

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580035887.7

[51] Int. Cl.

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/69 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C09J 175/14 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 9 月 26 日

[11] 公开号 CN 101044181A

[22] 申请日 2005.8.18

[21] 申请号 200580035887.7

[30] 优先权

[32] 2004.8.19 [33] US [31] 10/922,091

[86] 国际申请 PCT/US2005/029408 2005.8.18

[87] 国际公布 WO2006/023652 英 2006.3.2

[85] 进入国家阶段日期 2007.4.19

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 史蒂文·D·克歇尔

理查德·G·汉森

杰弗里·J·切尔诺豪斯

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 郇春艳 郭国清

权利要求书 4 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

聚二乙炔聚合物共混物

[57] 摘要

本发明提供包括二乙炔链段的聚合物共混物组合物。含有二乙炔链段的聚合物在响应刺激如加热、分析物或暴露于某些环境因素时能够产生比色指示，不论是否与其他材料如聚合物或添加剂共混。

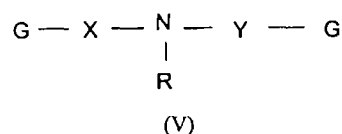
-
1. 一种聚合物共混物，其包括：
含有至少两个二乙炔链段的显色共聚物，和
具有至少一种功能特性的添加剂；
其中所述聚合物共混物表现出所述含二乙炔的共聚物的显色特性和所述添加剂的功能特性。
 2. 如权利要求 1 所述的聚合物共混物，其中所述添加剂是增粘剂。
 3. 如权利要求 1 所述的聚合物共混物，其中所述添加剂是聚合物。
 4. 如权利要求 1 所述的聚合物共混物，其中所述显色特性是可逆的。
 5. 如权利要求 4 所述的聚合物共混物，其中通过氨基甲酸酯连接键连接所述二乙炔链段。
 6. 如权利要求 4 所述的聚合物共混物，其中通过酯连接键连接所述二乙炔链段。
 7. 如权利要求 4 所述的聚合物共混物，其中通过酰胺连接键连接所述二乙炔链段。
 8. 如权利要求 1 所述的聚合物共混物，其中所述功能特性是添加剂的粘合特性。
 9. 如权利要求 8 所述的聚合物共混物，其中所述粘合特性选自拉伸强度，粘合性，剥离强度，和内聚强度。

-
10. 一种显色共聚物，其包括
至少两个二乙炔链段，
连接键链段；和
至少一个反应性乳化链段。
11. 一种聚合物共混物，其包括如权利要求 10 所述的显色共聚物，
和
具有至少一种功能特性的添加剂；
其中所述聚合物共混物表现出所述含二乙炔的共聚物的显色特性
和所述添加剂的功能特性。
12. 如权利要求 11 所述的聚合物共混物，其中所述添加剂是增粘
剂。
13. 如权利要求 11 所述的聚合物共混物，其中所述添加剂是聚合
物。
14. 如权利要求 11 所述的聚合物共混物，其中所述显色特性是可
逆的。
15. 如权利要求 10 所述的聚合物共混物，其中通过氨基甲酸酯连
接键连接所述二乙炔链段。
16. 如权利要求 10 所述的共聚物，其中通过酯连接键连接所述二
乙炔链段。
17. 如权利要求 10 所述的共聚物，其中通过酰胺连接键连接所述
二乙炔链段。
18. 如权利要求 11 所述的聚合物共混物，其中所述功能特性是添

加剂的粘合特性。

19. 如权利要求 18 所述的聚合物共混物，其中所述粘合特性选自拉伸强度，粘合性，剥离强度，和内聚强度。

20. 如权利要求 10 所述的聚合物共混物，其中所述反应性乳化链段由式 V 代表的反应性乳化化合物形成：



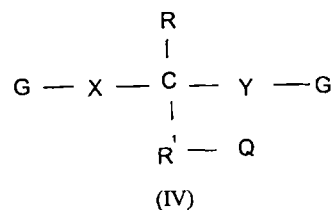
其中 G 选自 OH，NHR 和 SH；

其中每个 X 和 Y 可以相同或不同；

其中每个 X 和 Y 独立地选自具有约 1~约 20 个碳原子、没有反应性官能团的脂肪族有机基团，和其组合；和

其中 R 可以是氢或具有约 1~约 20 个碳原子、没有反应性官能团的脂肪族有机基团，和其组合。

21. 如权利要求 10 所述的共聚物，其中所述反应性乳化链段由式 IV 代表的反应性乳化化合物形成：



其中 G 选自 OH，NHR 和 SH；

其中 Q 是选自 COO^- 和 SO_3^- 的带负电荷的部分，或经电离能够形成这种带负电荷的部分的基团；

每个 X，Y 和 R' 可以相同或不同；

X，Y，R，和 R' 独立地选自没有反应性官能团、优选具有约 1~约 20 个碳原子和其组合的脂肪族有机基团；

R 可以是氢；和

如果 Q 是 COO^- 和 SO_3^- ，那么 R' 是任选的。

22. 如权利要求 10 所述的共聚物, 其中所述二乙炔链段包括以下通式结构



其中 n 是 1~9。

23. 如权利要求 15 所述的聚合物共混物, 其中所述二乙炔链段间的至少 80% 的连接键是氨基甲酸酯和脲连接键。

24. 如权利要求 23 所述的聚合物共混物, 其中所述二乙炔链段间的至少 95% 的连接键是氨基甲酸酯和脲连接键。

25. 一种压敏粘合剂, 其包括权利要求 10 所述的共聚物。

26. 一种压敏粘合剂, 其包括权利要求 11 所述的聚合物共混物。

27. 如权利要求 26 所述的压敏粘合剂, 其中当暴露于外部刺激时, 所述粘合剂表现出显色响应。

28. 如权利要求 10 所述的共聚物, 其中所述共聚物是水分散性的。

聚二乙炔聚合物共混物

背景技术

包括聚二乙炔链段的聚合物组合物用于各种应用中。二乙炔通常是无色的，并且经加热或光化辐射可发生加成聚合。当聚合进行时，这些化合物发生对比色变化，变成蓝或紫色。当暴露于外部刺激时，如加热、物理应力，或者溶剂或相反电荷离子变化时，聚二乙炔因平面骨架构象的变形表现出进一步的颜色变化。公知的是随着温度升高或 pH 发生变化，由于共轭骨架中构象变化而使聚二乙炔组装体颜色从蓝变到红色，这公开于下面文献中，Mino 等人，*Langmuir*，第 8 卷，第 594 页，1992；Chance 等人，*Journal of Chemistry and Physics*，第 71 卷，206，1979；Shibutag，*Thin Solid Films*，第 179 卷，第 433 页，1989；Kaneko 等人，*Thin Solid Films*，第 210 卷，548，1992；和美国专利 5,672,465。利用这类化合物作为生物生色指示剂是公知的，公开于美国专利 5,622,872 和公开 WO 02/00920 中。

