

[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 200780021510.5

[51] Int. Cl.

*C08F 293/00 (2006.01)*

*C08F 297/08 (2006.01)*

*C09J 153/00 (2006.01)*

*C09D 153/00 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年6月24日

[11] 公开号 CN 101466751A

[22] 申请日 2007.4.12

[21] 申请号 200780021510.5

[30] 优先权

[32] 2006.7.28 [33] DE [31] 102006035726.4

[86] 国际申请 PCT/EP2007/053533 2007.4.12

[87] 国际公布 WO2008/012116 德 2008.1.31

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.9

[71] 申请人 赢创罗姆有限责任公司

地址 德国达姆施塔特

[72] 发明人 S·巴尔克 G·勒德恩 C·梅斯

C·特罗莫尔 M·马兹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 殷 骏

权利要求书4页 说明书16页

[54] 发明名称

制备基于(甲基)丙烯酸酯的 ABA - 三嵌段  
共聚物的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备基于(甲基)丙烯酸酯且其中 A 嵌段被胺官能化的 ABA - 三嵌段共聚物的方法。

1. 组成为 ABA 且各 A 嵌段中具有  $\leq 4$  个官能基团的嵌段共聚物，其特征在于，

嵌段 A 是含有胺官能化的（甲基）丙烯酸酯和选自（甲基）丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物，

嵌段 B 含有不具有额外的官能团的（甲基）丙烯酸酯或其混合物，将嵌段 A 和嵌段 B 聚合成为 ABA 嵌段共聚产物。

2. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于，胺官能化的（甲基）丙烯酸酯是式  $H_2C=CR^1-C(=O)XR^2NR^3R^4$  的单体，其中，

$R^1$  是氢或甲基基团和

$R^2$  表示直链、分支或脂环族的二重官能化的具有 2 至 36 个 C 原子的烃片段，其通过氨基醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯化反应而引入，

X 是氧或 -NH- 且

$R^3$  和  $R^4$  可以是相同或不同的有机残基，所述有机残基选自具有 2 至 20 个 C 原子的直链、分支或脂环族的烷基残基和/或芳基残基。

3. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于，所述嵌段共聚物在嵌段 A 和/或嵌段 B 中含有借助于 ATRP 可聚合的且不属于（甲基）丙烯酸酯类的单体。

4. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于，所述嵌段共聚物在嵌段 A 和/或嵌段 B 中以 0-50 重量%的量含有借助于 ATRP 可聚合的且不属于（甲基）丙烯酸酯类的单体。

5. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于，ABA 嵌段共聚物的各个 A 嵌段具有含  $\leq 2$  个胺官能团的组成。

6. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于，各个 A 嵌段占 ABA 嵌段共聚物总重量的小于 20%。

7. 如权利要求 6 所述的嵌段共聚物，其特征在于，各个 A 嵌段占 ABA 嵌段共聚物总重量的小于 10%。

8. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于，各个 A 嵌段

本身可以又具有 AC 二嵌段结构并因此导致 ACBCA 五嵌段共聚物。

9. 如权利要求 8 所述的嵌段共聚物，其特征在于，C 嵌段的组成对应于 A 嵌段中未经胺官能化的部分的组成。

10. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于，所述胺官能化的（甲基）丙烯酸酯优选自 2-二甲基氨基乙基-甲基丙烯酸酯，2-二乙基氨基乙基-甲基丙烯酸酯，2-叔丁基氨基乙基-甲基丙烯酸酯，2-二甲基氨基乙基-丙烯酸酯，2-二乙基氨基乙基-丙烯酸酯，2-叔丁基氨基乙基-丙烯酸酯，3-二甲基氨基丙基-甲基丙烯酰胺和 3-二甲基氨基丙基-丙烯酰胺。

11. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于，所述（甲基）丙烯酸酯优选自具有 1 至 40 个 C 原子的直链、分支或脂环族的醇的（甲基）丙烯酸烷基酯，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己基酯、（甲基）丙烯酸十八烷醇酯、（甲基）丙烯酸月桂酯、（甲基）丙烯酸环己酯、（甲基）丙烯酸异冰片基酯、（甲基）丙烯酸芳基酯如（甲基）丙烯酸苄基酯或（甲基）丙烯酸苯基酯，它们都可以具有未经取代或 1-4 重取代的芳基残基；具有 5-80 个 C 原子的醚、聚乙二醇、聚丙二醇或它们的混合物的单（甲基）丙烯酸酯，例如四氢糠基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲氧基甲（乙）氧基乙酯、甲基丙烯酸 1-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸环己氧基甲酯、甲基丙烯酸苄氧基甲酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸烯丙氧基甲酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基丁酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯、聚（乙二醇）甲基醚（甲基）丙烯酸酯或聚（丙二醇）甲基醚（甲基）丙烯酸酯。

12. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物，其特征在于，所述嵌段 A 和/或 B 可以含有乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、苯乙烯、丙烯腈或其他借助 ATRP 可聚合的单体。

13. 制备组成为 ABA 且在各 A 嵌段中具有 < 4 个胺基团的嵌段共

聚物的方法，其特征在于，嵌段 A 是含有胺官能化的（甲基）丙烯酸酯和选自（甲基）丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物，嵌段 B 含有不具有胺官能团的（甲基）丙烯酸酯或其混合物，借助于原子转移自由基聚合反应（ATRP）在引发剂和催化剂存在下并且于无卤的溶剂中制得嵌段 A 和嵌段 B。

14. 如权利要求 13 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，所述引发剂是双官能的引发剂。

