



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103210001 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 24

(21) 申请号 201180054863. 1

C08L 87/00(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 11. 16

C09J 133/08(2006. 01)

C09J 187/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/422, 402 2010. 12. 13 US

(56) 对比文件

US 3507837 A, 1970. 04. 21, 全文.

EP 0210812 A1, 1987. 02. 04, 全文.

CN 1034739 A, 1989. 08. 16, 全文.

CN 101400753 A, 2009. 04. 01, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/060947 2011. 11. 16

审查员 范潇

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/082290 EN 2012. 06. 21

(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 J·D·克拉珀 K·M·勒万多斯基

C·E·哈默尔

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 陈长会

(51) Int. Cl.

C08F 8/30(2006. 01)

C08G 81/02(2006. 01)

C08L 77/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书32页

(54) 发明名称

接枝共聚物和聚酰胺的共混物

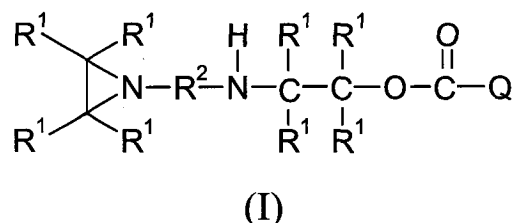
(57) 摘要

本发明描述了为接枝共聚物和聚酰胺的共混物的组合物。本发明还描述了制备所述共混组合物的方法。所述接枝共聚物为 (1) 同时具有氮丙啶基基团和聚合基团的第一化合物与 (2) 具有酸性基团的第二聚合物材料的反应产物。将所述接枝共聚物与所述聚酰胺共混可用于例如增强所述接枝共聚物的内聚强度。

1. 一种组合物,其包含:

a) 接枝共聚物,所述接枝共聚物包含含有以下成分的反应混合物的产物:

1) 式 (I) 的第一化合物



其中

每个 R^1 独立地为氢或烷基;

R^2 为二价基团,所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合;

R^3 为氢或烷基;并且

Q 为第一聚合基团,所述第一聚合基团包括包含至少一种烯键式不饱和单体的第一单体组合物的聚合产物,其中所述第一单体组合物不含酸性单体,并且其中所述式 (I) 的第一化合物具有单个氮丙啶基基团;和

2) 具有至少一个酸性基团的第二聚合物材料;和

b) 与所述接枝共聚物共混的聚酰胺,其中所述聚酰胺被选择为:1) 具有不高于 200°C 的熔融温度,2) 在共混温度下至少部分地溶于所述组合物,或 3) 兼具 1) 和 2)。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述组合物为粘合剂,和其中所述组合物包含按所述组合物的总重量计 0.5 至 20 重量%的聚酰胺和 80 至 99.5 重量%的接枝共聚物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述组合物为压敏粘合剂。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述组合物为可热熔融加工的。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述聚酰胺按所述组合物的总重量计以 0.5 至 20 重量%范围内的量存在。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述聚酰胺为具有至少一个聚醚链段的嵌段共聚物。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述聚酰胺为具有 (a) 至少一个聚醚链段和 (b) 至少一个亚烷基链段的嵌段共聚物。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述聚酰胺具有多个亚烷基或杂亚烷基链段。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述聚酰胺为具有 (a) 至少一个亚烷基或杂亚烷基链段和 (b) 至少一个亚芳基链段的嵌段共聚物。

10. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述聚酰胺为包含以下成分的反应混合物的产物:(a) 亚烷基二胺、杂亚烷基二胺或它们的组合,和 (b) 二聚酸。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中所述第二聚合物材料为包含 (a) (甲基)丙烯酸和 (b) 至少一种(甲基)丙烯酸酯的第二单体组合物的聚合产物。

12. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物,其中基团 Q 与所述接枝共聚物中的所述第二聚合物材料发生相分离。

13. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中选择用于形成 Q 的所述至少一种烯键式不饱和单体在聚合为均聚物时的玻璃化转变温度等于至少 20℃。

14. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中 Q 的重均分子量大于 5000 克 / 摩尔。

15. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述第一单体组合物包含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或烷基取代的苯乙烯。

16. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述第一单体组合物包含 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酰胺或它们的组合。

17. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述基团 Q 为无规共聚物, 并且所述第一单体组合物包含乙烯基芳基单体和乙烯基杂环单体。

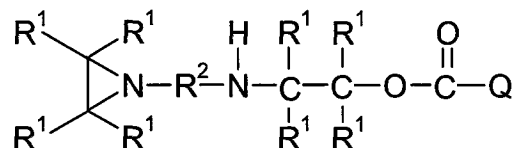
18. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述基团 Q 为嵌段共聚物, 并且所述第一单体组合物包含聚 (乙烯基芳基单体) 的第一嵌段和聚 (乙烯基杂环单体) 的第二嵌段。

19. 根据权利要求 1 或 2 所述的组合物, 其中所述组合物还包含增粘剂。

20. 一种制备组合物的方法, 所述方法包括:

提供接枝共聚物, 所述接枝共聚物包含含有以下成分的反应混合物的产物:

1) 式 (I) 的第一化合物



(I)

其中

每个 R^1 独立地为氢或烷基;

R^2 为二价基团, 所述二价基团包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合;

R^3 为氢或烷基; 并且

Q 为第一聚合基团, 所述第一聚合基团包括包含至少一种烯键式不饱和单体的第一单体组合物的聚合产物, 其中所述第一单体组合物不含酸性单体, 并且其中所述式 (I) 的第一化合物具有单个氮丙啶基基团; 和

2) 具有至少一个酸性基团的第二聚合物材料; 以及

将所述接枝共聚物与聚酰胺共混, 其中所述聚酰胺被选择为: 1) 具有不高于 200℃ 的熔融温度, 2) 在共混温度下至少部分地溶于所述组合物, 或 3) 兼具 1) 和 2)。

接枝共聚物和聚酰胺的共混物

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于 2010 年 12 月 13 日提交的美国临时专利申请 No. 61/422402 的权益,该专利的公开内容以引用方式全文并入本文。

技术领域

[0003] 本发明描述接枝共聚物和聚酰胺的共混物以及制备该共混物的方法。

背景技术

[0004] 已使用各种方法来加强多种聚合物,例如丙烯酸聚合物。例如,交联可向聚合物赋予更大的剪切强度和内聚强度。这种交联可以是化学交联,也可以是物理交联。化学交联可包括引入具有至少两个选自以下的基团的单体:能够发生聚合反应的可聚合基团以及能够与聚合物内的其他基团反应或相互作用的官能团。物理交联方法已包括引入连接到初始聚合物上但能够与初始聚合物实现相分离并在聚合物材料内形成其自身的域的另一个聚合物部分。当聚合物材料为粘合剂材料时,可选择的这些相分离的聚合物部分具有较之如(例如)美国专利 No. 6,734,256(Everaerts 等人)、7,255,920(Everaerts 等人)和 5,057,366(Husman 等人)中所述的初始粘弹性聚合物更高的玻璃化转变温度。

[0005] 双氮丙啶化合物已被用作各种聚合物体系中的化学交联剂。此类化合物在(例如)美国专利 No. 6,893,718(Melancon 等人)、德国专利 No. 836,353(Bastian)、Bestian 的论文(J. Lieb. Ann. Chem., 566, 210-244(1950)(《利比希化学纪事》,第 566 卷第 210-244 页,1950 年))、Babenkova 的论文(J. of Applied Chemistry of the USSR, 40, 1715-1719(1967)(《苏联应用化学杂志》,第 40 卷第 1715-1719 页,1967 年))以及 Kadorkina 等人的论文(Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, 40, 780-783(1991)(《苏联科学院通报》,第 40 卷第 780-783 页,1991 年))中有所描述。

[0006] 一些氮丙啶基封端的聚合物已如(例如)Kobayashi 等人的论文(Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, 43, 4126-4135(2005)(《聚合物科学杂志, A 辑:聚合物化学》,第 43 卷第 4126-4135 页,2005 年)、日本专利公布 JP4294369B2(Kobayashi 等人)和欧洲专利公布 EP0265091A1(Hertier 等人)中所述进行了制备。

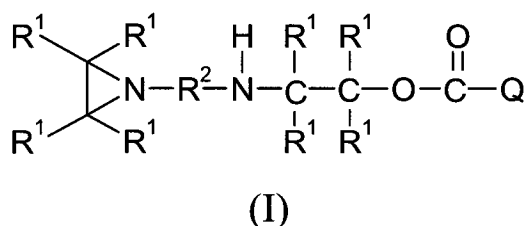
[0007] 聚丙烯酸酯和聚酰胺的共混物已(例如)在美国专利 No. 4,769,285(Rasmussen)中进行了描述以制备压敏粘合剂。

发明内容

[0008] 本发明描述了为接枝共聚物和聚酰胺的共混物的组合物。还描述了制备该组合物的方法。该接枝共聚物为(1)同时具有氮丙啶基基团和第一聚合基团的第一化合物与(2)具有酸性基团的第二聚合物材料的反应产物。将接枝共聚物与聚酰胺共混可用于(例如)增强接枝共聚物的内聚强度。

[0009] 在第一方面,描述了一种为包含 a) 接枝共聚物和 b) 聚酰胺的共混组合物的组合物。该接枝共聚物包含含有 1) 式 (I) 的第一化合物

[0010]



[0011] 和 2) 具有至少一个酸性基团的第二聚合物材料的反应混合物的产物。在式 (I) 中,每个 R^1 独立地为氢或烷基。基团 R^2 为二价基团,其包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。基团 R^3 为氢或烷基。基团 Q 为第一聚合基团,其包括含有至少一种烯键式不饱和单体的第一单体组合物的聚合产物。包含在共混混合物中的聚酰胺被选择为: 1) 具有不高于 200°C 的熔融温度, 2) 在共混温度下至少部分地溶于混合物, 或 3) 兼具 1) 和 2)。

[0012] 在第二方面,描述了制备混合物的方法。该方法包括提供接枝共聚物,其包含含有 1) 如上所述的式 (I) 的第一化合物和 2) 具有至少一个酸性基团的第二聚合物材料的反应混合物的产物。该方法还包括形成包含接枝共聚物与聚酰胺的混合物。包含在混合物中的聚酰胺被选择为: (1) 具有不高于 200°C 的熔融温度, (2) 在共混温度下至少部分地溶于混合物, 或 (3) 兼具 (1) 和 (2)。

具体实施方式

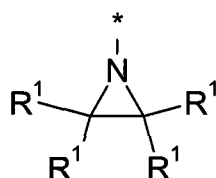
[0013] 本发明描述了包含与聚酰胺共混的接枝共聚物的混合物。该接枝共聚物通过使 (1) 同时具有氮丙啶基基团和第一聚合基团的第一化合物与 (2) 具有至少一个酸性基团的第二聚合物材料反应而制备。该反应导致第一化合物上的氮丙啶基环被第二聚合物材料上的酸性基团打开,并形成将第一化合物的第一聚合基团连接(即,接枝)到第二聚合物材料上的接合基团。该混合物的内聚强度通常高于接枝共聚物或用于形成接枝共聚物的第二聚合物材料的内聚强度。

[0014] 术语“一个”和“该”可互换地使用,“至少一个”指一个或多个所述要素。

[0015] 由端点表述的任何数值范围意在包括所述范围的端点、所述范围内的所有数以及所述范围内的任何更窄的范围。

[0016] 术语“氮丙啶基”指下式的一价的三元环结构

[0017]



[0018] 其中,每个 R^1 独立地为氢或烷基(例如具有 1-10 个碳原子、1-6 个碳原子或 1-3 个碳原子的烷基)。星号示出氮丙啶基基团附接到化合物的其余部分的位置。

[0019] 术语“烷基”指为烷烃的原子团的一价基团并包括直链基团、支链基团、环状基团、

双环基团或它们的组合。所述烷基基团通常具有 1-30 个碳原子。在一些实施例中,所述烷基基团包含 1-20 个碳原子、1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、1-4 个碳原子或 1-3 个碳原子。烷基基团的例子包括但不限于甲基、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、乙基己基和异冰片基。

[0020] 术语“亚烷基”是指其为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、双环的或它们的组合。所述亚烷基通常具有 1 至 30 个碳原子。在一些实施例中,所述亚烷基包含 1 至 20 个,1 至 10 个,1 至 6 个,或 1 至 4 个碳原子。亚烷基的基团中心可在同一碳原子(即烷叉基)上或不同碳原子上。

[0021] 术语“烷氧基”指由其中 R 为烷基的式 $-OR$ 表示的一价基团。

[0022] 术语“酰胺基”是指式 $-(CO)NH-$ 的基团。

[0023] 术语“芳基”指芳族的和碳环的一价基团。所述芳基可具有一至五个与芳环相连或耦合的环。至少一个环为芳环,任何其他环可为芳环、非芳环或它们的组合。芳基的例子包括但不限于:苯基、联苯基、三联苯基、蒽基 (anthryl)、萘基、茚基、蒽醌基、菲基、蒽基 (anthracenyl)、芘基、茈基和芴基。

[0024] 术语“亚芳基”指碳环和芳环的二价基团。所述基团具有一至五个连接的、耦合的或它们的组合的环。至少一个环为芳环,任何其他环可为芳环、非芳环或它们的组合。在一些实施例中,亚芳基具有最多 5 个环、最多 4 个环、最多 3 个环、最多 2 个环或一个芳环。例如,所述亚芳基基团可以是亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚茈基或亚萘基。

[0025] 术语“芳烷基”指为被芳基基团所取代的烷基基团的一价基团。

[0026] 术语“芳氧基”指式 $-OAr$ 的一价基团,其中 Ar 为芳基基团。

[0027] 术语“芳氧基烷基”指为被芳氧基基团所取代的烷基的一价基团。

[0028] 术语“羰基”指式 $-(CO)-$ 的二价基团,其中碳与氧以双键相连。

[0029] 术语“羰氧基”可互换地用于指代式 $-(CO)O$ 的二价基团。

[0030] 术语“羧基”是指基团 $-(CO)OH$ 和 / 或其盐。

[0031] 术语“羰基亚胺基”是指具有式 $-(CO)NR^b-$ 的二价基团,其中 R^b 为氢、烷基、芳基、芳烷基、酰基、烷基磺酰基或芳基磺酰基。

[0032] 术语“杂烷基”是指为这样的烷基的单价基团,其中一个或多个 $-CH_2-$ 基团被硫基、氧基或 $-NR^a$ (其中 R^a 为氢或烷基) 取代。所述杂烷基可以是直链的、支链的、环状的、双环的或它们的组合并可包含至多 60 个碳原子和至多 40 个杂原子。在一些实施例中,杂烷基基团包含至多 50 个碳原子和至多 30 个杂原子、至多 40 个碳原子和至多 30 个杂原子、至多 30 个碳原子和至多 20 个杂原子、至多 20 个碳原子和至多 15 个杂原子、或至多 10 个碳原子和至多 8 个杂原子。