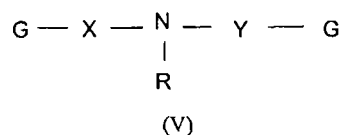
除了聚合单体二乙炔之外，已经证实二乙炔官能团可以加到聚合物骨架的重复结构中。这些类型的聚合物经暴露于 U.V.辐射发生固态交联聚合，并形成聚二乙炔链。这些材料由于二乙炔单元在初始聚合物的骨架结构内系统聚合而被称作大分子单体。在通过将适合的双官能单体(其中一种单体含有二乙炔基团)连接在一起形成的聚合物骨架的重复结构中含有反应性二乙炔官能团的聚合物实例包括：美国专利 4,215,208 和 4,242,440 中记载的二乙炔-氨基甲酸酯共聚物；美国专利 4,721,769 中记载的从与弹性预聚物反应的二异氰酸酯和用二乙炔延长的链形成的链段的共聚物；美国专利 4,767,826 中记载的具有软链段(聚醚，聚酯，聚二烯，聚二甲基硅氧烷)和含二乙炔的硬链段(聚氨酯，聚酰胺，聚酯，聚脲)的线性嵌段共聚物；和美国专利 4,849,500 和 4,916,211 中记载的聚酰胺-二乙炔共聚物。

发明内容

本发明涉及聚合物共混物组合物，以及其制备和使用它们的方法，所述聚合物共混物组合物包括含有至少两个二乙炔链段的显色共聚物，和具有至少一种功能特性的添加剂，其中所述聚合物共混物表现出所述含二乙炔的共聚物的显色特性和所述添加剂的功能特性。所述添加剂包括但不限于增塑剂，增粘剂，和/或聚合物添加剂如弹性体。

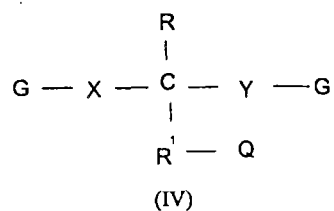
还提供一种显色共聚物，其包括至少两个二乙炔链段，连接键链段；和至少一个反应性乳化链段。还提供一种聚合物共混物，其包括含有至少一个反应性乳化链段的显色共聚物和具有至少一种功能特性的添加剂。

在一个实施方案中，所述反应性乳化链段由式 V 代表的反应性乳化化合物形成：



其中 G 选自 OH, NHR 和 SH；每个 X 和 Y 可以相同或不同；每个 X 和 Y 独立地选自具有约 1~约 20 个碳原子、没有反应性官能团和其组合的脂肪族有机基团；和其中 R 可以是氢或具有约 1~约 20 个碳原子、没有反应性官能团的脂肪族有机基团。

在另一个实施方案中，所述反应性乳化链段由式 IV 代表的反应性乳化化合物形成：



其中 G 选自 OH, NHR 和 SH；其中 Q 是选自 COO^- 和 SO_3^- 的带负电荷的部分，或经电离能够形成这种带负电荷的部分的基团；每个 X，

Y 和 R¹ 可以相同或不同；X, Y, R, 和 R¹ 独立地选自没有反应性官能团、优选具有约 1~约 20 个碳原子和其组合的脂肪族有机基团；R 可以是氢；和如果 Q 是 COO⁻ 和 SO₃⁻, 那么 R¹ 是任选的。

本文中, "一种(a)"、"一种(an)"、"所述"、"至少一个(种)"和"一种或多种"可互换使用。此外在本文中, 由端点表述的数值范围包括该范围内所含的所有数字(例如, 1~5 包括 1, 1.5, 2, 2.75, 3, 3.80, 4, 5, 等等)。

上述发明概述不意图描述本发明的每个公开的实施方案或每种实施方式。下面的说明更具体地阐明了示例性实施方案。

本发明示例性实施方案的详细说明

本发明提供包括二乙炔链段的聚合物共混物组合物。具体而言, 本发明涉及含有二乙炔链段的聚合物, 其提供在响应刺激如加热, 分析物或暴露于某些环境因素时能够产生比色指示的聚合物网络, 不论是否与其它材料如聚合物或添加剂共混。

二乙炔链段自组装形成可以使用任何光化辐射, 例如电磁光谱的 UV 或可见光范围内的电磁辐射进行聚合的有序组件。二乙炔链段自组装成有序组件的能力使得聚合按局部化学进行。二乙炔的自组装很大程度上取决于两个因素: 二乙炔原料的分子结构, 和共聚物链段的性质。通过提供二乙炔分子聚集成有序组件用的"设计的"分子间亲合力, 本发明的二乙炔原料被设计成具有不仅增强而且引导其自组装能力的分子结构。二乙炔材料用的共聚物链段的例子是通过提供形成二乙炔的有序组件用的氢键模板而对二乙炔的自组装起贡献的聚氨酯聚合物体系。

可以认为, 基于共聚物在分子水平自组装成有序形态的倾向, 含二乙炔的聚合物表现出显色。因此, 聚合物骨架内含有的二乙炔部分

排列成可以穿过二乙炔官能团发生交联的程度，从而形成共轭网络。接着观察到的显色可以是特定体系中存在的共轭度的直接指示。聚合物网络中的交联的二乙炔提供在许多应用中都需要的两种材料属性：1) 增强的完整性，2) 显色。