15. 如权利要求 14 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，作为双官能的引发剂优选使用 1,4-丁二醇-二-(2-溴-2-甲基丙酸酯)、1,2-乙二醇-二-(2-溴-2-甲基丙酸酯)、2,5-二溴-己二酸二乙酯或 2,3-二溴-马来酸二乙酯。

16. 如权利要求 13 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，所述组成 ABA 的嵌段共聚物借助于序列聚合过程制得。

17. 如权利要求 13 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，作为催化剂使用过渡金属化合物。

18. 如权利要求 17 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，作为催化剂使用铜、铁、镉、铂、钨或镍化合物。

19. 如权利要求 18 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，作为催化剂使用铜化合物。

20. 如权利要求 13 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，在聚合反应之前使催化剂与含氮、氧、硫或磷的且可与过渡金属生成一个或多个配位键以形成金属配位体络合物的化合物汇合。

21. 如权利要求 20 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，使用含 N 的螯合配位体作为配位体。

22. 如权利要求 21 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，作为配位体使用 2,2'-二吡啶、N,N,N',N''-五甲基二亚乙基三胺（PMDETA）、三（2-氨基乙基）胺（TREN）、N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺或 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺。

23. 如权利要求 13 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，

所述嵌段共聚物具有介于 5000g/mol 和 100000g/mol 的数均分子量。

24. 如权利要求 23 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，所述嵌段共聚物优选具有 7500g/mol 至 25000g/mol 之间的数均分子量。

25. 如权利要求 13 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，所述嵌段共聚物具有小于 1.8 的分子量分布。

26. 如权利要求 25 所述的制备嵌段共聚物的方法，其特征在于，所述嵌段共聚物具有优选小于 1.4 的分子量分布。

27. 组成为 ABA 且在各 A 嵌段中具有 < 4 个胺基团的嵌段共聚物用于粘合材料、密封材料、反应性熔融粘合剂中的用途，其特征在于，嵌段 A 是含有胺官能化的（甲基）丙烯酸酯和选自（甲基）丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物，

嵌段 B 含有不具有胺官能团的（甲基）丙烯酸酯或其混合物，将嵌段 A 和嵌段 B 聚合成为 ABA 嵌段共聚产物。

28. 组成为 ABA 且在各 A 嵌段中具有 < 4 个胺基团的嵌段共聚物作为漆料配制剂中的粘结剂、反应性组分或分散剂的用途，其特征在于，

嵌段 A 是含有胺官能化的（甲基）丙烯酸酯和选自（甲基）丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物，

嵌段 B 含有不具有胺官能团的（甲基）丙烯酸酯或其混合物，将嵌段 A 和嵌段 B 聚合成为 ABA 嵌段共聚物。

## 制备基于(甲基)丙烯酸酯的 ABA-三嵌段共聚物的方法

### 技术领域

本发明涉及一种制备基于(甲基)丙烯酸酯且其中 A 嵌段被胺官能化的 ABA 三嵌段共聚物的方法, 和涉及其例如用作反应性粘合剂或密封剂的配制剂成分的用途。

### 背景技术

具有特定组成、链长、摩尔质量分布等的定制(maßgeschneidert)的共聚物是广阔的研究领域。特别划分为梯度聚合物和嵌段聚合物。对于这些材料可以考虑不同的用途。以下简介其中的一些。为此, 尤其选择的应用领域, 其中使用本发明与之划界的聚合物。

本发明聚合物的应用领域是作为粘合剂中的反应性配制剂成分。这类粘合剂描述于例如 US 5, 021, 507 中。主要成分是具有游离异氰酸酯基团的化合物, 这些化合物主要通过过量的多异氰酸酯基团与多元醇的缩合反应得到。为改善特定基材上的粘结性能, 向这些具有游离异氰酸酯基团的化合物中添加粘结剂, 所述粘结剂由烯属不饱和单体形成的聚合物组成。作为粘结剂典型地使用具有 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基基团的聚(甲基)丙烯酸烷基酯。它们由相应的单体在添加到氨基甲酸酯中之前或者在其存在下通过游离自由基聚合反应聚合得到。

作为所使用的多元醇的替代方案, 也可以考虑使用胺官能化的聚(甲基)丙烯酸酯。胺基团相比于羟基基团, 针对异氰酸酯具有明显更高的反应性。由此通过选择官能度得到针对性地调节交联速率的可能性。引为关注的还有其中同时存在胺官能的和羟基官能的粘结剂的配制剂, 并且以此方式使配制剂从加工角度来看是有益的逐步固化成为可能。

在 US 5, 866, 656 以及 EP 1036103 中描述了反应性熔融粘合剂, 其中, 由聚(甲基)丙烯酸酯构成的粘结剂共价地键合到粘合剂组合

物中具有游离异氰酸酯基团的化合物上。因为这种键合主要通过缩合反应进行，所以把这种其中形成该键合的粘合剂称为缩合阶段中的粘合剂。如此获得的粘合剂相比于 US5,021,507 中所描述的那些，特征在于提高的弹性和在特定金属基材上以及在更长的敞开的用于加工的时间内具有更好的粘附性。

通常已知的是，除了与异氰酸酯的反应之外，在粘合剂和密封剂领域内主要考虑胺官能团的两种应用（为此参见 B. Müller, W. Rath, *Formulierungen von Kleb- und Dichtstoffen*, 第1版, Vincentz, 汉诺威, 2004）：伯胺和仲胺首先用作环氧树脂的硬化剂。以此方式，提高聚合度可以用单官能的胺实现。采用多官能的结构组件（Baustein）可以进行交联反应。含有官能化的聚（甲基）丙烯酸酯作为反应性组分的双组分体系是非常新颖的粘合剂配制剂配方。另一方面，叔胺催化环氧化物的开环聚合反应。也可以基于该配方可考虑双组分粘合剂材料配制剂。但是与上述配制剂不同，在这种情形下，不足量的胺组分也足够了。