[0033] 术语“杂亚烷基”指具有一个或多个被硫基、氧基或 $-NR^a-$ 所代替的 $-CH_2-$ 基团的二价亚烷基,其中 R^a 为氢或烷基。所述杂亚烷基可以是直链的、支链的、环状的、双环的或它们的组合并可包含至多 60 个碳原子和至多 40 个杂原子。在一些实施例中,杂亚烷基包含至多 50 个碳原子和至多 30 个杂原子、至多 40 个碳原子和至多 30 个杂原子、至多 30 个碳原子和至多 20 个杂原子、至多 20 个碳原子和至多 15 个杂原子、或至多 10 个碳原子和至多 8 个杂原子。

[0034] 术语“杂亚芳基”指为芳族和杂环的二价基团。即,杂亚芳基在具有 5 或 6 元的芳

环中包含至少一个杂原子。合适的杂原子通常为氧基、硫基或 $-\text{NR}^3-$ ，其中 R^3 为氢或烷基。所述基团可具有一至五个连接的、耦合的或它们的组合的环。至少一个环为芳杂环，任何其他环可为芳环、非芳环、杂环、碳环或它们的组合。在一些实施例中，所述杂亚芳基具有至多 5 个环、至多 4 个环、至多 3 个环、至多 2 个环、或一个环。杂亚芳基基团的例子包括但不限于三嗪二基、吡啶二基、嘧啶二基、哒嗪二基等。

[0035] 术语“(甲基)丙烯酸”指丙烯酸和甲基丙烯酸。同样，术语“(甲基)丙烯酸酯”指丙烯酸酯（即丙烯酸的酯）和甲基丙烯酸酯（即甲基丙烯酸的酯），术语“(甲基)丙烯酰胺”指丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺。

[0036] 术语“氧基”指二价基团 $-\text{O}-$ 。

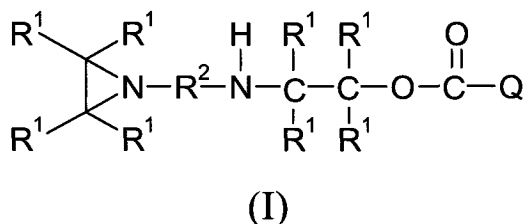
[0037] 术语“聚酰胺”是指具有多个式 $-(\text{CO})\text{NH}-$ 的酰胺基基团的聚合物。

[0038] 术语“共混温度”是指用于将接枝共聚物和聚酰胺共混的温度。共混温度通常在环境温度至多 300°C 、环境温度至多 250°C 或环境温度至多 200°C 的范围内。

[0039] 如本文所用，术语“聚合物”或“聚合的”是指为均聚物、共聚物、三元共聚物等的材料。同样，术语“聚合”或“聚合化”指制备均聚物、共聚物、三元共聚物等的工艺。术语“共聚物”或“共聚物的”可用于指使用两种或更多种不同的单体制备的聚合物。

[0040] 包含在共混物中的接枝共聚物通过包含式 (I) 的第一化合物

[0041]



[0042] 加上具有至少一个酸基团的第二聚合物材料的反应混合物形成。在式 (I) 中，每个 R^1 独立地为氢或烷基。 R^2 基团为含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的二价基团。基团 R^2 可任选地还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。基团 R^3 为氢或烷基（例如具有 1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、1-4 个碳原子或 1-3 个碳原子的烷基）。基团 Q 为第一聚合基团，其为包含至少一种烯键式不饱和单体的第一单体组合物的聚合产物。

[0043] R^1 的合适的烷基基团通常具有 1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、1-4 个碳原子或 1-3 个碳原子。在许多实施例中，氮丙啶基基团具有至少一个为氢的 R^1 基团和至少一个为烷基的 R^1 基团。在一些更具体的实施例中，氮丙啶基环上的一个 R^1 基团为甲基，其余 R^1 基团为氢。

[0044] 二价基团 R^2 包含至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。除这些基团中的至少一者外， R^2 可还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。即在一些实施例中， R^2 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中， R^2 包含 (a) 至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加 (b) 至少一个氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合可用于（例如）(1) 将选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基和杂亚芳基的两个或更多个基团连接到一起，(2) 将亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基附接到

氮丙啶基基团、附接到基团 $-\text{NH}-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{O}-(\text{CO})-\text{Q}$ 或同时附接到氮丙啶基基团和基团 $-\text{NH}-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{O}-(\text{CO})-\text{Q}$, 或 (3) 它们的组合 (即 (1) 和 (2) 两者)。

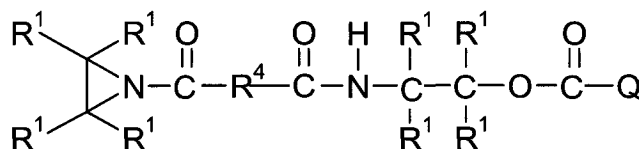
[0045] 在一些实施例中, R^2 包含为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第一基团, 该第一基团用为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第一连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第二基团。第二基团可用为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第二连接基团进一步连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第三基团。第三基团可用为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第三连接基团进一步连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第四基团。选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的附加基团可使用选自氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的附加连接基团进一步连接。

[0046] 在其他实施例中, R^2 包括为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基的第一基团, 该第一基团位于各自为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的两个连接基团之间。这些连接基团中的一个附接到氮丙啶基基团, 另一个附接到基团 $-\text{NH}-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{O}-(\text{CO})-\text{Q}$ 。这两个连接基团通常相同, 但也可以不同。

[0047] 在其他实施例中, 两个或更多个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基或杂亚芳基基团位于各自为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的两个连接基团之间。这些连接基团中的一个附接到基团 $-\text{NH}-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{O}-(\text{CO})-\text{Q}$, 另一个附接到氮丙啶基基团。这两个连接基团通常相同, 但也可以不同。所述两个或更多个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合通常通过为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 基团或它们的组合的附加连接基团彼此连接。

[0048] 一些式 (I) 的化合物也为式 (Ia) 的化合物。

[0049]



(Ia)

[0050] 式 (I) 的基团 R^2 等于式 (Ia) 中的 $-(\text{CO})-\text{R}^4-(\text{CO})-$ 。基团 R^4 为包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的二价基团。任选地, 基团 R^4 可还包含氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。换句话说, 在一些实施例中, R^4 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中, R^4 包含 (a) 至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加 (b) 至少一个氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

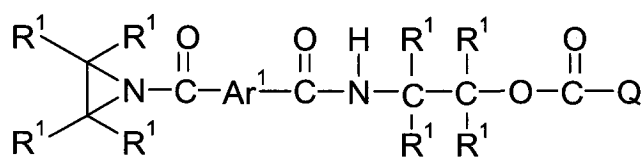
[0051] 与式 (I) 中的 R^2 基团一样, 式 (Ia) 中的 R^4 基团可以包括为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第一基团, 该第一基团使用为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第一连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第二基团。第二基团可用为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第二连接基团进一步连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第

三基团。第三基团可用为氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第三连接基团进一步连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第四基团。选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的附加基团可使用选自氧基、羰基、羧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的附加连接基团进一步连接。

[0052] 在一些实施例中, 式 (Ia) 中的基团 R^4 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。示例性的亚烷基基团具有 1-30 个碳原子、1-20 个碳原子、1-12 个碳原子、1-6 个碳原子或 1-4 个碳原子。示例性的杂亚烷基基团具有 2-60 个碳原子和 1-40 个杂原子、2-40 个碳原子和 1-30 个杂原子、2-20 个碳原子和 1-15 个杂原子、或 2-10 个碳原子和 1-6 个杂原子。示例性的亚芳基基团包括但不限于亚苯基 (例如间亚苯基或对亚苯基) 和亚联苯基。示例性的杂亚芳基包括但不限于三嗪二基、吡啶二基、嘧啶二基和哒嗪二基。

[0053] 根据式 (Ia) 的一些更具体的化合物具有式 (Ib), 其中 R^4 为亚芳基。

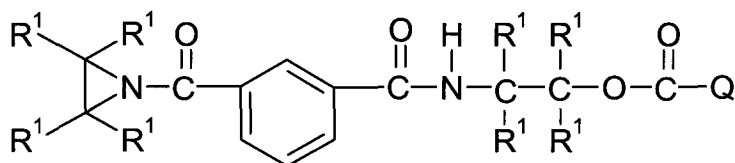
[0054]



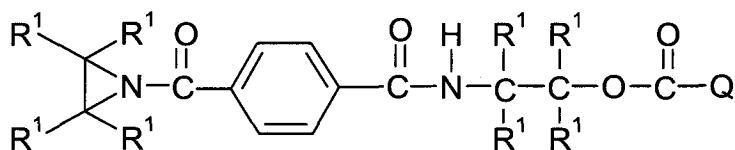
(Ib)

[0055] 在式 (Ib) 的某些更具体的化合物中, 亚芳基为亚苯基, 例如式 (Ic) 中的间亚苯基或式 (Id) 中的对亚苯基。

[0056]



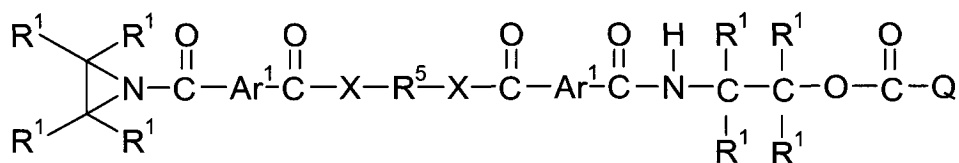
(Ic)



(Id)

[0057] 式 (Ia) 的其他示例化合物具有式 (Ie)。

[0058]



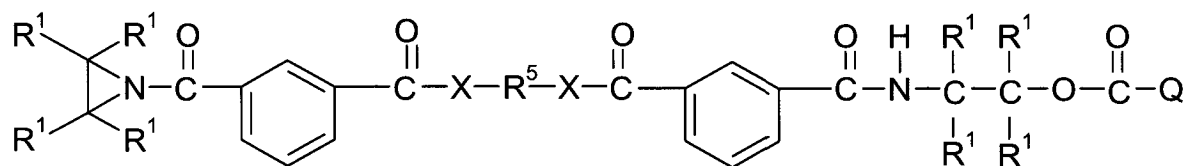
(Ie)

[0059] 在式 (Ie) 中, 二价基团 $-\text{Ar}^1-(\text{CO})-\text{X}-\text{R}^5-\text{X}-(\text{CO})-\text{Ar}^1-$ 等于式 (Ia) 中的 R^4 , 二价基团 $-(\text{CO})-\text{Ar}^1-(\text{CO})-\text{X}-\text{R}^5-\text{X}-(\text{CO})-\text{Ar}^1-(\text{CO})-$ 等于式 (I) 中的 R^2 。每个基团 Ar^1 为亚芳基, 每个基团 X 为氧基或 $-\text{NR}^3-$ 。基团 R^5 为二价基团, 其包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并且还可以包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。换句话说, 在一些实施例中, R^5 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中, R^5 包含 (a) 至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加 (b) 至少一个氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。

[0060] 与 R^2 和 R^4 两者一样, 基团 R^5 可以包括为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第一基团, 该第一基团使用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第一连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第二基团。第二基团可用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第二连接基团进一步连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第三基团。第三基团可用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的第三连接基团进一步连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第四基团。选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的附加基团可使用选自氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合的附加连接基团进一步连接。

[0061] 在式 (Ie) 的一些化合物中, 每个 Ar^1 均为亚苯基, 例如在式 (If) 中。

[0062]



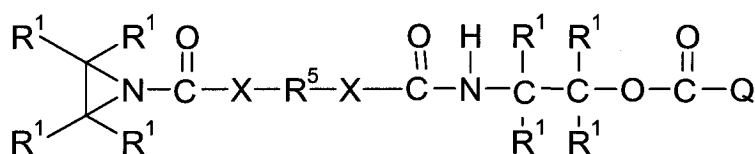
(If)

[0063] 基团 R^1 、 X 、 R^5 和 Q 同上面对式 (Id) 的定义。如式 (If) 中所示, 亚苯基基团在间位连接到化合物的其余部分。如式 (If) 中所示, Ar^1 为间亚苯基。作为另外一种选择, Ar^1 可以为对亚苯基。

[0064] 在式 (If) 的一些具体实施例中, 基团 R^5 为亚烷基或杂亚烷基基团。合适的亚烷基基团常常具有 1-30 个碳原子、1-20 个碳原子、1-12 个碳原子、1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、或 1-4 个碳原子。合适的杂亚烷基基团常常具有 2-60 个碳原子和 1-40 个杂原子、2-40 个碳原子和 1-30 个杂原子、2-20 个碳原子和 1-15 个杂原子、或 2-10 个碳原子和 1-6 个杂原子。

[0065] 式 (Ia) 的其他示例化合物具有式 (Ig)。

[0066]



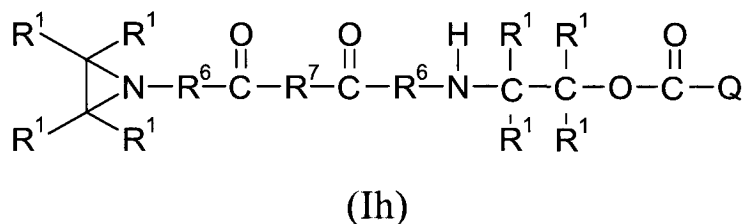
(Ig)

[0067] 在式 (Ig) 中, 基团 $-\text{X}-\text{R}^5-\text{X}-$ 等于式 (Ia) 中的 R^4 , 基团 $-(\text{CO})-\text{X}-\text{R}^5-\text{X}-(\text{CO})-$ 等于

式 (I) 中的 R^2 。基团 X 和 R^5 与上面对式 (Ie) 的定义相同。在式 (Ig) 的一些具体实施例中, 每个 X 为氧基或 $-NR^3-$, 而基团 R^5 为亚烷基或杂亚烷基。

[0068] 式 (I) 的其他示例化合物具有式 (Ih)。

[0069]