聚合二乙炔成分生成在可见光谱(即波长 400nm~600nm)中具有颜色(取决于构象和暴露的外部因素，具有用色度(C^*)量度的不同强度和用色彩角(h°)量度的不同色调)的聚合反应产物。 L^* ， C^* 和 h° 是在油漆和纺织工业中常用的测量值，用于量化观察到的颜色和监视各批的一致性。 L^* 是颜色的亮度，分级为 0 或纯黑到 100 或纯白。 C^* (色度)是特定色调或观察的颜色的饱和度或强度的量度。色度更通常可定义作色度颜色距相同值的中性色(灰色)的距离。色度分级从 0 开始，但没有任意端值。随着 C^* 值增大，相对饱和度也增大。色度最好被认为是一种量值，作为特定颜色存在多少的量度。色调(h°)代表颜色的色彩角，范围为 $0^\circ\sim 360^\circ$ 。

含有二乙炔成分的聚合物能够表现出可逆的颜色变化和/或三态颜色变化。例如，聚合后生成的蓝-相聚合物网络经加热、溶剂或相反电荷离子变化、或者物理应力，颜色可变到桔红态。这种桔红聚合物网络经进一步加热、溶剂或相反电荷离子变化、或者物理应力，颜色可变到桔黄态。此外，本文公开的聚合物网络以可逆方式在这些桔红态和桔黄态之间循环。

在暴露于各种因素(例如包括紫外线，物理应力，溶剂变化和相反电荷离子变化)时，含聚二乙炔的聚合物具有发生可见颜色变化的能力，使它们成为制备各种传感装置的理想候选者。这种传感装置可以使用溶液态或固态的含二乙炔的聚合物。

对于给定传感应用而言，二乙炔聚合物的结构要求典型地具有应用特异性。诸如整个链长度，溶解度，极性，结晶度，和存在进一步

分子修饰用的官能团等的各特征共同决定了含二乙炔的聚合物用作有用的传感材料的能力。

当聚合进行时，二乙炔化合物能够容易并有效地聚合成显示出颜色如蓝或紫色的含聚二乙炔的聚合物。响应于外部刺激，如加热、溶剂变化或相反电荷离子变化或如果可能物理应力，含聚二乙炔的聚合物可以发生所需的颜色变化。

含聚二乙炔的聚合物的显色和含聚二乙炔的聚合物对刺激的二次颜色响应部分地是分子水平体系的自组装或有序的固有程度的作用。通过共聚物链段如聚氨酯的氢键可以促进自组装的所需水平。没有驱动有序的聚合物体系，如缺少自发组装用的氢键位置的材料，从自组装的观点来看是较少需要的。

本发明提供含聚二乙炔的聚合物与保持显色特性的其他材料的共混物。希望共混含聚二乙炔的聚合物与其他材料，以满足所需应用的目的。通常，聚合物共混物将含有所述添加剂的功能特性，同时保持含二乙炔的聚合物的显色特性。如本文中所用的，术语"功能特性"指添加剂的物理特性，如流变性能(例如，粘弹性，弹性)，机械性能(例如，刚性，硬度)，热性能，和粘合剂性能(例如，剪切强度，粘合性)。例如，含二乙炔的聚合物可以与增粘剂和/或丙烯酸系聚合物共混，形成对外部刺激显色的压敏粘合剂。取决于选择的含二乙炔的聚合物和加入材料，可以实现得到的共混物的显色。下面关于化学领域技术人员理解的称作某些烃基团的术语进一步说明本发明的聚合物共混物。在整个说明书中也关于其聚合形式。在这种情况下，前缀"聚"插入相应烃基团的前面。

除非另有所指，本文中所用的这种烃基团可以包括一个或多个杂原子(例如，氧，氮，硫，或卤原子)，以及官能团(例如，肟，酯，碳酸酯，酰胺，醚，氨基甲酸酯，脲，羰基，或其混合物)。

术语"脂肪族基团"指饱和或不饱和的直链、支链或环状烃基团。该术语包括例如烷基，亚烷基(例如，氧亚烷基)，芳亚烷基，和环亚烷基。

术语"亚烷基"指饱和的直链或支链、二价烃基团。特别优选的亚烷基是氧亚烷基。

术语"氧亚烷基"指具有末端氧原子的饱和的直链或支链二价烃基团。

术语"芳亚烷基"指含有至少一个芳基的饱和的直链或支链二价烃基团。

术语"环亚烷基"指含有至少一个环状基团的饱和的直链或支链二价烃基团。

术语"氧环亚烷基"指含有至少一个环状基团和末端氧原子的饱和的直链或支链二价烃基团。

术语"芳基"指单核芳烃基团或多核芳烃基团。该术语包括亚芳基。

术语"亚芳基"指二价芳基。

含二乙炔的聚合物

聚氨酯体系是可提供必然对聚合中显色有贡献和对得到的聚合物中的显色响应有贡献的自组装特性的体系例子。可用于制备含二乙炔的聚合物的一种聚合方法是聚氨酯基体系，记载在本申请人于2004年8月19日提交的美国序列号10/922,092的共同未决申请中，标题为"聚二乙炔聚合物组合物和其制备方法"。氨基甲酸酯基二乙炔-链段的共

聚物的另一个例子是两步溶液聚合技术，记载在 Miller, J. A., Lin, S. B., Hwang, K. S., Wu, K. S., Gibson, P. E., 和 Cooper, S. L., *MACROMOLECULES*, 18, (1985)中。

制备含二乙炔的聚合物的其他方法记载在美国专利 4,849,500; 4,721,769; 和 4,767,826 中。使用多种已确立的合成技术可以容易地制备具有适合的反应性端基，如羟基，羧基，氨基等的预聚物。例如，所述预聚物可如下合成：

1. 乙烯基单体与供给-OH 或-COOH 端基的引发剂如 4,4'-偶氮二(4-氰基-正戊醇)和 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)的自由基聚合。
2. 单体阳离子聚合，其使用用作引发剂和转移剂的二氯化合物如对-二(2-氯丙基)苯以产生容易转化成-OH 端基的-Cl 端基。
3. 使用双官能引发剂如萘基钠的阴离子聚合，所述双官能引发剂产生随后通过分别与亲电子试剂如环氧乙烷，二氧化碳和光气反应可适当带有-OH、-COOH、-COCl 端基的反应性端基。
4. 使用略微过量的在分子末端含有所需官能团的单体的逐步生长聚合。例如，为得到-NH₂-端基，当与二酸聚合时，应使用过量的二胺。