其次，可以使用具有二羧酸的伯二胺或仲二胺以构造聚酰胺。同样可以通过使用多官能的，高聚-或低聚组分将这些公知已久的缩聚反应作为用于粘合剂配制剂或密封剂配制剂的固化机理。

现有技术的粘合剂配制剂的缺点是在加工中较高的粘度。由此明显使粘合材料的加工（首先即是在多孔基材上的涂覆）变得困难。有些情况下，也会在缩合阶段中出现凝胶化。

另外不利的是，经自由基聚合的材料还含有更高含量的不参与交联反应的低分子成分和相应的反应性熔融粘合剂的可萃取成分。

再有的缺点是，可萃取的含量在固化后的粘合剂中相当高。这特别减小了粘合材料的耐溶剂性。

用另一种类型的聚合反应更接近地向定制的聚合物的目标迈进了一步。ATRP - 法（原子转移自由基聚合反应）在 1990 年代决定性地由 Prof. Matyjaszewski 研发（Matyjaszewski 等, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 5614 页; W097/18247; *Science*, 1996, 272, 866 页），

特别是还采用(甲基)丙烯酸(二甲基氨基)乙酯(DMAEMA)(Zhang, Matyjaszewski, *Macromolecules*; 1999, 32, 1763-1766页)。在该篇文献记载了嵌段共聚物中纯净的长DMAEMA嵌段。在US 6541580 B1或WO 03/031481 A3中有含胺基团的单体的共聚反应的其它描述。

ATRP提供摩尔质量范围为 $M_n = 10,000-120,000\text{g/mol}$ 的窄分布的(均)聚合物。在此,一个特别的优点是,不仅分子量而且分子量分布均可调节。作为活性聚合反应,其还赋予了聚合物结构的特定构造,例如统计共聚物或嵌段共聚物结构。通过相应的引发剂可以额外地获得例如非常规的嵌段共聚物和星形聚合物。聚合反应机理的理论基础特别在Hans Georg Elias, *Makromoleküle*, 第1卷,第6版,Weinheim 1999, 344页中得到解释。

嵌段聚合物在聚合物链中的单体之间具有突跃式的转变,这种转变是各个嵌段之间的界限。AB-嵌段聚合物的常规合成方法是单体A的受控聚合反应并且在后续的时刻添加单体B。除了通过批次式添加到反应容器中的序列聚合反应,在连续添加这两种单体时在某个特定时刻突然改变它们的组成,也可以获得类似的结果。

除了阴离子或基团转移聚合反应之外,受控自由基聚合反应的现代方法也适合作为活性聚合方法或受控聚合方法,例如RAFT-聚合反应。RAFT-聚合反应的机理进一步描述于WO 98/01478或EP 0910587中。EP 1205492中记载了应用实施例。

上文所述的问题在WO 05/047359中如此得以解决,即通过使用受控的聚合反应方法(以原子转移自由基聚合的形式),可提供具有非常窄的分子量分布的粘结剂,其特征在于相对于自由基聚合的(甲基)丙烯酸酯仅具有少量高分子成分含量的。所述成分在聚合物混合物中特别引起粘度的升高。

但是,根据WO 05/047359所制得的反应性粘合剂的缺点在于粘结剂的聚合物链中,羟基基团、巯基基团或胺基基团的统计学分布。这导致了密网交联(*engmaschige Vernetzung*)并因此导致粘合材料的弹性降低。由此也可能导致基材粘结变差。特别当使用具有超过两个

游离异氰酸酯基团的多异氰酸酯作为反应性熔融粘合剂的配制剂成分时，这种缺点就成为负担。用于列举和描述具有游离异氰酸酯基团的化合物可以参考 W005/047359 中相应的描述。

这种具有梯度结构或嵌段结构的聚合物的潜在用途的第二个实例描述于下文中：

为了将固体在液体或固体介质中，例如漆料、含水的颜料分散体或模塑材料（诸如是热固性和热塑性聚合物）中均匀分散，并任选地将其稳定，添加分散剂作为助剂。为此，它们必须具有不同的性质，例如与颜料表面发生相互作用。另外，分散剂应在分子中具有与介质良好相容的区域。对于有机介质而言，例如是疏水结构，如芳基结构或烷基结构。对于含水介质而言，应使用水溶性的亲水结构，例如聚乙二醇。

通常使用基于烯属不饱和单体的聚合物（如（甲基）丙烯酸酯或苯乙烯）作为分散剂。单体通常借助自由基聚合作用反应。用传统的方法只能在链中获得统计学的单体分布。但是，用这种聚合物结构有效分散的可能性只能很差。也只能很有限地对抗形成泡沫的问题。因此，为了在应用所述方式时的最优化需要新型聚合物结构。

对于形成很少泡沫的分散液，在例如 DE 10236133 和 DE 1416019 中通过活性聚合反应或受控聚合反应制备具有非常极性的、由羟基官能或胺官能的重复单元构成的链段的梯度共聚物。梯度共聚物是例如由单体 A 和 B 组成的共聚物，在其单个链中，沿着链存在着单体结构组件的分布梯度。一个链端富含单体 A 而缺乏单体 B，另一端则富含单体 B 而缺乏单体 A。梯度共聚物与嵌段共聚物的区别在于单体 A 和 B 之间有着流畅的过渡。

