



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107075037 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(21)申请号 201580057211.1

(22)申请日 2015.09.08

(30)优先权数据

62/047,283 2014.09.08 US

62/047,328 2014.09.08 US

62/182,076 2015.06.19 US

62/186,479 2015.06.30 US

14/789,178 2015.07.01 US

14/810,741 2015.07.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.04.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/048846 2015.09.08

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/040261 EN 2016.03.17

(71)申请人 赛鲁斯股份有限公司

地址 美国俄亥俄州

(72)发明人 J·M·萨利文 A·帕苏利

A·R·霍尔泽 P·R·史蒂文森

K·K·普拉布

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C08F 222/10(2006.01)

C08L 33/04(2006.01)

C07C 69/34(2006.01)

C07C 69/593(2006.01)

权利要求书3页 说明书31页 附图12页

(54)发明名称

包括一种或多种1,1-二取代的烯烃化合物的聚合物及其聚合物组合物

(57)摘要

本公开涉及包括一种或多种1,1-二取代的烯烃单体的聚合物。通过采用多种单体和/或定制链结构,获得具有改善的特性组合的聚合物。所述聚合物可为优选包括两种或更多种1,1-二取代的烯烃单体的共聚物。所述聚合物可为具有定制链结构的均聚物。

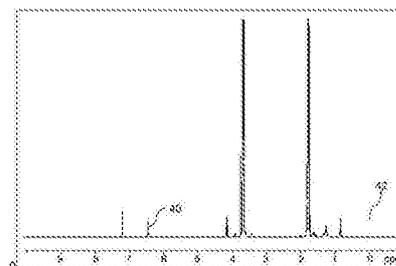


图 1A 显示存在未反应单体的NMR光谱图。

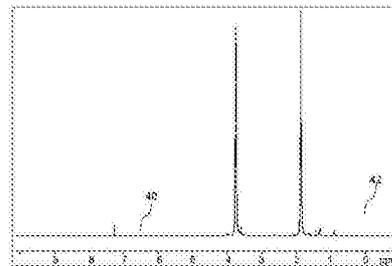


图 1B 显示反应后<100%单体转化的NMR光谱图。

1. 一种共聚物,其包含:

i) 约2重量%至约98重量%的第一单体;和

ii) 约2重量%至约98重量%的第二单体;

其中所述第一单体为一种或多种1,1-二取代的烯烃单体。

2. 根据权利要求1所述的共聚物,其中所述第一单体具有使得所述第一单体的均聚物可以聚合,具有约25°C或更高(优选约35°C或更高,且更优选地约50°C或更高)的Tg的结构。

3. 根据权利要求2所述的共聚物,其中所述第二单体具有使得所述第二单体的均聚物具有约15°C或更低的Tg的结构。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的共聚物,其中按所述共聚物的总重量计,所述第一单体以约20重量%或更高(例如,约30、40或50重量%或更高)的浓度存在。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的共聚物,其中按所述共聚物的总重量计,所述第二单体以约20重量%或更高的浓度存在。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的共聚物,其中所述第一单体为第一1,1-二取代的烯烃单体并且所述第二单体为不同于所述第一单体的第二1,1-二取代的烯烃单体。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的共聚物,其中按所述共聚物的总重量计,所述第一单体和所述第二单体的总浓度为约30重量%或更高(例如,约50、70、80、90或95重量%或更高)。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物包括一种或多种不同于所述第一单体和所述第二单体的附加单体。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的共聚物,其中所述第一单体选自亚甲基丙二酸二乙酯、亚甲基丙二酸二甲酯、亚甲基丙二酸苯丙酯甲酯、亚甲基丙二酸苯丙酯甲酯亚甲基丙二酸苄酯甲酯、亚甲基丙二酸苄酯乙酯、亚甲基丙二酸薄荷酯乙酯、亚甲基丙二酸苯丙酯乙酯、亚甲基丙二酸二环己酯、亚甲基丙二酸环己酯乙酯、亚甲基丙二酸异冰片酯乙酯、亚甲基丙二酸苄酯乙酯、亚甲基丙二酸苄酯甲酯、亚甲基丙二酸二苄酯及其任何组合。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的共聚物,其中所述第二单体选自亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯、亚甲基丙二酸乙基乙氧酯乙酯、亚甲基丙二酸己酯甲酯、亚甲基丙二酸二丁酯、亚甲基丙二酸二己酯、亚甲基丙二酸己酯乙酯及其任何组合。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物是包括附连于第二聚合物嵌段的第一聚合物嵌段的嵌段共聚物,其中所述第一聚合物嵌段包括所述第一单体。

12. 根据权利要求11所述的共聚物,其中所述共聚物具有单一玻璃化转变温度。

13. 根据权利要求11所述的共聚物,其中所述共聚物具有两个或更多个玻璃化转变温度。

14. 根据权利要求11至13中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物具有约25°C至约250°C(例如,约50°C至约200°C)的第一玻璃化转变温度(例如,所述第一聚合物嵌段具有第一玻璃化转变温度)。

15. 根据权利要求11或12所述的共聚物,其中所述共聚物具有约-100°C至约15°C(例如,约-80°C至约0°C)的玻璃化转变温度。

16. 根据权利要求14所述的共聚物,其中所述共聚物具有约-100°C至约15°C(例如,约-80°C至约0°C)的第二玻璃化转变温度(例如,所述第二聚合物嵌段具有第二玻璃化转变温

度)。

17. 根据权利要求11至16中任一项所述的共聚物,其中所述第一聚合物嵌段包括约50重量%或更多的选自以下的一种或多种单体:亚甲基丙二酸二乙酯、亚甲基丙二酸二甲酯、亚甲基丙二酸苯丙酯甲酯、亚甲基丙二酸苯丙酯甲酯亚甲基丙二酸葑酯甲酯、亚甲基丙二酸葑酯乙酯、亚甲基丙二酸薄荷酯乙酯、亚甲基丙二酸苯丙酯乙酯、亚甲基丙二酸二环己酯、亚甲基丙二酸环己酯乙酯、亚甲基丙二酸异冰片酯乙酯、亚甲基丙二酸苄酯乙酯、亚甲基丙二酸苄酯甲酯、亚甲基丙二酸二苄酯及其任何组合。

18. 根据权利要求11至17中任一项所述的共聚物,其中所述第二聚合物嵌段包括约50重量%或更多的选自以下的一种或多种单体:亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯、亚甲基丙二酸乙基乙氧酯乙酯、亚甲基丙二酸己酯甲酯、亚甲基丙二酸二丁酯、亚甲基丙二酸二己酯、亚甲基丙二酸己酯乙酯及其任何组合。

19. 根据权利要求11至18中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物包括三个或更多个聚合物嵌段。

20. 根据权利要求11至19中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物为具有A-B-A或A-B-C的结构二嵌段共聚物或三嵌段共聚物,其中A、B和C是不同的嵌段,各自具有不同单体或不同浓度的单体。

21. 根据权利要求1至10中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物为无规共聚物。

22. 根据权利要求21所述的共聚物,其中所述共聚物的嵌段指数为约0.6或更高。

23. 根据权利要求21或22所述的共聚物,其中所述共聚物的嵌段指数为约1或更低。

24. 根据权利要求21至23中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物具有单一玻璃化转变温度。

25. 根据权利要求1至24中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物具有1个或多个长支链(例如,具有3条或更多条臂的星形聚合物)。

26. 根据权利要求1至25中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物具有5条或更多条臂。

27. 根据权利要求1至26中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物包括一种或多种多官能单体。

28. 根据权利要求1至27中任一项所述的共聚物,其中使用多官能亲核试剂使所述共聚物聚合。

29. 根据权利要求1至28中任一项所述的共聚物,其中按所述共聚物的总重量计,所述共聚物中1,1-二取代的烯烃单体的总量为约98重量%至约100重量%。

30. 根据权利要求1至30中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物包括约25重量%或更多的所述第一单体和约25重量%或更多的所述第二单体。

31. 一种包括约50重量%或更多的1,1-二取代的烯烃单体的聚合物,其中所述聚合物具有长链分支,其中所述聚合物具有以下特征中的一种或任何组合:

- i) 约3或更低(例如约2.3或更低,约1.9或更低,或约1.5或更低)的多分散度;或
- ii) 约50,000或更高的重均分子量;或
- iii) 呈固体颗粒形式。

32. 根据权利要求31所述的聚合物,其中所述聚合物为具有3条或更多条(例如,5条或更多条)臂的星形聚合物。

33. 根据权利要求31所述的聚合物,其中所述聚合物具有线性主链,所述长链分支沿着所述主链分布。

34. 根据权利要求31至33中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物包括约0.002重量%至约2重量%的多官能单体。

35. 根据权利要求31至34中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物是包括98重量%或更多的所述1,1-二取代的烯烃单体的均聚物。

36. 根据权利要求31至34中任一项所述的聚合物,其中所述聚合物是包括约2重量%或更多的第二单体的共聚物。

37. 根据权利要求1所述的共聚物,其中所述第二单体不是1,1-二取代的烯烃单体。

38. 根据权利要求1所述的共聚物,其中所述第二单体包括一种或多种丙烯酸酯、一种或多种甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丁二烯、丙烯腈或其任何组合。

39. 根据权利要求37所述的共聚物,其中所述第二单体包括一种或多种丙烯酸酯或一种或多种甲基丙烯酸酯。

40. 根据权利要求37至39中任一项所述的共聚物,其中所述共聚物为嵌段共聚物。

41. 一种通过使混合物聚合而制备的聚合物体系,其包括:

i) 按所述混合物的总重量计,2重量%或更多的一种或多种1,1-二取代的烯烃单体;和

ii) 按所述混合物的总重量计,2重量%或更多的第二单体;其中所述第二单体为一种或多种丙烯酸酯、一种或多种甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丁二烯、氰基丙烯酸酯、丙烯腈或其任何组合。

包括一种或多种1,1-二取代的烯烃化合物的聚合物及其聚合物组合物

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请案要求2015年7月1日提交的美国专利申请14/789,178号和2015年7月28日提交的14/810,741号;及2015年6月30日提交的美国临时专利申请62/186,479号、2015年6月19日提交的62/182,076号、2014年9月8日提交的62/047,283号和2014年9月8日提交的62/047,328号的优先权;所述专利申请全部通过引用整体并入本文。

技术领域

[0003] 本文的教导涉及包括一种或多种1,1-二取代的烯烃化合物的聚合物及包括此类聚合物的组合物。1,1-二取代的烯烃化合物优选包括两个各自通过直接键或通过氧原子键合到烃基上的羰基。所述聚合物可为均聚物或共聚物。

背景技术

[0004] 已经尝试在许多应用诸如粘合剂、涂料、复合材料等中采用1,1-二取代的烯烃烯烃化合物。1,1-二取代的烯烃化合物俗称为亚甲基丙二酸酯。这些化合物自19世纪以来就已知并且在20世纪中期许多研究人员研究了这些化合物,参见D' Alelio US 2,330,033; Coover US 3,221,745和US 3,523,097Halpern US 3,197,318及Ponticello US 4,056,543和US 4,160,864,全部通过引用整体并入本文用于所有目的。尽管进行了这项工作,但1,1-二取代的烯烃烯烃化合物尚未商业化。公开的制备这些化合物的工艺是平衡过程,该过程i)也制备了许多对所需产物的稳定性和反应性有负面影响的副产物,ii)可引起不需要的副产物的形成,并且iii)可引起妨碍所述化合物的合理使用的副产物的形成。另外,一些副产物和原材料难以与所需化合物分离。1,1-二取代的烯烃烯烃化合物在室温下在温和条件下聚合,对其造成有用且现存的关于其稳定性的问题。关于该工艺和该工艺的产物的问题未被充分认识到,直到Malofsky等研究了所述化合物和工艺并且开始开发生成所述化合物,无对其稳定性有负面影响的原材料和副产物存在的途径并且开始开发在利于化合物在室温下和在需要时固化的同时增强此类化合物的稳定性的方法为止,参见Malofsky等US 8,609,885;US 8,884,405;US20140329980;和US 20150073110;全部通过引用整体并入本文用于所有目的。

[0005] Malofsky等的工作引起了对1,1-二取代的烯烃化合物用于各种应用中的商业兴趣。对于很多用途而言,Malofsky等的专利和申请案中制备的1,1-二取代的烯烃化合物提供了有利的性能和工艺。

[0006] Malofsky等的专利和申请案中制备的许多1,1-二取代的烯烃化合物具有一种或多种物理性能(例如,玻璃化转变温度、熔融温度(若有)、粘度、分子量、分子量分布)和一种或多种力学性能(例如,拉伸性能、断裂伸长率、冲击性能、弹性模量、剪切模量、粘附性能和弹性回复性能)的有限组合。对于有限数量的应用而言,这些性能是有利的。为扩大这些化合物的应用,期望开发包括一种或多种具有不同分子结构和/或不同单体组合的1,1-二取

代的烯烃化合物的聚合物。同样地,需要获得聚合速率与物理和/或力学性能的组合的聚合物和聚合工艺。

[0007] 例如,需要允许对含一种或多种1,1-二取代的烯烃单体的聚合物的以下特性中的一种或多种的改进控制的聚合方法、体系、可聚合组合体和所得聚合物:聚合物的重均分子量、数均分子量、多分散指数、零剪切粘度(例如,在高于聚合物的熔融温度至少约20°C的一个或多个温度下)、室温下聚合物体系(例如,本体聚合物熔体或聚合物乳液)的粘度、具有至少两个共价键合的不同聚合物嵌段(各自含一种或多种1,1-二取代的烯烃化合物)的无规共聚物中单体的序列分布、玻璃化转变温度和/或玻璃化转变温度的数量、结晶度(若有)、熔融温度(若有)、对基板的粘附力(例如,搭接剪切强度、逃脱扭力(breaklose torque))、反应速率(例如,包括单体的组合物的凝固时间)、拉伸性能、冲击性能或长链分支。

发明内容

[0008] 本公开涉及包括一种或多种1,1-二取代的烯烃单体(即,1,1-二取代的烯烃化合物)的聚合物。该聚合物可使用本体聚合法、乳液聚合反应法(诸如包括2015年7月1日提交的美国专利申请14/789,178号的一种或多种特征的乳化法,参见例如,通过引用并入本文的段落12至18和23至39)或溶液法(诸如包括2015年7月28日提交的美国专利申请14/810,741号的一种或多种特征的溶液法,参见例如通过引用并入本文的段落14-22和28-95)制备。本公开还涉及包括这些聚合物的制品和聚合物的用途。

[0009] 本文公开了包括约2重量%至约98重量%的第一单体和约2重量%至约98重量%的第二单体的共聚物,其中第一单体为一种或多种1,1-二取代的烯烃单体。

[0010] 在一些实施方案中,第一单体具有使得第一单体的均聚物可以聚合,具有约25°C或更高(优选约35°C或更高,且更优选地约50°C或更高)的T_g的结构。例如,第一单体可包括、基本上由或完全由选自以下的一种或多种单体组成:亚甲基丙二酸二乙酯、亚甲基丙二酸二甲酯、亚甲基丙二酸苯丙酯乙酯、亚甲基丙二酸苯丙酯甲酯、亚甲基丙二酸葑酯甲酯、亚甲基丙二酸葑酯乙酯、亚甲基丙二酸薄荷酯乙酯、亚甲基丙二酸二环己酯、亚甲基丙二酸环己酯乙酯、亚甲基丙二酸异冰片酯乙酯、亚甲基丙二酸苜酯乙酯、亚甲基丙二酸苜酯甲酯、亚甲基丙二酸二苜酯及其任何组合。

[0011] 在一些实施方案中,第二单体具有使得第二单体的均聚物具有约15°C或更低的T_g的结构。例如,第二单体可包括、基本上由或完全由选自以下的一种或多种单体组成:亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯、亚甲基丙二酸乙基乙氧酯乙酯、亚甲基丙二酸己酯甲酯、亚甲基丙二酸二丁酯、亚甲基丙二酸二己酯、亚甲基丙二酸己酯乙酯、亚甲基丙二酸戊酯乙酯、亚甲基丙二酸二戊酯及其任何组合。

[0012] 在一些实施方案中,所述共聚物是包括附连于第二聚合物嵌段的第一聚合物嵌段的嵌段共聚物,其中所述第一聚合物嵌段包括第一单体。

[0013] 在一些实施方案中,嵌段共聚物具有(i)约25°C至约250°C(例如,约50°C至约200°C)的第一玻璃化转变温度。例如,第一聚合物嵌段可包括约50重量%或更多的选自以下的一种或多种单体:亚甲基丙二酸二乙酯、亚甲基丙二酸二甲酯、亚甲基丙二酸苯丙酯甲酯、亚甲基丙二酸葑酯甲酯、亚甲基丙二酸葑酯乙酯、亚甲基丙二酸薄荷酯乙酯、亚甲基丙二酸

苯丙酯乙酯、亚甲基丙二酸二环己酯、亚甲基丙二酸环己酯乙酯、亚甲基丙二酸异冰片酯乙酯、亚甲基丙二酸苄酯乙酯、亚甲基丙二酸苄酯甲酯、亚甲基丙二酸二苄酯及其任何组合。

[0014] 在一些实施方案中,嵌段共聚物具有约-100°C至约15°C(例如,约-80°C至约0°C)的第二玻璃化转变温度。例如,第二聚合物嵌段可包括约50重量%或更多的选自以下的一种或多种单体:亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯、亚甲基丙二酸乙基乙氧酯乙酯、亚甲基丙二酸己酯甲酯、亚甲基丙二酸二丁酯、亚甲基丙二酸二己酯、亚甲基丙二酸己酯乙酯、亚甲基丙二酸戊酯乙酯、亚甲基丙二酸二戊酯及其任何组合。