然后通过使预聚物和含有适合的反应性端基的二乙炔单体反应形成链段的共聚物。例如，以下是反应以形成在聚合物链中的连接键链段的常见官能团：醇+羧酸=酯连接键；醇+异氰酸酯=氨基甲酸酯连接键；胺+异氰酸酯=脲连接键；胺+羧酸=酰胺连接键；羧酸+异氰酸酯=酰胺连接键。

含二乙炔的共聚物表现出显色的能力受预聚物贡献的连接键链段结构影响。在一些实施方案中，所述预聚物链段是相分离的，或与含二乙炔的链段不相容，如美国专利 4,721,769 所述。

除了二乙炔成分的选择之外，所用的聚合物类型也可能影响得到

的含二乙炔的共聚物的性能，如显色性。基于选择的聚合物基质影响链段的柔韧性和分布。链段的结构，即环取代和线性，也可能影响含二乙炔的共聚物的性能，如显色性。

在许多实施方案中，含二乙炔的聚合物可以含有至少一种反应性乳化化合物。所述反应性乳化化合物含有至少一种阴离子-官能团，阳离子-官能团，能够形成阴离子-官能团或阳离子-官能团的基团，或其混合物。本文中，术语"反应性乳化化合物"指由于其含有至少一种可电离的基团而用作为内部乳化剂的化合物。

反应性乳化化合物能够与待并入到含二乙炔的聚合物中的至少一种成分反应。因此，所述反应性乳化化合物含有至少一种，优选至少两种，活性氢-反应性(例如，羟基-反应性)基团。羟基-反应性基团包括例如异氰酸酯，羟基，巯基，和胺基团。

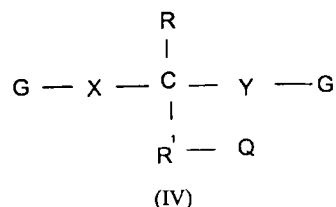
在聚合物中加入反应性乳化化合物改进了得到的聚合物的亲水性。例如，聚合物中的反应性乳化化合物使得到的聚合物具有水可分散性。此外，这种分散体通常不需要用于稳定的外部乳化剂如表面活性剂。

优选地，使足量的反应性乳化化合物反应，使得为制备贮存稳定的包括约 0.5~约 5wt.%，更优选约 0.75~约 3wt.%的衍生于反应性乳化化合物的链段的含二乙炔的聚合物，不需要外部乳化剂。如果使用含有聚环氧乙烷的多元醇，在优选实施方案中所用的反应性乳化化合物的量可以更少就能形成稳定分散体。

在某些实施方案中，所述反应性乳化化合物含有至少一种阴离子-官能团或当与其他聚合物成分反应时能够形成这种基团的基团(即，阴离子形成基团)。所述反应性乳化化合物的阴离子-官能团或阴离子形成基团可以是对所述反应性乳化化合物的电离有贡献的任何适合基团。

例如, 适合的基团包括羧酸根, 硫酸根, 磺酸根, 磷酸根, 和相似基团。

具有阴离子-官能团的反应性乳化化合物的优选结构通常由式 IV 代表:

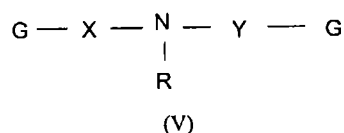


其中 G 是 OH, NHR 和 SH, 并且其中 Q 是选自 COO^- 和 SO_3^- 的带负电荷的部分, 或经电离能够形成这种带负电荷的部分的基团。每个 X, Y 和 R' 可以相同或不同; X, Y, R, 和 R' 独立地选自没有反应性官能团、优选具有约 1~约 20 个碳原子和其组合的脂肪族有机基团(例如, 没有反应性官能团的亚烷基), 条件是: (i.) R 可以是氢; 和(ii.) 如果 Q 是 COO^- 和 SO_3^- , 那么 R' 不是必需的。

作为例子, 对于本发明的某些实施方案而言, 二羟甲基丙酸(DMPA)是有用的反应性乳化化合物。此外, 2,2-二羟甲基丁酸, 二羟基马来酸, 和硫代聚酯二醇是其他有用的反应性乳化化合物。

在某些实施方案中, 所述反应性乳化化合物含有至少一种阳离子-官能团或当与其他聚合物成分反应时能够形成这种基团的基团(即, 阳离子形成基团)。所述反应性乳化化合物的阳离子-官能团或阳离子形成基团可以是对所述反应性乳化化合物的电离有贡献的任何适合基团。在大多数实施方案中, 所述反应性乳化化合物是胺。

具有阳离子-官能团的反应性乳化化合物的优选结构通常由式 V 代表:



其中 G 是 OH, NHR 和 SH。每个 X 和 Y 可以相同或不同。X, Y, 和 R 独立地选自没有反应性官能团、优选具有约 1~约 20 个碳原子和其组合的脂肪族有机基团(例如, 没有反应性官能团的亚烷基), 条件是 R 可以是氢。

取决于所需的应用, 优选阴离子或阳离子反应性-乳化化合物。例如, 当用于生物应用时, 可优选所述反应性乳化剂含有阳离子-官能团。在那些情况下, 聚合物的阳离子特征可以最小化与其他添加剂如抗菌剂相互作用的可能。这可能是特别有用于, 例如, 医疗应用中。

所述反应性乳化化合物用的其他有用的化合物包括美国专利 5,554,686 中称为水增溶性化合物的那些, 在此引入该专利作为参考。本领域所属技术人员将理解, 各种反应性乳化化合物可用于本发明中。

聚合物添加剂

含二乙炔的聚合物可以与其它聚合物如弹性体共混, 从而得到具有所需含二乙炔的聚合物和聚合物添加剂的功能特性的共混物。通常, 含二乙炔的聚合物在聚合物共混物中占大于 5 wt%。在优选的实施方案中, 含二乙炔的聚合物在聚合物共混物中占大于 10 wt%。得到的共混物中的含二乙炔的聚合物量可能受含二乙炔的聚合物中的二乙炔链段量或含二乙炔的聚合物自组装倾向所影响。