借助于 ATRP 制备的胺官能化的嵌段共聚物主要在作为分散剂的使用中有描述：在 W0 00/40630 中描述 A-B 二嵌段共聚物具有至少 50% 的 A 嵌段胺官能化度。该发明与本发明的区别在于嵌段共聚物只是单侧端部官能化、更长的嵌段、高官能化度和由此聚合物的总体上更高的制造成本。在 W0 03/046029 A1 中进一步详述了相应的合成过程，

并且首先描述了具有颜料的分散液。但是，这里也只是描述了对于分散而言相对三嵌段共聚物更有利的二嵌段共聚物。EP 1501881 A1 同样也是如此，其描述了在一个或两个嵌段中胺官能化的二嵌段共聚物和其借助随后的取代反应进行的端基官能化。

在 Auschra 等中描述了具有均聚的胺官能化嵌段的 A-B-二嵌段共聚物 (Progress in Organic Coatings, 2002, 45, 83-93)。在 WO 02/28913 A2 中类似地描述了具有胺官能化的均聚物嵌段的二嵌段共聚物的制备。胺基团随后在类似聚合的反应 (polymeranaloge Reaktion) 中转变成季铵基团。但是在 WO 02/28913 中这一途径只是在含水体系中直接合成离子聚合物的替代方式，如其也描述在 US 2006/0008490 A1 中。在 Gan 等中 (J. Polym. Sci. - A 部分: Polym. Chem., 2003, 41, 2688-2695)，类似这种胺官能嵌段地与甲基丙烯酸叔丁酯嵌段相结合，以便通过随后的皂化而将潜在的阴离子酸官能化的嵌段与潜在的阳离子铵嵌段相结合。

Chatterjee 等 (Polymer, 2005, 46, 10699-10708) 描述了具有胺官能化的外嵌段的 ABA 三嵌段共聚物。但是，与本发明不同，所述嵌段只是均聚嵌段，其为了实现特别高的极性而制得。然而这并非本发明的目的。在此更多的是致力于引入较少的官能活性基团。所引用的发明与本发明的区别还在于，对于本说明书中所述的聚合物，并不期望在嵌段之间有大的溶解性差异并且实际上这是有害的。

胺官能化的嵌段的另一用途是化妆品应用，例如头发冲洗。在 EP 1189976 B1 或 EP 1189975 A1 中描述了具有胺官能化的 A-嵌段和事先作为大分子引发剂引入的聚硅氧烷 B-嵌段的 ABA 三嵌段共聚物。在此，目的也是随后将胺基团转化成阳离子铵基团中。与本发明的其他区别是聚合物的总共三步至四步的合成过程和聚硅氧烷链段的相对于纯聚(甲基)丙烯酸酯差的溶解性。同样的应用基于 JP 2004277300 A2。但是，在此描述胺基团只是作为甲基丙烯酸钾嵌段的替代物，借助其带来与使用相关的蛋白质表面的粘附性。

其他用途特别是作为聚合物混合物中相容性促进剂的用途，作为

构建高分子嵌段结构的预聚物，作为粘合剂的粘结剂或作为密封材料的粘结剂的用途。

一个新的发展阶段是以下所述的三嵌段共聚物，分为 ABC 和 ABA-三嵌段共聚物。

ABA-三嵌段共聚物也等同于组成为 ACBCA 的 5-嵌段共聚物。

### 发明内容

本发明的任务在于制备 ABA 结构的三嵌段聚合物。特别是存在着对胺封端的（甲基）丙烯酸酯或在其性能方面相应于或非常接近胺封端的材料的（甲基）丙烯酸酯的需求。这可以例如通过在链端嵌入一个或若干个胺基团而实现。链端是指聚合物末链段，其占聚合物总重量的最高 1-20 重量%。

带有胺链端的（甲基）丙烯酸酯或胺封端的（甲基）丙烯酸酯适合作为预聚物用于交联，通过在缩聚反应或加聚反应中的使用，以结合迄今不易接进的官能团为目的进行进一步的链端的反应来构造各种嵌段结构，或者适用于特殊的生物反应。

本发明的另一任务是如此提供含反应性胺基团的聚合物作为粘结剂，即使得聚合物中这类基团的数目在对于固化反应具有良好可用性的同时，保持尽可能少。粘结剂中极性基团的更高比例会导致可能的凝胶化或者至少导致反应性熔融粘合剂熔融粘度的额外提高。这一任务可以通过在链端或其附近有针对性地结合官能团而解决。

另一任务在于，提供具有尽可能窄的、低于 1.8 的分子量分布的这类材料。以此方式，无论是特别有助于不期望地提高熔融粘度的较高分子量成分的含量，还是能引起粘合材料耐溶剂性劣化的特别低分子量的成分的含量都会最小化。

考虑到明确的和所讨论的现有技术，本发明的任务特别在于提供一种反应性粘合剂，所述粘合剂具有很大的起始强度而不会出现提前凝胶化。另外，会实现在预定的加工温度下，反应性粘合剂的熔体的粘度减小或粘度稳定，从而实现了可加工性的改善。另外，这些任务尤其涉及在经固化的粘合材料中的只有小含量的可萃取组分和相对于

许多不同材料而言非常良好的粘附性能。

因此，本发明的任务特别在于提供一种用于反应性熔融粘合剂的粘结剂，即其是胺封端的或者在链端附近具有很少数量的游离胺基团。在配制成反应性粘合剂材料时，这类材料具有更高的粘合材料弹性。由此改善在基材上的更好的粘附性。这类本发明的聚合物也可以用于密封材料。