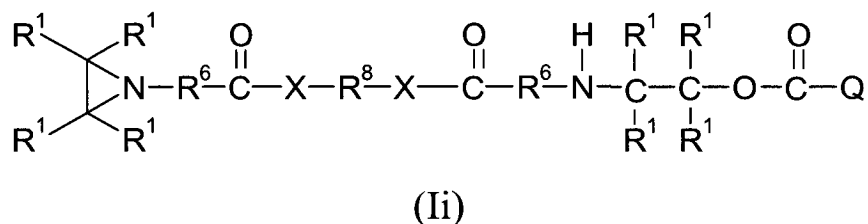


[0070] 在式 (Ih) 中, 二价基团 $-R^6-(CO)-R^7-(CO)-R^6-$ 等于式 (I) 中的基团 R^2 。每个 R^6 独立地为具有 1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、1-4 个碳原子或 1-3 个碳原子的亚烷基。基团 R^7 为二价基团, 其包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并可还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合。换句话说, 在一些实施例中, R^7 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中, R^7 包含 (a) 至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加 (b) 至少一个氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合。

[0071] 与 R^2 、 R^4 或 R^5 一样, 基团 R^7 可以包括为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第一基团, 该第一基团使用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合的第一连接基团连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第二基团。第二基团可用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合的第二连接基团进一步连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第三基团。第三基团可用为氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合的第三连接基团进一步连接至为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的第四基团。选自亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合的附加基团可使用选自氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合的附加连接基团进一步连接。

[0072] 式 (Ih) 的一些化合物为式 (Ii) 的化合物。

[0073]



[0074] 在式 (Ii) 中, 二价基团 $-X-R^8-X-$ 等于式 (Ih) 中的基团 R^7 。每个基团 X 独立地为氧基或 $-NR^3-$ 。基团 R^8 为二价基团, 其包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并可还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合。换句话说, 在一些实施例中, R^8 为亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合。在其他实施例中, R^8 包含 (a) 至少一个亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合加 (b) 至少一个氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-NR^3-$ 或它们的组合。

[0075] 在式 (Ii) 的一些具体实施例中, 基团 R^6 为亚烷基或杂亚烷基, X 为氧基。合适的亚烷基基团常常具有 1-30 个碳原子、1-20 个碳原子、1-12 个碳原子、1-10 个碳原子、1-6 个

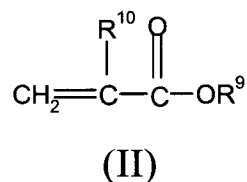
碳原子、或 1-4 个碳原子。合适的杂亚烷基基团常常具有 2-60 个碳原子和 1-40 个杂原子、2-40 个碳原子和 1-30 个杂原子、2-20 个碳原子和 1-15 个杂原子、或 2-10 个碳原子和 1-6 个杂原子。

[0076] 所有式 (I) 和 (Ia) 至 (Ii) 的化合物均具有基团 Q, 其为第一聚合基团, 是包含至少一种烯键式不饱和单体的第一单体组合物的聚合产物。虽然聚合反应可以是自由基聚合反应或阴离子聚合反应, 但是通常使用自由基聚合反应。

[0077] 任何合适的烯键式不饱和单体均可用于形成聚合基团 Q (即, 第一聚合基团 Q)。合适的单体包括但不限于各种 (甲基) 丙烯酸酯 (即各种甲基丙烯酸的酯)、(甲基) 丙烯酸、(甲基) 丙烯酰胺、乙烯基化合物等等。在一些实施例中, Q 为均聚物基团, 其中用于形成该聚合基团的所有单体都是相同的。在其他实施例中, Q 为无规共聚物或嵌段共聚物。

[0078] 在一些实施例中, 式 (I) 的第一化合物的聚合基团 Q 由一个或多个 (甲基) 丙烯酸酯形成。所述 (甲基) 丙烯酸酯常常具有式 (II)。

[0079]



[0080] 在该式中, 基团 R^{10} 为氢或甲基, 基团 R^9 为烷基、杂烷基、芳基、芳烷基或芳氧基烷基。合适的烷基基团常常具有 1-20 个碳原子、1-10 个碳原子、1-6 个碳原子、或 1-4 个碳原子。合适的杂烷基基团常常具有 2-30 个碳原子和 1-16 个杂原子、2-20 个碳原子和 1-12 个杂原子、2-10 个碳原子和 1-6 个杂原子、或 2-6 个碳原子和 1-4 个杂原子。所述烷基和杂烷基基团可以是直链的、支链的、环状的、双环的或它们的组合。合适的芳烷基通常具有 7 至 18 个碳原子。一个例子为被苯基所取代的烷基基团。合适的芳氧基烷基基团常常具有 7-18 个碳原子。一个例子为被氧苯基所取代的烷基基团。这些单体在形成为均聚物时可能具有宽的玻璃化转变温度范围。

[0081] 可选择提供所需的玻璃化转变温度的单体, 具体取决于式 (I) 的化合物的特定用途。更具体地讲, 玻璃化转变温度大于或等于 20°C 的聚合 Q 基团往往是热塑性的。如本文所用, 术语“热塑性的”指当被加热时流动、然后在当冷却到室温时返回其初始状态的聚合物材料。玻璃化转变温度低于 20°C 的聚合基团往往是橡胶似的。如本文所用, 术语“橡胶似的”是指可拉伸至其初始长度的至少两倍然后在释放时收缩至大约其初始长度的聚合物材料。

[0082] 在一些实施例中, 用于形成聚合基团 Q 的式 (II) 的单体选自 (甲基) 丙烯酸酯, 例如丙烯酸正丁酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异癸酯、甲基丙烯酸异癸酯、丙烯酸异壬基酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异辛基酯、甲基丙烯酸异辛基酯、丙烯酸异十三烷基酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸 2-甲氧基乙酯、丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸 4-甲基-2-戊基酯、丙烯酸正辛酯、丙烯酸正丙酯和甲基丙烯酸正辛酯。这些单体在形成均聚基团时的玻璃化转变温度往往低于 20°C、低于 10°C 或低于 0°C。

[0083] 在其他实施例中,用于形成聚合基团 Q 的式 (II) 的单体选自 (甲基)丙烯酸酯 (即 (甲基)丙烯酸的酯),例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸苯氧乙酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、壬基苯酚甲基丙烯酸酯、丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、丙烯酸异冰片基环己酯、甲基丙烯酸四氢呋喃甲酯、甲基丙烯酸三氟乙基酯、甲基丙烯酸 1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯和 (甲基)丙烯酸 -3,3,5-三甲基环己基酯。这些单体在形成均聚基团时的玻璃化转变温度往往等于至少 20℃、至少 30℃、至少 40℃或至少 50℃。

[0084] 任何 (甲基)丙烯酸酯单体均任选地被基团如氨基基团、羟基基团或环氧基团所取代。所述取代基往往提高单体的极性。具有氨基基团的 (甲基)丙烯酸酯的例子包括但不限于 (甲基)丙烯酸 N,N-二烷基酯如 (甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯。具有羟基取代基的 (甲基)丙烯酸酯的例子包括但不限于 (甲基)丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟丙酯和 (甲基)丙烯酸 4-羟丁酯。具有环氧取代基的 (甲基)丙烯酸酯例子包括但不限于 (甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0085] 所述 (甲基)丙烯酸酯也可作为 (甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯或聚((甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯),例如 (甲基)丙烯酸 2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯和聚乙二醇单 (甲基)丙烯酸酯。这些单体往往为极性分子。

[0086] 聚合基团 Q 通常自非酸性单体制备。如果基团 Q 由单体的混合物制成,则单体的至少 90 重量%、至少 95 重量%、至少 97 重量%、至少 98 重量%或至少 99 重量%不具有酸性基团 (即,单体不含酸性基团),例如羧基基团。在一些实施例中,第一单体组合物中的所有单体不含酸性基团或基本上不含酸性基团 (例如,低于 1 重量%、低于 0.5 重量%、低于 0.2 重量%、低于 0.1 重量%、低于 0.05 重量%或低于 0.01 重量%的单体为酸性单体)。如果用于形成聚合基团 Q 的酸性单体的含量过高,则可能很难制得式 (I) 的具有单个氮丙啶基基团的化合物。

[0087] 一些具体的基团 Q 由 (甲基)丙烯酸酯例如聚 (甲基丙烯酸苄酯)、聚 (甲基丙烯酸甲酯)、聚 (丙烯酸苯氧乙酯) 和丙烯酸异冰片酯-甲基丙烯酸苄酯无规或嵌段共聚物制备。

[0088] 用于形成聚合基团 Q 的其他合适的烯键式不饱和单体为 (甲基)丙烯酰胺、烷基丙烯酰胺如叔丁基丙烯酰胺、单烷基氨基烷基丙烯酰胺如甲基氨基乙基丙烯酰胺、二烷基氨基烷基丙烯酰胺如二甲基氨基乙基丙烯酰胺等。

[0089] 可用来形成聚合基团 Q 的另外的其他合适的烯键式不饱和单体有各种乙烯基单体如乙烯基醚单体、乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体、乙烯基酯单体等。合适的乙烯基醚单体包括例如乙烯基甲基醚。合适的乙烯基芳基单体包括但不限于苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、烷基取代的苯乙烯 (例如乙烯基甲苯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯和叔丁基苯乙烯) 等。任何这些乙烯基芳基单体任选地可被一个或多个选自氨基、羟基、烷氧基、卤素等的基团所取代。合适的乙烯基杂环单体包括但不限于 2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶和 N-乙烯基己内酰胺。合适的乙烯基酯包括但不限于醋酸乙烯酯和丙酸乙烯酯。例

如乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体和一些乙烯基酯单体的单体在形成均聚基团时的玻璃化转变温度往往为至少 20℃、至少 30℃、至少 40℃或至少 50℃。

[0090] 一些具体的 Q 聚合基团由乙烯基单体（例如乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体或它们的组合）制备。这些 Q 基团可以是均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物。所述嵌段共聚物可具有两个或更多个嵌段。一些嵌段共聚物具有聚（乙烯基芳基单体）的第一嵌段和聚（乙烯基杂环单体）的第二嵌段。一些具体的聚合物例子为聚（苯乙烯）、苯乙烯-乙烯基吡啶无规共聚物、苯乙烯-乙烯基吡啶二嵌段共聚物。

[0091] 聚合基团 Q 可具有任何合适的分子量。在许多实施例中，重均分子量 (M_w) 高于 5,000 克/摩尔（即 5,000 道尔顿）。例如，所述重均分子量可高于 7,500 克/摩尔、高于 10,000 克/摩尔、高于 12,000 克/摩尔、高于 15,000 克/摩尔或高于 20,000 克/摩尔。所述重均分子量常常至多为 150,000 克/摩尔、至多为 120,000 克/摩尔、至多为 100,000 克/摩尔、至多为 80,000 克/摩尔、至多为 60,000 克/摩尔或至多为 40,000 克/摩尔。如果分子量过大，则得到的式 (I) 的化合物可能具有按第一化合物的重量计低得难以接受的氮丙啶基基团浓度。也就是说，氮丙啶基基团所占化合物的重量%与聚合基团所占第一化合物的重量%相比可能低得难以接受。

[0092] 尽管聚合基团 Q 可通过阴离子聚合或自由基聚合形成，但通常采用自由基聚合技术。聚合反应通常在存在引发剂的情况下进行。虽然可以使用任何已知的引发剂，但所述引发剂常常为偶氮化合物。合适的偶氮化合物包括但不限于可以商品名 VAZO 64 购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (DuPont, Wilmington, DE) 的 2,2'-偶氮双(异丁腈)、可以商品名 VAZO 67 购自杜邦公司 (DuPont) 的 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、可以商品名 VAZO 52 购自杜邦公司 (DuPont) 的 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、和 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)。常常优选使用含羧基的引发剂如 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)，因为这样的引发剂往往增大式 (I) 化合物的制备中涉及的聚合物中间体 (Q-(CO)-OH) 具有羧基基团的可能性。通常以占单体组合物中单体的重量的 0.01 重量%-5 重量%、0.05 重量%-3 重量%、0.05 重量%-2 重量%、0.05 重量%-1 重量%或 0.1 重量%-1 重量%的量添加引发剂。可使用引发剂的量来控制聚合基团 Q 的重均分子量。当使用更大量的引发剂时将形成更多的聚合物链。这导致形成重均分子量较低的聚合物链。反之，使用较少量的引发剂形成较少的重均分子量较高的聚合物链。

[0093] 用于形成聚合基团 Q 的单体组合物还可包含链转移剂以控制分子量。可用的链转移剂的例子包括但不限于四溴化碳、醇、硫醇以及它们的混合物。常常优选使用含羧基的链转移剂如 3-巯基丙酸。这些含羧基的链转移剂往往增大式 (I) 化合物的制备中涉及的聚合物中间体具有羧基基团的可能性。

[0094] 链转移剂可与大多数烯键式不饱和单体一起使用。当使用了链转移剂时，聚合物材料的一端常常为源自引发剂的基团而另一端可能为源自链转移剂的基团。可选择引发剂或链转移剂中的至少一者来提供酸性官能团（例如羧基基团）。包含酸性官能团的引发剂和链转移剂的同时使用往往增大大多数聚合物链含酸性官能团的可能性。

[0095] 代替链转移剂，单体组合物可包含氮氧自由基调控剂，例如可购自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 的 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氮氧自由基 (TEMPO)、可购自阿法埃莎公司 (Alfa Aesar) 的 1,1,3,3-四乙基-2,3-二氢-1H-异

吖啶-2-氮氧自由基、二叔丁基氮氧自由基或 4-氧代-TEMPO。所述聚合反应被认为是“活性的”或“可控的”并可根据需要引发和终止。控制机理依赖于氮氧自由基调控剂与活性（即增长中的）聚合物链上的自由基的可逆偶联形成烷氧基胺键。氮氧自由基调控剂的加入使得聚合物链休眠而不能进一步增长。但在某些温度下，烷氧基胺键可被断开，使得聚合物链可变为活性的并继续生长。因此，活性和休眠的聚合物链间的平衡可通过选择用于聚合的温度范围来控制。该温度范围通常在 100℃ 至 160℃ 的范围内。所得的聚合物材料往往具有相对窄的分子量分布。