适合的聚合物添加剂的具体例子可以包括聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)和其异构体(例如, 2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7-, 和 2,3-PEN), 聚对苯二甲酸亚烷二醇酯(例如, 聚对苯二甲酸乙二醇酯, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 和聚对苯二甲酸 1,4-环己烷二亚甲基酯), 聚酰亚胺(例如, 聚丙烯酸酰亚胺), 聚醚酰亚胺, 无规立构聚苯乙烯, 聚碳酸酯, 聚甲基丙烯酸酯(例如, 聚甲基丙烯酸异丁酯, 聚甲基丙烯酸丙酯, 聚甲基丙烯酸乙酯, 和聚甲基丙烯酸甲酯), 聚丙烯酸酯(例如, 聚丙烯酸丁酯和聚丙烯酸甲酯), 间同立构聚苯乙烯(sPS), 间同立构聚- α -甲基苯乙烯, 间

同立构聚二氯苯乙烯，任何这些聚苯乙烯的共聚物和共混物，纤维素衍生物(例如，乙基纤维素，乙酸纤维素，丙酸纤维素，乙酸丁酸纤维素，和硝酸纤维素)，聚亚烷基聚合物(例如，聚乙烯，聚丙烯，聚丁烯，聚异丁烯，和聚(4-甲基)戊烯)，氟化聚合物(例如，全氟烷氧基树脂，聚四氟乙烯，氟化乙烯-丙烯共聚物，聚偏二氟乙烯，和聚氯三氟乙烯)，氯化聚合物(例如，聚偏二氯乙烯和聚氯乙烯)，聚砜，聚醚砜，聚丙烯腈，聚酰胺，硅树脂，环氧树脂，聚乙酸乙烯酯，聚醚-酰胺，离聚物树脂，弹性体(例如，聚丁二烯，聚异戊二烯，和氯丁橡胶)，和聚氨酯。共聚物也是适合的，例如，PEN 的共聚物(coPEN)(例如，2,6-, 1,4-, 1,5-, 2,7-, 和/或 2,3-萘二元羧酸，或其酯，与(a) 对苯二甲酸，或其酯；(b) 间苯二甲酸，或其酯；(c) 邻苯二甲酸，或其酯；(d) 烷二醇；(e) 环烷二醇(例如，环己烷二甲烷二醇)；(f) 烷烃二元羧酸；和/或(g) 环烷烃二元羧酸(例如，环己烷二元羧酸)的共聚物)，聚对苯二甲酸亚烷基酯的共聚物(例如，对苯二甲酸，或其酯与(a) 萘二元羧酸，或其酯；(b) 间苯二甲酸，或其酯；(c) 邻苯二甲酸，或其酯；(d) 烷二醇；(e) 环烷二醇(例如，环己烷二甲烷二醇)；(f) 烷烃二元羧酸；和/或(g) 环烷烃二元羧酸(例如，环己烷二元羧酸)的共聚物)，和苯乙烯共聚物(例如，苯乙烯-丁二烯共聚物和苯乙烯-丙烯腈共聚物)，4,4'-联苯甲酸和乙二醇。

示例性非氟化聚合物可以包括聚酰胺，聚烯烃，聚醚，聚氨酯，聚酯，聚酰亚胺，聚苯乙烯，聚碳酸酯，聚酮，聚脲，丙烯酸类，和其混合物等。在一些实施方案中，非氟化聚合物可以是非氟化弹性体，如丙烯腈丁二烯橡胶(NBR)，丁二烯橡胶，氯化或氯磺化的聚乙烯，氯丁二烯，乙烯-丙烯单体(EPM)橡胶，乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)橡胶，表氯醇(ECO)橡胶，聚异丁烯，聚异戊二烯，多硫化物，聚氨酯，硅树脂橡胶，聚氯乙烯和 NBR 的共混物，苯乙烯丁二烯(SBR)橡胶，乙烯-丙烯酸酯共聚物橡胶，和乙烯-乙酸乙烯酯橡胶。适合的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物可以包括从 E.I du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, Del.) 得到的 ELVAX。

也可以用作非氟化聚合物的许多聚酰胺通常可市售购得。例如，聚酰胺，如公知的尼龙，可从多种来源得到。特别优选的聚酰胺可以是尼龙-6，尼龙-6,6，尼龙-11，和尼龙-12。应注意到，应基于特定应用的物理要求，选择特定的聚酰胺材料。例如，尼龙-6 和尼龙-6,6 提供比尼龙-11 和尼龙-12 更好的耐热性能，而尼龙-11 和尼龙-12 提供更好的耐化学品和耐潮湿性能。此外，可以使用其他尼龙材料，如尼龙-6，12，尼龙-6,9，尼龙-4，尼龙-4,2，尼龙-4,6，尼龙-7，和尼龙-8，以及含环的聚酰胺，如尼龙-6，T 和尼龙-6,1。适合的尼龙包括从 Creanova, Inc. (Somerset, NJ.)得到的 VESTAMID L2140，尼龙-12。还可以使用从 Atochem North America (Philadelphia, Pa.)得到的商品名 PEBAX 的含聚醚的聚酰胺。

有用的聚氨酯可以包括脂肪族，环脂肪族，芳香族，和多环聚氨酯。通常通过公知的反应机理使多官能异氰酸酯与多元醇反应制备这些聚氨酯。制备聚氨酯中所用的有用二异氰酸酯包括 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯，异佛乐酮二异氰酸酯，1,6-六亚甲基二异氰酸酯，1,4-亚环己基二异氰酸酯，和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯。还可以使用一种或多种多官能异氰酸酯的组合。有用的多元醇包括聚己二酸戊二酯二醇，聚四亚甲基醚二醇，聚乙二醇，聚己内酯二醇，聚-1,2-环氧丁烷二醇，和其组合。在反应中还可以使用增链剂，如丁烷二醇或己烷二醇。有用的市售氨基甲酸酯聚合物包括得自 Morton International (Seabrook, N.H.)的 MORTHANE L424.167 (MI=9.7)，PN-04 或 3429，和得自 B.F. Goodrich Co. (Cleveland, Ohio)的 X-4107。