[0015] 在一些实施方案中,嵌段共聚物包括三个或更多个聚合物嵌段。

[0016] 在一些实施方案中,共聚物为无规共聚物。例如,共聚物可具有为约0.5或更高(例如,约0.6或更高,约0.7或更高,或约0.8或更高)的嵌段指数。嵌段指数可为约1.2或更低(例如,约1.1或更低,或约1.0或更低)。

[0017] 在一些实施方案中,共聚物(例如,嵌段共聚物或无规共聚物)具有单一玻璃化转变温度。

[0018] 在一些实施方案中,共聚物具有一个或多个长支链(例如,具有3条或更多条臂的星形聚合物)。

[0019] 在一些实施方案中,共聚物包括一种或多种多官能单体。

[0020] 在一些实施方案中,共聚物包括不是1,1-二取代的烯烃单体的第二单体。例如,第二单体可包括、基本上由或完全由一种或多种丙烯酸酯、一种或多种甲基丙烯酸酯、苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、氰基丙烯酸酯或其任何组合组成。

[0021] 本公开还涉及包括约50重量%或更多的1,1-二取代的烯烃单体的聚合物,其中所述聚合物具有长支链。例如,该聚合物可为包括98重量%或更多的1,1-二取代的烯烃单体的均聚物。再例如,该聚合物可为包括约2重量%或更多的第二单体的共聚物。

[0022] 本公开还涉及使用所述聚合物的方法,包括所述聚合物的制品,加工所述聚合物的方法,及包括所述聚合物的聚合物组合物。

附图说明

[0023] 图1A和1B描绘了说明聚合期间单体向聚合物的转化的代表性NMR光谱图。图1A是在聚合反应早期取得的NMR光谱图并且在6.45ppm处,对应于烯烃双键的峰值鉴定了未反应单体的存在。图1B是在聚合反应结束时取得的并且在6.45ppm处不存在可检测峰值。

[0024] 图2、3和4是在溶液中通过阴离子聚合制备的聚合物的差示扫描量热(DSC)曲线,是使用约7mg显示出所述聚合物的玻璃化转变温度的试样量在约10°C/分钟的加热速率下测量的。图2为亚甲基丙二酸2-苯基-1-丙酯乙酯的均聚物的DSC曲线。图3为亚甲基丙二酸苄酯甲酯的均聚物的DSC曲线。图4为亚甲基丙二酸2-苯基-1-丙酯乙酯(约50重量%)和亚甲基丙二酸苄酯甲酯(约50重量%)的无规共聚物的DSC曲线。

[0025] 图5A、5B、5C和5D是根据本文教导的聚合物的代表性GPC色谱图。GPC色谱图可用于表征数均分子量、数均聚合度、重均分子量、重均聚合度、多分散指数和分子量分布。

[0026] 图6为根据本文教导的聚合物的代表性GPC色谱图。图6为根据本文教导的具有低分子量和总体窄分子量分布的均聚物的代表性GPC色谱图。

[0027] 图7示出了单体重量比为75:25、50:50和25:75的亚甲基丙二酸苄酯甲酯和亚甲基

丙二酸二乙酯的无规共聚物的3条示例性差示扫描量热(DSC)曲线。每种无规共聚物具有单一玻璃化转变温度。

[0028] 图8A和图8B是由分别在己烷和DCM溶液中制备的50重量%DEMM和50重量%MHMM制成的无规共聚物的DSC曲线。虽然每种无规共聚物具有单一玻璃化转变温度,但玻璃化转变温度可受溶剂影响。DSC曲线未显示出指示添加MHMM实现的DEMM结晶度破坏的熔融峰值。还表示不存在聚(DEMM)的嵌段。

[0029] 图8C为包括DEMM聚合物嵌段和MHMM聚合物嵌段的嵌段共聚物的DSC曲线。该嵌段共聚物具有两个玻璃化转变温度。该嵌段共聚物还具有指示存在亚甲基丙二酸二乙酯的聚合物嵌段的熔融温度。代表聚(DEMM)嵌段的 T_g 、 T_c 和 T_m 低于通常对于单独的聚(DEMM)所观察到的。这归因于聚(DEMM)与聚(MHMM)的相混合。

[0030] 图9是说明多官能胺引发剂的结构图。该图是JEFFAMINE 403的代表性结构并且示出了多个引发位点的示例性 pK_a 值。

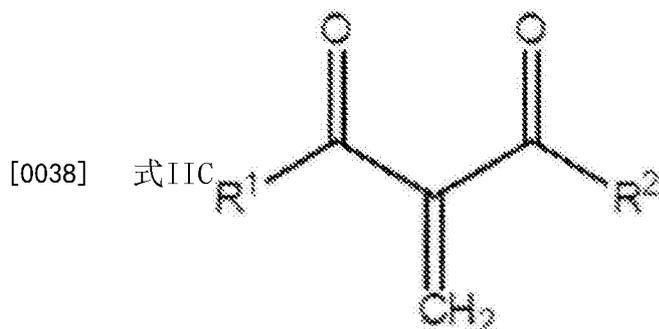
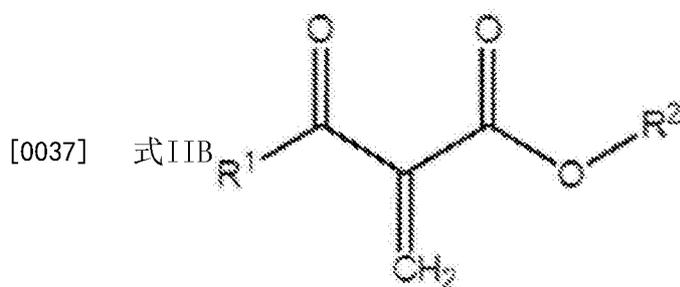
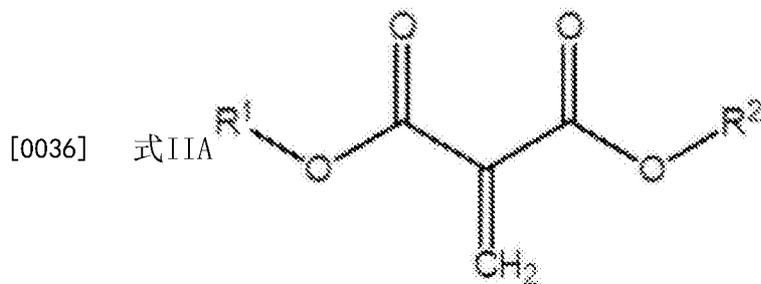
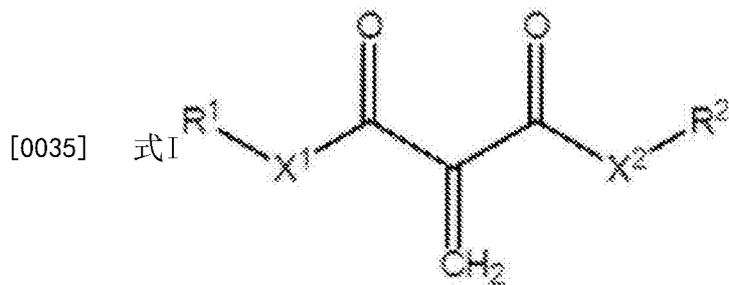
[0031] 图10示出了在千克级反应器中制成的亚甲基丙二酸二乙酯的均聚物的动态力学分析(DMA)。

具体实施方式

[0032] 本文的解释和说明旨在使本领域的其他技术人员了解本公开、其原理及其实际应用。因此,所提出的本发明的具体实施方案并非旨在详尽无遗或限制本公开。本公开的范围应根据所附权利要求书,连同此权利要求书有权享有的等效条款的全部范围来确定。所有论文和参考文献,包括申请案和出版物的公开内容均通过引用并入用于所有目的。正如从以下权利要求中将搜集到的那样,其它组合也是可能的,其也据此通过引用并入本说明书中。

[0033] 本公开涉及包括一种或多种1,1-二取代的烯烃单体的聚合物。该聚合物优选具有提供改善特性的单体和/或聚合物结构的组合。例如该聚合物在以下之一或任何组合上有改善:物理性能、力学性能、粘附性能和/或反应速率。在一些实施方案中,该聚合物可为均聚物。在一些实施方案中,该聚合物可为共聚物。在一些实施方案中共聚物可为无规共聚物。在一些实施方案中共聚物可为嵌段共聚物。

[0034] 所述聚合物包括、基本上由或完全由一种或多种1,1-二取代的烯烃单体(例如,一种或多种1,1-二取代的乙烯单体)组成。1,1-二取代的烯烃单体是其中中心碳原子双键键合到另一个碳原子以形成烯烃(例如,乙烯)基团的化合物。中心碳原子进一步键合到两个羰基上。每个羰基通过直接键或通过氧原子、硫原子或氮原子键合到烃基上。当烃基通过直接键键合到羰基上时,形成酮基。当烃基通过氧原子键合到羰基上时,形成酯基。1,1-二取代的烯烃优选具有如下面式I中所示的结构,其中 X^1 和 X^2 为氧原子或直接键,并且其中 R^1 和 R^2 各自为可以相同或不同的烃基。 X^1 和 X^2 两者均可为氧原子,诸如式IIA中所示, X^1 和 X^2 中的一个可为氧原子而另一个可为直接键,诸如式IIB中所示,或 X^1 和 X^2 两者均可为直接键,诸如式IIC中所示。本文所用的1,1-二取代的烯烃可具有所有酯基(诸如式IIA中所示)、所有酮基(诸如式IIB中所示)或其混合物(诸如式IIC中所示)。由于合成多种此类化合物的灵活性,所以优选具有所有酯基的化合物。



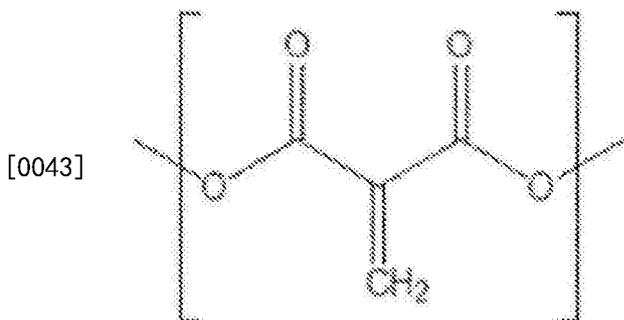
[0039] 式IIA中的O-R¹中的氧和/或式IIA和式IIB中的O-R²中的氧原子可独立地被硫原子或氮原子置换。

[0040] 如本文中用的一种或多种意指正如所公开的,可以使用至少一种或一种以上所列举的组分。关于官能度所使用的名词意指理论官能度,通常这可由所用成分的化学计量来计算。通常,由于原材料上的瑕疵、反应物的不完全转化及副产物的形成,实际官能度是不同的。在这个上下文中的耐久性意指组合物一旦固化就保持足够坚固以执行其设计功能,在其中固化组合物为粘合剂的实施方案中,粘合剂使基板在含固化组合物的结构的寿命或大部分寿命期间结合在一起。作为这种耐久性的指标,可固化组合物(例如,粘合剂)优选在加速老化期间表现出优异结果。组分的残留含量是指呈游离形式存在或与另一种材料,诸如聚合物反应的组分的量。通常,可由用于制备该组分或组合物的成分计算组分的残留含量。可选地,可利用已知分析技术测定。杂原子意指氮、氧、硫和磷,更优选的杂原子包括氮和氧。如本文中用过的烃基是指含一个或多个碳原子主链和氢原子,可任选含有一个或多个杂原子的基团。烃基含有杂原子时,杂原子可形成一个或多个本领域技术人员公知

的官能团。烃基可含有脂环族、脂肪族、芳香族片段或此类片段的任何组合。脂肪族片段可为直链或支链。脂肪族和脂环族片段可包括一个或多个双键和/或三键。在烃基中包括烷基、烯基、炔基、芳基、环烷基、环烯基、烷芳基和芳烷基。脂环族基团可含有环状部分和非环状部分两者。亚烃基意指具有一个以上的价的烃基或任何所述子集,诸如亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基、亚环烷基、亚环烯基、亚烷芳基和亚芳烷基。一种或两种烃基可由一个或多个碳原子和一个或多个氢原子组成。如本文中所示,除非另有说明,否则重量百分比或重量份数是指,或基于乳液组合物的重量。

[0041] 除非另有定义,否则本文所用的所有技术和科学术语具有本公开所属领域中技术人员通常所理解的含义。以下参考文献为技术人员提供了本公开中使用的许多术语的一般定义:Singleton等,Dictionary of Microbiology and Molecular Biology (1994年第2版);The Cambridge Dictionary of Science and Technology (Walker编辑,1988);The Glossary of Genetics,第5版,R.Rieger等(编辑),Springer Verlag (1991);及Hale和Marham,The Harper Collins Dictionary of Biology (1991)。如本文中所示,除非另有说明,否则以下术语具有下面归于其的含义。

[0042] 1,1-二取代的烯炔化合物意指具有有双键与之附连并且进一步键合到羰基的两个碳原子的碳的化合物。优选类别的1,1-二取代的烯炔化合物是亚甲基丙二酸酯,其是指具有下述核心化学式的化合物



[0044] 术语“单官能”是指仅有一个核心化学式的1,1-二取代的烯炔化合物或亚甲基丙二酸酯。术语“双官能”是指1,1-二取代的烯炔化合物或具有通过两个核心化学式中每一个上的一个氧原子之间的烃基键连接而结合的两个核心化学式的亚甲基丙二酸酯。术语“多官能”是指1,1-二取代的烯炔化合物或具有一个以上核心化学式的亚甲基丙二酸酯,所述化学式通过两个相邻核心化学式中每一个上的一个氧原子之间的烃基键连接形成链。术语“潜在酸形成杂质”是指若随同1,1-二取代的烯炔化合物或亚甲基丙二酸酯一起存在,随时间推移将转化为酸的任何杂质。由这些杂质形成的酸可导致1,1-二取代的烯炔化合物的过稳定化,从而降低化合物的总体质量和反应性。术语“酮”是指具有酮官能性的分子;即,含有与两个-OR基团键合的碳的分子,其中O为氧而R表示任何烷基。术语“挥发性”和“不挥发性”是指能够在正常温度和压力下容易地蒸发的化合物(在挥发性的情况下);或不能在正常温度和压力下容易地蒸发的化合物(在不挥发性的情况下)。如本文中所示,术语“稳定的”(例如,在“稳定的”1,1-二取代的烯炔化合物或包含其的单体组合物的上下文中)是指在用活化剂活化之前,化合物随时间推移大体上不聚合,大体上不变硬、形成凝胶、增稠或随时间推移以其它方式增加粘度和/或随时间推移在固化速度上大体上显示出最小损失(即,固化速度保持)的倾向。如本文中所示,术语“保质期”(例如,如同在1,1-二取代的烯炔

化合物具有提高的“保质期”的上下文中)是指1,1-二取代的烯烃化合物在指定时间段是稳定的;例如,1个月、6个月或甚至1年或更长。如本文中所用,本体聚合是指包括一种或多种单体的可聚合组合物的聚合,其中按可聚合组合物中在室温下为液体的化合物的总重量计,所述一种或多种单体的浓度为约80重量%或更高,优选为约90重量%或更高(例如,约100重量%)。如本文中所用,具有一般为单体的嵌段序列分布的共聚物可表征为具有约0.7或更低、约0.6或更低、约0.5或更低、约0.4或更低或约0.3或更低的嵌段指数。

[0045] 烃基(例如, R^1 和 R^2),各自包含直链或支链烷基、直链或支链烯基、直链或支链炔基、环烷基、烷基取代的环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基。烃基可任选地在烃基主链中包括一个或多个杂原子。烃基可以被对单体或由单体制备的聚合物的最终功能无负面影响的取代基取代。优选的取代基包括烷基、卤代基、烷氧基、烷硫基、羟基、硝基、氰基、叠氮基、羧基、酰氧基和磺酰基。更优选的取代基包括烷基、卤代基、烷氧基、烷硫基和羟基。最优选的取代基包括卤代基、烷基和烷氧基。

[0046] 如本文中所用,烷芳基意指有芳基与之键合的烷基。如本文中所用,芳烷基意指有烷基与之键合的芳基并且包括亚烷基桥接的芳基,诸如二苯甲基或二苯丙基。如本文中所用,芳基可包括一个或多个芳香环。环烷基包括含一个或多个环,任选地包括桥环的基团。如本文中所用,烷基取代的环烷基意指具有键合到环烷基环上的一个或多个烷基的环烷基。

[0047] 优选的烃基包括1至30个碳原子,更优选地1至20个碳原子,且最优选地1至12个碳原子。在主链中有杂原子的优选烃基是具有一个或多个烷基醚基团或一个或多个亚烷基氧基的烷基醚。优选的烷基醚基团是乙氧基、丙氧基和丁氧基。

[0048] 一个或多个烃基(例如, R^1 、 R^2 或两者),优选包括 C_{1-15} 直链或支链烷基、 C_{1-15} 直链或支链烯基、 C_{5-18} 环烷基、 C_{6-24} 烷基取代的环烷基、 C_{4-18} 芳基、 C_{4-20} 芳烷基或 C_{4-20} 烷芳基。更优选地,烃基包括 C_{1-8} 直链或支链烷基、 C_{5-12} 环烷基、 C_{6-12} 烷基取代的环烷基、 C_{4-18} 芳基、 C_{4-20} 芳烷基或 C_{4-20} 烷芳基。