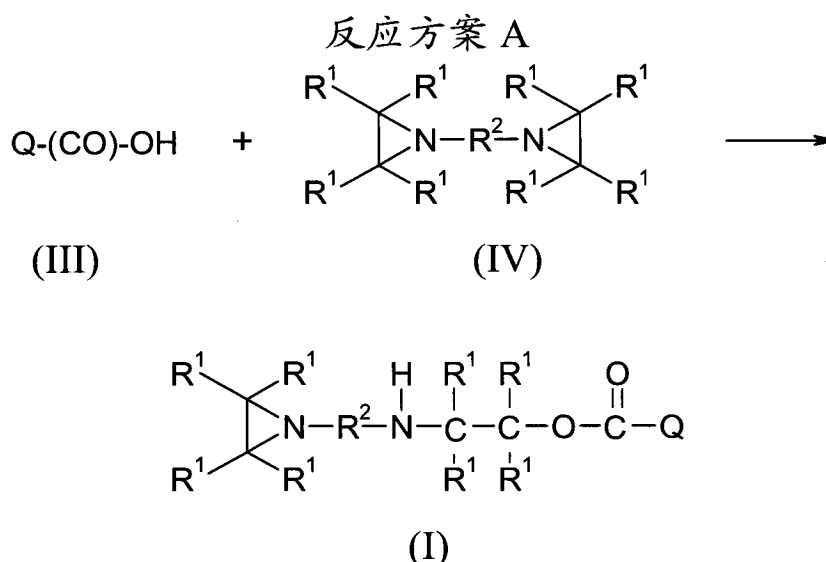
[0096] 氮氧自由基调控剂通常用于单体（例如苯乙烯）的聚合反应中。当使用了氮氧自由基化合物时，聚合物材料的一端常常为源自引发剂的基团，另一端可为氮氧自由基化合物。通常选择这些中的至少一者来提供酸官能（例如羧基基团）。例如，如果引发剂为 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)并使用氮氧自由基调控剂 TEMPO，则聚合物的一端通常为基团 $-\text{NH}-\text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 。在此例子中，羧基基团由引发剂提供。

[0097] 在一些情况下，氮氧自由基调控剂和引发物质可自一种化合物得到。例如，一些烷氧基胺化合物可在特定的温度下分解产生引发原子团和氮氧自由基原子团。这样的引发剂在 Messerschmidt 等人的论文 (Macromolecules, 41 (2008)) (《大分子》，第 41 期，2008 年) 中有所描述。来自分解的烷氧基胺的引发物质还可具有羧基基团，在生成的聚合基团的链的一端处留下羧基基团。链的另一端由分解的烷氧基胺化合物的氮氧自由基部分封端。在 Leenen 等人的论文 (e-Polymers, 71 (2005)) (《电子聚合物》，第 71 期，2005 年) 和 Dufils 等人的论文 (Polymer, 48 (2007)) (《聚合物》，第 48 期，2007 年) 中描述的一种这样的化合物为 2-甲基-2-(N-叔丁基-N-(1'-二乙基膦酰基-2,2'-二甲基丙基)氨基氧基)丙酸。

[0098] 如本文所用，术语“多分散性”或“多分散性指数”为分子量分布的量度，指聚合物的重均分子量 (M_w) 除以聚合物的数均分子量 (M_n)。均具有相同的分子量的聚合物材料的多分散性为 1.0，而具有不止一个分子量的聚合物材料的多分散性大于 1.0。多分散性可例如用凝胶渗透色谱法确定。多分散性指数通常小于 10.0、小于 5.0、小于 2.0、小于 1.5、小于 1.4、小于 1.3、小于 1.2 或小于 1.1。当使用了氮氧自由基调控剂时，多分散性指数常常在 1.0-1.4 范围内、1.0-1.3 范围内或 1.0-1.2 范围内。如果使用非活性聚合方法，例如当使用常规的链转移剂代替氮氧自由基调控剂时，多分散性指数常常在 1.5-10.0 范围内、1.5-6.0 范围内、1.5-4 范围内、1.5-2.0 范围内、1.5-2.0 范围内或 1.6-2.0 范围内。

[0099] 式 (I) 的化合物可如反应方案 A 中所示形成。

[0100]



[0101] 在反应方案 A 中, 式 (III) 的化合物为羧基封端的聚合物。基团 Q 为第一聚合基团, 其包括含有少一种烯键式不饱和单体的第一单体组合物的聚合产物。基团 Q 通常通过自由基聚合方法制备。式 (IV) 的化合物为双氮丙啶化合物。式 (III) 中的聚合基团 Q 及式 (IV) 中的基团 R¹ 和 R² 同上面对式 (I) 的定义。

[0102] 式 (III) 的化合物通常仅具有一个羧基基团。即聚合基团 Q 通常不含羧基基团或仅含小量的羧基基团。聚合基团 Q 中有多个羧基基团往往导致在与式 (IV) 的双氮丙啶化合物反应时形成化学交联。但如果羧基基团的浓度足够低, 则这些基团与双氮丙啶化合物反应的可能性可被最小化。也就是说, 可以使用其中羧基基团含量低的基团 Q。

[0103] 反应方案 A 通常使用与式 (III) 的化合物中的酸性基团相比摩尔过量的式 (IV) 的双氮丙啶化合物中的氮丙啶基基团。氮丙啶基基团的摩尔数通常为酸性基团摩尔数的至少 2 倍、至少 2.5 倍、至少 3 倍、至少 3.5 倍或至少 4 倍。该过量往往使得双氮丙啶化合物中两个氮丙啶基基团与式 (III) 的羧基封端聚合物的反应均最小化。反应导致一个氮丙啶基开环而不是二者均开环。所需的式 (I) 产物具有氮丙啶基基团, 其未因与式 (III) 的羧基封端聚合物反应而被开环。

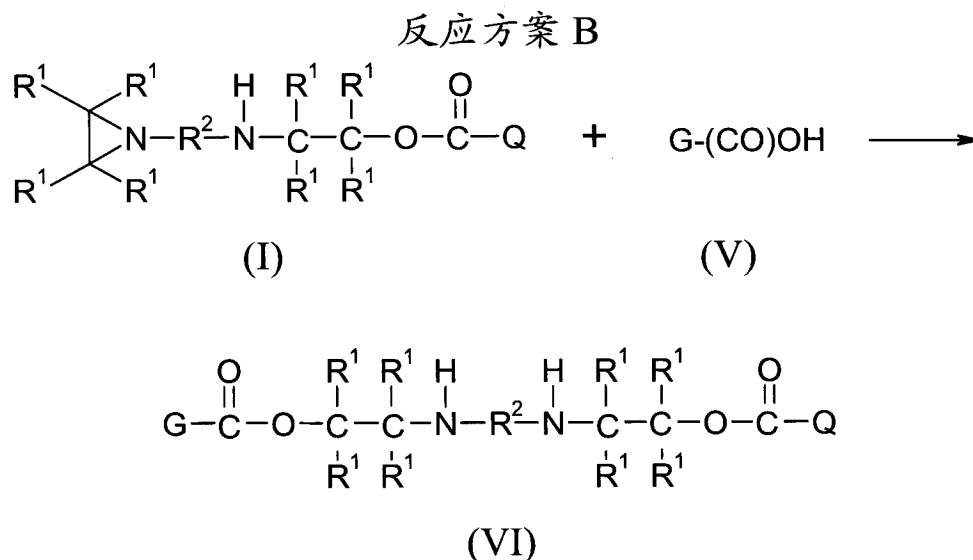
[0104] 反应方案 A 通常可以在室温或高温 (例如, 最高 80°C) 下在存在可与式 (III) 的聚合物和式 (IV) 的双氮丙啶化合物混溶的溶剂的情况下发生。用于制备式 (I) 化合物的合适溶剂包括但不限于甲苯、二甲苯、乙酸乙酯和甲基乙基酮。然后通过加入大量不与所述氮丙啶基封端聚合物混溶的溶剂使所得的式 (I) 的氮丙啶基封端聚合物沉淀。溶剂的体积常常为产物溶液的体积的至少 5 倍、至少 6 倍、至少 8 倍或至少 10 倍。用于将产物 (即, 式 (I) 的化合物) 沉淀下来的合适溶剂包括但不限于甲醇。然后可过滤和干燥沉淀出的聚合物材料。百分收率常常高于 85%、高于 90%、高于 92% 或高于 95%。

[0105] 反应方案 A 提供了一种灵活的制备式 (I) 化合物的方法。更具体地讲, 采用自由基聚合反应形成含羧基的中间化合物 Q-(CO)OH 使得在选择用于形成聚合基团 Q 的单体时具有很大灵活性。

[0106] 一旦形成, 就可使式 (I) 的第一化合物与第二聚合物材料反应。这样的反应导致形成将第一聚合基团 Q 接枝到第二聚合物材料上的接合基团。该接合基团由式 (I) 的第一化合物的氮丙啶基基团与第二聚合物材料上的酸性基团的反应形成。

[0107] 反应方案 B 是一个这样的反应的例子。在该反应方案中,式 (I) 的化合物与含有羧基的第二聚合物材料 $G-(CO)OH$ 反应,形成式 (VI) 的接枝化合物。在该反应方案中,第二聚合物材料上的酸性基团为羧基基团。式 (V) 和 (VI) 中的基团 G 为第二聚合物材料减去所述至少一个酸性基团的剩下部分。

[0108]



[0109] 尽管为了便于解释将该反应方案中的式 (V) 的含羧基化合物 $G-(CO)OH$ 示出为仅具有一个羧基,但该化合物可以具有任何合适数目的羧基。也就是说,最终产物可以包含多个式 $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-R^2-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2O(CO)-Q$ 的基团。如果第二聚合物材料具有多个羧基基团,则这些羧基基团的全部或任何一部分可以与式 (I) 的化合物反应。

[0110] 换句话说,第二聚合物材料可具有多个酸性基团,这些酸性基团的全部或任何一部分可与式 (I) 的化合物反应。第二聚合物材料通常具有多个酸性基团。反应产物为接枝共聚物,其中第二聚合物材料为接枝共聚物的主链,而来自第一化合物的聚合基团为侧基。如果酸性基团为羧基,则接枝共聚物可以具有一个或多个式 $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-R^2-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2O(CO)-Q$ 的基团,其中 R^1 、 R^2 和 Q 的定义与上文相同。

[0111] 任何具有至少一个酸性基团的聚合物材料都可用作第二聚合物材料。第二聚合物材料优选地具有多个酸性基团。一些第二聚合物材料通过包含酸性单体的第二单体组合物的聚合反应而形成。合适的酸性单体通常具有烯键式不饱和基团加上酸性基团或酸性基团的盐。该酸性单体可以是(例如)烯键式不饱和羧酸(即,酸性基团为 $-COOH$ 基团)、烯键式不饱和磷酸(即,酸性基团为 $-PO_3H_2$ 基团)、烯键式不饱和磺酸(即,酸性基团为 $-SO_3H$ 基团)或它们的盐。可以使用多种酸性单体。如果使用多种酸性单体,则这些单体可以具有相同或不同的酸性基团。

[0112] 酸性单体的例子包括但不限于(甲基)丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、 β -羧乙基丙烯酸酯、2-丙烯酰胺乙烷磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、2-甲基丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸、2-磺乙基甲基丙烯酸酯、苯乙烯磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸等等。如果酸性单体以盐的形式存在,则盐的阳离子可以为碱金属离子(例如钠、钾或锂离子)、碱土金属离子(例如钙、镁或镉离子)、铵离子、被一个或多个烷基取代的铵离子、被一个或多个芳基取代的铵离子、或被一个或多个芳基和一个或多个烷基取代的铵

离子。在多个实施例中,酸性单体为烯键式不饱和羧酸(即,酸基为羧基)。

[0113] 在一些例子中,第二聚合物材料为酸性单体的均聚物。例如,第二聚合物材料可以是聚(甲基)丙烯酸。在其他例子中,第二聚合物材料为由包含酸性单体加上至少一个其他烯键式不饱和单体的第二单体组合物形成的共聚物。上述作为用于形成式(I)中的聚合基团Q的合适单体的任何烯键式不饱和单体均可用于第二单体组合物中。

[0114] 一些更具体的第二聚合物材料可以(例如)由包含(a)(甲基)丙烯酸和(b)至少一种(甲基)丙烯酸酯(即(甲基)丙烯酸的酯)的第二单体组合物形成。(甲基)丙烯酸酯单体可以是(甲基)丙烯酸与非叔醇的反应产物。非叔醇通常具有1至20个碳原子、1至18个碳原子、3至18个碳原子、1至14个碳原子、1至12个碳原子、2至12个碳原子、3至12个碳原子、或4至12个碳原子。该醇可以具有式 $R^{11}OH$,其中 R^{11} 为烷基基团(包括直链烷基基团、支链烷基基团、环烷基基团或双环烷基基团)、烯基基团、芳基基团或芳烷基基团。合适的非叔醇的例子包括但不限于甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、环己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、4-甲基-2-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、2-乙基-1-己醇、2-甲基-1-己醇、1-壬醇、2-壬醇、1-癸醇、2-癸醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、2-十三烷醇、1-十四烷醇、1-十八烷醇、2-十八烷醇、香茅醇、二氢香茅醇、2-丙基庚醇、异冰片、苯基甲醇、苯氧基乙醇等等。

[0115] (甲基)丙烯酸酯通常选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸异冰片酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸苄酯以及它们的混合物。

[0116] 其他任选的共聚单体也可存在于第二单体组合物中。这些任选的共聚单体包括但不限于(甲基)丙烯酰胺、N,N-二烷基(甲基)丙烯酰胺(如,N,N-二甲基丙烯酰胺和N,N-二乙基丙烯酰胺)、(甲基)丙烯酸N,N-二烷基氨基烷基酯(如,(甲基)丙烯酸N,N'-二甲基氨基乙基酯)、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯烷酮、(甲基)丙烯酸氰基烷基酯(如,丙烯酸氰基乙基酯)和(甲基)丙烯酸羟烷基酯(如,甲基丙烯酸羟乙基酯)。还有其他合适的共聚单体包括聚(环氧烷)丙烯酸酯,例如聚乙二醇丙烯酸酯、乙氧基乙基丙烯酸酯和乙氧基乙氧基乙基丙烯酸酯。

[0117] 第二单体组合物通常包含1重量%至30重量%的(甲基)丙烯酸和70重量%至99重量%的(甲基)丙烯酸酯(即(甲基)丙烯酸的酯)。所述重量百分比根据用于制备第二聚合物材料的第二单体组合物中的单体总重量进行计算。具有此组成的聚合物材料往往为粘弹性材料(即,可以流动的弹性体材料),其玻璃化转变温度低于20℃、低于10℃、低于0℃、低于-10℃或低于-20℃。所得的接枝共聚物可用于(例如)各种粘合剂组合物,例如压敏粘合剂组合物。如果含有较高含量的(甲基)丙烯酸,则粘弹性材料的玻璃化转变温度和硬度可能会变得不期望地高。然而,如果(甲基)丙烯酸过低,则粘弹性材料与第一化合物发生反应的可能性降低,或在所得的接枝共聚物中存在的接枝位点很少。如果存在的接枝位点过少,则接枝聚合物和含有该接枝共聚物的任何粘合剂的内聚强度可能变得让人无法接受地低。

[0118] 在一些例子中,第二单体组合物包含按第二单体组合物中单体的总重量计1至25重量%的(甲基)丙烯酸和75至99重量%的(甲基)丙烯酸酯、1至20重量%的(甲基)