有用的聚烯烃可以包括乙烯，丙烯等的均聚物，以及这些单体与例如丙烯酸单体和其他烯键式不饱和单体如乙酸乙烯酯和高级 α -烯烃的共聚物。可以通过烯键式不饱和单体的常规自由基聚合或催化作用制备这些聚合物和共聚物。聚合物的结晶度可以变化。聚合物可以是例如半结晶的高密度聚乙烯或可以是乙烯和丙烯的弹性体共聚物。通

过聚合或共聚功能单体，如丙烯酸或马来酸酐，或通过在聚合后改性聚合物(例如，通过接枝，通过氧化，或通过形成离聚物)，可以将羧酸，酸酐，或酰亚胺官能团加到聚合物中。实例包括酸改性的乙烯丙烯酸酯共聚物，酸酐改性的乙烯乙酸乙烯酯共聚物，酸酐改性的聚乙烯聚合物，和酸酐改性的聚丙烯聚合物。这些聚合物和共聚物通常是市售的，例如，以商品名 ENGAGE (Dow-DuPont Elastomers, Wilmington, Del.)或 EXACT (ExxonMobil, Linden, N.J.)市售。适合的酸酐改性的聚乙烯聚合物从 E.I. du Pont de Nemours and Co. (Wilmington, Del.)以商品名 BYNEL 共挤出粘合剂树脂市售。

有用的丙烯酸酯类可包括丙烯酸，丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸酰胺，甲基丙烯酸，甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯等，和其混合物的聚合物。

有用的聚碳酸酯可以包括脂肪族聚碳酸酯，如聚酯碳酸酯，聚醚碳酸酯，和双酚 A-衍生的聚碳酸酯等。

有用的聚酰亚胺可以包括从均苯四酸的酸酐和 4,4'-二氨基二苯基醚制得的聚酰亚胺聚合物，从 E.I. du Pont de Nemours and Co.以商品名 KAPTON 得到。其变体特别包括 KAPTON H, KAPTON E, 和 KAPTON V。

如上所述，有用的非氟化聚合物的额外例子包括聚酯，聚碳酸酯，聚酮，和聚脲。示例性市售聚合物包括商品名 SELAR (E.I. du Pont de Nemours and Co.)的聚酯，商品名 LEXAN (General Electric Co., Pittsfield, Mass.)的聚碳酸酯，商品名 KADEL (Amoco Corp., Chicago, Ill.)的聚酮，和商品名 SPECTRIM (Dow Chemical Co., Midland, Mich.)的聚脲。

示例性市售弹性体包括如下那些：商品名 NIPOL 1052 NBR，

HYDRTN C2000 表氯醇-环氧乙烷橡胶, 和 ZETPOL 氢化的 NBR (Zeon Chemical, Louisville, Ky.); HYPALON 48 氯磺化的聚乙烯橡胶和 VAMAC 乙烯-丙烯酸酯弹性体(E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.); NORDEL EPDM (R.T. Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, Conn.); KRYNAC NBR, PERBUNAN NBR/PVC 共混物和 THERBAN 氢化的 NBR (Bayer Corp., Pittsburgh, Pa.); SANTOPRENE 热塑性弹性体(Advanced Elastomer Systems, Akron, Ohio); KRATON 热塑性弹性体(Shell Chemical Co., Houston, TX); 和 KELTAN EPDM (DSM Elastomers Americas, Addis, La.).

必须平衡含二乙炔的聚合物共混物的所需性能。增加聚合物添加剂的量可产生稀释作用, 其可减弱得到的含二乙炔的聚合物/添加剂共混物的显色作用。通过增大含二乙炔的聚合物中的二乙炔链段, 可以最小化这种稀释作用。另一方面, 过量含二乙炔的聚合物可以最小化或掩蔽所需的聚合物添加剂的性能。

压敏粘合剂

含二乙炔的聚合物或含二乙炔的聚合物共混物可以与增粘剂和增塑剂共混, 形成压敏粘合剂组合物(PSA), 而没有损害含二乙炔的聚合物的固有显色性。例如, 可以加入相容的增粘剂和/或增塑剂, 从而有助于优化含二乙炔的 PSA 的最终粘合和剥离性能。通常, 含二乙炔的聚合物或其聚合物共混物占 PSA 组合物的至少 30%。

使用粘性改性剂在本领域中是已知的, 记载在 Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Donatas Satas 编著(1982)中。有用的增粘剂的实例包括但不限于松香, 松香衍生物, 聚萜烯树脂, 香豆酮-茛树脂, 等。可以加到本发明的粘合剂中的增塑剂可以选自大量的市售材料。代表性增塑剂包括聚氧乙烯芳基醚, 己二酸二烷基酯, 磷酸 2-乙基己基二苯基酯, 磷酸叔丁基苯基二苯基酯, 己二酸 2-乙基己基酯, 甲苯磺酰胺, 二苯甲酸二丙二醇酯, 聚二苯甲酸乙二醇酯,

聚氧丙烯芳基醚，二丁氧基乙氧基乙基缩甲醛，和己二酸二丁氧基乙氧基乙酯。还可以加入本领域中已知的 UV 稳定剂。

在含二乙炔的 PSA 中还可以加入其它材料，以得到所需特性。例如，可以加入填料，如气相氧化硅，纤维(例如，玻璃，金属，无机或有机纤维)，炭黑，玻璃或陶瓷珠/泡，粒子(例如，金属，无机或有机粒子)，聚芳酰胺(例如，从 DuPont Chemical Company; Wilmington, DE 以商品名，KEVLAR 得到的那些)等，通常其量达到约 50 份/百重量份的含二乙炔的聚合物，只要这些添加剂不会损害最终 PSA 组合物中所需的性能。

其他添加剂如染料，惰性流体(例如，烃油)，颜料，阻燃剂，稳定剂，抗氧化剂，增容剂，抗菌剂(例如，氧化锌)，电导体，热导体(例如，氧化铝，氮化硼，氮化铝，和镍粒子)等可以共混进这些组合物中，通常其量占所述组合物总量的约 1~约 50%。