[0049] 优选的烷基包括甲基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、己基、乙基戊基、庚基和辛基。更优选的烷基包括甲基和乙基。优选的环烷基包括环己基和葑基。优选的烷基取代的基团包括薄荷基和异冰片基。

[0050] 附连到羰基的最优选的烃基包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔、戊基、己基、庚基、辛基、葑基、薄荷基和异冰片基。

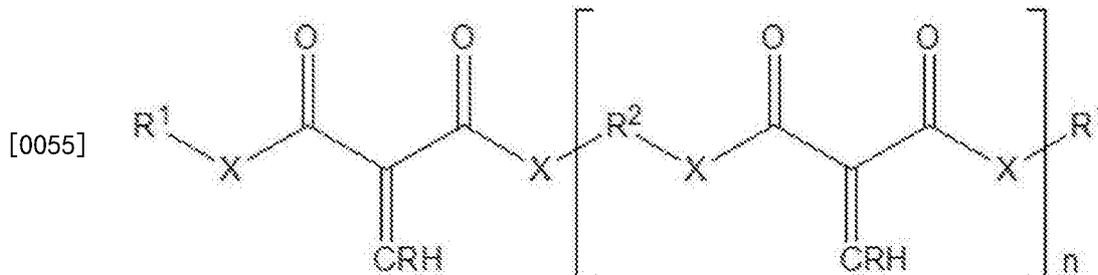
[0051] 1,1-二取代的烯烃单体(例如,1,1-二取代的乙烯单体)可以是包括两个羰基(例如键合到乙烯的乙烯)并且具有相同且均直接连接或均通过氧原子连接到所述两个羰基上的烃基的对称单体。

[0052] 1,1-二取代的烯烃单体(例如,1,1-二取代的乙烯单体)可以是包括两个羰基(例如键合到乙烯的乙烯)并且具有不同的和/或不同地键合到所述两个羰基上(例如,一个直接键合而一个通过氧原子键合)的烃基的不对称单体。

[0053] 特别优选的单体包括亚甲基丙二酸甲酯丙酯、亚甲基丙二酸二己酯、亚甲基丙二酸二异丙酯、亚甲基丙二酸丁酯甲酯、亚甲基丙二酸乙氧基乙酯乙酯、亚甲基丙二酸甲氧基乙酯甲酯、亚甲基丙二酸己酯甲酯,亚甲基丙二酸二戊酯、亚甲基丙二酸乙酯戊酯、亚甲基丙二酸甲酯戊酯、亚甲基丙二酸乙酯乙基甲氧基酯、亚甲基丙二酸乙氧基乙酯甲酯、亚甲基

丙二酸丁酯乙酯、亚甲基丙二酸二丁酯,亚甲基丙二酸二乙酯(DEMM)、亚甲基丙二酸二乙氧基乙酯、亚甲基丙二酸二甲酯、亚甲基丙二酸二-N-丙酯、亚甲基丙二酸乙酯己酯、亚甲基丙二酸甲酯葑酯、亚甲基丙二酸乙酯葑酯、亚甲基丙二酸2苯丙酯乙酯、亚甲基丙二酸3苯丙酯乙酯和亚甲基丙二酸二甲氧基乙酯。

[0054] 一些或所有1,1-二取代的烯烃也可为多官能性,具有一个以上的核心单元并因此具有一个以上的烯烃基团。通过下式说明示例性多官能1,1-二取代的烯烃:



[0056] 其中 R^1 、 R^2 和X如先前所定义; n 为1或更大的整数;并且R为烃基,并且1,1-二取代的烯烃具有 $n+1$ 个烯烃。优选地 n 为1至约7,并且更优选为1至约3,并且甚至更优选为1。在示例性实施方案中, R^2 单独地在每次出现时为直链或支链烷基、直链或支链烯基、直链或支链炔基、环烷基、烷基取代的环烷基、芳基、芳烷基或烷芳基,其中所述烃基可在烃基的主链中含有一个或多个杂原子并且可以被对所述化合物或由所述化合物制备的聚合物的最终功能无负面影响的取代基取代。示例性取代基是关于 R^1 公开有用的那些。在某些实施方案中, R^2 单独地在每次出现时为 C_{1-15} 直链或支链烷基、 C_{2-15} 直链或支链烯基、 C_{5-18} 环烷基、 C_{6-24} 烷基取代的环烷基、 C_{4-18} 芳基、 C_{4-20} 芳烷基或 C_{4-20} 烷芳基。在某些实施方案中, R^2 单独地在每次出现时为 C_{1-8} 直链或支链烷基、 C_{5-12} 环烷基、 C_{6-12} 烷基取代的环烷基、 C_{4-18} 芳基、 C_{4-20} 芳烷基或 C_{4-20} 烷芳基。

[0057] 根据本文的教导将认识到,所述一种或多种单体可包括为1,1-二取代的烯烃化合物的共聚单体,所述化合物具有通过直接键(例如,碳-碳键)或氧原子键合到每个羰基上的烃基,诸如具有上述一种或多种特征的单体。若包括,则共聚单体可任选地为不是1,1-二取代的烯烃化合物的单体。可采用能够阴离子或自由基聚合的任何共聚单体。例如,该共聚单体可能与1,1-二取代的烯烃化合物形成无规共聚物,能够与1,1-二取代的烯烃化合物形成嵌段共聚物,或两者。

[0058] 1,1-二取代的烯烃单体优选使用产生足够高的纯度,使其可以聚合的方法制备。1,1-二取代的烯烃化合物的纯度可足够高,使得70摩尔%或更多,优选80摩尔%或更多,更优选90摩尔%或更多,甚至更优选95摩尔%或更多,且最优选99摩尔%或更多的1,1-二取代的烯烃化合物在聚合过程期间转化为聚合物。按1,1-二取代的烯烃化合物的总摩尔数计,1,1-二取代的烯烃化合物的纯度优选为约85摩尔%或更高,更优选约90摩尔%或更高,甚至更优选约93摩尔%或更高,甚至更优选约95摩尔%或更高,甚至更优选约97摩尔%或更高,且最优选约97摩尔%或更高。如果1,1-二取代的烯烃化合物包括杂质,则优选约40摩尔%或更多,更优选约50摩尔%或更多的杂质分子为类似的1,1-二取代的烷烃化合物。按1,1-二取代的烯烃化合物的总摩尔数计,具有二噁烷基团的任何杂质的浓度优选为约2摩尔%或更低,更优选约1摩尔%或更低,甚至更优选约0.2摩尔%或更低,且最优选约0.05摩尔%或更低。按1,1-二取代的烯烃化合物的总摩尔数计,有烯烃基团被类似羟烷基(例如,

通过烯烃与水的迈克尔加成 (Michael addition) 置换的任何杂质的总浓度, 优选为约3摩尔%或更低, 更优选约1摩尔%或更低, 甚至更优选约0.1摩尔%或更低, 且最优选约0.01摩尔%或更低。通过包括蒸馏反应产物或中间反应产物 (例如甲醛和丙二酸酯来源的反应产物或中间反应产物) 的一个或多个 (例如, 两个或更多个) 步骤的方法来制备优选的1,1-二取代的烯烃化合物。

[0059] 所述聚合物可为均聚物或共聚物, 诸如无规共聚物或嵌段共聚物。均聚物或共聚物包括根据本文教导的一种或多种1,1-二取代的烯烃单体。优选地, 按聚合物的总重量计, 聚合物中 (或嵌段共聚物的聚合物嵌段中) 的1,1-二取代的烯烃单体的总量为约2重量%或更多, 更优选约5重量%, 甚至更优选约30重量%或更多, 甚至更优选约50重量%或更多, 并且甚至更优选约70重量%或更多。例如, 所述聚合物可基本上由或完全由1,1-二取代的烯烃单体组成。再如, 所述聚合物可为具有一个或多个聚合物嵌段的嵌段共聚物, 所述聚合物嵌段单独地基本上由或完全由含1,1-二取代的烯烃的化合物组成。

[0060] 所述聚合物可为嵌段共聚物。可通过在相同聚合物链上产生两个或更多个不同嵌段的任何方法制备嵌段共聚物。例如嵌段共聚物可通过以下方法制备: 组合不同的聚合物链 (例如, 作为末端接枝, 作为侧接枝或两者) 或使用在聚合期间包括多阶段添加不同单体的方法以获得具有有不同组成的聚合物嵌段的嵌段共聚物。例如, 嵌段共聚物可具有第一聚合物嵌段 (嵌段A) 和第二聚合物嵌段 (嵌段B)。嵌段共聚物可具有2个或更多个嵌段或3个或更多个嵌段。A嵌段和B嵌段可包括至少一种相同 (然而浓度不同) 的单体, 或者可包括不同的唯一单体。例如, A嵌段可为第一单体的均聚物, 并且B嵌段可包括一个或多个各自不同于第一单体的第二单体。第一聚合物嵌段可为均聚物或共聚物 (例如, 无规共聚物)。第二聚合物嵌段可为均聚物或共聚物 (例如, 无规共聚物)。第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段优选各自包括一种或多种根据本文教导的1,1-二取代的烯烃单体。优选地, 按聚合物嵌段的总重量计, 第一聚合物嵌段和/或第二聚合物嵌段中1,1-二取代的烯烃单体的量为约30重量%或更多, 优选约50重量%或更多, 甚至更优选约70重量%或更多。例如, 一个或多个聚合物嵌段可基本上或完全由1,1-二取代的烯烃单体组成。将认识到一个或多个嵌段可大体上或完全不含任何含1,1-二取代的烯烃的化合物。例如, 一个或多个聚合物嵌段可包括一个或多个共轭二烯单体和/或一个或多个苯乙烯单体。

[0061] 优选使用单体和/或引起单体向聚合物高度转化的方法制备所述聚合物。单体向聚合物的转化可使用NMR光谱法测量, 诸如对应于使1,1-二取代的烯烃单体聚合的增长反应的早期和晚期的图1A和图1B中所述。这里, 单体为亚甲基丙二酸二乙酯并且可通过在约6.45ppm 40处对应于单体的反应性双键的峰值来监测单体的浓度。此处将六甲基二硅氧烷用作内标 (即, 内部参考) 42并且在约0ppm所见。将认识到其它化合物可用作内标。在图1A中, 对取自样本的第一等分试样测量NMR光谱图, 所述样本按单体与引发剂约100:1的摩尔比经苯甲酸钠引发。第一等分试样是在室温下反应增长约30秒后取得。用酸淬灭第一等分试样以终止增长反应。图1B示出了在增长反应约5分钟后取自相同样本的第二等分试样的NMR光谱图。如图1B中所见, 正如在约6.45ppm 40下缺乏反应性双键峰所证明, 单体不再可检测。

[0062] 根据本文教导的聚合物优选具有约700g/摩尔或更高, 更优选约2,000g/摩尔或更高, 甚至更优选约10,000g/摩尔或更高, 且最优选约20,000g/摩尔或更高的数均分子量或

重均分子量。所述聚合物的分子量可足够低,使得聚合物可容易地加工。数均分子量或重均分子量优选为约3,000,000g/摩尔或更低,更优选约1,000,000g/摩尔或更低,甚至更优选约500,000g/摩尔或更低,且最优选约200,000g/摩尔或更低。

[0063] 所述聚合物可以是分子量相对较低的聚合物,具有约40,000g/摩尔或更低、约30,000g/摩尔或更低或约20,000g/摩尔或更低的数均分子量。所述聚合物可以是分子量相对较高的聚合物,具有高于40,000g/摩尔、约60,000g/摩尔或更高或约100,000g/摩尔或更高的数均分子量。

[0064] 可用约1.00或更高或约1.05或更高的多分散指数来表征所述聚合物。可用约10或更低,优选约7或更低,更优选约4或更低,且最优选约3或更低的多分散指数来表征所述聚合物。在一些实施方案中,所述聚合物可具有窄分子量分布,使得多分散指数为约2.3或更低、约1.9或更低、约1.7或更低、约1.5或更低或约1.3或更低。

[0065] 可使用凝胶渗透色谱法(即,GPC),如图5A、5B、5C、5D和6所示,测量所述聚合物的分子量。图6,说明了通过使亚甲基丙二酸二乙酯在乳化体系中聚合而制备的均聚物的GPC曲线。继续反应,直至约100%的单体转化为聚合物。该样品具有限定区域50用于计算聚合物特有的分子量(例如,重均分子量、峰分子量、数均分子量、 z -均分子量和多分散指数)的单峰值。GPC曲线58示出了随保留时间(按分钟计)变化的信号强度(与浓度相关)。图6中还示出了校准曲线54的实例。校准曲线示出了一系列已知分子量的PMMA标准物的保留时间。基于这种方法以这些标准物测量分子量的下限56为约200道尔顿。图6中表征的亚甲基丙二酸二乙酯的聚合物的数均分子量为约747,重均分子量为约943且多分散指数(即, M_w/M_n)为约1.26。图5A、5B、5C和5D说明了在制备嵌段共聚物时分子量的连续增加。图5A是在制备第一嵌段后测量的,图5B是在继续聚合以制备第二聚合物嵌段后测量的。图5C和5D是在第三聚合物嵌段和第四聚合物嵌段分别连续聚合后测量的。

[0066] 根据本文教导的聚合物可表征为弹性体。例如,所述聚合物可大体上无熔融温度(例如,约5%或更低或3%或更低或1%或更低的结晶度,或无约15°C或更高的熔融温度)并且无约15°C或更高的玻璃化转变温度。

[0067] 根据本文教导的聚合物可表征为具有约15°C或更高、约50°C或更高、约80°C或更高、约100°C或更高或约120°C或更高的熔融温度和/或玻璃化转变温度的热塑性塑料。具有高玻璃化转变温度的聚合物包括具有提供降低呈非晶形状态的聚合物分子的流动性的位阻的大烷基的那些。热塑性塑料的熔融温度和/或玻璃化转变温度可为约250°C或更低、约200°C或更低或约150°C或更低。

[0068] 所述聚合物可包括一种或多种高玻璃化转变温度单体、一种或多种低玻璃化转变温度单体或两者。如本文中所示,“高玻璃化转变温度单体”和“低玻璃化转变温度单体”是指由单体制备的均聚物的最高玻璃化转变温度并且可通过分子量为约50,000道尔顿或更高的均聚物的玻璃化转变来估计。例如,所述聚合物可为包括第一单体和第二单体的共聚物,其中第一单体包括一种或多种为高玻璃化转变温度单体的1,1-二取代的烯烃单体。第二单体可包括一种或多种低玻璃化转变温度单体。

[0069] 所述聚合物可为具有第一聚合物嵌段的嵌段共聚物,第一聚合物嵌段包括一种或多种高玻璃化转变温度单体。例如,第一聚合物嵌段中的高玻璃化转变温度单体的量足以使得第一聚合物嵌段特征在于玻璃化转变温度或熔融温度为约15°C或更高(例如,约25

℃或更高、约35℃或更高、约50℃或更高、约80℃或更高或约100℃或更高)。高玻璃化转变温度单体优选包括、基本上由或完全由一种或多种1,1-二取代的烯烃单体组成。

[0070] 嵌段共聚物可具有包括一种或多种低玻璃化转变温度单体的第二聚合物嵌段。第二聚合物嵌段中的低玻璃化转变温度单体的浓度足够高,使得第二聚合物嵌段被表征为不具有高于15℃的熔融温度而具有低于15℃(例如,约10℃或更低、约0℃或更低或约-20℃或更低)的玻璃化转变温度。低玻璃化转变温度单体优选包括、基本上由或完全由一种或多种1,1-二取代的烯烃单体组成。

[0071] 高玻璃化转变温度单体可包括一个或多个产生具有高玻璃化转变温度的聚合物的烃基。例如,其存在产生通常具有高玻璃化转变温度的聚合物的烃基包括芳基、芳烷基、有芳基键合到1碳原子上的烷芳基、环烷基、在1碳原子上有环烷基的烷基或其中1碳原子为叔碳或1和2碳原子为仲碳的支链烷基。在某些实施方案中,其存在提高了由其形成的聚合物的T_g的烃基包括环萘、烷基取代的环烷基、金刚烷基、糠基、叔丁基或其混合物。在某些实施方案中,其存在提高了由其形成的聚合物的T_g的烃基包括葑基、薄荷基、环己基、2-苯丙基或异冰片基。用上文呈现的式1和2说明在羰基碳上具有提高由其制备的聚合物的玻璃化转变温度的一个或多个烃基的示例性1,1-二取代的烯烃。在某些实施方案中,1,1-二取代的烯烃上的烃基上的取代基可包括烷基、卤代基、烷氧基、烷硫基、羟基、硝基、氰基、叠氮基、羧基、酰氧基和磺酰基;更优选的取代基包括烷基、卤代基、烷氧基、烷硫基和羟基,甚至更优选卤代基、烷基和烷氧基。在某些实施方案中,R¹单独地在每次出现时为C₄₋₁₅支链烷基(其中1碳原子为叔碳或1和2碳原子为仲碳)、C₄₋₁₅支链烯基(其中1碳原子为叔碳或1和2碳原子为仲碳)、C₅₋₁₈环烷基、C₆₋₂₄烷基取代的环烷基、C₄₋₁₈芳基、C₄₋₂₀芳烷基或C₄₋₂₀烷芳基。在某些实施方案中,R¹单独地在每次出现时为C₄₋₈支链烷基(其中1碳原子为叔碳或1和2碳原子为仲碳)、C₅₋₁₂环烷基、C₆₋₁₂烷基取代的环烷基、C₄₋₁₈芳基、C₄₋₂₀芳烷基或C₄₋₂₀烷芳基。在某些实施方案中,R¹单独地在每次出现时为叔丁基、葑基、薄荷基、环己基、2-苯丙基、糠基、金刚烷基和异冰片基。