丙烯酸和 80 至 99 重量%的 (甲基) 丙烯酸酯、1 至 15 重量%的 (甲基) 丙烯酸和 85 至 99 重量%的 (甲基) 丙烯酸酯、1 至 10 重量%的 (甲基) 丙烯酸和 90 至 99 重量%的 (甲基) 丙烯酸酯、或 5 至 15 重量%的 (甲基) 丙烯酸和 85 至 95 重量%的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0119] 除单体以外,第二单体组合物通常还包含用于各种单体的自由基聚合的引发剂。聚合引发剂可为热引发剂、光引发剂或这两者。可使用已知用于自由基聚合反应的任何合适的热引发剂或光引发剂。引发剂的存在量通常基于第二单体组合物中单体的总重量计在 0.01 重量%至 5 重量%的范围内、在 0.01 重量%至 2 重量%的范围内、在 0.01 重量%至 1 重量%的范围内,或在 0.01 重量%至 0.5 重量%的范围内。

[0120] 在一些实施例中,使用热引发剂。热引发剂通常为过氧化物、偶氮化合物、过硫酸盐或氧化还原(还原-氧化)体系。合适的过氧化物包括但不限于过氧化苯甲酰、过氧化环己烷、过氧化癸酰、过氧化二枯基、过氧化二(十六烷基)二碳酸酯和月桂基过氧化物。合适的偶氮化合物包括但不限于可以商品名 VAZO 67 购自特拉华州威尔明顿杜邦公司(DuPont(Wilmington,DE))的 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、可以作为 VAZO 64 商购自杜邦公司(DuPont)的 2,2'-偶氮双(异丁腈),和可以作为 VAZO 52 商购自杜邦公司(DuPont)的 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)。合适的过硫酸盐包括但不限于过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵。合适的氧化还原体系包括但不限于过硫酸盐与还原剂(例如焦亚硫酸钠或亚硫酸氢钠)的组合、过氧化物与叔胺(例如二甲基苯胺)的组合、或氢过氧化物(如异丙基苯氢过氧化物)与过渡金属(如环烷酸钴)的组合。

[0121] 在一些实施例中,使用光引发剂。一些示例性光引发剂为安息香醚(例如安息香甲醚或安息香异丙醚)和取代的安息香醚(例如茴香偶姻甲醚)。其他示例性的光引发剂为取代的苯乙酮,例如 2,2-二乙氧基苯乙酮或 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(可以商品名 IRGACURE 651 购自纽约州塔里敦汽巴公司(Ciba Corp., Tarrytown, NY)或以商品名 ESACURE KB-1 购自宾夕法尼亚州埃克斯顿沙多玛公司(Sartomer, Exton, PA)。还有其他示例性的光引发剂为取代的 α -酮醇(例如 2-甲基-2-羟基苯丙酮)、芳族磺酰氯(例如 2-萘磺酰氯),以及光活性肟(例如 1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)肟)。

[0122] 第二单体组合物通常还包含链转移剂以通过调控自由基聚合反应来控制粘弹性材料的分子量。合适的链转移剂包括但不限于卤代烃(如四溴化碳)和含硫化合物诸如硫醇(如月桂基硫醇、丁硫醇、乙硫醇、巯基乙酸异辛酯(IOTG)、巯基乙酸 2-乙基己酯、巯基丙酸 2-乙基己酯、2-巯基咪唑和巯基乙醚)。某些有机溶剂也可用作链转移剂,例如乙醇、异丙醇和乙酸乙酯。

[0123] 第二单体组合物中所含的链转移剂的量取决于所需的分子量和使用的具体链转移剂。例如,与含硫化合物相比,有机溶剂通常活性较低,并需要大量存在。链转移剂通常以按第二单体组合物中单体的总重量计在 0.001 至 10 重量%范围内的量存在。按第二单体组合物中单体的总重量计,该量可以在 0.01 至 5 重量%、0.01 至 2 重量%、0.01 至 1 重量%或 0.01 至 0.5 重量%的范围内。

[0124] 第二聚合物材料可使用任何合适的方法或过程(如,美国专利 No. 5,986,011(Ellis))由第二单体组合物制备。在多个实施例中,采用不使用惰性有机溶剂的方法或仅使用少量惰性有机溶剂(如,按第二单体组合物的总重量计少于 5 重量%、少于 3 重量%、少于 2 重量%、少于 1 重量%或少于 0.5 重量%)的方法。如果单体和所得的

共聚物材料彼此可混溶,则可使用此类方法。然而,在一些实施例中,使用较大量的惰性有机溶剂来获得反应物与产物的可混溶性。当包含在第二单体组合物中时,按第二单体组合物的总重量计,惰性有机溶剂通常不大于 50 重量%、不大于 40 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%或不大于 10 重量%。

[0125] 在用于形成第二聚合物材料的一些方法中,第二单体组合物在聚合之前可设置在片材上、设置在两块片材之间或至少部分地被包装材料包围。所述片材或包装材料通常根据用于制备第二聚合物材料的特定聚合方法进行选择。可使用柔性热塑性聚合物,例如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、聚丙烯、聚乙烯、聚丁二烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯,或离子性聚合物。

[0126] 在一些实施例中,第二单体组合物在包装材料(例如美国专利 No. 5,804,610(Hamer 等人)中所述的密封小袋)中进行聚合。使用的包装材料的量按包装材料和第二单体组合物的总重量计通常在约 0.5 重量%至约 20 重量%的范围内。例如,包装材料可以在 1 至 20 重量%、1 至 15 重量%、2 至 15 重量%、1 至 10 重量%、2 至 10 重量%、1 至 5 重量%、或 2 至 5 重量%的范围内。包装材料的厚度通常在 0.01 毫米至 0.25 毫米的范围内、在 0.01 毫米至 0.20 毫米的范围内、在 0.01 毫米至 0.10 毫米的范围内、或在 0.03 毫米至 0.10 毫米的范围内。所述小袋可具有任何合适的尺寸,但通常将尺寸选择为可容纳 0.1 至 500 克、1 至 500 克、1 至 200 克、1 至 100 克、2 至 100 克、5 至 100 克、或 5 至 50 克的第二单体组合物。

[0127] 如果使用热聚合方法,则合适的片材或包装材料的熔融温度通常高于第二单体组合物的聚合温度。该片材或包装材料的熔点通常为至少 90℃、至少 100℃或至少 120℃。该熔点通常低于 200℃、低于 175℃或低于 150℃。聚合温度取决于热引发剂的活化温度。例如,使用 2,2'-偶氮双(异丁腈)的反应可在约 80℃下进行,而使用 2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)的反应可在约 70℃下进行。

[0128] 在一些热聚合方法中,将装有第二单体组合物的包装材料浸入热交换介质中保持足以使单体聚合的一段时间。所述热交换介质可以为(例如)水、全氟液体、甘油或丙二醇。或者,可通过将包装起来的第二单体组合物放置在加热的金属台板、加热的金属辊或微波能附近以提供热聚合所必需的热。

[0129] 如果使用光聚合方法,则合适的片材或包装材料通常使得足够的光化辐射(如,紫外线辐射)能够穿过片材或包装材料到达第二单体组合物。通常选择发射光谱的至少 60%或至少 70%在 280 至 400 纳米范围内并且强度介于约 0.1 至 25mW/cm²之间的紫外光。

[0130] 在一些光聚合过程中,可通过将装有第二单体组合物的密封小袋浸入水浴或其他传热流体中来控制温度。例如,可将该包装好的第二单体组合物浸入温度控制在最高 90℃但通常控制在不高于 50℃的水浴中。可将该温度控制在(例如)5 至 50℃、5 至 40℃或 5 至 30℃的范围内。

[0131] 尽管可制备任何所需分子量的第二聚合物材料并将其用于反应方案 B 中,但其重均分子量通常为至少 50,000 克/摩尔、至少 100,000 克/摩尔、至少 200,000 克/摩尔或至少 500,000 克/摩尔。在一些实施例中,该重均分子量可高达 3,000,000 克/摩尔、高达 2,000,000 克/摩尔或高达 1,000,000 克/摩尔。当第二聚合物材料的分子量增大时,将第二聚合物材料与式(I)的第一化合物混合可能变得更加困难。

[0132] 第二聚合物材料的重均分子量通常在 200,000 至 2,000,000 克 / 摩尔的范围内、在 200,000 至 1,000,000 克 / 摩尔的范围内、在 500,000 至 2,000,000 克 / 摩尔的范围内或在 500,000 至 1,000,000 克 / 摩尔的范围内。如果分子量过高,则第二聚合物材料流动性较差,并且由所得的接枝共聚物制备涂层可能很困难。然而,如果分子量过低,则所得接枝共聚物的内聚强度可能会不期望地低。

[0133] 要制备接枝共聚物,可将具有至少一个酸性基团(优选多个酸性基团的)的第二聚合物材料与具有单个氮丙啶基基团和第一聚合基团两者的第一化合物反应。在第二聚合物材料上的酸性基团为羧基基团时,反应导致形成具有至少一个式 $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-R^2-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2-O(CO)-Q$ 的侧基(优选地多个侧基)的接枝共聚物,其中 R^1 、 R^2 和 Q 的定义与上文相同。

[0134] 如果第二聚合物材料是用包含(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的第二单体组合物形成的粘弹性材料,则所得的接枝共聚物通常具有带侧基的烃主链,该侧基包括 $-(CO)OR^{11}$ 基团和 $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-R^2-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2-O(CO)-Q$ 基团。基团 R^1 、 R^2 、 R^{11} 和 Q 与此前所定义的一致。 $-(CO)OR^{11}$ 基团来自包含在第二单体组合物中的(甲基)丙烯酸酯。侧基 $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-R^2-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2-O(CO)-Q$ 由粘弹性材料上的羧基基团与第一化合物上的氮丙啶基基团的反应而产生。如果存在未反应的来自用于形成粘弹性材料的(甲基)丙烯酸的 $-(CO)OH$ 基团,则这些基团也可以存在于接枝共聚物中。

[0135] 在接枝共聚物的一些实施例,第二聚合物材料为由含有(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯的第二单体组合物形成的粘弹性材料,而所选的第一化合物具有不可与粘弹性材料混溶的第一聚合基团 Q 。也就是说,第一聚合基团 Q 与粘弹性材料发生相分离。该相分离导致形成第一聚合基团的分离域,该分离域可充当接枝共聚物的物理交联。接枝共聚物通常可用作粘合剂,例如压敏粘合剂。粘合剂的内聚强度往往随着接枝化合物中引入更多的接枝基团(即,通过引入更多的 $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-R^2-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2-O(CO)-Q$ 侧基)而增加。

[0136] 物理交联通常依靠在聚合物链内自然形成或诱发形成缠绕,并往往会增大接枝共聚物的内聚强度。通常需要物理交联,这是因为接枝共聚物可在相对高的温度下以熔融态进行加工,然而在较低温度下则可呈现交联形式。接枝共聚物可熔融加工并且所产生的交联可逆。也就是说,可对接枝共聚物反复加热以发生流动,然后再次冷却以形成物理交联材料。相比之下,化学交联的共聚物通常不能被加工为热熔粘合剂。

[0137] 要与粘弹性的第二聚合物材料发生相分离并形成物理交联,通常将第一化合物选择在环境温度下不与第二聚合物材料混溶。当第一化合物的玻璃化转变温度高于或等于至少 20℃ 时,物理交联得以增强。要形成这样的第一化合物,通常将用于形成第一聚合基团 Q 的单体选择在聚合成均聚物时的玻璃化转变温度等于至少 20℃ 或至少 50℃。合适的单体可以为(甲基)丙烯酸酯或各种乙烯基单体,例如乙烯基醚单体、乙烯基芳基单体、乙烯基杂环单体、乙烯基酯单体等等。

[0138] 用于形成可与用作第二聚合物材料的基于(甲基)丙烯酸酯的粘弹性材料发生相分离的聚合基团 Q 的一些具体单体包括但不限于:甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸苯氧乙基酯、甲基丙烯酸苯氧乙基酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸异冰片酯、甲

基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸壬基苯酚酯、丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基酯、丙烯酸异冰片基环己酯、甲基丙烯酸四氢呋喃甲酯、甲基丙烯酸三氟乙基酯、甲基丙烯酸 1-金刚烷基酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基氧基乙基酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸 3,3,5-三甲基环己基酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、烷基取代的苯乙烯(如乙基基甲苯、二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、叔丁基苯乙烯)、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-乙烯基己内酰胺、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯或它们的混合物。

[0139] 除玻璃化转变温度以外,第一化合物的分子量(如聚合基团 Q 的分子量)可影响接枝共聚物是会发生相分离还是发生物理交联。如果第一化合物中的聚合基团 Q 的重均分子量为至少 5000 克/摩尔,则更可能发生相分离。也就是说,选择的第一化合物的重均分子量大于 5000 克/摩尔。基团 Q 的重均分子量通常大于 7,500 克/摩尔、大于 10,000 克/摩尔、大于 12,000 克/摩尔、大于 15,000 克/摩尔或大于 20,000 克/摩尔。压敏粘合剂的内聚强度往往随着聚合基团 Q 的重均分子量增大而增加。

[0140] 然而,如果聚合基团 Q 的分子量变得过大,则通过与粘弹性材料反应以重量为基础形成的侧基的数量可能减少。也就是说,随着聚合基团 Q 的重量增加,以重量为基础形成许多式 $-(CO)OC(R^1)_2C(R^1)_2NH-R^2-NH-C(R^1)_2C(R^1)_2-O(CO)-Q$ 的侧基会变得更困难。聚合基团 Q 的重均分子量通常最多至 150,000 克/摩尔。例如,该重均分子量可最多至 120,000 克/摩尔、最多至 100,000 克/摩尔、最多至 80,000 克/摩尔、最多至 60,000 克/摩尔、或最多至 40,000 克/摩尔。

[0141] 接枝共聚物通常由按聚合物材料(例如,第一化合物加第二聚合物材料)的总重量计包含至少 0.5 重量%的第一化合物的反应混合物制成。例如,用于形成接枝共聚物的反应混合物按反应混合物中聚合物材料(例如,第一化合物和第二聚合物材料)的总重量计可包含 0.5 至 20 重量%的第一化合物和 80 至 99.5 重量%的第二聚合物材料。该反应混合物通常包含 1 至 15 重量%的第一化合物和 85 至 99 重量%的第二聚合物材料、1 至 10 重量%的第一化合物和 90 至 99 重量%的第二聚合物材料或 5 至 15 重量%的第一化合物和 85 至 95 重量%的第二聚合物材料。