应用

一旦形成聚合物共混物，其就容易被涂布到基材上，然后干燥形成涂层。干燥可以在室温下(即，约 20°C)或在升高的温度下(例如，约 25°C~约 150°C)进行。干燥可任选包括使用强迫通风或真空。这包括在炉中干燥静态涂覆的基材，如强迫通风和真空炉，或通过经强迫通风，高强度灯等加热的室干燥连续传送的涂布的基材。干燥还可以在减压(即，小于环境压力)下进行。

含二乙炔的聚合物共混物可以在很多基材上形成涂层。例如，涂料可被涂布到片状产品(例如，装饰性的，反射性的，和图形的)，标签，和带状背衬上。取决于所需应用，基材可以是任何适合类型的材料。典型地，所述基材包括无纺布，纸，聚合物膜(例如，聚丙烯(例如，双轴定向的聚丙烯(BOPP))，聚乙烯，聚脲，聚氨酯，或聚酯(例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯))，或剥离衬垫(例如，渗硅衬垫)。

如果需要涂布的聚合物发生后交联,那么可以使用氨基硅烷。经涂布和干燥聚合物共混物,氨基硅烷将允许进行交联。

将含二乙炔的聚合物和/或聚合物共混物暴露于辐射导致从透明到典型地红或蓝色的显色。辐射源包括 UV, γ , 电子束(e-束), 和日光源。在大多数实施方案中,使用紫外线(UV)辐射源固化所述聚合物。聚合物中观察到的显色与所用的辐射源无关,但是所用剂量部分地决定了颜色强度即色度。

响应于刺激如溶剂(溶剂化显色),温度变化(热致变化)和施加的应力(压电显色),聚合物也可以表现出辐射后或二次显色。经暴露于刺激,聚合物网络发生从显色到二次颜色如黄色的另一种颜色变化。取决于选择的原料,这种二次颜色变化可以是可逆的。

显色的时间可能影响原料的选择。对于快速显色不重要的那些应用而言,使聚合物体系自组装的更长时间允许使用更大范围的原料。

以下实施例进一步阐明了本发明的目的和优点,但是这些实施例中引用的特定材料和其量以及其他条件和细节不应被解释为不适当地限制本发明。

实施例

这些实施例仅用于说明目的,不用于限制所附权利要求的范围。除非另有所指,实施例和说明书其余部分中的所有的份数、百分比和比例等均按重量计。此外,除非另有所指,实施例和说明书其余部分中的分子量都是重均分子量。所用溶剂购自 Aldrich Chemical Company; Milwaukee, Wisconsin。

180°剥离粘合

这种剥离粘合测试与 ASTM D 3330-90 中所述的测试方法相似，用玻璃基底代替描述于测试中的不锈钢基底。本文中这种测试将称作“玻璃基底剥离粘合测试”。将 PSA 带切成 1.27-厘米×15-厘米条。然后在条上通过 2-千克辊一次，将每一条与 10 厘米×20 厘米清洁的、溶剂洗涤过的玻璃片粘合。粘合的组件在室温下放置约 1 分钟。

使用 IMASS 滑动/剥离测试仪(Model 3M90, Instrumentors Inc. 市售; Strongsville, OH)测试这样制备的每个样品的 180°剥离粘合，在 2.3 米/分钟(90 英寸/分钟)下使用两个第二数据采集时间和/或在 30.5 厘米/分钟(12 英寸/分钟)下使用五个第二数据采集时间。测试每种组合物的两个样品。所报告的剥离粘合值是两个样品中每一个剥离粘合值的平均值。

剪切强度

这种剪切强度测试与 ASTM D 3654-88 中所述的测试方法相似。将上述制备的 PSA 带切成 1.27-厘米×15-厘米条。将每一条与不锈钢板粘合，使得每一条的 1.27-厘米×1.27-厘米部分与钢板牢固接触，条的一端自由垂下。

将具有粘合条的板置于架子上，使得板与条的延伸自由端形成 178°的角。通过在条的自由端悬挂重物，施加 1 千克的力，拉紧条。比 180°小 2°用于克服任何剥离力，从而确保仅测量剪切强度力，并尝试更精确地测定被测试带的固持力。

每一带样品与测试板分离所用的时间记录作剪切强度。每次测试在 10,000 分钟时终止，除非粘合剂在更早时间就失效(作记录)。

缩写表

缩写或商品名	说明
ACCLAIM 4220N	聚环氧乙烷封端的聚环氧丙烷二醇, 近似分子量为 4,000 克/mole, OH 当量重约 2,000 克/mole, 从 Bayer Corp., Pittsburgh, PA 购得
DBTDL	二月桂酸二丁基锡, 从 Aldrich Chemical Company; Milwaukee, Wisconsin 购得
HDI	六亚甲基二异氰酸酯, 从 Aldrich Chemical Company; Milwaukee, Wisconsin 购得
DAD	二乙炔二醇, 结构 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{C}\equiv\text{CC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, 由 n 值决定
THF	四氢呋喃
Shell L-2203	聚乙烯/聚丁烯二羟基末端的低聚物, 近似分子量 3500 克/mole, 从 Shell Chemical Co., Houston, TX. 购得
Escorez 1310	脂肪烃树脂, 从 Exxon Chemical; Houston, TX. 购得
Hercules R1125	完全氢化的烃树脂, ~5% 芳香度, 从 Hercules Inc.; Wilmington, DE 得到
Hercules R9100	部分氢化的烃树脂, ~5% 芳香度, 从 Hercules Inc.; Wilmington, DE 得到
嵌段共聚物	高分子量(>1,000,000 克/mol)苯乙烯/异戊二烯, 星型嵌段共聚物, 由具有聚苯乙烯尾部的放射延伸的聚异戊二烯链构成。聚苯乙烯占本体的~9%。
PBHTO	聚丁二烯二羟基终端的低聚物
Meq	毫当量
FPM	英尺/分钟
PEG	聚乙二醇低聚物, 分子量 400
H-12 MDI	4,4'-亚甲基双(环己基异氰酸酯)
PET	聚对苯二甲酸乙二醇酯

