	6.4	158

上述实验例表明，随着丁二醇含量的增加，聚合物的抗拉强度及其软化点上升。

实施例 11（非本发明）：

于具有六个加热区的双螺杆挤出机（Collin 公司，德国 Ebersberg）内，在氮气氛中，以 1.09 克 / 分钟将分子量为 222 克 / 摩尔的异佛尔酮二异氰酸酯（IPDI）并以 0.395 克 / 分钟将 Dytek™ A（甲基二氨基戊烷）按计量加入第一加热区，然后以 4 克 / 分钟将分子量为 3200 克 / 摩尔来自实施例 2 的氨基丙基封端的硅油按计量加入第二加热区。各加热区的温度分布由程序设置如下：第一区 30°C，第二区 100°C，第三区 180°C，第四区 210°C，第五区 180°C，第六区 140°C，转速为 50 转 / 分钟。在该挤出机的喷嘴处可部分得到聚二甲基硅氧烷 / 聚脲嵌段共聚物，并在冷却后将其造粒。然而，因为挤出机总被堵塞，所以无法连续工作。

实施例 12：

于具有六个加热区的双螺杆挤出机（Collin 公司，德国 Ebersberg）内，在氮气氛中，以 0.75 克 / 分钟将分子量为 222 克 / 摩尔的异佛尔酮

二异氰酸酯 (IPDI) 并以 0.205 克 / 分钟将丁二醇按计量加入第一加热区，然后以 13.5 克 / 分钟将分子量为 11000 克 / 摩尔来自实施例 3 的氨基丙基封端的硅油按计量加入第二加热区。在此情况下，该氨基丙基封端的硅油中再加入 200 ppm 的二月桂酸二丁基锡。各加热区的温度分布由程序设置如下：第一区 30°C，第二区 100°C，第三区 160°C，第四区 180°C，第五区 160°C，第六区 125°C。转速为 50 转 / 分钟。在该挤出机的喷嘴处可得到无色的聚二甲基硅氧烷 / 脲 / 聚氨基甲酸酯嵌段共聚物，并在冷却后将其造粒。其软化点为 110°C，而抗拉强度为 2.1 MPa。

以上实施例表明，高分子量的硅氧烷 / 脲 / 氨基甲酸酯嵌段共聚物可在一连续的反应器方法中制得。与纯硅氧烷 / 脲系统相比，这些材料具有更优良的机械性能及更优良的可加工性。