[0072] 高玻璃化转变温度1,1-二取代的烯烃单体可包括、基本上由或完全由选自以下的一种或多种单体组成:亚甲基丙二酸二乙酯、亚甲基丙二酸二甲酯、亚甲基丙二酸苯丙酯甲酯、亚甲基丙二酸葑酯甲酯、亚甲基丙二酸葑酯乙酯、亚甲基丙二酸薄荷酯乙酯、亚甲基丙二酸苯丙酯乙酯、亚甲基丙二酸二环己酯、亚甲基丙二酸环己酯乙酯、亚甲基丙二酸异冰片酯乙酯、亚甲基丙二酸葑酯乙酯、亚甲基丙二酸葑酯甲酯和亚甲基丙二酸二葑酯。优选地,第一聚合物嵌段包括约50重量%或更多(更优选约80重量%或更多且最优选约90重量%或更多)的选自以下的一种或多种单体:亚甲基丙二酸二乙酯、亚甲基丙二酸二甲酯、亚甲基丙二酸苯丙酯甲酯、亚甲基丙二酸葑酯甲酯、亚甲基丙二酸葑酯乙酯、亚甲基丙二酸薄荷酯乙酯、亚甲基丙二酸苯丙酯乙酯、亚甲基丙二酸二环己酯、亚甲基丙二酸环己酯乙酯、亚甲基丙二酸异冰片酯乙酯、亚甲基丙二酸葑酯乙酯、亚甲基丙二酸葑酯甲酯、亚甲基丙二酸二葑酯及其任何组合。

[0073] 低玻璃化转变温度单体可包括通常产生具有低玻璃化转变温度的聚合物的烃基。在一些实施方案中可能期望的是,此类烃基若是均聚的,则制备具有不超过15℃(例如,不超过0℃)的玻璃化转变温度的聚合物。满足这些标准的示例性烃基包括出现的具有伯1碳原子或仲1碳原子和伯2碳原子的烷基,具有伯1碳原子或仲1碳原子和伯2碳原子的烯基,其

中芳基键合到为3的碳原子或来自X的更多碳原子的烷芳基,有环烷基键合到为3的碳原子或来自X的更多碳原子的烷基,或聚亚烷基醚。在一些实施方案中此类烃基包括具有伯1碳原子或仲1碳原子和伯2碳原子的直链C₁₋₈烷基,具有伯1碳原子或仲1碳原子和伯2碳原子的直链C₁₋₈烯基,烷氧基、聚亚烷基醚等。在某些实施方案中烃基可为甲基或乙基。在式1至3中,优选R²单独地在每次出现时为具有伯1碳原子或仲1碳原子和伯2碳原子的烷基,具有伯1碳原子或仲1碳原子和伯2碳原子的烯基,其中芳基键合到为3的碳原子或来自X的更多碳原子的烷芳基,有环烷基键合到为3的碳原子或来自X的更多碳原子的烷基,或聚亚烷基醚。在一些实施方案中R²单独地在每次出现时为具有伯1碳原子或仲1碳原子和伯2碳原子的直链C₁₋₈烷基,具有伯1碳原子或仲1碳原子和伯2碳原子的直链C₁₋₈烯基,烷氧基、聚亚烷基醚等。在一些实施方案中R²单独地在每次出现时为甲基或乙基。

[0074] 低玻璃化转变温度1,1-二取代的烯烃单体可包括、基本上由或完全由选自以下的一种或多种单体组成:亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯、亚甲基丙二酸乙基乙氧酯乙酯、亚甲基丙二酸己酯甲酯、亚甲基丙二酸二丁酯、亚甲基丙二酸二己酯、亚甲基丙二酸己酯乙酯、亚甲基丙二酸戊酯乙酯和亚甲基丙二酸二戊酯。优选地,第二聚合物嵌段包括约50重量%或更多(更优选约80重量%或更多,且最优选约90重量%或更多)的选自以下的一种或多种单体:亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯、亚甲基丙二酸乙基乙氧酯乙酯、亚甲基丙二酸己酯甲酯、亚甲基丙二酸二丁酯、亚甲基丙二酸二己酯、亚甲基丙二酸己酯乙酯、亚甲基丙二酸戊酯乙酯、亚甲基丙二酸二戊酯及其任何组合。

[0075] 将认识到,除所述一种或多种高玻璃化转变温度外,具有高玻璃化转变温度的聚合物或聚合物嵌段还可包括一种或多种低玻璃化转变温度单体。此类聚合物或聚合物嵌段中的低玻璃化转变温度单体的量应足够低,使得聚合物或聚合物嵌段的玻璃化转变温度为约25℃或更高,约35℃或更高,约50℃或更高,约80℃或更高,约100℃或更高,或约120℃或更高。此类嵌段中的低玻璃化转变温度单体的量可受聚合物/聚合物嵌段中的高玻璃化转变温度单体的玻璃化转变温度影响。优选地,此类聚合物/聚合物嵌段中的低玻璃化转变温度单体的总浓度为约30重量%或更低、约20重量%或更低、约10重量%或更低或约5重量%或更低。

[0076] 根据本文教导的嵌段共聚物可包括两个或更多个聚合物嵌段。例如,嵌段共聚物可具有2、3、4、5个或更多个嵌段。相邻聚合物嵌段(例如,A嵌段、B嵌段和任选地附加嵌段)具有不同单体,不同浓度的单体或两者。每个聚合物嵌段优选具有为约15或更高,更优选约30或更高且最优选约50或更高的聚合度。嵌段共聚物可为二嵌段共聚物或三嵌段共聚物。嵌段共聚物包括一个或多个A嵌段和或多个B嵌段。嵌段可在嵌段末端连接或一个嵌段可沿另一嵌段的长度放置。例如,嵌段共聚物可具有以下结构中的一种或多种:A-B、A-B-A、B-A-B、A-B-A-B、A-B-A-B-A或B-A-B-A-B。嵌段共聚物可包括不同于A嵌段和B嵌段的C嵌段。例如,嵌段共聚物可包括或由以下嵌段结构组成:A-B-C、A-C-B或C-A-B。

[0077] 嵌段共聚物可包括不可混溶的聚合物嵌段,使得嵌段共聚物在室温下具有多相。因而,嵌段共聚物可具有对应于第一聚合物嵌段的第一玻璃化转变温度和对应于第二聚合物嵌段的第二玻璃化转变温度。将认识到,可基于特定嵌段中所用的一种或多种单体和/或基于末端效应(包括嵌段中单体单元数量的效应)定制嵌段的玻璃化转变温度。为了说明的目的,聚合物嵌段基本上由或完全由下述物质组成:(1)亚甲基丙二酸二乙酯均聚物,预计

具有约25℃至约45℃(优选约30℃)的玻璃化转变温度,(2)亚甲基丙二酸茛酯甲酯,预计具有约145℃至约195℃(优选约151℃)的玻璃化转变温度,(3)亚甲基丙二酸甲酯甲氧基乙酯,预计具有约-15℃至约+10℃(优选约0℃)的玻璃化转变温度,(4)亚甲基丙二酸己酯甲酯,预计具有约-20℃至约10℃(优选约-5℃)的玻璃化转变温度,(5)亚甲基丙二酸二己酯,预计具有约-55℃至约-35℃(优选约-44℃)的玻璃化转变温度。可能制备具有多个玻璃化转变温度,诸如第一聚合物嵌段特有的第一玻璃化转变温度和第二聚合物嵌段特有的第二玻璃化转变温度的嵌段共聚物。在一些嵌段共聚物中,观察到单一玻璃化转变,表明形成单相,表明两个聚合物嵌段具有大体上相同的玻璃化转变温度(例如,相差约20℃或更低或约10℃或更低)或两者。

[0078] 嵌段共聚物可包括具有足够浓度的一种或多种高玻璃化转变温度单体(例如,高玻璃化转变温度1,1-二取代的烯烃单体)的嵌段,使得嵌段共聚物包括特征在于为约25℃或更高(优选约50℃或更高)的玻璃化转变温度的高玻璃化转变温度嵌段。高玻璃化转变温度嵌段优选具有约250℃或更低或约200℃或更低的玻璃化转变温度。嵌段共聚物可包括具有足够浓度的一种或多种低玻璃化转变温度单体(例如,低玻璃化转变温度1,1-二取代的烯烃单体)的嵌段,使得嵌段共聚物包括特征在于为约15℃或更低(优选约0℃或更低)的玻璃化转变温度的低玻璃化转变温度嵌段。低玻璃化转变温度嵌段优选具有约-100℃或更高或约-80℃或更高的玻璃化转变温度。

[0079] 根据本文教导的共聚物(例如,无规共聚物或嵌段共聚物)包括约2重量%至约98重量%的第一单体和约2重量%至约98重量%的第二单体,其中第一单体包括一种或多种1,1-二取代的烯烃单体(优选一种或多种1,1-二取代的乙烯单体)。共聚物可包括一种或多种附加单体。将认识到第二单体和/或附加单体可为1,1-二取代的烯烃单体或可为不是1,1-二取代的烯烃单体的单体。按共聚物的总重量计,共聚物中1,1-二取代的烯烃单体的总浓度可为约30重量%或更高、约50重量%或更高或约70重量%或更高。在一些实施方案中,共聚物大体上或完全由1,1-二取代的烯烃单体组成。例如,按共聚物的总重量计,共聚物中1,1-二取代的烯烃单体的总浓度可为约80重量%或更高、约90重量%或更高、约95重量%或更高、约98重量%或更高或约99重量%或更高。按共聚物的总重量计,第一单体优选以约10重量%或更高(例如,约20重量%或更高、约25重量%或更高、约30重量%或更高、约40重量%或更高、约50重量%或更高或约60重量%或更高)的浓度存在。按共聚物的总重量计,第一单体优选以约95重量%或更低,更优选约90重量%或更低,甚至更优选约85重量%或更低,且最优选约80重量%或更低的浓度存在。按共聚物的总重量计,第二单体优选以约5重量%或更高,更优选约10重量%或更高,甚至更优选约15重量%或更高,且最优选约20重量%或更高的浓度存在。按共聚物的总重量计,第二单体优选以约90重量%或更低(例如,约80重量%或更低、约75重量%或更低、约60重量%或更低、约50重量%或更低或约40重量%或更低)的浓度存在。第一单体可包括或基本上由根据本文教导的一种或多种高玻璃化转变温度单体组成。第二单体可包括、基本上由或完全由根据本文教导的一种或多种低玻璃化转变温度单体组成。

[0080] 包括根据本文教导的第一单体和第二单体的无规共聚物优选具有单一玻璃化转变温度(例如,即使在相同浓度下的第一单体的均聚物和第二单体的均聚物的混合物表现出多个玻璃化转变温度时)。均聚物可具有单一玻璃化转变温度,诸如图2对于亚甲基丙二

酸2-苯基-1-丙酯乙酯的均聚物 (T_g 为约59.4°C) 和图3对于亚甲基丙二酸苄酯甲酯 (T_g 为约146.9°C) 说明的那样。无规共聚物 (单体A和单体B的) 可在相应均聚物 (均聚物A和均聚物B) 的玻璃化转变之间具有一个或多个玻璃化转变温度 (优选单一玻璃化转变温度), 诸如图4说明的那样, 亚甲基丙二酸2-苯基-1-丙酯乙酯 (约50重量%) 和亚甲基丙二酸苄酯甲酯 (约50重量%) 的无规共聚物具有为约86.3°C的单一玻璃化转变温度。

[0081] 根据本文教导的聚合物可为无规共聚物和/或具有为无规共聚物的聚合物嵌段的嵌段共聚物。无规共聚物可包括主要单体 (例如, 以约50摩尔%或更高的浓度存在) 和通过聚合物链随机分布且浓度低于50摩尔%的次要单体。无规共聚物的特性通常将不同于完全由主要单体组成的均聚物的特性。例如, 随着次要单体的量从约0.5摩尔%增加到约49.5摩尔%, 无规共聚物的玻璃化转变温度可从主要单体特有的玻璃化转变温度转变为次要单体特有的玻璃化转变温度。当制备成无规共聚物时, 聚合物通常具有单一玻璃化转变温度 (例如, 即使在相同浓度下的主要单体的均聚物和次要单体的均聚物的混合物表现出多个玻璃化转变温度时)。

[0082] 根据本文教导的聚合物或聚合物嵌段可包括主要单体 (即, 按聚合物或聚合物嵌段的总重量计, 以约50重量%或更高的浓度存在的单体)。按聚合物的总重量和/或聚合物嵌段的总重量计, 主要单体可以约60重量%或更高、约70重量%或更高或约80重量%或更高或约90重量%或更高的浓度存在。聚合物或聚合物嵌段可包括一种或多种次要单体 (即, 按聚合物的总重量计, 按聚合物嵌段的总重量计, 或按两者, 以低于约50重量%的浓度存在的单体)。

[0083] 主要单体的均聚物可为半结晶聚合物。通常, 在制备无规共聚物 (或为无规共聚物的聚合物嵌段) 中添加了次要单体时, 次要单体将至少部分抑制主要单体结晶的能力, 产生具有不同于均聚物的特性诸如较低结晶度、较低弯曲模量、较低熔融温度或其任何组合的无规共聚物。例如, 无规共聚物中的次要单体和/或次要单体的量的选择可以这样进行, 使得无规共聚物具有降低 (即, 相对于主要单体的均聚物) 约5°C或更多, 约10°C或更多, 约15°C或更多, 或约20°C或更多的熔融温度。无规共聚物中的次要单体和/或次要单体的量的选择可以这样进行, 使得无规共聚物具有降低 (即, 相对于主要单体的均聚物) 约10%或更多, 约20%或更多, 约40%或更多, 或约60%或更多的结晶度。

[0084] 所述聚合物可以是至少包括第一聚合物嵌段和不同于第一聚合物嵌段的第二聚合物嵌段的嵌段共聚物。第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段关于以下特性中的一种或任何组合可以不同: 峰值熔融温度、终熔融温度、结晶度、玻璃化转变温度、弯曲模量、拉伸模量、断裂伸长率、阻气性能或粘附性能。例如, 第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段可具有相差约10°C或更多, 约20°C或更多, 约30°C或更多或约50°C或更多的熔融温度 (峰值熔融温度和/或终熔融温度)。将认识到, 一个聚合物嵌段可具有熔融温度而另一个聚合物嵌段可不含结晶聚合物, 以致不存在可测量的熔融温度。第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段可具有相差约10°C或更多、约20°C或更多、约30°C或更多或约40°C或更多的玻璃化转变温度。第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段可具有相差约10%或更多、约15%或更多、约20%或更多、约25%或更多或约30%或更多的结晶度。第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段可具有比率为约1.5或更高、约2或更高、约4或更高、约8或更高或约15或更高的模量 (例如, 弯曲模量、拉伸模量或两者)。第一聚合物嵌段和第二聚合物嵌段可具有为约2或更高、约3或更高、约4或更高或

约6或更高的断裂伸长率比率和/或拉伸强度比率。

[0085] 可以通过添加到第二单体中的第一单体(例如,为1,1-二取代的烯烃化合物的主要单体)的二价分数 $f(M1-M2)$ 加上添加到第一单体中的第二单体的二价分数 $f(M2-M1)$ 的浓度与统计无规共聚物的二价分数 $2X_{M1}(1-X_{M1})$ 的理论浓度的比率来计算无规共聚物中的嵌段度(即,嵌段指数或BI),其中 X_{M1} 为第一单体的摩尔分数:

$$[0086] \quad BI = (f(M1-M2) + f(M2-M1)) / (2X_{M1}(1-X_{M2}))$$

[0087] 按照定义,真正的统计无规共聚物具有为一(1.0)的BI。嵌段无规共聚物将具有较低浓度的M1-M2和M2-M1二价分数,并且BI将低于1.0。嵌段共聚物将具有极低浓度的M1-M2和M2-M1二价分数并且BI将远远低于1且接近于零。另一方面, $X_{M1} \geq 0.5$ 的交替共聚物将具有 $BI = 1 + (1/X_{M1})$ 。可以使用 ^{13}C NMR光谱法,使用通过引用整体并入本文的Yi-Jun Huang等在“Random Copolymers of Propylene Oxide and Ethylene Oxide Prepared by Double Metal Cyanide Complex Catalyst”,Chinese Journal of Polymer Science,20:5,2002,第453-459页中描述的类似峰值分配和技术测量二价分数的浓度和 X_{M1} 。

[0088] 优选的无规共聚物具有为约0.60或更高,更优选约0.70或更高,甚至更优选约0.75或更高,甚至更优选约0.80或更高,甚至更优选约0.85或更高,甚至更优选约0.90或更高,且最优选约0.95或更高的BI。优选的无规共聚物具有优选低于约 $1 + (0.8/X_{M1})$,更优选低于约 $1 + (0.5/X_{M1})$,甚至更优选低于约 $1 + (0.25/X_{M1})$,且最优选低于约 $1 + (0.10/X_{M1})$ 的BI,其中 X_{M1} 为共聚物中主要单体的摩尔分数且 X_{M1} 至少为0.5。

[0089] 在一些实施方案中,均聚物或无规共聚物包括足够浓度的一种或多种高玻璃化转变温度单体(例如,高玻璃化转变温度1,1-二取代的烯烃单体),使得聚合物为特征在于玻璃化转变温度为约25°C或更高(优选约50°C或更高)的高玻璃化转变温度聚合物。高玻璃化转变温度聚合物优选具有约250°C或更低或约200°C或更低的玻璃化转变温度。