所述任务通过所提供的组成为 ABA 且在各个 A-嵌段内具有  $\leq 4$  个官能团的嵌段共聚物来解决，其特征在于，嵌段 A 是含胺官能化的（甲基）丙烯酸酯和选自（甲基）丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物，并且嵌段 B 含有不具有胺官能团的（甲基）丙烯酸酯或其混合物，将嵌段 A 和嵌段 B 聚合成为 ABA-嵌段共聚物。

术语（甲基）丙烯酸酯在此不仅表示甲基丙烯酸酯，例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等，还表示丙烯酸酯，例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等，以及这两者的混合物。

已发现，也可以制得在各 A-嵌段中具有  $\leq 2$  个胺基团的 ABA-嵌段共聚物。

可以既向嵌段 A 的共聚物也向嵌段 B 的共聚物中添加 0-50 重量%的借助 ATRP 可以聚合的且不属于（甲基）丙烯酸酯类的单体。

优选的实施方式是在 ABA 组成中各个 A-嵌段中具有  $\leq 4$  胺基团的嵌段共聚物，且其中，嵌段 A 是含有胺官能化的（甲基）丙烯酸酯和选自（甲基）丙烯酸酯或其混合物的单体以及任选地其他借助 ATRP 可聚合的不属于（甲基）丙烯酸酯类单体的共聚物，嵌段 B 含有不具有胺官能的（甲基）丙烯酸酯或它们的混合物以及任选地其他借助 ATRP 可聚合的且不属于（甲基）丙烯酸酯类单体，将上述两种嵌段聚合成为 ABA-嵌段共聚物，其中，借助 ATRP 可聚合的单体也可以只是共聚入 A 嵌段或只是共聚入 B 嵌段。

组成为 ABA 的嵌段共聚物由小于总重量的 20%、优选小于 10% 的 A-嵌段构成。

ABA-三嵌段也等价于组成为 ACBCA 的 5-嵌段共聚物。其中，嵌

段共聚物的特征是，C-嵌段的组成对应于A-嵌段中未经胺官能化的部分的组成。

在一个特别优选的实施方式中，嵌段共聚物的特征是，各个A-嵌段本身又可以具有AC-二嵌段结构并且因此而产生ACBCA的五嵌段共聚物。

这些嵌段共聚物可以具有如下特征，C-嵌段的组成对应于A-嵌段中未经胺官能化的部分的组成。

嵌段A由最多4胺官能化的单体构成，所述单体由胺官能化的(甲基)丙烯酸酯类组成。嵌段B不含有胺官能化的(甲基)丙烯酸酯。

另外还研发了一种组成为ABA的嵌段共聚物的制备方法。采用活性聚合反应的特殊形式，(原子转移自由基聚合反应(ATRP))可以将良好受控的组成、结构和特定的官能度嵌入到聚合物中。

已发现，采用双官能的引发剂可以针对性地构建ABA或ACBCA结构。

聚合入嵌段A中的胺官能化的(甲基)丙烯酸酯优选是具有通式 $H_2C=CR^1-C(=O)XR^2NR^3R^4$ 的(甲基)丙烯酸二烷基氨基烷基酯、(甲基)丙烯酸烷基氨基烷基酯或(甲基)丙烯酸氨基烷基酯。其中， $R^1$ 为氢或甲基。 $R^2$ 表示直链、分支或脂环族的二重官能化的具有2至36个C原子的烃片段，其可通过氨基醇与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯化反应而引入。 $X$ 是氧或-NH-。 $R^3$ 和 $R^4$ 可以指的是相同或也可以是不同的有机残基，所述有机残基选自具有2至20个C原子的直链、分支或脂环族的烷基残基和/或芳基残基。特别优选的是2-二甲基氨基乙基-甲基丙烯酸酯(DMAEMA)、2-二乙基氨基乙基-甲基丙烯酸酯(DEAEMA)、2-叔丁基氨基乙基-甲基丙烯酸酯(t-BAEMA)、2-二甲基氨基乙基-丙烯酸酯(DMAEA)、2-二乙基氨基乙基-丙烯酸酯(DEAEA)、2-叔丁基氨基乙基-丙烯酸酯(t-BAEA)、3-二甲基氨基丙基-甲基丙烯酰胺(DMAPMA)和3-二甲基氨基丙基-丙烯酰胺(DMAPA)。

不仅聚合入嵌段A中而且聚合入嵌段B中的单体选自(甲基)丙烯酸酯类，例如，具有1至40个C原子的直链、分支或脂环族的醇的

(甲基)丙烯酸烷基酯, 例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十八烷醇酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯; (甲基)丙烯酸芳基酯例如(甲基)丙烯酸苄酯或(甲基)丙烯酸苯酯, 它们分别可以具有未经取代或 1-4 重取代的芳基残基; 其他芳族取代的(甲基)丙烯酸酯例如(甲基)丙烯酸萘酯; 具有 5-80 个 C 原子的醚、聚乙二醇、聚丙二醇或其混合物的单(甲基)丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸甲氧基甲(乙)氧基乙酯、甲基丙烯酸 1-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸环己氧基甲酯、甲基丙烯酸苄氧基甲酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸烯丙氧基甲基酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基丁酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯、聚(乙二醇)甲基醚(甲基)丙烯酸酯和聚(丙二醇)甲基醚(甲基)丙烯酸酯。