[0142] 相似地,由于第一化合物的大部分重量通常归于第一聚合基团 Q,因此接枝共聚物按其总重量计通常包含至少 0.5 重量%、至少 1 重量%、至少 2 重量%或至少 5 重量%的基团 Q。接枝共聚物可包含(例如)最多 20 重量%、最多 15 重量%或最多 10 重量%的基团 Q。基团 Q 在接枝共聚物中的浓度按接枝共聚物的总重量计通常在 0.5 至 20 重量%、1 至 20 重量%、2 至 20 重量%、5 至 20 重量%、1 至 15 重量%、1 至 10 重量%或 2 至 10 重量%的范围内。

[0143] 一些具体的接枝共聚物由粘弹性第二聚合物材料以及不可与所述粘弹性第二聚合物材料混溶的第一化合物形成。更具体地讲,Q 聚合基团与接枝共聚物的粘弹性部分发生相分离。第一化合物可具有为均聚物的 Q 聚合基团,例如:聚(乙烯基芳基单体)(如聚(苯乙烯)),具有聚(乙烯基芳基单体)的第一嵌段和聚(乙烯基杂环单体)的第二嵌段的嵌段共聚物(如苯乙烯-乙烯基吡啶二嵌段共聚物),或聚(乙烯基芳基单体)与聚(乙烯基杂环单体)的无规共聚物(如苯乙烯-乙烯基吡啶无规共聚物)。作为另外一种选择,化合物可具有为聚(甲基)丙烯酸酯的 Q 聚合基团,例如聚(甲基丙烯酸苄酯)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸苯氧乙酯)或为无规或嵌段共聚物的丙烯酸异冰片酯-甲基丙烯

酸苄酯共聚物。粘弹性材料可为含有（甲基）丙烯酸和（甲基）丙烯酸酯的第二单体组合物的聚合产物。

[0144] 为制备接枝共聚物,通常采用热熔融加工使第二聚合物材料(例如,粘弹性材料)与第一化合物反应。因为热熔融加工可使惰性有机溶剂的用量降至最低或零,故其通常被认为是期望的。也就是说,接枝共聚物与聚酰胺的共混步骤通常无溶剂或基本上无溶剂。如本文所用,术语“基本上无溶剂”是指按组合物的总重量计组合物具有不超过 2 重量%、不超过 1 重量%、不超过 0.5 重量%或不超过 0.1 重量%的溶剂。无溶剂或只有低含量的溶剂从环境和经济的角度来看均是所需的。

[0145] 制备粘弹性材料,然后将其与第一化合物混合。任何合适的热熔融方法均可用于混合第一化合物与第二聚合物材料。在一些方法中,粘弹性材料位于包装材料(例如,粘弹性材料可在包装材料内进行制备)例如小袋内,该包装材料与第一化合物在混合设备(例如可从新泽西州哈肯萨克 C. W. 布拉本德公司(C. W. Brabender, Hackensack, NJ) 商购获得的那些设备的其中一种)或挤出机内进行混合。混合设备可砸开包围粘弹性材料的包装材料和/或将该包装材料熔融。

[0146] 可使用任何足以形成接枝共聚物并任选地熔融包装材料的合适的反应时间和温度。例如,第一化合物可与粘弹性材料在等于至少 100℃、至少 110℃或至少 120℃的温度下混合至少 1 分钟、至少 2 分钟、至少 5 分钟、至少 10 分钟或至少 20 分钟。通常对温度和时间进行选择,使得包装材料熔融但不足以降解第一化合物、第二聚合物材料或这两者。选择包装材料的量和包装材料的类型,使得接枝化合物的所需性质不受包装材料的不利影响。

[0147] 将接枝共聚物与聚酰胺共混,以形成共混组合物。聚酰胺的添加可进一步增强接枝组合物的内聚强度。这种内聚强度的进一步增强可归因于聚酰胺内的氢键、聚酰胺与接枝共聚物之间的氢键或这两者。共混组合物(即共混物)的内聚强度通常高于单独的接枝共聚物的内聚强度以及高于通过将聚酰胺添加到用于形成接枝共聚物的粘弹性材料中所获得的内聚强度。共混物的增强内聚强度通常高于以下两者的总和:通过由粘弹性材料形成接枝共聚物所获得的增加内聚强度,以及通过将聚酰胺添加到用于形成接枝共聚物的粘弹性材料中所获得的增加内聚强度。

[0148] 任何合适的聚酰胺均可使用。聚酰胺可具有通过酰胺基团分开的脂族链段、芳族链段或它们的组合。酰胺基团通常在聚酰胺的主链中。合适的聚酰胺通常被选择为:1) 具有不高于 200℃的熔融温度,2) 在共混温度下至少部分地溶于组合物,或 3) 兼具 1) 和 2)。

[0149] 第一类聚酰胺的熔点不高于 200℃。一些合适的聚酰胺的熔融温度不高于 190℃、不高于 180℃、不高于 170℃或不高于 160℃。熔融温度通常随聚酰胺中所含的酰胺基团的浓度升高。可通过熔融加工将熔点不高于 200℃的聚酰胺与接枝共聚物共混。也就是说,可在不高于 200℃的共混温度下以熔融态共混接枝共聚物和聚酰胺两者。如果使用高于约 200℃的共混温度,则接枝共聚物可能发生至少一些降解的可能性升高。然而,如果材料在此温度下的时间相对较短,则可使用高于 200℃的共混温度。

[0150] 作为另外一种选择,如果共混温度足够高以将聚酰胺溶于组合物中达到能实现良好混合的程度,则可在低于聚酰胺的熔融温度的温度下共混接枝共聚物和聚酰胺。聚酰胺可溶于接枝共聚物中、共混组合物所含的惰性溶剂中或这两者中。

[0151] 熔点不高于 200℃的合适聚酰胺可具有芳族链段、脂族链段或它们的组合。脂族链

段可以为直链的、环状的或支链的。脂族链段可具有碳主链或可具有与碳原子一起包含在主链中的杂原子。脂族链段可以是饱和的或部分饱和的。在一些实施例中,脂族链段为亚烷基或杂亚烷基基团。

[0152] 一些熔点不高于 200℃ 的示例聚酰胺为基于聚醚的聚酰胺。也就是说,这些聚酰胺具有至少一个聚醚链段(即,具有多个式 $-(CH_2)_nO-$ 的基团的杂亚烷基链段,其中 n 为等于至少 1 的整数)。聚醚链段通常为式 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 等的重复单元。合适的基于聚醚的聚酰胺通常为嵌段共聚物,并可进一步包含至少一个亚烷基链段。具体的基于聚醚的聚酰胺包括但不限于以商品名 PEBAX(例如 PEBAX 1205、PEBAX 2533 和 PEBAX 6333)从宾夕法尼亚州费城 Arkema 公司(Arkema Inc., Philadelphia, PA)商购获得的那些。

[0153] 其他熔点不高于 200℃ 的示例聚酰胺为基于二聚酸的聚酰胺。二聚酸通常通过具有 18 个碳原子的不饱和脂肪酸例如油酸或妥尔油脂肪酸的二聚化形成。二聚酸通常为至少部分不饱和的,并通常包含 36 个碳原子。基于二聚酸的聚酰胺通常使用二聚酸与二胺的缩合反应形成。二胺通常为亚烷基二胺或杂亚烷基二胺。具体的基于二聚酸的聚酰胺包括但不限于以商品名 MACROMELT(例如 MACROMELT 6240)从康乃狄克州罗基希尔汉高公司(Henkel, Rocky Hill, CT)商购获得的那些。

[0154] 熔点不高于 200℃ 的还有其他示例聚酰胺为聚(内酰胺),例如聚(月桂基内酰胺)。这些通过开环反应形成的聚酰胺具有多个由酰胺基团分开的亚烷基链段(例如,具有 11 个碳原子的亚烷基)。示例聚(内酰胺)为以商品名 NYLON 12 从纽约州安大略科学聚合物产品公司(Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, NY)商购获得的聚(月桂基内酰胺)。

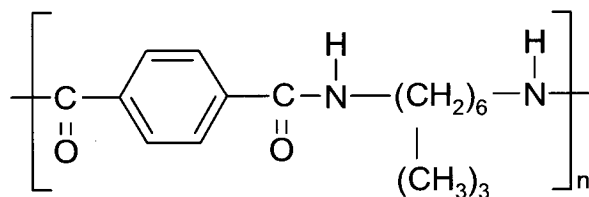
[0155] 其他合适的聚酰胺为可在共混温度下至少部分地溶于共混组合物中的那些。这类聚酰胺的熔点可以不超过 200℃ 或可以超过 200℃。当熔点不超过 200℃ 时,可将它们如上文针对第一类聚酰胺所述进行共混。当聚酰胺的熔融温度超过 200℃ 时,可在高于 200℃ 的共混温度下将聚酰胺与接枝共聚物共混,前提是对合并温度和时间进行选择,以最大程度降低或防止接枝共聚物的降解。在另一种方法中,如果共混温度足够高以将聚酰胺溶于组合物中达到能实现良好混合的程度,则可在低于聚酰胺的熔融温度的温度下共混接枝共聚物和聚酰胺。聚酰胺可溶于接枝共聚物中、共混组合物所含的惰性溶剂中或这两者中。

[0156] 如本文所用,术语“部分溶解”是指在共混温度下至少 50 重量%、至少 60 重量%、至少 70 重量%、至少 80 重量%、至少 90 重量%、至少 95 重量%、至少 98 重量%、至少 99 重量%、至少 99.5 重量%或至少 99.8 重量%的聚酰胺溶解。在一些实施例中,在共混温度下形成透明的共混组合物是所需的。共混温度的选择基于共混物中所含的特定接枝共聚物(例如,对共混温度进行选择以最大程度降低或防止接枝共聚物降解)和聚酰胺。如果存在惰性溶剂,则共混温度通常低于惰性溶剂的沸点温度。共混温度通常在环境温度至 300℃、环境温度至 250℃ 或环境温度至 200℃ 的范围内。

[0157] 第二类别的聚酰胺通常具有脂族链段和亚芳基链段。亚芳基链段通常包含亚苯基,脂族链段通常为亚烷基或杂亚烷基。这种类型的聚酰胺可(例如)通过对苯二甲酸、间苯二甲酸或它们的组合与亚烷基二胺、杂亚烷基二胺或它们的组合的缩合反应而制备。合适的亚烷基二胺通常为具有 6 至 12 个碳原子的支链或环状亚烷基基团。一个例子为以下

化学结构的聚酰胺,其中亚烷基基团为支链的并包含 9 个碳原子。变量 n 大于 3、大于 10、大于 20 或大于 50。

[0158]



[0159] 这样的聚酰胺可以商品名 TROGAMID (例如 TROGAMID T) 从纽约州帕西波尼 Evonik Degussa 公司 (Evonik Degussa Corporation, Parsippany, NY) 商购获得。类似的聚酰胺可从其他供应商商购获得,例如以商品 NYLON 6(3)T 从纽约州安大略科学聚合物产品公司 (Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, NY) 获得。

[0160] 合适的聚酰胺可具有允许与接枝共聚物混合的任何分子量。虽然合适的特定分子量可取决于聚酰胺的化学组成,但是数均分子量通常为至少 10,000 克/摩尔、至少 20,000 克/摩尔或至少 50,000 克/摩尔。数均分子量可最多至 500,000 克/摩尔或甚至更高。例如,数均分子量可最多至 400,000 克/摩尔、最多至 300,000 克/摩尔、最多至 200,000 克/摩尔或最多至 100,000 克/摩尔。在一些例子中,数均分子量在 10,000 至 500,000 克/摩尔的范围内、50,000 至 500,000 克/摩尔的范围内或 50,000 至 300,000 克/摩尔的范围内。

[0161] 共混组合物(例如,接枝共聚物和聚酰胺)通常具有比单独的接枝共聚物更高的内聚强度。该增强的内聚强度可归因于聚酰胺的酰胺基团与接枝共聚物的各种极性基团之间的氢键、归因于聚酰胺自身内的氢键或归因于它们的组合。这些键通常可在高温(例如 100°C 至 200°C)下破坏,从而允许涂布共混组合物。然而,在冷却到室温时,氢键形成,以提供增强的内聚强度。内聚强度的增强与共混组合物中所含的添加的聚酰胺的量大致成正比。

[0162] 随着将更多的聚酰胺添加到共混组合物中,组合物的模量和玻璃化转变温度可以升高。如果共混组合物将用作粘合剂组合物,例如压敏粘合剂组合物,则共混物中聚酰胺的量按共混组合物的总重量计通常不高于 20 重量%。如果聚酰胺的量更高,则共混组合物可能不具有压敏粘合剂的通常特性。也就是说,玻璃化转变温度、模量或这两者可增加到组合物不再用作压敏粘合剂的程度。

[0163] 共混组合物(即共混物)按其总重量计通常包含 0.5 至 20 重量%的聚酰胺和 80 至 99.5 重量%的接枝共聚物。一些共混物包含 1 至 20 重量%的聚酰胺和 80 至 99 重量%的接枝共聚物、2 至 20 重量%的聚酰胺和 80 至 98 重量%的接枝共聚物、1 至 15 重量%的聚酰胺和 85 至 99 重量%的接枝共聚物、2 至 15 重量%的聚酰胺和 85 至 98 重量%的接枝共聚物、1 至 10 重量%的聚酰胺和 90 至 99 重量%的接枝共聚物、2 至 10 重量%的聚酰胺和 90 至 98 重量%的接枝共聚物、或 5 至 10 重量%的聚酰胺和 90 至 95 重量%的接枝共聚物。

[0164] 接枝化合物和聚酰胺的共混组合物可用作粘合剂,例如压敏粘合剂。因此,组合物可以为发粘的。然而,如果需要更高的粘着性,则可在共混组合物中包含附加增粘剂。可使用通常包含于压敏粘合剂组合物中的任何增粘剂。固体或液体增粘剂均可加入。固体增粘

剂通常具有不大于约 10,000 克 / 摩尔的数均分子量 (Mn) 和约 70°C 以上的软化点。液体增粘剂为软化点为约 0°C 至约 70°C 的粘性材料。通常优选固体增粘树脂。

[0165] 合适的增粘树脂包括松香以及它们的衍生物 (例如松香酯); 聚萘烯和芳族改性的聚萘烯树脂; 苯并呋喃 - 茛树脂; 和烃类树脂, 例如 α 蒎烯基树脂、 β 蒎烯基树脂、柠檬烯基树脂、脂族烃基树脂、芳族改性的烃基树脂、芳族烃类树脂和二环戊二烯基树脂。如果需要, 可将这些增粘树脂氢化以降低它们对压敏粘合剂的颜色贡献。在一些实施例中, 对增粘剂进行选择, 以与用于形成接枝共聚物的粘弹性材料混溶, 但不与接枝共聚物中的聚合基团 Q 混溶。