[0090] 在一些实施方案中,均聚物或无规共聚物包括足够浓度的一种或多种低玻璃化转变温度单体(例如,低玻璃化转变温度1,1-二取代的烯烃单体),使得聚合物为特征在于玻璃化转变温度为约15°C或更低(优选约0°C或更低)的低玻璃化转变温度聚合物。低玻璃化转变温度聚合物优选具有约-100°C或更高或约-80°C或更高的玻璃化转变温度。

[0091] 两种或更多种不同的1,1-二取代的烯烃单体的组合可引起以下一种或多种特性的改善:搭接剪切强度(即,搭接剪切强度增加)、凝固时间(即,凝固时间减少)或耐久性(即,环境暴露后搭接剪切强度的保持力增加)。举例而言,具有缓慢凝固时间和高搭接剪切强度的第一单体与具有快速凝固时间和低搭接剪切强度的第二单体的组合,可产生具有快速凝固时间和高搭接剪切强度的改善组合的单体组合物。该组合物的凝固时间(例如,在窗户玻璃基板或涂覆有丙酮酸钠二次引发剂的冷轧钢材基板上)优选为约60分钟或更少,更优选约30分钟或更少,甚至更优选约10分钟或更少,且最优选约1分钟或更少。在室温下在窗户玻璃基板上固化24小时后的搭接剪切强度优选为约1MPa或更高,更优选约1.4MPa或更高,且最优选约1.6MPa或更高。在室温下在涂覆有丙酮酸钠二次引发剂的冷轧钢材基板上固化24小时后的搭接剪切强度优选为约3MPa或更高,更优选约5MPa或更高,甚至更优选约6MPa或更高,且最优选约8MPa或更高。在室温下在涂覆有丙酮酸钠二次引发剂的冷轧钢材基板上固化72小时后的搭接剪切强度优选为约8MPa或更高,更优选约8.5MPa或更高,甚至更优选约9MPa或更高,且最优选约9.5MPa或更高。

[0092] 搭接剪切强度样品通常根据ASTM D1002(在Instron上以50mm/分钟的速率测量剪切强度)使用包括约97重量%或更多的一种或多种1,1-二取代的烯烃单体的各种聚合物组合物制备。在室温下固化1小时、24小时和72小时后测量搭接剪切强度。然后测试固化72小时的一些样本在沸水中的耐久性约60-90分钟或在洗碗机环境中使用温度为约40℃的水和常用洗涤剂在循环10次后的耐久性。在一些研究中,采用使用乐泰玻璃胶(Loctite glass glue,一种商业销售的玻璃粘合剂)的对照。搭接剪切样品通常为零缝隙并且粘合线低。聚合物组合物的凝固时间通过组合物固化足以在剪切时支撑约4.54kg重量10秒钟的时间来测定。

[0093] 在一些实施方案中,所述聚合物是无长链分支的线性聚合物。

[0094] 在一些实施方案中,所述聚合物包括长支链。例如,所述聚合物可具有1、2、3、4、5、6条或更多条长支链。长链分支的量可足以使得一种或多种流变特性受显著影响(例如,溶液中的零剪切粘度、本体聚合物的零剪切粘度、熔体粘度或熔体流动速率)。例如,包括长链分支的聚合物的熔体流动速率(正如根据ASTM D1238所测量的)与具有相同单体和相同总分子量的线性聚合物相比,可改变10%或更多或25%或更多。长支链可具有为约3个或更多单体单元,优选约10个或更多单体单元的长度。长支链可以是来自链的主链一侧的分支。长支链可以在引发和/或终止聚合物反应时形成。包括长链分支的聚合物可以是包括3、4、5、6、7条或更多条连接在中心位置的臂的星形聚合物。例如,该聚合物可使用多官能亲核试剂制备。优选的星形聚合物具有大致相同长度的臂。例如,星形聚合物可具有分子量相差小于约50%,优选相差小于约30%,或相差小于约20%的两条臂。

[0095] 长链分支可以在聚合物引发期间,在聚合物增长期间(例如,使用小浓度的合适多官能单体)或在终止反应期间形成。如图9所示,可使用多官能引发剂形成长链分支。例如,多官能引发剂可为多官能胺,诸如JEFFAMINE 403。

[0096] 也可以使用多官能终止剂形成长链分支。多官能终止剂可以是能够与多个反应性链末端反应的任何终止剂。举例而言多官能终止剂可为多官能硅烷,诸如四氯硅烷。将认识到通过采用多官能引发剂和/或多官能终止剂,终止步骤可引起聚合物的交联。

[0097] 所述聚合物可用于包括一种或多种添加剂的聚合物组合物中,所述添加剂诸如抗氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、加工稳定剂、润滑剂、抗粘连剂、抗静电剂、防雾剂、溶剂、增塑剂、填料、抗静电剂、偶联剂(例如,对于填料而言)、交联剂、成核剂、抗粘连剂、消泡剂、颜料、着色剂、阻燃添加剂、助流剂、润滑剂、滑爽剂及聚合物化合领域已知的其它加工助剂。合适的阻燃剂可包括含卤素的阻燃剂和无卤素的阻燃剂。

[0098] 聚合物组合物可包含一种或多种其它填料,诸如填料颗粒(例如,纤维、粉末、珠粒、薄片、细粒等)。填料颗粒可为纤维(例如,具有大于10的最长方向与每个垂直方向的纵横比)。填料颗粒可为不是纤维的颗粒(例如,具有小于10、小于8或小于5的最长方向与垂直方向的纵横比)。填料可由有机材料和/或无机材料形成。有机填料的实例包括源自生物质的填料和源自聚合物的填料。无机填料包括非金属材料、金属材料 and 半导体材料。例如,填料颗粒可包括硅酸铝、氢氧化铝、氧化铝、氧化硅、硫酸钡、膨润土、氮化硼、碳酸钙(例如,活性碳酸钙、轻质碳酸钙或重质碳酸钙)、氢氧化钙、硅酸钙、硫酸钙、炭黑、粘土、棉屑、软木粉、硅藻土、白云石、硬质胶粉、玻璃、石墨、水滑石、氧化铁、铁金属颗粒、高岭土、云母、碳酸镁、氢氧化镁、氧化镁、磷化物、浮石、叶蜡石、绢云母、硅石、碳化硅、滑石、氧化钛、硅灰石、

沸石、氧化锆或其任何组合。填料颗粒可按约0.1重量%或更高、约1重量%或更高、约5重量%或更高或约10重量%或更高的浓度存在。填料颗粒可按约70重量%或更低、约50重量%或更低、约35重量%或更低或约25重量%或更低的浓度存在。填料颗粒优选具有为约1mm或更小、约0.3mm或更小、约0.1mm、约50 μm 或更小、约10 μm 或更小的一维、二维或三维。填料颗粒优选具有为约0.1 μm 或更大、约0.3 μm 或更大或约1 μm 或更大的一个、两个或三个尺寸。

[0099] 根据本文教导的聚合物组合物可包括用于调节最终聚合物的特性以供所需用途的增塑剂。可在聚合之前、期间或之后添加增塑剂。例如,在某些实施方案中,可随1,1-二取代的烯烃单体一起包括合适的增塑剂。通常,合适的增塑剂可包括用于改变粘合剂体系的流变特性的增塑剂,包括例如,直链和支链邻苯二甲酸烷基酯诸如邻苯二甲酸二异壬酯、邻苯二甲酸二辛酯和邻苯二甲酸二丁酯,以及部分氢化的萜烯、磷酸三辛酯、环氧增塑剂、甲苯-磺酰胺、氯化石蜡、己二酸酯、癸二酸酯(诸如癸二酸二甲酯)、蓖麻油、二甲苯、1-甲基-2-吡咯烷酮和甲苯。商用增塑剂诸如Solutia Inc. (St.Louis,MO)生产的HB-40也可以是合适的。

[0100] 当前教导的聚合物可以与一种或多种附加聚合物混合用于制备聚合物组合物。按聚合物组合物中聚合物的总重量计,聚合物组合物中聚合物的浓度可为约1重量%或更高、约5重量%或更高、约10重量%或更高、约20重量%或更高或约50重量%或更高。按聚合物组合物中聚合物的总重量计,所述聚合物可按约100重量%或更低、约95重量%或更低或约90重量%或更低或约60重量%或更低的浓度存在于聚合物组合物中。

[0101] 根据本文教导的聚合物和聚合物组合物可具有适于用已知的聚合物加工设备加工聚合物的一种或多种流变特性(例如,熔体指数、熔体流动速率、粘度、熔体强度等)。例如,可以使用挤压法、共挤压法、注射成型法、嵌入成型法、共注射成型法、压延法(例如,使用两个或更多个辊)、吹塑法、压塑法、热成型法、滚压法、喷涂法加工包括1,1-二取代的烯烃化合物的聚合物或聚合物组合物。例如,可通过具有螺杆和圆筒组件的加工装置供给聚合物材料(即,聚合物或聚合物组合物),其中在聚合物材料至少部分呈液态的温度下(例如,高于任何玻璃化转变温度和高于任何熔融温度)沿着螺杆传送聚合物材料。

[0102] 根据本文教导的聚合物优选粘附于以下一种或多种基板:铝、钢材、玻璃、硅或木材。例如,在分离有聚合物置于基板之间的两张基板时,基板的分离可导致聚合物的内聚破坏,其中一些聚合物留在基板表面。

[0103] 根据本文教导的聚合物和/或聚合物组合物可包装(例如,作为固体颗粒或作为液体)以供储存或运输。

[0104] 根据本文教导的聚合物和/或聚合物组合物可用于挤压、吹塑、注塑、热成型或压塑制品中,或作为涂层或粘合剂层涂到基板上。聚合物或聚合物组合物可用作粘合剂。例如,聚合物可用于压敏粘合剂组合物中。聚合物可用作涂层,诸如保护层。聚合物可用作基板上的底漆层。在一些实施方案中,将包括所述一种或多种1,1-二取代的烯烃单体的可聚合组合物涂覆到基板上并且在涂覆可聚合组合物之后进行聚合反应。

[0105] 对约0.5-1.0mg的样品使用差示扫描量热法测量熔融温度和玻璃化转变温度。按约10 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的速率加热样品,然后按约20 $^{\circ}\text{C}$ /分钟的速率冷却。

[0106] 使用凝胶渗透色谱法测定分子量。通过将聚合物溶于四氢呋喃(THF)中制备GPC样

品。将约25 μ L溶解的聚合物溶液注入流量为1mL/分钟的THF洗脱液中。采用具有5微米、高度交联的聚苯乙烯/二乙烯基苯基质颗粒的两根柱。设计这些柱以测量线性聚合物200至2,000,000的分子量。柱压为约65巴并且柱温为约35 $^{\circ}$ C。洗脱时间为30分钟。使用PMMA标准物校准该柱。因而,基于标准PMMA当量分子量,分子量的单位是相对的。

[0107] 使用定量NMR计算单体转化率。采用300MHz NMR。在NMR分析之前通过添加三氟乙酸淬灭乳液聚合样本的任何残余聚合反应。优选溶剂为DMSO-d₆,因其为极性非质子溶剂。将溶剂添加到乳液中时,水相和非水相变得可混溶。添加乙酸作为内标并且适于这些单体组合物。测量约6.45ppm下的双键强度以测定未转化单体的浓度。该双键对于对称单体诸如亚甲基丙二酸二乙酯和亚甲基丙二酸二丁酯而言为单线态,而其对于不对称单体诸如亚甲基丙二酸己酯甲酯而言为双线态。对每个样本运行四次NMR扫描,扫描间隔延迟20秒。

[0108] 除非另有说明,否则根据ASTM D3418-15按约10 $^{\circ}$ C/分钟的加热速率测量结晶度和熔融温度。

[0109] 除非另有说明,否则根据ASTM D3418-15按约20 $^{\circ}$ C/分钟的加热速率测量玻璃化转变温度。

[0110] 除非另有说明,否则根据ASTM D5225测量溶液粘度。

[0111] 除非另有说明,否则根据ASTM D445测量聚合物的动力粘度和运动粘度。

[0112] 实施例

[0113] 实施例1至62是使用如2015年7月1日提交的美国专利申请14/789,178号中描述的乳液聚合法制备的聚合物,(参见例如,通过引用并入本文的段落96至135和表1-7)。除非另有说明,否则所有单体均为高纯度单体,其具有约97摩尔%或更高的纯度;浓度为约0.05摩尔%或更低的杂质(包括二噁烷)和约0.1摩尔%或更低的有烯烃基团被羟烷基置换的类似杂质。

[0114] 实施例1是在约23 $^{\circ}$ C的温度下通过高纯度亚甲基丙二酸二乙酯的阴离子乳液聚合制备的聚合物。使用凝胶渗透色谱法表征该聚合物。使用PMMA标准物校准GPC并用于测量该聚合物的分子量分布。实施例1具有约15,579的数均分子量、约21,010的重均分子量和约1.36的多分散指数。

[0115] 除单体与活化剂的比率和/或活化剂的类型改变外,实施例2-6的制备类似于实施例1。

[0116] 表1中示出了实施例1至6的分子量分布。

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
活化剂						
苯甲酸钠	X	X	X			
1,1,3,3-四甲基胍				X		
吡啶					X	
硅酸钠						X
[0117] 单体与活化剂的比率	500:1	1000:1	100:1	100:1	100:1	100:1
聚合物特性						
单体向聚合物的转化率	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%
数均分子量	15,579	55,031	747	1,173	991	1,289
重均分子量	21,010	71,022	943	1,582	1,334	1,724
多分散指数	1.36	1.29	1.26	1.26	1.35	1.34

[0118] 实施例7-12是在约23℃的温度下使用不同的单体与活化剂比率,通过高纯度亚甲基丙二酸二乙酯的阴离子乳液聚合制备的聚合物。单体向聚合物的转化率为约100%。表2中列出了实施例7-12的分子量表征。

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
活化剂						
苯甲酸钠	X	X	X	X	X	X
表面活性剂						
SURFYNOL® 485	X	X	X	X	X	X
单体与活化剂的比率	1000:1	100:1	200:1	500:1	8000:1	16000:1
聚合物特性						
[0120] 单体向聚合物的转化率	≈100%	≈100%	≈100%	≈100%	≈100%	≈100%
数均分子量	4,161	9,442	7,290	6,939	3104	1226
重均分子量	13,535	18,605	17,782	18,038	5411	2237
多分散指数	3.25	2.5	2.43	2.60	1.94	1.82

[0121] 首先通过测量聚合物样本的初始粘度来评价冷冻/解冻稳定性。然后将聚合物样本置于温度为约-24℃的腔室内约17小时,然后转至约22℃的室温约7小时。这种24小时循环重复5次。在室温下约7小时后测量样本的粘度。还观察了样本沉降、胶凝或凝结的任何迹象,这将表明为不稳定的乳化体系。相反,未观察到沉降、胶凝或凝结的迹象表明为稳定的乳化体系。

[0122] 实施例13是数均分子量为约995并且通过乳液聚合制备的聚(亚甲基丙二酸二乙酯)(即,聚(DEMM))的样品。实施例13的初始粘度为约10-22cPs。5次冷冻/解冻循环后,样本

仍然具有为约10-22cPs的粘度。5次循环期间,没有沉降、胶凝或凝结的指征。

[0123] 实施例14是数均分子量为约2121并且通过乳液聚合制备的聚(亚甲基丙二酸二丁酯)(即,聚(DBMM))的样品。实施例14的初始粘度为约13-24cPs。5次冷冻/解冻循环后,样本仍然具有为约13-24cPs的粘度。5次循环期间,没有沉降、胶凝或凝结的指征。

[0124] 实施例15是数均分子量为约5018并且通过乳液聚合制备的聚(亚甲基丙二酸己酯)(即,聚(HMMM))的样品。实施例15的初始粘度为约15-25cPs。5次冷冻/解冻循环后,样本仍然具有为约15-25cPs的粘度。5次循环期间,没有沉降、胶凝或凝结的指征。

[0125] 实施例16是数均分子量为约25,000并且通过乳液聚合制备的聚(DEMM)的样品。测试该聚合物的冷冻/解冻稳定性。5次冷冻/解冻循环后,实施例16显示出沉降、胶凝或凝结的指征,并且不流动。

[0126] 实施例17、18、19、20和21是如表3所示,制备的数均分子量为25,345至498,003的聚(DEMM)的均聚物。向每份聚合物样品添加约0.05重量%的羟乙基纤维素稳定剂。5次冷冻/解冻循环后,没有沉降、胶凝或凝结的证据,并且最终粘度大体上未从初始粘度变化。

	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
数均分子量	25,345	50,989	125,129	209,039	498,003
[0127] 初始粘度, cPs	9 至 22	10 至 24	10 至 20	10 至 24	15 至 25
5次冷冻/解冻循环后的 粘度	11 至 25	12 至 24	10 至 20	12 至 24	12 至 23
5次冷冻/解冻循环后的 沉降/胶凝/凝结	无	无	无	无	无

[0128] 实施例22、23、24、26、26、27、28和29是在约23°C下使用不同的表面活性剂混合物,通过阴离子乳液聚合制备的。表4中示出了每个实施例的表面活性剂和表面活性剂的量。活化剂为苯甲酸钠并且按约100:1的单体与活性剂比率添加。表4中列出了95%和99%单体转化为聚合物(正如使用定量NMR光谱法所测量)的大致时间。反应持续4小时。表4中还列出了最终转化率。虽然添加DBSA可减缓反应速率,但添加少量的DBSA(例如,少于约1500ppm)可产生高聚合反应速率和具有窄分子量分布的聚合物。