除了前述的(甲基)丙烯酸酯之外, 待聚合的组合物还可以含有其他不饱和单体, 所述单体与前述的(甲基)丙烯酸酯借助于 ATRP 是可共聚的。属于此类的特别是 1-链烯烃, 如 1-己烯、1-庚烯, 支化的链烯烃, 例如乙烯基环己烷、3, 3-二甲基-1-丙烯、3-甲基-1-二异丁烯、4-甲基-1-戊烯, 丙烯腈, 乙烯基酯例如醋酸乙烯酯, 苯乙烯, 在乙烯基上具有烷基取代基的经取代的苯乙烯, 例如  $\alpha$ -甲基苯乙烯和  $\alpha$ -乙基苯乙烯, 环上具有一个或多个烷基取代基的经取代的苯乙烯如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯, 卤代苯乙烯例如一氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、三溴代苯乙烯和四溴代苯乙烯; 杂环化合物如 2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2, 3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、9-乙烯基咪唑、3-乙烯基咪唑、4-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、乙烯基氧杂环戊烷(Vinloxolan)、乙烯基咪喃、乙烯基噻吩、乙烯基四氢噻吩(Vinylthiolan)、乙烯基噻唑、乙烯基噁唑和异戊二烯基醚; 马来

酸衍生物，例如马来酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺和二烯烃例如二乙烯基苯，以及在 A-嵌段中，各个羟基官能化的和/或氨基官能化的和/或巯基官能化的化合物。此外，这些共聚物也可以这样制备，即使它们在取代基中具有羟基官能团和/或氨基官能团和/或巯基官能团。这些单体是例如乙烯基吡啶、1-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷、3-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基丁内酰胺、氢化的乙烯基噻唑和氢化的乙烯基噁唑。特别优选使乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、苯乙烯或丙烯腈与 A-嵌段和/或 B-嵌段共聚。

所述方法可以在任意的无卤的溶剂中进行。优选的是甲苯、二甲苯、H<sub>2</sub>O；醋酸酯，优选醋酸丁酯、醋酸乙酯、醋酸丙酯；酮类，优选甲乙酮、丙酮；醚；烷烃，优选戊烷、己烷，但也可以是生物柴油。

组成为 ABA 的嵌段共聚物借助于序列聚合制得。

除了溶液聚合反应之外，也可以以乳液、细小乳液、微乳液、悬浮或本体聚合反应的形式进行 ATRP。

所述聚合反应可以在常压、负压或过压下进行。聚合反应温度并非重要的。但是该温度通常在 -20℃ 至 200℃ 的范围内，优选在 0℃ 至 130℃ 和特别优选在 50℃ 至 120℃ 的范围内。

优选本发明的聚合物具有介于 5000g/mol 和 100000g/mol 之间，特别优选 < 50000g/mol 且极其优选在 7500g/mol 至 25000g/mol 之间的数均分子量。

已发现，分子量分布低于 1.8，优选低于 1.6，特别优选低于 1.4 且理想地低于 1.3。

作为双官能引发剂可以采用  $RO_2C-CHX-(CH_2)_n-CHX-CO_2R$ ，  
 $RO_2CC(CH_3)X-(CH_2)_n-C(CH_3)X-CO_2R$ ， $RO_2C-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-CO_2R$ ，  
 $RC(O)-CHX(CH_2)_n-CHX-C(O)R$ ， $RC(O)-C(CH_3)X-(CH_2)_n-C(CH_3)X-C(O)R$ ，  
 $RC(O)-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-C(O)R$ ， $XCH_2-CO_2-(CH_2)_n-OC(O)CH_2X$ ，  
 $CH_3CHX-CO_2-(CH_2)_nOC(O)CHXCH_3$ ， $(CH_3)_2CX-CO_2-(CH_2)_n-OC(O)CX(CH_3)_2$ ，  
 $X_2CH-CO_2-(CH_2)_nOC(O)CHX_2$ ， $CH_3CX_2-CO_2-(CH_2)_n-OC(O)CX_2CH_3$ ，

$XCH_2C(O)C(O)CH_2X$ ,  $CH_3CHXC(O)C(O)CHXCH_3$ ,  $XC(CH_3)_2C(O)C(O)CX(CH_3)_2$ ,  
 $X_2CHC(O)C(O)CHX_2$ ,  $CH_3CX_2C(O)C(O)CX_2CH_3$ ,  $XCH_2-C(O)-CH_2X$ ,  
 $CH_3-CHX-C(O)-CHX-CH_3$ ,  $CX(CH_3)_2-C(O)-CX(CH_3)_2$ ,  $X_2CH-C(O)-CHX_2$ ,  
 $C_6H_5-CHX-(CH_2)_n-CHX-C_6H_5$ ,  $C_6H_5-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-C_6H_5$ ,  
 $C_6H_5-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-C_6H_5$ , 邻-、间-或对- $XCH_2-Ph-CH_2X$ , 邻-、间-或对-  
 $-CH_3CHX-Ph-CHXCH_3$ , 邻-、间-或对- $(CH_3)_2CX-Ph-CX(CH_3)_2$ , 邻-、间-  
 或对- $-CH_3CX_2-Ph-CX_2CH_3$ , 邻-、间-或对- $X_2CH-Ph-CHX_2$ , 邻-、间-或对-  
 $-XCH_2-CO_2-Ph-OC(O)CH_2X$ , 邻-、间-或对- $-CH_3CHX-CO_2-Ph-OC(O)CHXCH_3$ ,  
 邻-、间-或对- $(CH_3)_2CX-CO_2-Ph-OC(O)CX(CH_3)_2$ ,  
 $CH_3CX_2-CO_2-Ph-OC(O)CX_2CH_3$ , 邻-、间-或对- $X_2CH-CO_2-Ph-OC(O)CHX_2$  或  
 邻-、间-或对- $XSO_2-Ph-SO_2X$  (X 表示氯、溴或碘; Ph 表示亚苯基 ( $C_6H_4$ );  
 R 表示由 1 至 20 个碳原子构成的脂族残基, 其可以是直链、支化或环  
 状的结构, 可以是饱和的或者单或多重不饱和的并可以含有一个或多  
 个芳族化物或者是不含芳族化物的且 n 为 0 至 20 的数字)。优选使用  
 1,4-丁二醇-二-(2-溴-2-甲基丙酸酯)、1,2-乙二醇-二-(2-溴-2-  
 甲基丙酸酯)、2,5-二溴-己二酸二乙酯或者 2,3-二溴-马来酸二乙基  
 酯。若所有单体反应, 则由引发剂对单体的比例得出随后的分子量。