[0166] 当将增粘剂添加到共混组合物中时, 组合物按共混物的总重量 (例如, 增粘剂、接枝共聚物和聚酰胺的重量) 计通常包含 0.5 至 50 重量% 的增粘剂。在一些实施例中, 共混组合物包含 1 至 50 重量%、1 至 40 重量%、5 至 40 重量%、1 至 30 重量%、5 至 30 重量%、1 至 20 重量% 或 5 至 20 重量% 的增粘剂。

[0167] 包含增粘剂的共混组合物按其总重量计可包含 (例如) 1 至 50 重量% 的增粘剂、30 至 98.8 重量% 的接枝共聚物和 0.2 至 20 重量% 的聚酰胺。一些例子包含 1 至 40 重量% 的增粘剂、40 至 98.5 重量% 的接枝共聚物和 0.5 至 20 重量% 的聚酰胺。其他例子包含 1 至 30 重量% 的增粘剂、50 至 98 重量% 的接枝共聚物和 1 至 20 重量% 的聚酰胺。还有其他例子包含 1 至 30 重量% 的增粘剂、60 至 98 重量% 的接枝共聚物和 1 至 10 重量% 的聚酰胺。

[0168] 常添加到粘合剂组合物的其他材料例如填料、增塑剂等可以添加到共混组合物中。

[0169] 可在形成接枝共聚物后将聚酰胺与接枝共聚物共混。作为另外一种选择, 可将聚酰胺与式 (I) 的第一化合物以及为粘弹性材料的第二聚合物材料共混。换句话说, 接枝共聚物可在存在聚酰胺的情况下形成。在许多实施例中, 使用热熔融加工形成接枝共聚物, 并与聚酰胺共混。任何合适的热熔融方法均可用于制备接枝共聚物并用于将所得的接枝共聚物与聚酰胺共混。在一些方法中, 第二聚合物材料 (粘弹性材料) 位于包装材料 (例如, 粘弹性材料可在包装材料内进行制备) 例如聚合物小袋内, 该包装材料与第一化合物在混合设备 (例如可从新泽西州哈肯萨克 C. W. 布拉本德公司 (C. W. Brabender, Hackensack, NJ) 商购获得的那些设备的其中一种) 或挤出机内进行混合。混合设备可砸开包围粘弹性材料的包装材料和 / 或将该包装材料熔融。包装破裂后, 粘弹性材料与第一化合物反应, 形成接枝共聚物。然后将所得的接枝共聚物与聚酰胺共混。

[0170] 通常将该温度选择为足够高, 以使第一化合物与第二聚合物材料反应并形成熔融接枝共聚物。然后, 在接枝共聚物处于熔融状态下将接枝共聚物与聚酰胺混合。对温度的选择通常使得聚酰胺也发生熔化或至少部分地溶解, 以便与接枝共聚物充分混合。组合接枝共聚物制备物与聚酰胺共混的温度通常选择为不超过 200°C。如果对时间和温度的组合进行选择以防止或最大程度降低接枝共聚物的降解, 则可使用更高的温度。

[0171] 通常使用模具以膜或涂层的形式递送共混组合物。该膜或涂层通常设置在基材的一个或两个主表面上。可使用任何合适的基材, 例如由含金属材料、聚合物材料、陶瓷材料或玻璃形成的那些。所述基材可为刚性或柔性的、透明或不透明的, 并具有任何合适的厚度。如果膜或涂层为压敏粘合剂, 则基材可为背衬材料。合适的背衬包括但不限于纸张、布

(织造布或非织造布)、聚(氯乙烯)、聚氨酯、聚烯烃(如聚乙烯、聚丙烯或它们的共聚物)、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙、聚碳酸酯、聚(乙烯醋酸乙烯酯)、聚(乙烯-丙烯酸))、泡沫(如由聚氨酯或聚丙烯酸酯制备的那些)、金属箔等等。

[0172] 在一些实施例中,将共混组合物设置在两个基材之间。第一基材可为(例如)适用于压敏粘合剂的背衬,而第二基材可为隔离衬片。可使用任何合适的隔离衬片,例如涂覆有有机硅涂层的背衬(有机硅隔离衬片)、涂覆有聚氟聚醚涂层的背衬或涂覆有聚氟乙烯涂层的背衬。

[0173] 共混组合物可同时具有物理交联和氢键,以提供内聚强度。虽然物理交联依靠接枝共聚物内的相分离,但是氢键不依赖于相分离。相反,氢键依靠聚酰胺上的酰胺基团与接枝共聚物上的各种极性基团、与聚酰胺内的各种其他极性基团或与这两者的相互作用。这两种用于改善内聚强度的方法导致合作或协同效应。也就是说,增强的内聚强度大于单独使用氢键所得的增强以及单独使用物理交联所得的增强的总和。

[0174] 共混组合物可以在高温下为液体的,然后在冷却到室温时发生物理交联和形成氢键。这种类型的交联和氢键形成是可逆的。也就是说,共混组合物可反复加热成液体或熔融状态,并再次冷却。物理交联和氢键可在从液体或熔融状态冷却时反复重新形成。

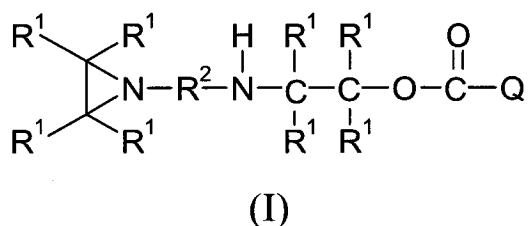
[0175] 不需要附加的交联(例如,化学交联、光交联或电子束交联)即可实现所需的内聚强度。这是尤其有利的,因为内聚强度可在不存在与光交联和电子束交联技术相关的典型问题的情况下实现,这些问题例如为有限的辐射穿透深度、大量的资本投资、线速度限制和高添加剂载量。

[0176] 此外,结合使用物理交联和氢键这两者允许在接枝共聚物的形成中使用低酸含量的粘弹性化合物(用于形成接枝共聚物的第二聚合物材料)。在这些体系中,单独使用物理交联或氢键通常不足以提供所需的内聚强度。物理交联和氢键的组合可导致形成具有良好内聚强度的共混组合物。这些体系对于医疗和电子应用通常是所需的。

[0177] 本发明提供了作为组合物或制备组合物的方法的各种项目。

[0178] 项目 1 为作为共混组合物的组合物。该组合物包含 a) 接枝共聚物和 b) 聚酰胺。该接枝共聚物包含含有 1) 式 (I) 的第一化合物

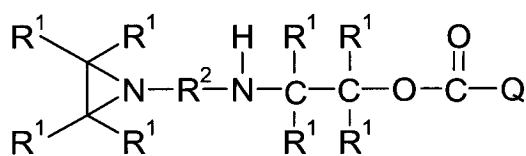
[0179]



[0180] 和 2) 具有至少一个酸性基团的第二聚合物材料的反应混合物的产物。在式 (I) 中,每个 R^1 独立地为氢或烷基。基团 R^2 为二价基团,其包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羰氧基、羰基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。基团 R^3 为氢或烷基。基团 Q 为第一聚合基团,其包括含有至少一种烯键式不饱和单体的第一单体组合物的聚合产物。包含在共混物中的聚酰胺被选择为: 1) 具有不高于 200°C 的熔融温度, 2) 在共混温度下至少部分地溶于组合物, 或 3) 兼具 1) 和 2)。

[0181] 项目 2 为项目 1 的组合物,其中所述组合物为粘合剂。

- [0182] 项目 3 为项目 1 或 2 的组合物,其中所述组合物为压敏粘合剂。
- [0183] 项目 4 为项目 1 至 3 任一项的组合物,其中所述组合物为可热熔融加工的。
- [0184] 项目 5 为项目 1 至 4 任一项的组合物,其中聚酰胺按所述组合物的总重量计以 0.5 至 20 重量%范围内的量存在。
- [0185] 项目 6 为项目 1 至 5 任一项的组合物,其中聚酰胺为具有至少一个聚醚链段的嵌段共聚物。
- [0186] 项目 7 为项目 1 至 6 任一项的组合物,其中聚酰胺为具有 (a) 至少一个聚醚链段和 (b) 至少一个亚烷基链段的嵌段共聚物。
- [0187] 项目 8 为项目 1 至 5 任一项的组合物,其中聚酰胺具有多个亚烷基或杂亚烷基链段。
- [0188] 项目 9 为项目 1 至 5 任一项的组合物,其中聚酰胺为具有 (a) 至少一个亚烷基或杂亚烷基链段和 (b) 至少一个亚芳基链段的嵌段共聚物。
- [0189] 项目 10 为项目 1 至 5 任一项的组合物,其中聚酰胺为包含以下成分的反应混合物的产物:(a) 亚烷基二胺、杂亚烷基二胺或它们的组合,以及 (b) 二聚酸。
- [0190] 项目 11 为项目 1 至 10 任一项的组合物,其中第二聚合物材料为包含 (a) (甲基)丙烯酸和 (b) 至少一种 (甲基)丙烯酸酯的第二单体组合物的聚合产物。
- [0191] 项目 12 为项目 1 至 11 任一项的组合物,其中基团 Q 与接枝共聚物中的第二聚合物材料发生相分离。
- [0192] 项目 13 为项目 1 至 12 任一项的组合物,其中选择用于形成 Q 的至少一种烯键式不饱和单体在聚合为均聚物时的玻璃化转变温度等于至少 20℃。
- [0193] 项目 14 为项目 1 至 13 任一项的组合物,其中 Q 的重均分子量大于 5000 克/摩尔。
- [0194] 项目 15 为项目 1 至 14 任一项的组合物,其中第一单体组合物包含苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或烷基取代的苯乙烯。
- [0195] 项目 16 为项目 1 至 14 任一项的组合物,其中第一单体组合物包含 (甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺或它们的组合。
- [0196] 项目 17 为项目 1 至 14 任一项的组合物,其中基团 Q 为无规共聚物,并且第一单体组合物包含乙烯基芳基单体和乙烯基杂环单体。
- [0197] 项目 18 为项目 1 至 14 任一项的组合物,其中基团 Q 为嵌段共聚物,并且第一单体组合物包含聚(乙烯基芳基单体)的第一嵌段和聚(乙烯基杂环单体)的第二嵌段。
- [0198] 项目 19 为项目 1 至 18 任一项的组合物,其中所述组合物还包含增粘剂。
- [0199] 项目 20 为项目 19 的组合物,其中所述组合物按共混组合物的总重量计包含 1 至 50 重量%的增粘剂、30 至 98.8 重量%的接枝共聚物和 0.2 至 20 重量%的聚酰胺。
- [0200] 项目 21 为制备组合物的方法。该方法包括提供接枝共聚物并将接枝共聚物与聚酰胺共混。该接枝共聚物包含含有 1) 式 (I) 的第一化合物
- [0201]



(I)

[0202] 和 2) 具有至少一个酸性基团的第二聚合物材料的反应混合物的产物。在式 (I) 中, 每个 R^1 独立地为氢或烷基。基团 R^2 为二价基团, 其包含亚烷基、杂亚烷基、亚芳基、杂亚芳基或它们的组合并任选地还包含氧基、羰基、羧基、羧基亚氨基、 $-\text{NR}^3-$ 或它们的组合。基团 R^3 为氢或烷基。基团 Q 为第一聚合基团, 其包括含有至少一种烯键式不饱和单体的第一单体组合物的聚合产物。包含在共混物中的聚酰胺被选择为: 1) 具有不高于 200°C 的熔融温度, 2) 在共混温度下至少部分地溶于组合物, 或 3) 兼具 1) 和 2)。

[0203] 项目 22 为项目 21 的方法, 其中所述接枝共聚物在存在聚酰胺的情况下形成。

[0204] 项目 23 为项目 21 或 22 的方法, 其中所述组合物在共混步骤中不含溶剂或基本不含溶剂。

[0205] 项目 24 为项目 21 至 23 任一项的方法, 其中聚酰胺和接枝共聚物在共混温度下均处于熔融状态。

[0206] 项目 25 为项目 21 至 23 任一项的方法, 其中共混温度低于聚酰胺的熔融温度。

[0207] 实例

[0208] 所有百分数均以重量计, 另有指出除外。

[0209] 除非另有说明, 否则下列实例中所用的材料均购自马萨诸塞州沃德希尔阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 或密苏里州圣路易斯西格玛奥德里奇公司 (Sigma-Aldrich Company, St. Louis, MO)。

[0210] 抑制剂从单体中的移除通过使单体通过填充了得自马萨诸塞州沃德希尔阿法埃莎公司 (Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 的抑制剂移除树脂 (CAS#9003-70-7) 的柱实现。以此方式处理的单体例如苯乙烯和乙烯基吡啶称为“处理后的单体”。

[0211] 分子量分布的测试方法

[0212] 使用常规的凝胶渗透色谱法 (GPC) 对化合物的分子量分布进行表征。得自马萨诸塞州米尔福德沃特世公司 (Waters Corporation, Milford, MA) 的 GPC 仪器包括高压液相色谱泵 (型号 1515HPLC)、自动进样器 (型号 717)、紫外检测器 (型号 2487) 和折射率检测器 (型号 2410)。色谱仪装配有两根得自加利福尼亚州帕罗奥图瓦里安公司 (Varian Inc., Palo Alto, CA) 的 5 微米 PLgel MIXED-D 色谱柱。

[0213] 聚合物溶液样品的制备方式为: 将聚合物或干燥的聚合物样品以 0.5% (重量 / 体积) 的浓度溶于四氢呋喃中, 然后将溶液过滤通过得自宾夕法尼亚州西彻斯特 VWR 国际有限公司 (VWR International, West Chester, PA) 的 0.2 微米聚四氟乙烯过滤器。将所得样品注入 GPC 中并以 1 毫升 / 分钟的速率洗脱通过保持在 35°C 的柱。将系统用聚苯乙烯标准物校准, 使用线性最小二乘法分析来建立校准曲线。根据该标准品校准曲线计算每个样品的重均分子量 (M_w) 和多分散性指数 (用重均分子量除以数均分子量)。

[0214] 室温下剪切强度的测试方法

[0215] 使用如实例中所述制备的 25.4 毫米 (mm) 宽的测试条进行剪切测试。将不

锈钢面板用丙酮擦拭并干燥以进行清洁。将测试条施加到面板上,使得各测试条的 25.4mm×25.4mm 部分与面板密切接触并且各测试条的一个端部为自由的。将粘附有测试条的面板固定在支架中,使得面板与延伸的自由端形成 180 度的角。将一千克的砝码附接到各测试条的自由端。测试在室温(大约 23℃)下进行,将各测试条从测试面板分离所经历的时间记录为剪切强度(单位为分钟)。每个样品进行两次剪切测试,并将结果取平均值。