表 4

	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29
Surfynol 485	2 重 量%	0 重 量%						
DBSA, ppm	0	500	1000	2000	3000	4000	5000	5000
数均分子量	6939	14109	2756	931	721	687	764	15579
[0129] 重均分子量	18038	17258	4104	1150	908	904	950	21010
多分散指数	2.60	1.22	1.49	1.24	1.26	1.32	1.24	1.35
单体转化 率, %(4 小时 后)	99.98	99.99	99.99	99.32	98.83	89.73	89.03	16.92
95%转化的时 间 (min)	<1	≈4	≈6	≈250	≈300	>480	>480	>480
99%转化的时 间(min)	≈7	≈7	≈8	≈400	>480	>480	>480	>480
[0130]								

[0131] 实施例30是在约23℃下使用甲基丙二酸二乙酯经由乳液聚合制备的均聚物。亚甲基丙二酸二乙酯单体与苯甲酸钠的摩尔比为约200:1。反应时间为约10分钟并且单体向聚合物的转化率高于99.9%。回收的聚合物具有大于50,000的重均分子量和约35℃的玻璃化转变温度。

[0132] 实施例31是除了用亚甲基丙二酸苄酯甲酯单体代替甲基丙二酸二乙酯单体并且引发剂为硅酸钠外,单体与活化剂摩尔比为约200:1,使用与实施例30相同的程序制备的均聚物。回收的聚合物具有大于50,000的重均分子量和约143℃的玻璃化转变温度。

[0133] 实施例32是除了用亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯单体代替甲基丙二酸二乙酯单体并且引发剂为硅酸钠外,单体与活化剂摩尔比为约200:1,使用与实施例30相同的程序制备的均聚物。回收的聚合物具有大于50,000的重均分子量和约0℃的玻璃化转变温度。

[0134] 实施例33是除了用亚甲基丙二酸己酯甲酯单体代替甲基丙二酸二乙酯单体并且引发剂为硅酸钠外,单体与活化剂摩尔比为约200:1,使用与实施例30相同的程序制备的。回收的聚合物具有大于50,000的重均分子量和约-34℃的玻璃化转变温度。

[0135] 均聚物实施例34是除了用亚甲基丙二酸二丁酯单体代替甲基丙二酸二乙酯单体并且表面活性剂为硅酸钠外,单体与活化剂摩尔比为约200:1,使用与实施例30相同的程序制备的。回收的聚合物具有大于50,000的重均分子量和约-44℃的玻璃化转变温度。

[0136] 均聚物实施例35是除了亚甲基丙二酸二乙酯单体与苯甲酸钠活化剂的摩尔比为约100:1外,使用与实施例30相同的程序制备的。在制备实施例35中,使用约400rpm的混合速度搅拌溶液。混合时间为约1小时。使用动态光散射测量所得乳液。聚合物颗粒具有约1.81的折射率。数均粒度为约28.6μm,标准偏差为约7.6μm。均聚物实施例36是除了混合速度增加到约1500rpm外,使用与实施例35相同的程序制备的。所得聚合物颗粒具有约1.81的折射率,约6.44μm的平均粒度,标准偏差为约3.31μm。均聚物实施例37是除了使用约40kHz频率的超声处理实现搅拌外,使用与实施例35相同的程序制备的。所得聚合物颗粒具有约1.81的折射率,约0.48μm的平均粒度,标准偏差为约0.09μm。表5中总结了H-1至H-6的均聚

物结果。

	实施例 30	实施例 31	实施例 32	实施例 33	实施例 34
单体	DEMM	FMMM	MMOEM M	HMMM	DBMM
[0137] 聚合物类型	均聚物	均聚物	均聚物	均聚物	均聚物
重均分子 量, Mw	>50,000	>50,000	>50,000	>50,000	>50,000
玻璃化转变 温度, °C	35	143	0	-34	-44
单体转化率	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%	>99.9%

[0138] 实施例38是两种均聚物的混合物,均聚物实施例30和均聚物实施例31一起按两种均聚物1:1的重量比溶于二氯甲烷中。然后通过添加体积为溶剂体积约4倍的甲醇(在约-25℃下)使聚合物混合物从溶液中沉淀。用甲醇和己烷的1:1混合物(在约-25℃下)进一步洗涤沉淀的聚合物。所得聚合物混合物具有约45℃和约137℃的两个玻璃化转变温度。

[0139] 实施例39是两种均聚物,即均聚物实施例30和均聚物实施例32的混合物。除用均聚物实施例32代替均聚物实施例31外,使用如以上对实施例38描述的相同方法制备聚合物混合物。所得聚合物混合物具有约28℃和约12℃的两个玻璃化转变温度。

[0140] 实施例40是两种均聚物,即均聚物实施例30和均聚物实施例33的混合物。除用均聚物实施例33代替均聚物实施例31外,使用如以上对实施例38描述的相同方法制备聚合物混合物。所得聚合物混合物具有约25℃和约-25℃的两个玻璃化转变温度。

[0141] 实施例41是两种均聚物,即均聚物实施例30和均聚物实施例34的混合物。除用均聚物实施例34代替均聚物实施例31外,使用如以上对实施例38描述的相同方法制备聚合物混合物。所得聚合物混合物具有约-5℃的单一玻璃化转变温度。

[0142] 实施例42是两种均聚物,即均聚物实施例31和均聚物实施例32的混合物。除用均聚物实施例31代替均聚物实施例30,并且用均聚物实施例32代替均聚物实施例31外,使用如以上对实施例38描述的相同方法制备聚合物混合物。所得聚合物混合物具有约131℃和约10℃的两个玻璃化转变温度。

[0143] 实施例43是两种均聚物,即均聚物实施例31和均聚物实施例33的混合物。除用均聚物实施例31代替均聚物实施例30,并且用均聚物实施例33代替均聚物实施例31外,使用如以上对实施例38描述的相同方法制备聚合物混合物。所得聚合物混合物具有约132℃和约-14℃的两个玻璃化转变温度。

[0144] 实施例44是两种均聚物,即均聚物实施例31和均聚物实施例34的混合物。除用均聚物实施例31代替均聚物实施例30,并且用均聚物实施例34代替均聚物实施例31外,使用如以上对实施例38描述的相同方法制备聚合物混合物。所得聚合物混合物具有约129℃和约-33℃的两个玻璃化转变温度。

[0145] 实施例45是两种均聚物,即均聚物实施例32和均聚物实施例33的混合物。除用均聚物实施例32代替均聚物实施例30,并且用均聚物实施例33代替均聚物实施例31外,使用如以上对实施例38描述的相同方法制备聚合物混合物。所得聚合物混合物具有约-7℃和

约-25℃的两个玻璃化转变温度。

[0146] 实施例46是两种均聚物,即实施例32和实施例34的均聚物的混合物。除用均聚物实施例32代替均聚物实施例30,并且用均聚物实施例33代替均聚物实施例31外,使用如以上对实施例38描述的相同方法制备聚合物混合物。所得聚合物混合物具有约-9℃和约-36℃的两个玻璃化转变温度。

[0147] 实施例47是两种均聚物,即均聚物实施例33和均聚物实施例34的混合物。除用均聚物实施例33代替均聚物实施例30,并且用均聚物实施例34代替均聚物实施例31外,使用如以上对实施例38描述的相同方法制备聚合物混合物。所得聚合物混合物具有约-37℃的单一玻璃化转变温度。

[0148] 实施例48、49、50、51、52、53、54、55、56和57是如表6中所列,除了用1:1重量比的单体1和单体2代替甲基丙二酸二乙酯外,根据实施例30均聚物的方法制备的无规共聚物。所得聚合物是重均分子量为50,000或更高并且单体向聚合物的转化率高于99.9重量%的无规共聚物。每种无规共聚物具有如表6所示的单一玻璃化转变温度。

实施例编号	单体 1	单体 2	玻璃化转变温度, °C
实施例 48	亚甲基丙二酸二乙酯	亚甲基丙二酸苄酯甲酯	88
实施例 49	亚甲基丙二酸二乙酯	亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯	17
实施例 50	亚甲基丙二酸二乙酯	亚甲基丙二酸己酯甲酯	1
[0149] 实施例 51	亚甲基丙二酸二乙酯	亚甲基丙二酸二丁酯	-4
实施例 52	亚甲基丙二酸苄酯甲酯	亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯	72
实施例 53	亚甲基丙二酸苄酯甲酯	亚甲基丙二酸己酯甲酯	55
实施例 54	亚甲基丙二酸苄酯甲酯	亚甲基丙二酸二丁酯	50
实施例 55	亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯	亚甲基丙二酸己酯甲酯	-16
[0150] 实施例 56	亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯	亚甲基丙二酸二丁酯	-22
实施例 57	亚甲基丙二酸己酯甲酯	亚甲基丙二酸二丁酯	-38

[0151] 实施例58是通过使第一聚合物嵌段、第二聚合物嵌段和第三聚合物嵌段依序聚合而制备的嵌段共聚物。除了将单体的量减少到实施例30中采用的单体的约三分之一外,如以上对均聚物实施例30所述制备第一聚合物嵌段。制备第一聚合物嵌段后,取出聚合物样品(实施例58,阶段1),如上所述,用约500ppm三氟乙酸淬灭,沉淀并洗涤用于分析。通过向

乳液中添加第二单体(亚甲基丙二酸苄酯甲酯)使剩余聚合物进一步聚合以形成基本上由第二单体组成的第二聚合物嵌段。第二单体的量为实施例30中所用总单体的约三分之一。制备第二聚合物嵌段后,取出二嵌段聚合物样品(实施例58,阶段2),用约500ppm三氟乙酸淬灭,沉淀并洗涤用于分析。通过向乳液中添加附加量的第一单体使剩余聚合物进一步聚合以聚合基本上由第一单体组成的第三聚合物嵌段。第三单体的量为实施例30中采用的单体的约三分之一。用约500ppm三氟乙酸淬灭所得三嵌段共聚物(实施例58阶段3),沉淀并洗涤。

[0152] 实施例59、60和61是除了分别用亚甲基丙二酸甲基甲氧酯乙酯、亚甲基丙二酸己酯甲酯和亚甲基丙二酸二丁酯代替亚甲基丙二酸苄酯甲酯第二单体外,根据以上对实施例58描述的方法制备的嵌段共聚物。

[0153] 表7中列出了在三个阶段(单嵌段、二嵌段和三嵌段)中的每一个结束时实施例58、59、60和61的特性。

		实施例 58	实施例 59	实施例 60	实施例 61
阶段 1 后(单嵌段)					
[0154]	单体(第一嵌段)	DEMM	DEMM	DEMM	DEMM
	转化率, 重量%	> 99.9	> 99.9	> 99.9	> 99.9
	Mn	16167	16191	16103	16093
	多分散指数	1.3	1.3	1.3	1.3
	玻璃化转变温度, °C	34	35	35	34
阶段 2 后(二嵌段)					
	单体(第二嵌段)	FMMM	MMOEMM	HMMM	DBMM
	转化率, 重量%	> 99.8	> 99.9	> 99.9	> 99.8
	Mn	29384	31903	30789	28263
	多分散指数	2.1	1.9	1.8	2.0
[0155]	玻璃化转变温度, °C	48 和 132	8 和 27	-26 和 23	-8
阶段 3 后(三嵌段)					
	单体(第三嵌段)	DEMM	DEMM	DEMM	DEMM
	转化率, 重量%	> 99.8	> 99.8	> 99.9	> 99.7
	Mn	44102	45093	44387	42561
	多分散指数	2.9	2.4	2.2	2.6
	玻璃化转变温度, °C	38 和 125	15 和 33	-9 和 32	10

[0156] 实施例62. 通过在约700rpm下混合约67.98份去离子水、约0.03份4-十二烷基苯磺酸和约2.00份乙氧基化2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇制备压敏胶粘乳液组合物。按约0.42份(对于约200:1的单体与活化剂摩尔比而言)添加硅酸钠活化剂于去离子水中的10%溶液并且在约1,000rpm下混合。大量添加约27.75份亚甲基丙二酸己酯甲酯单体并且在约1,000rpm下连续混合。聚合反应完成后,将乳液涂覆到钢板上并通过蒸发去除水分。所得聚合物为压敏粘合剂并且作为聚合物的结果具有代表性粘性。当添加交联剂并且使PSA材料粘附到钢板上时,大体上无聚合物在涂覆和去除第二基质时从钢板上移除。PSA材料在5次冷冻/解冻循环后具有良好的稳定性。

[0157] 实施例63至88是使用如2015年7月28日提交的美国专利申请14/810,741号中描述的溶液聚合法制备的聚合物, (参见例如, 通过引用并入本文的段落96至124和表1-5)。本文采用的1,1-二取代的烯烃化合物是具有97重量%或更高纯度的高纯度单体。单体仅有微量杂质并因此对聚合(阴离子或自由基聚合)稳定或在例如用活化剂引发溶液聚合之前被提供有足够稳定剂包装(例如, 约10ppm甲磺酸和100ppm氢醌单甲醚)以防聚合。除非另有说明, 否则聚合反应的反应时间为约1小时或更少。

[0158] 实施例63. 亚甲基丙二酸苜酯甲酯(F3M)在溶液中聚合。溶剂为四氢呋喃。为圆底烧瓶装入约9.0的四氢呋喃和约1.0g的亚甲基丙二酸苜酯甲酯。用磁力搅拌器搅拌混合物约5分钟。然后向烧瓶中添加四甲基胍(TMG)以激活聚合反应。单体(F3M)与活化剂(TMG)的摩尔比为约1000(即, 1000:1)。聚合反应在约23°C的温度下持续约1小时。聚合物使用凝胶渗透色谱法(GPC)和差示扫描量热法(DSC)。在反应结束时NMR光谱法显示无可测量的残留单体存在。GPC表明该聚合物在分子量上具有约2000的第一峰值并且在分子量上具有约60,000的第二峰值。该聚合物具有约1.43的多分散指数。该聚合物的玻璃化转变温度为约151°C。在亚甲基丙二酸苜酯甲酯的均聚中, 通过改变反应条件、单体纯度、活化剂浓度和反应温度, 可使聚合物的分子量分布在约1至8之间变化并且聚合物的玻璃化转变可增加高达约190°C(例如, 当重均分子量较高时)。

[0159] 实施例64是除了单体为亚甲基丙二酸对-薄荷基甲酯(4M)外, 根据实施例63的方法制备的。所得聚合物具有约126°C的玻璃化转变温度。数均分子量为约40,000。亚甲基丙二酸对-薄荷酯甲酯的均聚可产生具有高达约145°C的玻璃化转变温度的聚合物(例如, 通过采用产生更高重均分子量的工艺条件)。

[0160] 实施例65是在溶液中制备的亚甲基丙二酸二乙酯的聚合物。单体(DEMM)与活化剂(TMG)的摩尔比为约2000:1。反应1小时后, 通过添加约0.2ml三氟乙酸终止聚合。使用凝胶渗透色谱法测量所得聚合物的分子量分布并于表8中示出了结果。

[0161] 实施例66是除了对应于约4000:1的单体与活化剂摩尔比将活化剂的量减少至约36微升外, 根据制备实施例65的方法制备的。实施例67是除了对应于约8000:1的单体与活化剂摩尔比将活化剂的量减少至约18微升外, 根据制备实施例65的方法制备的。实施例68是除了对应于约16000:1的单体与活化剂摩尔比将活化剂的量减少至约9微升外, 根据制备实施例65的方法制备的。实施例69是除了对应于约32000:1的单体与活化剂摩尔比将活化剂的量减少至约4.5微升外, 根据制备实施例65的方法制备的。

[0162] 实施例70. 使用苯甲酸钾和0.428g冠醚(18-冠6)于10mL二氯甲烷中通过1,1-二取代的烯烃的阴离子溶液聚合制备实施例70。苯甲酸钾与冠醚的摩尔比为约1:2。据信冠醚可有助于使苯甲酸钾溶解于DCM中。聚合物具有约405,700的重均分子量和约198,000的数均分子量。

表 8. 活化剂浓度对分子量分布的影响

	实施例 65	实施例 66	实施例 67	实施例 68	实施例 69
DEMM, g	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
THF, g	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
[0163] 于亚甲基氯中的 1% TMG, μ l	75	35.5	18	9	4.5
DEMM:TMG	2000:1	4000:1	8000:1	16000:1	32000:1
Mn(道尔顿)	49,000	55,000	96,000	339,000	1,080,000
Mw(道尔顿)	259,000	252,000	334,000	642,000	2,068,000
PDI=Mw/Mn	5.4	4.6	3.5	1.9	1.9

[0164] 通过在低温下使亚甲基丙二酸二乙酯聚合来制备实施例71。在约-78℃下于Schlenk烧瓶装置中进行聚合。溶剂为四氢呋喃。活化剂为仲丁基锂并且作为于环己烷中的1.5M溶液提供。使用干冰/丙酮冷冻混合物维持反应温度。单体与活化剂的摩尔比为约1000:1。反应持续约20分钟,然后通过添加甲醇和三氟乙酸终止。在聚合约2分钟、6分钟、10分钟和20分钟时取出等分试样。使用凝胶渗透色谱法测量每份等分试样的分子量分布。表9中给出了结果。

表 9.