ATRP 的催化剂描述于 Chem. Rev. 2001, 101, 2921 中。其主要描述  
 了铜络合物, 但还尤其使用铁、铈、铂、钨或镍化合物。通常, 可以  
 使用所有的能够与引发剂或具有可转移原子团的聚合物链形成氧化还  
 原循环的过渡金属化合物。为此, 可以从  $Cu_2O$ 、 $CuBr$ 、 $CuCl$ 、 $CuI$ 、 $CuN_3$ 、  
 $CuSCN$ 、 $CuCN$ 、 $CuNO_2$ 、 $CuNO_3$ 、 $CuBF_4$ 、 $Cu(CH_3COO)$  或  $Cu(CF_3COO)$  出发将  
 铜引入到系统中。

作为所述 ATRP 的替代方案的是一种相同的变化方案: 在所谓的  
 反向 ATRP 中, 可以使用更高氧化态的化合物例如  $CuBr_2$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuO$ 、  
 $CrCl_3$ 、 $Fe_2O_3$  或  $FeBr_3$ 。在这些情况中, 可以借助于传统的自由基形成  
 剂例如 AIBN 引发反应。在此, 首先过渡金属化合物被还原, 因为它们  
 与由传统自由基形成剂产生的自由基反应。反向 ATRP 特别由 Wang 和  
 Matyjaszewski 记载于 Macromolecules (1995), 28 卷, 7572 页起

的内容中。

反向 ATRP 的一个变化方案是额外地使用氧化态为零的金属。通过与更高氧化态的过渡金属化合物的配比 (Komproportionierung) 增加引起反应速率的加速。该方法更详尽地描述于 W098/40415 中。

过渡金属对双官能引发剂的摩尔比例通常在 0.02:1 至 20:1 的范围内, 优选在 0.02:1 至 6:1 且特别优选在 0.2:1 至 4:1 的范围中, 但不应由此有所限制。

为提高有机溶剂中金属的溶解度并同时避免形成稳定的且由此而具有聚合反应活性的有机金属化合物, 向系统中添加配位体。配位体也额外地便利了通过过渡金属化合物转移可传递的原子团。已知配位体的列举在例如 W097/18247、W097/47661 或 W098/40415 中。作为配位的成分, 用作配位体的化合物大多数情况下具有一个或多个氮原子、磷原子和/或硫原子。在此, 特别优选的是含氮的化合物。极其优选的是含氮的螯合配位体。作为实例描述的是 2,2'-二吡啶、N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)、三(2-氨基乙基)胺 (TREN)、N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺或 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺。对于各个成分的选择和组合的有价值的提示本领域技术人员可在 W098/40415 中找到。

这些配位体可以原位地与金属化合物形成配位化合物或者它们可以首先制成配位化合物并随后加入到反应混合物中。

配位体 (L) 与过渡金属的比例取决于配位体的配位价和过渡金属 (M) 的配位数。通常, 摩尔比例在 100:1 至 0.1:1 的范围内, 优选 6:1 至 0.1:1 和特别优选 3:1 至 1:1 的范围内, 但不应由此有所限制。

嵌段共聚物的另一优点是所制得产品的无色性以及无味性。无色性特别是由于不含硫的制备方法。

由此产生这些产品的广泛的用途。应用实施例的选择并不适于限制本发明聚合物的应用。这些实施例应只是用于抽样式地说明所述聚合物宽泛的使用可能性。优选将组成为 ABA 的嵌段共聚物作为预聚物用于粘合材料、密封材料或反应性热熔粘合剂中。所述预聚物可以与

任意聚合物交联。也可考虑用作漆料配制剂中的粘结剂、反应性组分或分散剂。

以下给出实施例用于更好地说明本发明，而不适合将本发明限制到在此公开的特征。

### 具体实施方式

#### 实施例

##### 实施例 1

在一个配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、氮气导管和滴液漏斗的双层夹套容器中，在  $N_2$  气氛下预置单体 1a（准确名称和用量说明在表 1 中）、115g 醋酸丁酯、1.15g 氧化铜(I)和 2.9g N, N, N', N'', N'''-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)。将溶液在 60°C 下搅拌 15 分钟。随后在相同温度下滴加溶于醋酸丁酯中的引发剂 1,4-丁二醇-二(2-溴-2-甲基丙酸酯) (BDBIB)（用量参见表 1）。在 3 小时的聚合时间之后，提取用于确定平均分子量  $M_n$ （借助于 SEC）的样品并添加由单体 2a 和单体 3a（准确名称和用量说明在表 1 中）组成的混合物。聚合该混合物直至预期的至少 98% 的转化率并通过暴露于空气氧以及任选地添加二氯甲烷中断反应。通过经硅胶的过滤并随后借助蒸馏去除挥发性成分提纯该溶液。随后通过 SEC 测量确定平均分子量。嵌入的单体 3a 的含量通过  $^1H$ -NMR-测量法定量。