合成实施例 1

为易于处理, 将 Shell L-2203 置于约 40°C 的对流炉中约 45 分钟。向带有磁力搅拌杆和安装有温度计和回流冷凝管的玻璃反应容器中充入氮气, 氮气入口置于冷凝管上。向此容器中加入 Shell L-2203 (41.12 克, 23.85 meq), DAD $n = 4$ (即 5,7-十二烷(二炔)-1,12-二醇) (0.9720 克, 10.02 meq) 和 THF (通过碱性氧化铝干燥) (200 毫升)。在温和加热下搅拌混合物以溶解二醇和 HDI (2.85 克, 33.87 meq), 加入 1 滴 DBTDL。混合物在回流条件(~65°C)下反应约 19 小时。得到的聚合物其数均分子量(M_n)为 34,000。

合成实施例 2

向带有磁力搅拌杆和安装有温度计和回流冷凝管的玻璃反应容器

中充入氮气，氮气入口置于冷凝管上。向此容器中加入甲苯(通过碱性氧化铝纯化) (30 毫升)和 HDI (1.262 克, 15.0 meq)。将甲苯(通过碱性氧化铝纯化) (15 毫升)和 PBHTO (7.5 克, 7.5 meq)置于氩气冲洗过的加料漏斗中。该加料漏斗与反应容器连接，将 1 滴 DBTDL 加到 HDI 溶液中，在约 1 小时内将 PBHTO 溶液滴加到 HDI 溶液中，并将反应容器加热到回流温度(约 110°C)。混合物在回流条件下反应约 3 小时。将 DAD $n = 4$ (即 5,7-十二烷(二炔)-1,12-二醇) (0.7275 克, 7.5 meq)加到反应容器中，并将内含物在约 60°C 下再反应 3 小时。得到的聚合物其数均分子量(M_n)为 8,300。

合成实施例 3

以重量比 ACCLAIM 4220N: DAD 为 97: 3 制备 ACCLAIM 4220N 和 DAD $n = 4$ (即 5,7-十二烷(二炔)-1,12-二醇)的 THF 储备溶液。还制备 HDI 的 THF 储备溶液。这些储备溶液通过导管与 Bohdan 组合反应器连接。所述储备溶液用于输送所需量的 OH (ACCLAIM 4220N 和 DAD 的组合)和 NCO (HDI)。OH 总量是 0.60 meq, NCO 总量是 0.60 meq。得到的聚合物其分子量 M_n 为 22,500。

合成实施例 4

进行与合成实施例 3 相同的过程，除了 OH 总量是 0.58 meq 和 NCO 总量是 0.60 meq。得到的聚合物其分子量 M_n 为 90,700。

实施例 1-9 和比较例 C1

部分 I: PSA 共混物的光筛选

为测试在合成实施例 1 中制备的聚合物与增粘剂的共混物的光学性能，如表 1 所示，在 THF 中制备聚合物和共混有增粘剂的聚合物的样品的 20%固体溶液。使用刮刀涂布器在氮电晕处理的 PET 上涂布以下实施例所述的分散体，得到厚度 51 微米(2 mils)的干燥膜。涂布的薄膜在 70°C 下干燥 10 分钟，在 23°C 和 50% R.H.下保存过夜。使用 300W H 灯对薄膜进行 UV 照射，通过速度 80 FPM。记录在 UV 照射之前和

之后的涂层颜色以及色度值。使用 X-Rite 光密度计, 型号#528L 测定照射之前和之后的色度值(C*) (C*是样品中颜色量)。

表 1

实施例	增粘剂	合成实施例 1 的聚合物/ 增粘剂的比(重量)	UV 前颜色 (C*)	UV 后颜色 (C*)
1	Escorez 1310	50/50	0	13.78
2	Escorez 1310	66.7/33.3	0	29.37
3	Escorez 1310	80/20	0	43.79
4	Hercules R1125	50/50	0	36.04
5	Hercules R1125	66.7/33.3	0	48.27
6	Hercules R1125	80/20	0	59.20
7	Hercules R9100	50/50	0	25.93
8	Hercules R9100	66.7/33.3	0	44.65
9	Hercules R9100	80/20	0	57.26
C1	无	100/0	0	68.63

部分 II: PSA 带测试

制备合成实施例 1 的聚合物和上述合成实施例 1 的聚合物和增粘剂的共混物的样品, 使用上述测试方法测试 180°剥离和剪切强度, 数据列于表 2 中。

表 2

实施例	UV 固化前的 剥离(N/dm)	UV 固化前的剪 切强度(分钟)	UV 固化后的剥 离(N/dm)	UV 固化后的剪 切强度(分钟)
1	24.5	10,000	14.9	10,000
2	34.1	8,422	25.4	5,188
3	24.1	3,498	12.7	2,351
4	1.1	10,000	0.4	10,000
5	5.9	10,000	2.8	10,000
6	15.3	10,000	9.6	9,528
7	31.3	10,000	32.4	10,000
8	40.3	7,546	34.4	4,634
9	21.0	5,812	12.3	4,390
C1	5.3	10,000	2.8	10,000

实施例 10

制备 95 重量份嵌段共聚物和合成实施例 2 中制备的 5 重量份聚合物的甲苯溶液, 在硅树脂防粘衬垫上涂布, 在 70°C 下干燥 10 分钟, 使用 600W 固化线进行 UV 照射, 通过速度 80 FPM。材料变蓝。

实施例 11-15

根据表 3 所示比例，在甲苯中制备一系列合成实施例 3 和合成实施例 4 的聚合物的共混物。共混物在硅树脂防粘衬垫上涂布，在 70°C 下干燥 10 分钟，使用 600W 固化线进行 UV 照射，通过速度 80 FPM。观察到的颜色变化列于表 3。

表 3

实施例	合成实施例 3 的聚合物的相对量(重量份)	合成实施例 4 的聚合物的相对量(重量份)	颜色变化
11	2	1	蓝
12	1	2	蓝
13	1	3	蓝
14	1	4	蓝
15	1	6	浅蓝