	实施例 71 2 分钟	实施例 71 6 分钟	实施例 71 10 分钟	实施例 71 20 分钟
[0165] Mn, 道尔顿	12,750	20,980	36,940	41,280
多分散指数	2.2	1.8	1.2	1.2

[0166] 实施例72.1,1-二取代的烯烃的阴离子聚合可表征为活性聚合。在实施例72中,除最初添加到四氢呋喃溶剂中的亚甲基丙二酸二乙酯的量为约0.25g外,重复实施例71的过程。在聚合反应期间,每2分钟取出一小份等分试样并且再向反应烧瓶中添加0.25g单体。所述过程持续约10分钟,直至聚合物开始从溶剂中沉淀出来。选择所采用的活化剂的量,使得在第一次注射时添加的单体的量(即,0.25g)与活化剂的摩尔比为约1000:1。通过凝胶渗透色谱法测量的分子量近线性增加:

时间(分钟)	0	4	6	8	10
[0167] Mn(道尔顿)	0	48,000	75,000	100,000	130,000

[0168] 除增加活化剂的量,使得总单体与活化剂的摩尔比为约100:1外,和实施例72一样制备实施例73。同样,聚合物随着每次额外装入单体而持续生长。

时间(分钟)	2	4	6	8	10
[0169] Mn(道尔顿)	8,000	22,000	41,000	58,000	81,000

[0170] 实施例74是使用溶液聚合制备的无规共聚物。使用用于实施例65的方法,有以下变化:(1)用1g的(P3M)和1g的(H3M)代替2g的DEMM;及(2)调节1%TMG活化剂溶液的量,使得

总单体与活化剂的摩尔比为约1000:1。聚合反应是在约23°C下。使用凝胶渗透色谱法和差示扫描量热法表征聚合物。所得聚合物是具有约27.5°C的单一玻璃化转变温度的无规共聚物。数均分子量为约7,104道尔顿,且重均分子量为约16,343道尔顿,产生为约2.3的多分散指数,PDI。

[0171] 实施例75、76和77是包括为1,1-二取代的烯烃单体的第一单体和为第二1,1-二取代的烯烃单体的第二单体的无规共聚物。实施例75、76和77是使用实施例74的方法制备的,除(1)四氢呋喃的量为约9g,并且(2)用亚甲基丙二酸己酯甲酯(HM3)和亚甲基丙二酸二乙酯(DEMM)代替所述单体,HM3与DEMM的比率分别为75:25、50:50和25:75,单体总计1g外。通过差示扫描量热法表征聚合物。

[0172] 实施例78,是除了单体为1g亚甲基丙二酸己酯甲酯单体外,根据实施例75的方法制备的均聚物。表10中示出了实施例75、76、77和78的结果。这些实施例各自具有单一玻璃化转变温度,表明75、76和77为无规共聚物。

	实施例 78 (均聚物)	实施例 75	实施例 76	实施例 77
[0173] H3M, g	1.0	0.25	0.5	0.5
DEMM, g	0.0	0.25	0.25	0.5
Mn(道尔顿)	33,400	39,300	48,130	160,800
玻璃化转变温度, °C	-19.7°C	6.6°C	-0.4°C	-34.6°C
单体向聚合物的转化率	≈100%	≈100%	≈100%	≈100%

[0174] 实施例79是具有四个聚合物嵌段的嵌段共聚物,四个聚合物嵌段包括第一均聚物的2个聚合物嵌段(A嵌段)和第二均聚物的2个聚合物嵌段(B嵌段)。嵌段共聚物具有结构:A-B-A-B,其中每个A和B均为聚合物嵌段。嵌段A由亚甲基丙二酸2-苯丙酯甲酯组成。嵌段B由亚甲基丙二酸己酯甲酯组成。用酸溶液使Schlenk烧瓶钝化,用亚甲基氯冲洗,并于烘箱内干燥。将约18g四氢呋喃置于Schlenk烧瓶中。然后向烧瓶中添加约0.25g单体A。然后用橡胶隔膜为烧瓶加盖并且一半浸入温度为约-78°C的丙酮和干冰浴中。在烧瓶上抽真空,然后允许用氮气回填(back fill)。重复真空/氮气回填至少3次。使用涂有PTFE的磁力搅拌棒混合溶液。使用气密性微升注射器,添加仲丁基锂作为活化剂。选择活化剂的量,使得初始单体与活化剂的摩尔比为约1000:1。反应约5分钟后,取出一小份等分试样。用三氟乙酸淬灭该等分试样并且使用凝胶渗透色谱法测量等分试样的分子量分布。还使用NMR光谱法表征等分试样。然后通过使用注射器将约0.25g单体B注入烧瓶内并且反应约5分钟,继续聚合。然后在使用注射器向烧瓶中添加第三份量的单体(0.25g单体A)并且反应约5分钟之前从烧瓶中取出第二等分试样。然后在使用注射器向烧瓶中添加第四份量的单体(0.25g单体B)并且反应约5分钟之前从烧瓶中取出第三等分试样。然后取出第四等分试样。像第一等分试样那样处理每份等分试样(即,淬灭,然后通过GPC和NMR表征)。表11中示出了每份等分试样的结果。分离最终嵌段共聚物并且使用差示扫描量热法表征。

表 11. 实施例 79(中间阶段的嵌段共聚物样品)的特性

	实施例 79 第 1 等分试 样	实施例 79 第 2 等分试 样	实施例 79 第 3 等分试 样	实施例 79 第 4 等分试 样
[0175] 单体 A, g	0.25	0.25	0.5	0.5
单体 B, g		0.25	0.25	0.5
Mn, 道尔顿	28,156	41,147	59,243	67,400
多分散指数	1.06	1.07	1.06	1.07
单体向聚合物的 转化率	≈100%	≈100%	≈100%	≈100%

[0176] 根据实施例69的方法使用四氢呋喃作为溶剂制备实施例80。所得聚合物具有为约2,000,000道尔顿的数均分子量。实施例81是除溶剂为庚烷外,根据实施例80的方法制备的。所得聚合物具有为约500,000道尔顿的数均分子量。实施例82是除溶剂为甲苯外,根据实施例80的方法制备的。所得聚合物具有为约200,000道尔顿的数均分子量。实施例83是除溶剂为二甲氧基乙烷外,根据实施例80的方法制备的。所得聚合物具有为约700,000道尔顿的数均分子量。实施例84是除溶剂为二氯甲烷外,根据实施例80的方法制备的。所得聚合物具有为约150,000道尔顿的数均分子量。

[0177] 实施例85和实施例86是除了单体为亚甲基丙二酸对-薄荷基甲酯(4M)并且单体与活化剂的摩尔比为约100:1(对于实施例85而言)和约1000:1(对于实施例86而言)外,根据实施例63的方法制备的均聚物。实施例85中采用的单体具有约94.1重量%的纯度并且实施例86中采用的单体具有约98.23重量%的纯度。实施例85具有为约6,700道尔顿的数均分子量、约17,400道尔顿的重均分子量、约2.60的多分散指数和约83°C的玻璃化转变温度。实施例86具有为约1,451,800道尔顿的数均分子量、约2,239,300道尔顿的重均分子量、约1.62的多分散指数和约145°C的玻璃化转变温度。

[0178] 实施例87和实施例88是除了单体为亚甲基丙二酸苜蓿酯甲酯(F3M)并且单体与活化剂的摩尔比为约100:1,使用实施例63的方法制备的均聚物。实施例87中采用的单体具有为约92.8重量%的纯度并且实施例88中采用的单体具有为约98.6重量%的纯度。实施例87具有为约40,300道尔顿的重均分子量和约136°C的玻璃化转变温度。实施例88具有为约290,800道尔顿的重均分子量和190°C的玻璃化转变温度。

[0179] 通过用多官能引发剂JEFFAMINE 403,使亚甲基丙二酸二乙酯聚合制备实施例89。图9中示出了JEFFAMINE 403的代表性结构。溶液中形成的所得聚合物的粘度高于对用类似量的TMG引发剂(其仅具有一个引发位点)聚合的聚(亚甲基丙二酸二乙酯)所观察到的粘度。实施例89代表在聚合物中的支化。实施例89无法过滤用于GPC。据信这是高度支化的结果。

[0180] 实施例90是在千克级反应器中通过使亚甲基丙二酸二乙酯均聚制备的。通过在甲醇中沉淀为所得聚合物清除任何残留单体。然后碾碎聚合物并压缩成型为棒状,用于使用动态力学分析进行测试。图10中示出了实施例90的动态力学分析(DMA)。

[0181] 实施例LS-1、LS-2、LS-3和LS-4是通过将单一单体涂覆到窗户玻璃基板上并且在室温下固化/聚合24小时制备的搭接剪切强度样品。实施例LS-1、LS-2、LS-3和LS-4的单体分别为亚甲基丙二酸二乙酯、亚甲基丙二酸二甲酯、亚甲基丙二酸甲氧基乙酯和亚甲基丙

二酸己酯甲酯。通常根据ASTM D1002测量搭接剪切强度(在Instron上以50mm/分钟的速率测量剪切强度)。所得聚合物为均聚物。还测试样本以测定聚合/粘附力足以支撑4.54kg重量时的凝固时间。下表中总结了结果:

单体	实施例 LS-1	实施例 LS-2	实施例 LS-3	实施例 LS-4
亚甲基丙二酸二乙酯, 重量%	100			
亚甲基丙二酸二甲酯, 重量%		100		
亚甲基丙二酸甲氧基乙酯, 重量%			100	
亚甲基丙二酸己酯甲酯, 重量%				100
测试结果				
24 小时后的搭接剪切强度, 零 缝隙, MPa	1.0	1.3	2.9	0.6
破坏模式	粘合剂	粘合剂	基板+粘 合 剂	粘性/湿润
凝固速率(缓慢; 中等; 快速)	快速	快速	中等	缓慢

[0183] 实施例LS-5、LS-6、LS-7和LS-8是用通常快速凝固的单体(例如,亚甲基丙二酸二乙酯或亚甲基丙二酸二甲酯)和凝固更慢、性能更高的单体(例如,亚甲基丙二酸己酯甲酯或亚甲基丙二酸乙酯甲酯)的混合物制备的搭接剪切强度样品。使用对实施例LS-1描述的方法进行测试。下表中总结了结果:

单体	实施例 LS-5	实施例 LS-6	实施例 LS-7	实施例 LS-8
亚甲基丙二酸二乙酯, 重 量%	80	60	70	
亚甲基丙二酸二甲酯, 重 量%				70
亚甲基丙二酸乙酯甲酯, 重量%			30	30
亚甲基丙二酸己酯甲酯, 重量%	20	40		
测试结果				
24 小时后的搭接剪切强 度, 零缝隙, MPa	1.9	2.5	3.0	2.0
破坏模式	粘合剂	粘合剂	基板	基板+粘 合 剂
凝固速率(缓慢; 中等; 快速)	快速	中等	快速	快速

[0185] 在室温下固化72小时后,还通过将固化样本置于沸水中测试了实施例LS-6的耐久性。类似地制备使用乐泰玻璃粘合剂制备的实施例LS-9并在室温下固化72小时。实施例LS-9在沸水中约60-90分钟后破坏。实施例LS-6即使浸入沸水中6小时后也未破坏。6小时后停止测试。使用洗涤剂和温度为约40℃的水在洗碗机环境中测试实施例LS-6和LS-9,循环10

次。在洗碗机环境中循环10次后,实施例LS-9具有仅为约0.6MPa的搭接剪切强度,而实施例LS-6具有为约1.4MPa的搭接剪切强度。

[0186] 在冷轧钢材上制备实施例LS-10、LS-11、LS-12、LS-13、LS-14、LS-15、LS-16、LS-17和LS-18。用0.1重量%丙酮酸钠于乙醇中的溶液处理冷轧钢材的表面。蒸发乙醇后,丙酮酸钠留在表面上并且可起到引发剂的作用。正如在LS-1中所描述的,用下表中描述的单体和单体混合物制备和测试搭接剪切强度样品。表中示出了搭接剪切强度结果。固化72小时后,单体混合物产生了与任一单体在单独固化时相比提供更高搭接剪切强度的共聚物。

单体	实施例 LS-10	实施例 LS-11	实施例 LS-12	实施例 LS-13	实施例 LS-14
亚甲基丙二酸二乙酯, 重量%	100		25	50	75
亚甲基丙二酸苄酯乙酯, 重量%		100	75	50	25
[0187] 测试结果					
24 小时后的搭接剪切强度, 零缝隙, MPa	8.2	0	7.3	8.5	8.4
72 小时后的搭接剪切强度, 零缝隙, MPa	7.4	5.9	13.6	11.4	9.1
凝固速率(缓慢; 中等; 快速)	快速	缓慢	中等	中等	中等

单体	实施例 LS-10	实施例 LS-15	实施例 LS-16	实施例 LS-17	实施例 LS-18
亚甲基丙二酸二乙酯, 重量%	100		25	50	75
亚甲基丙二酸苯丙酯, 重量%		100	75	50	25
[0188] 测试结果					

24 小时后的搭接剪切强度, 零缝隙, MPa	8.2	1.7	6.8	6.7	7.5
72 小时后的搭接剪切强度, 零缝隙, MPa	7.4	8.4	11.4	10.2	9.7
凝固速率(缓慢; 中等; 快速)	快速	缓慢	中等	中等	中等

[0190] 在其它‘按需反应’体系例如涂层的情况下也观察到此类性能协同效应。用单体掺合物制备涂层的典型程序类似于上述丙酮酸钠引发的搭接剪切。此处选择的引发剂溶液是于丁基溶纤剂中的0.1%苯甲酸钠。使用迈耶棒#10 (Meyer rod#10) 将引发剂溶液吸取在冷轧钢板上。通过将板暴露于80°C 5分钟使溶剂蒸发。用在这种情况下起到引发剂作用的苯甲酸钠均匀涂布钢材基板。此后, 使用迈耶棒#10将单体或单体掺合物吸取在预先引发的钢材基板上。使单体在室温下固化24小时。根据这种程序制备实施例C1、C2、C3、C4、C5和C6。完全

固化后评价诸如交叉阴影线粘附力(cross hatch adhesion)、180°弯曲挠性和耐溶剂性(MEK擦拭的次数)等特征。在下表中说明了各种单体的组合的结果。

单体	实施例 C-1	实施例 C-2	实施例 C-3	实施例 C-4	实施例 C-5	实施例 C-6
亚甲基丙二酸二乙酯, 重量%	100		80	60	80	80
亚甲基丙二酸己酯甲酯, 重量%		100	20	40		
1,6 己二醇双官能 DEMM, 重量%					20	
苯二甲醇双官能 DEMM, 重量%						20
测试结果						
粘附力(优、良、差)	差	粘性	良	优	差	差
180°弯曲挠性	无挠性	挠性	中等挠性	挠性	无挠性	无挠性
耐溶剂性 (MEK 擦拭的次数)						
	<10	<5	<10	<5	70	>100
固化时间(缓慢; 中等; 快速)						
	快速	缓慢	快速	中等	中等	中等

[0193] 通常预计在使用极性非质子溶剂时数均分子量是最高的。通常预计在使用非极性溶剂时会获得更低的数均分子量。

[0194] 附图的参考符号

[0195] 40 在NMR光谱仪上约6.45ppm (对应于亚甲基丙二酸二乙酯的反应性双键峰值)

[0196] 42 在NMR光谱仪上约0ppm-内部参考

[0197] 50 GPC峰值和计算面积

[0198] 52 重均分子量 (Mw)

[0199] 54 基于PMMA标准的校准曲线 (分子量v. 保留时间)

[0200] 56 最低分子量校准 (200道尔顿)