##### 实施例 2

类似于实施例 1，使用单体 1b、2b 和 3b（准确名称和用量说明在表 1 中）。

##### 实施例 3

类似于实施例 1，使用单体 1c、2c 和 3c（准确名称和用量说明在表 1 中）。

##### 实施例 4

类似于实施例 1，使用单体 1d、2d 和 3d（准确名称和用量说明在表 1 中）。

表 1

实施例	1	2	3	4
单体 1	1a) n-BA	1b) n-BA	1c) MMA	1d) MMA
用量	70g	70g	70g	70g
单体 2	2a) MMA	2b) n-BA	2c) n-BA	2d) MMA
用量	10g	10g	10g	10g
单体 3	3a) DMAEMA	3b) DMAEMA	3c) DMAEMA	3d) DMAEMA
用量	5.5g	5.5g	5.5g	5.5g
引发剂用量	3.2g	3.2g	3.2g	3.2g
$M_n$ (第一阶段)	12200	12100	11100	11900
$M_n$ (终产物)	17000	16200	15800	15600
D	1.19	1.31	1.24	1.23

MMA=甲基丙烯酸甲酯; n-BA=丙烯酸正丁酯, DEMEMA=甲基丙烯酸  
2-二甲基氨基乙酯

#### 实施例 5

在一个配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、氮气导管和滴液漏斗的双层夹套容器中,在  $N_2$  气氛下预置单体 Ia (准确名称和用量说明在表 2 中)、120g 醋酸丁酯、1.15g 氧化铜 (I) 和 2.9g PMDETA。将溶液在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 15 分钟。随后在相同温度下滴加溶于醋酸丁酯中的引发剂 1,4-丁二醇-二(2-溴-2-甲基丙酸酯) (BDBIB)。在 3 小时的聚合时间之后,提取用于确定平均分子量  $M_n$  (借助于 SEC) 的样品并添加单体 IIa (准确名称和用量说明在表 2 中)。在计算达到 98% 的转化率之后,最后添加由单体 IIa' 和单体 IIIa 组成的混合物 (准确名称和用量说明在表 2 中)。聚合该混合物直至预期的至少 98% 的转化率并通过暴露于空气氧以及任选地添加二氯甲烷中断反应。通过经硅胶的过滤并随后借助蒸馏去除挥发性成分提纯该溶液。随后通过 SEC 测量确定平均分子量。嵌入的单体 IIIa 的含量通过  $^1\text{H-NMR}$ -测量法定量。

表 2

实施例	5
单体 I	Ia) n-BA
用量	40g
单体 II	IIa) MMA
用量	40g
单体 II'	IIa') MMA
用量	10g
单体 III	IIIa) DMAEMA
用量	5.5g
引发剂量	3.3g
$M_n$ (第一阶段)	11500
$M_n$ (终产物)	18400
D	1.29

MMA=甲基丙烯酸甲酯; n-BA=丙烯酸正丁酯, DMAEMA=甲基丙烯酸2-二甲基氨基乙基酯

实施例 6 (对比实施例 1)

未经官能化的 ABA-三嵌段共聚物的合成

借助于 ATRP 合成所述 ABA-三嵌段共聚物的一般规则是:

在一个配备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、氮气导管和滴液漏斗的双层夹套容器中, 在  $N_2$  气氛下预置单体 V1a (准确名称和用量说明在表 3 中)、醋酸丁酯、氧化铜 (I) 和 PMDETA。将溶液在  $60^\circ\text{C}$  下搅拌 15 分钟。随后在相同温度下滴加溶于醋酸丁酯中的引发剂 1, 4-丁二醇-二 (2-溴-2-甲基丙酸酯) (BDBIB)。在 3 小时的聚合时间  $t_1$  之后, 提取用于确定平均分子量  $M_n$  (借助于 SEC) 的样品并添加单体 V2a (准确名称和用量说明在表 3 中)。聚合该混合物直至预期的至少 98% 的转化率并通过暴露于空气氧以及任选地添加二氯甲烷中断反应。通过经硅胶的过滤并随后借助蒸馏去除挥发性成分提纯该溶液。最后通过 SEC-测量确定平均分子量。

### 实施例 7 (对比实施例 2)

类似于实施例 6, 使用单体 V1b 和 V2b (准确名称和用量说明在表 3 中)。

### 实施例 8 (对比实施例 3)

类似于实施例 6, 使用单体 V1c 和 V2c (准确名称和用量说明在表 3 中)。

### 实施例 9 (对比实施例 4)

类似于实施例 6, 使用单体 V1d 和 V2d (准确名称和用量说明在表 3 中)。

表 3

实施例	6	7	8	9
单体 V1	V1a) MMA	V1b) n-BA	V1c) n-BA	V1d) MMA
用量	84.88g	88.15g	84.47g	74.45g
单体 V2	V2a) MMA	V2b) MMA	V2c) n-BA	V2d) n-BA
用量	15.12g	11.85g	15.13g	25.55g
引发剂用量	3.09g	2.51g	2.41g	2.72g
M <sub>n</sub> (第一阶段)	7600	-	12900	9200
M <sub>n</sub> (终产物)	8100	14500	13800	8400
D	1.25	1.29	1.26	1.23

MMA=甲基丙烯酸甲酯; n-BA=丙烯酸正丁酯