[0216] 剥离粘附力的测试方法

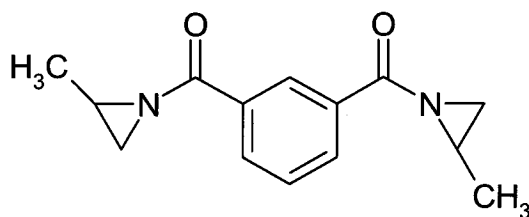
[0217] 使用如实例中所述制备的测试条测量剥离粘附力。将不锈钢面板用丙酮擦拭并干燥以进行清洁。通过用 2 千克(kg)的硬质橡胶辊滚压两次,将尺寸为 1.25 厘米(cm)宽×10 至 12cm 长的测试条粘附到面板。将测试条的自由端对折使得移除角度为 180 度,并附接到粘附测定仪刻度尺(得自俄亥俄州斯特朗斯维尔 Instrumentors 公司(Instrumentors Inc. Strongsville, OH)的滑动/剥离测定仪,型号 3M90)的水平臂上。将不锈钢板附接到以 12 英寸/分钟(30.5cm/min)的速度远离刻度尺移动的平台。在将测试条施加到测试面板之后立刻开始剥离测试,而不留时间让粘附力增强。记录剥离测试期间力的峰值和最小值(牛顿)的平均值。每个样品进行三次剥离测试,并取平均值以得到剥离力值。

[0218] 制备例 P1:氮丙啶基封端的聚苯乙烯

[0219] 通过将 300 克苯乙烯单体、7 克 4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)引发剂、1.8 克 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氮氧自由基(TEMPO)和 55 克二甲苯溶剂加到配有冷凝器、机械搅拌器和氮气吹扫管的多颈 1,000 毫升(mL)烧瓶中而制备羧基封端的(含酸的)聚苯乙烯聚合物的组合物。用隔片密封烧瓶,并用氮气鼓泡 30 分钟。然后将烧瓶置于 145℃的加热油浴中,并在搅拌下保持在该温度 10 小时。在反应期间,最初为红色的溶液变成浅黄色,固体引发剂溶解。将产物在烧瓶中冷却,然后取出样品进行 GPC 和氢核磁共振(¹H-NMR)分析。基于 GPC 分析,苯乙烯单体的转化率为约 85%,羧基封端的聚苯乙烯聚合物的重均分子量(M_w)为约 15,500 克/摩尔,多分散性为 1.3。

[0220] 通过向冷却的烧瓶中加入 600 克 5 重量%的 1,1'-间苯二甲酰双(2-甲基氮丙啶)

[0221]



[0222] 的甲苯溶液并在室温(约 20 至 25℃)下混合 24 小时制备氮丙啶基封端的聚(苯乙烯)。将所得的溶液缓慢加到过量 6 倍(体积)的冷甲醇中。对沉淀下来的氮丙啶封端的聚(苯乙烯)聚合物过滤、收集,并真空干燥。聚合物的重均分子量为约 15,600 克/摩尔,多分散性指数为 1.36。

[0223] 制备例 P2:氮丙啶基封端的聚(甲基丙烯酸甲酯)

[0224] 通过将 294 克甲基丙烯酸甲酯(MMA)、5.4 克 3-巯基丙酸(MPA)、0.96 克热引发剂 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(以 VAZO-67 销售)和 250 克甲苯加到装有磁力搅拌棒的窄颈玻璃瓶中并充分混合而制备羧基封端的(含酸的)聚(甲基丙烯酸甲酯)聚合物的组合

物。将组合物用氮气鼓泡 30 分钟。然后将瓶密封并放入在 70℃ 下旋转和加热的水浴（以商品名 Launder-0-meter 从乔治亚州雅典阿特拉斯有限公司 (Atlas, Inc., Athens, GA) 商购获得）中保持 20 小时。基于 GPC 分析, 羧基封端的聚（甲基丙烯酸甲酯）聚合物的重均分子量 (M_w) 为 15,000 克 / 摩尔, 甲基丙烯酸甲酯单体的转化率为约 99%。

[0225] 通过向装有羧基封端的聚（甲基丙烯酸甲酯）的瓶中加入 600 克 5 重量%的 1, 1'-间苯二甲酰双（2-甲基氮丙啶）的甲苯溶液并在室温下混合 24 小时而制备氮丙啶基封端的聚（甲基丙烯酸甲酯）聚合物。将所得的溶液缓慢加到过量 6 倍（体积）的冷甲醇中, 对沉淀下来的氮丙啶基封端的聚（甲基丙烯酸甲酯）聚合物过滤、收集并真空干燥。基于 GPC 分析, 聚合物的重均分子量为约 15,500 克 / 摩尔, 多分散性指数为 1.3。

[0226] 制备例 P3-P5: 粘弹性材料的制备

[0227] 通过将表 1 所示量的丙烯酸异辛酯 (IOA) 和丙烯酸 (AA) 与 0.004 克巯基乙酸异辛酯 (IOTG) 和 0.02 克 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮（可以商品名 IRGACURE 651 从纽约州塔里敦汽巴精化公司 (Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY) 商购获得）在琥珀色瓶中混合而制备可固化的组合物。通过如下方式制备小袋: 热密封 0.065mm 厚的透明聚（乙烯-乙酸乙烯酯）膜形成尺寸均为 18cm×5cm、重量为约 1.4 克的开口端小袋。聚（乙烯-乙酸乙烯酯）膜以商品名 VA-24 得自堪萨斯州威奇托燧石山资源公司 (Flint Hills Resources, Wichita, KS)。将各小袋装上大约 26 克可固化的组合物。将空气挤出小袋的开口端, 然后密封开口端。将小袋用 Midwest Pacific 脉冲热封机（密苏里州圣路易斯 J. J. Elemer 公司 (J. J. Elemer Corp. St. Louis, MO)）密封。将密封的小袋浸入 17℃ 的恒温水浴中, 并在各侧上用紫外光 (365nm, 4mW/cm²) 照射八分钟以聚合可固化的组合物。所得的产物为粘弹性材料。通过将各聚合物溶于四氢呋喃并通过 GPC 分析而测定聚合物的分子量。

[0228] 表 1: 粘弹性材料的组成

[0229]

实例	IOA (克/重量%)	AA (克/重量%)	大致 MW (克/摩尔)
P3	24.4 / 94	1.6 / 6	1,050,000
P4	25.0 / 96	1.0 / 4	1,000,000
P5	25.5 / 98	0.5 / 2	900,000

[0230] 实例 1-21: 接枝共聚物和聚酰胺共混物的制备

[0231] 将得自制备例 P3 至 P5 的粘弹性材料的小袋使用以商品名 BRABENDER (半尺寸混合机) 得自新泽西州哈肯萨克 C. W. 布拉本德公司 (C. W. Brabender, Hackensack, NJ) 的高温配混机熔化。对于每个实例, 将粘弹性材料的小袋在 100 转每分钟 (rpm) 的转速以及设置在 150℃ 的温度下混合 5 分钟。当各小袋内的粘弹性材料外观呈均匀熔化状态时, 添加得自制备例 P1 或 P2 的氮丙啶基封端的聚合物和聚酰胺, 并让其在 100rpm 和 150℃ 下混合 10 分钟。对于聚酰胺样品 6(3)T 和 N12, 将混合温度升至 175℃。然后将混合室冷却至 100℃, 并使混合浆的旋转反向以排出并收集所得的材料。用于每个实例的特定粘弹性材料、氮丙

啖基封端的聚合物和聚酰胺如下表 2 中所示。

[0232] 如本文所用,术语“P1205”是指以商品名 PEBAX 1205 从法国白鸽城 Arkema 公司 (Arkema, Inc., Colombes, France) 商购获得的聚酰胺。该材料是熔融温度为 147℃ 的基于聚醚的聚酰胺。

[0233] 术语“P2533”是指以商品名 PEBAX 2533 从法国白鸽城 Arkema 公司 (Arkema, Inc., Colombes, France) 商购获得的聚酰胺。该材料是熔融温度为 134℃ 的基于聚醚的聚酰胺。

[0234] 术语“P6333”是指以商品名 PEBAX 6333 从法国白鸽城 Arkema 公司 (Arkema, Inc., Colombes, France) 商购获得的聚酰胺。该材料是熔融温度为 169℃ 的基于聚醚的聚酰胺。

[0235] 术语“M6240”是指以商品名 MACROMELT 6240 从德国杜塞尔多夫汉高公司 (Henkel, Dusseldorf, Germany) 商购获得的聚酰胺。该材料是熔融温度为 141℃ 的基于二聚酸的聚酰胺。

[0236] 术语“N6(3)T”是指以商品名 NYLON 6(3)T 从纽约州安大略科学聚合物产品公司 (Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, NY) 商购获得的尼龙。该材料为对苯二甲酸和亚烷基二胺的嵌段共聚物。该材料的熔融温度为 250℃。

[0237] 术语“N12”是指以商品名 NYLON 12 从纽约州安大略科学聚合物产品公司 (Scientific Polymer Products, Inc., Ontario, NY) 商购获得的基于聚(月桂基内酰胺)的聚酰胺。该材料的熔融 / 软化温度为 178℃。

[0238] 冷却后,将约 1 克共混的组合物置于涂底漆的聚酯衬垫 (HOSTAPHEN 3SAB PET 膜,得自南卡罗来纳州格里尔三菱公司 (Mitsubishi, Greer, SC)) 与经硅树脂处理的防粘衬垫 (Silphan S36 衬垫,得自意大利戈德加迪圣乌尔巴诺 Siliconature SPA 公司 (Siliconature SPA, Godega di Sant'Urbano, Italy)) 之间。将该构造置于得自印第安纳州沃巴什卡弗公司 (Carver, Inc., Wabash, IN) 的热压机的加热板之间 (板温设为 80℃), 并压缩到约 0.05 毫米 (mm) 的厚度。冷却后,制备测试条,并根据测试方法测试剥离粘附力和剪切强度。结果在表 2 中示出。

[0239] 表 2:接枝共聚物和聚酰胺的共混组合物

[0240]

实例	粘弹性 材料/克	氮丙啶基封端 的聚合物/克	聚酰胺 聚合物/克	剪切强度 (分钟)	剥离力 (N/dm)
1	P3 / 25	P1 / 1.8	P1205 / 1	+10,000	10
2	P4 / 25	P1 / 1.8	P1205 / 1	+10,000	15
3	P5 / 25	P1 / 1.25	P1205 / 1	2,900	18
4	P4 / 25	P1 / 1.8	P2533 / 1	1,580	14
5	P4 / 25	P1 / 1.8	P6333 / 1	630	12
6	P3 / 25	P1 / 1.25	P1205 / 0.75	1,940	34
7	P3 / 24	P1 / 1.25	P1205 / 0.48	1,950	36
8	P3 / 24	P1 / 1.25	P1205 / 0.24	1,950	37
9	P3 / 25	P1 / 2.5	P1205 / 2	+10,000	8
10	P4 / 25	P1 / 2.5	P1205 / 2	+10,000	5
11	P5 / 25	P1 / 2.5	P1205 / 2	+10,000	3
12	P3 / 24	P1 / 0.9	P1205 / 0.96	2,560	12
13	P3 / 24	P1 / 0.6	P1205 / 0.96	1,330	38

[0241]

实例	粘弹性材料/克	氮丙啶基封端的聚合物/克	聚酰胺聚合物/克	剪切强度(分钟)	剥离力(N/dm)
14	P3 / 24	P1 / 0.3	P1205 / 0.96	860	46
15	P3 / 25	P2 / 2.5	P1205 / 2	3,000	23
16	P3 / 25	P2 / 1.8	M6240 / 2	+10,000	14
17	P3 / 25	P1 / 1.8	N6(3)T / 1	4,720	12
18	P3 / 25	P1 / 1.8	M6240 / 1	+10,000	13
19	P3 / 25	P1 / 1.8	M6240 / 2	+10,000	9
20	P4 / 25	P1 / 1.8	M6240 / 2	+10,000	10
21	P3 / 25	P1 / 1.8	N12 / 1	+10,000	13

[0242] 实例 22 :接枝共聚物、聚酰胺和增粘剂共混物的制备

[0243] 使用 21 克粘弹性材料 P3、0.84 克聚酰胺 P1205、1 克氮丙啶基封端的聚合物 P1 和 3 克增粘剂(以商品名 REGALREZ 6108 由田纳西州金斯波特伊士曼公司(Eastman Co., Kingsport TN)销售的部分氢化的烃树脂)制备共混组合物。将小袋内的粘弹性材料 P3 以 100rpm 的转速和设为 150℃ 的温度在得自新泽西州哈肯萨克 C.W. 布拉本德公司(C.W. Brabender, Hackensack, NJ)的配混机中混合 5 分钟,直至小袋材料和粘弹性材料的外观呈均匀熔化状态。然后,添加增粘剂,并在相同的条件下混合 5 分钟。接着,添加氮丙啶基封端的聚合物 P1 和聚酰胺 P1205,并在 100rpm 和 150℃ 下混合 10 分钟。

[0244] 如实例 1 至 21 所述制备并评估共混组合物的测试条。剪切强度为 1,980 分钟,剥离力为 43N/dm。

[0245] 比较例 C1-C15

[0246] 使用实例 1 至 20 所述的制备和评估程序,由表 3 中所示的组合物制备测试条并进行评估。测试结果示于表 3 中。比较例 C1 至 C10 中不含聚酰胺,比较例 C11 至 C15 中不含氮丙啶基封端的聚合物。

[0247] 表 3 :比较例

[0248]

实例	粘弹性 材料/克	氮丙啶基封 端的聚合物/ 克	聚酰胺 聚合物/克	剪切强度 (分钟)	剥离力 (N/dm)
C1	P3 / 26	无	无	120	53
C2	P4 / 26	无	无	50	64
C3	P5 / 26	无	无	5	74
C4	P3 / 26	P1 / 2.6	无	4,280	38
C5	P3 / 26	P1 / 1.8	无	2,880	NT
C6	P3 / 26	P1 / 1.4	无	1,976	29
C7	P3 / 26	P1 / 1	无	491	11
C8	P3 / 26	P2 / 2.6	无	210	30
C9	P4 / 26	P1 / 2.6	无	860	NT
C10	P5 / 26	P1 / 2.6	无	70	41
C11	P3 / 25	无	P1205 / 1	280	53
C12	P3 / 25	无	P1205 / 2	620	49
C13	P5 / 25	无	P1205 / 2	20	59
C14	P3 / 25	无	N6(3)T / 1	170	62
C15	P3 / 25	无	M6240 / 1	870	36