[0201] 58 GPC曲线

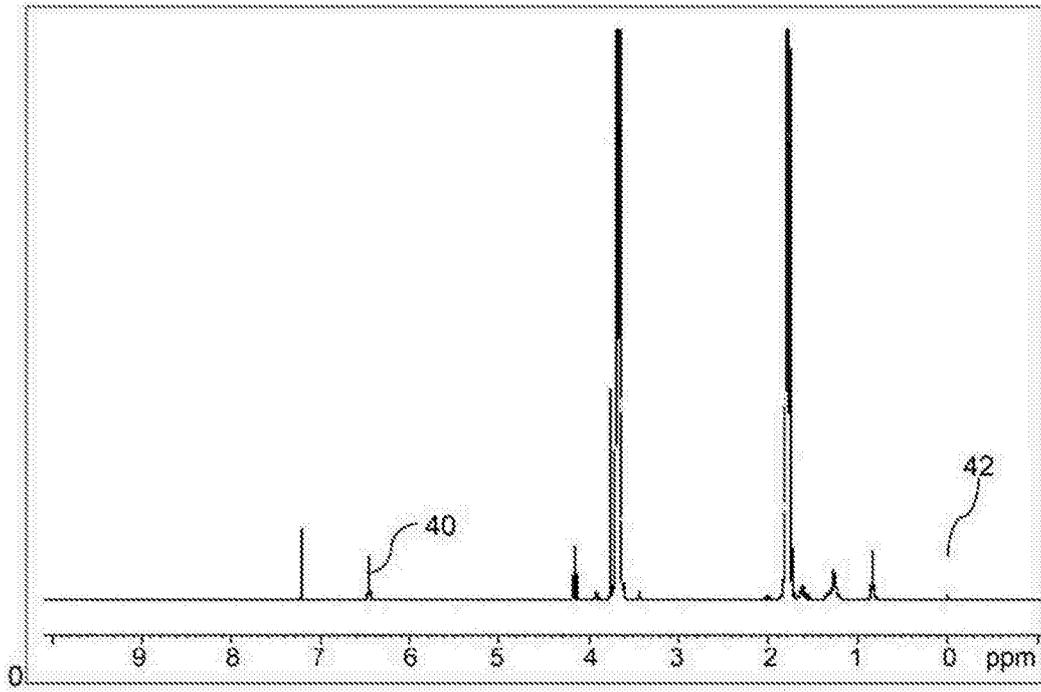


图1A. 显示存在未反应单体的NMR光谱图

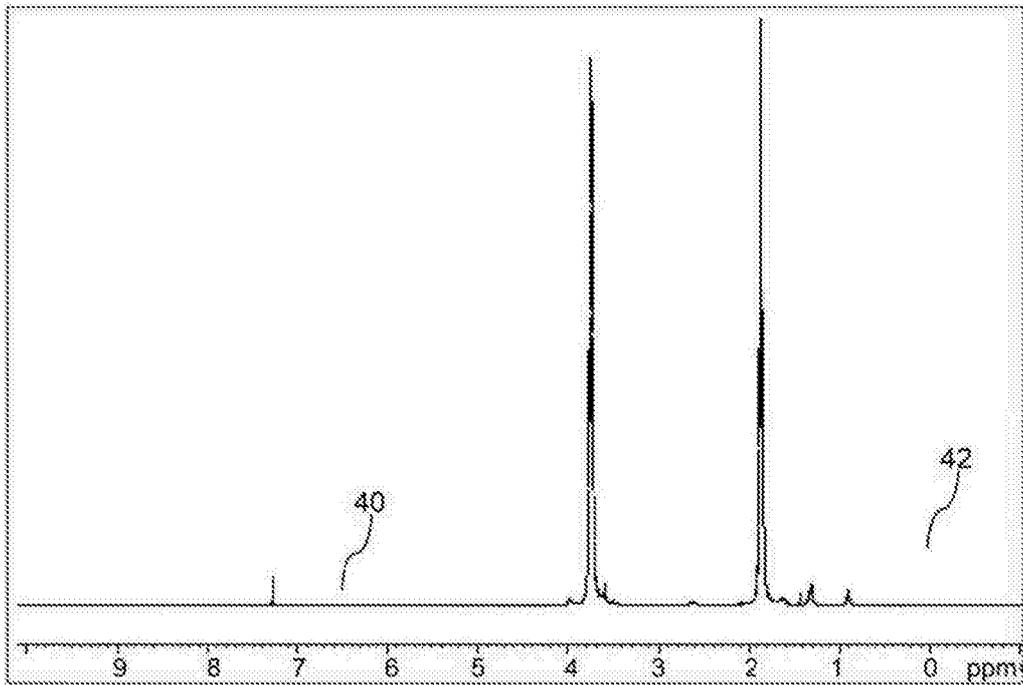


图1B. 聚合后显示 $\approx 100\%$ 单体转化的NMR光谱图。

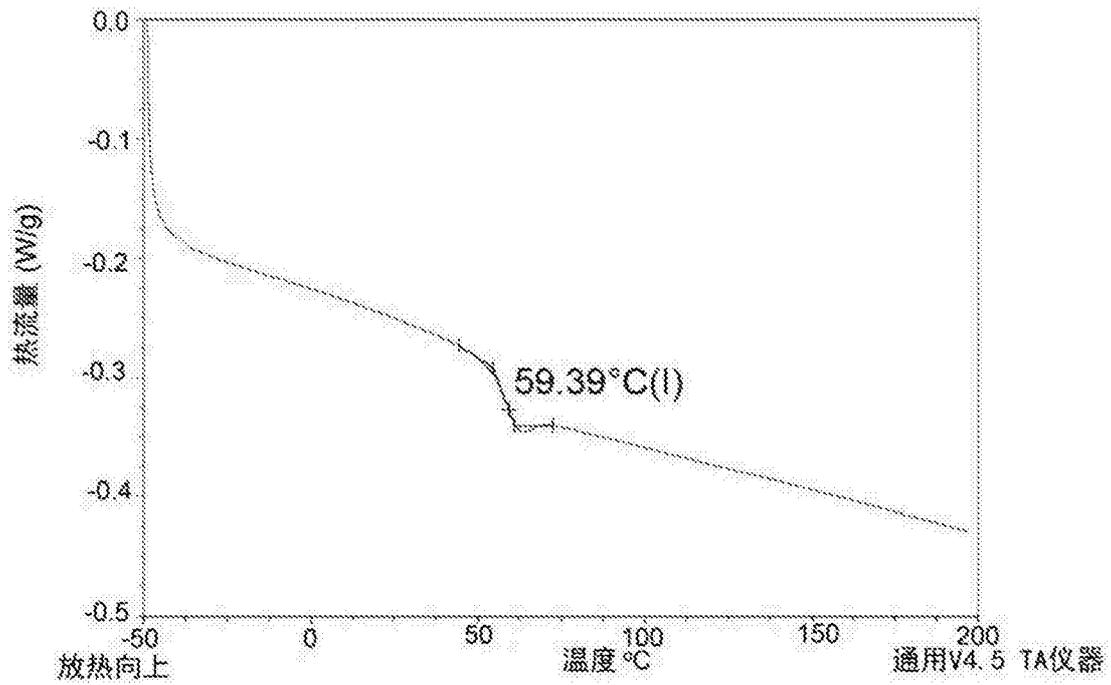


图2.均聚物亚甲基丙二酸2-苯基-1-丙酯乙酯的DSC曲线。

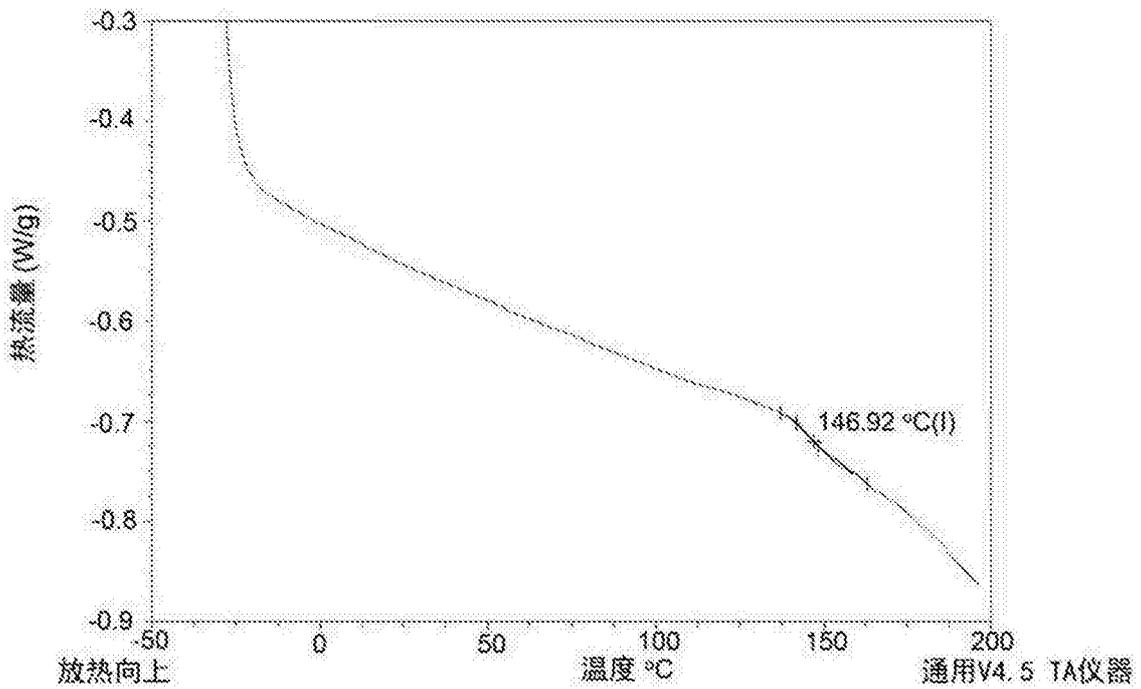


图3.均聚物亚甲基丙二酸苄酯甲酯的DSC曲线。

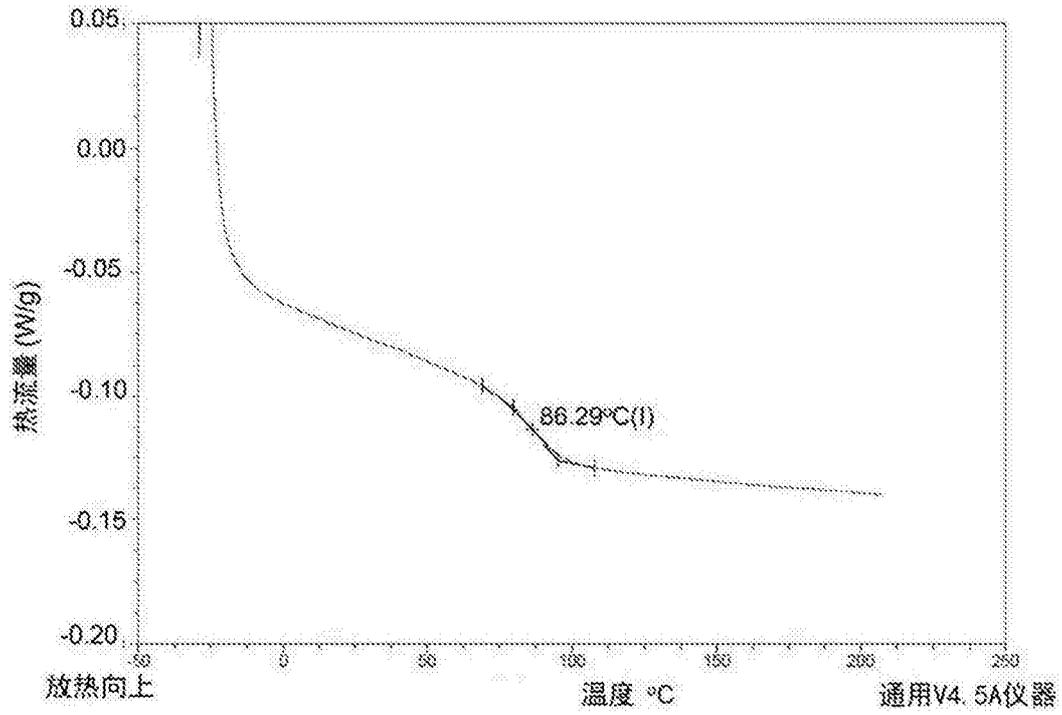


图4. 亚甲基丙二酸2-苯基-1-丙酯乙酯(约50重量%)和亚甲基丙二酸苄酯甲酯(约50重量%)的均聚物无规共聚物的DSC曲线。

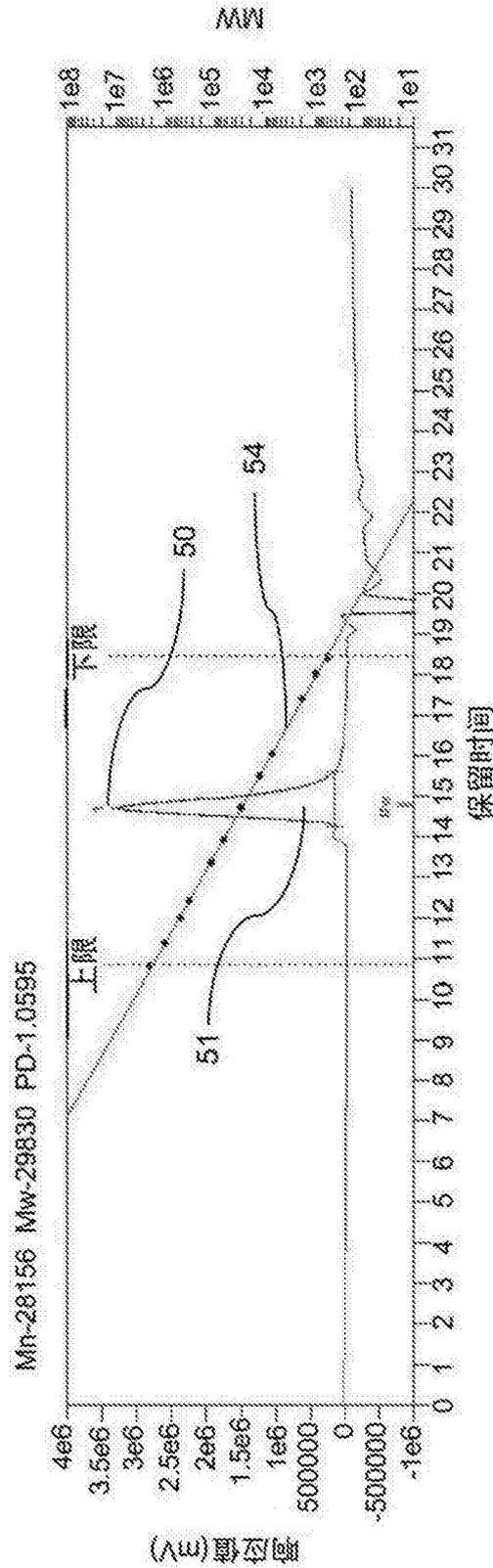
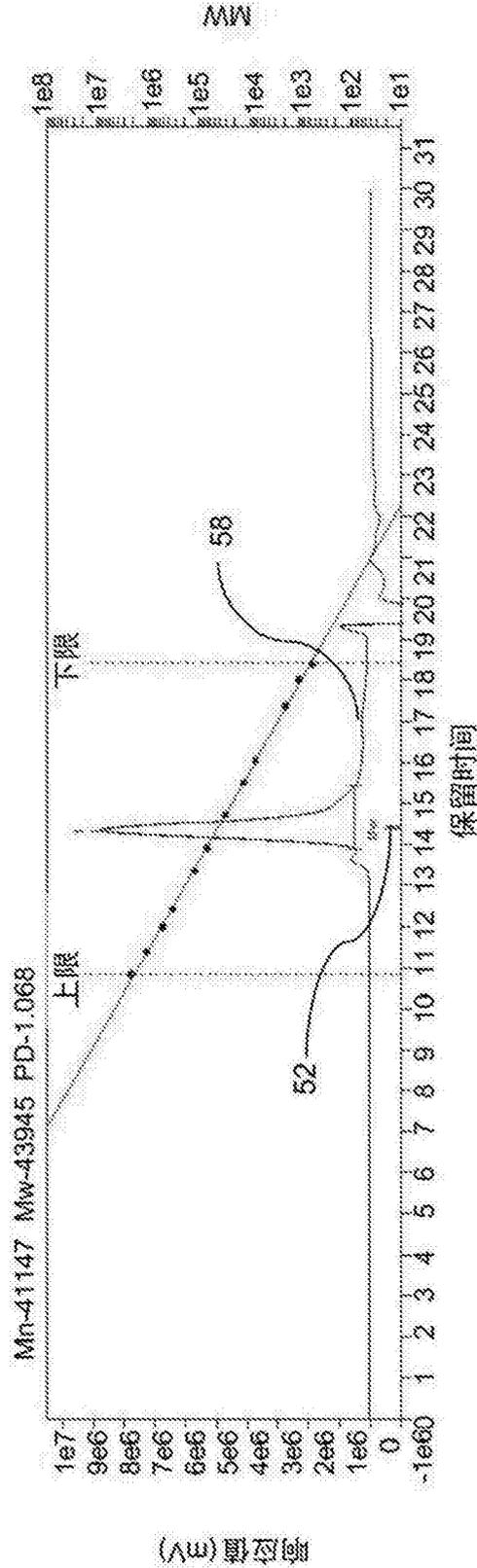


图5A



(mV) 响应

图5B

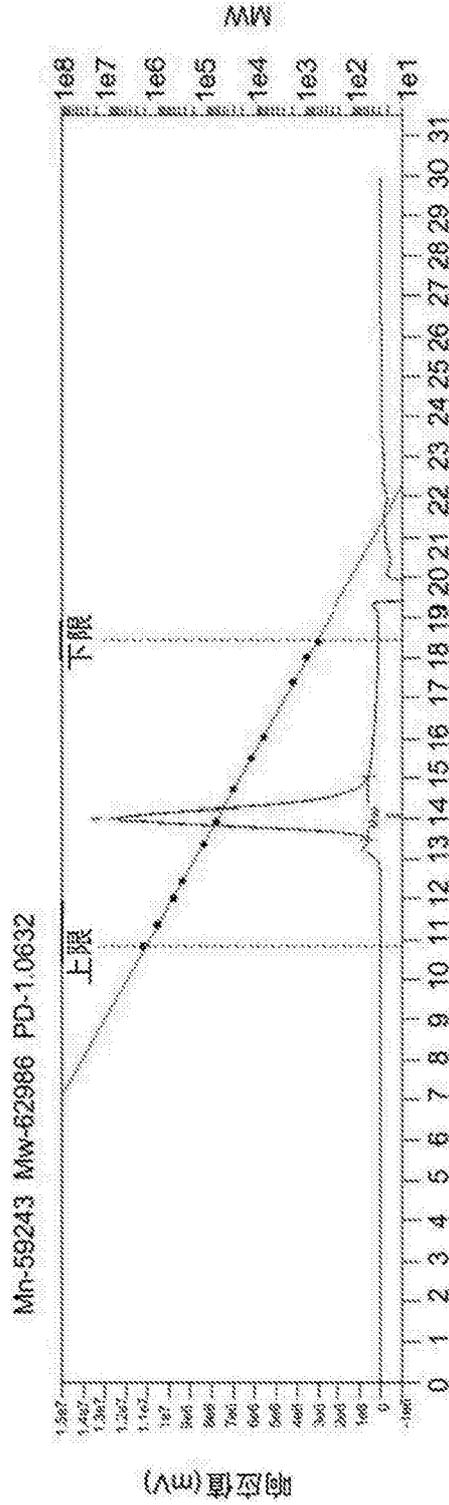


图5C

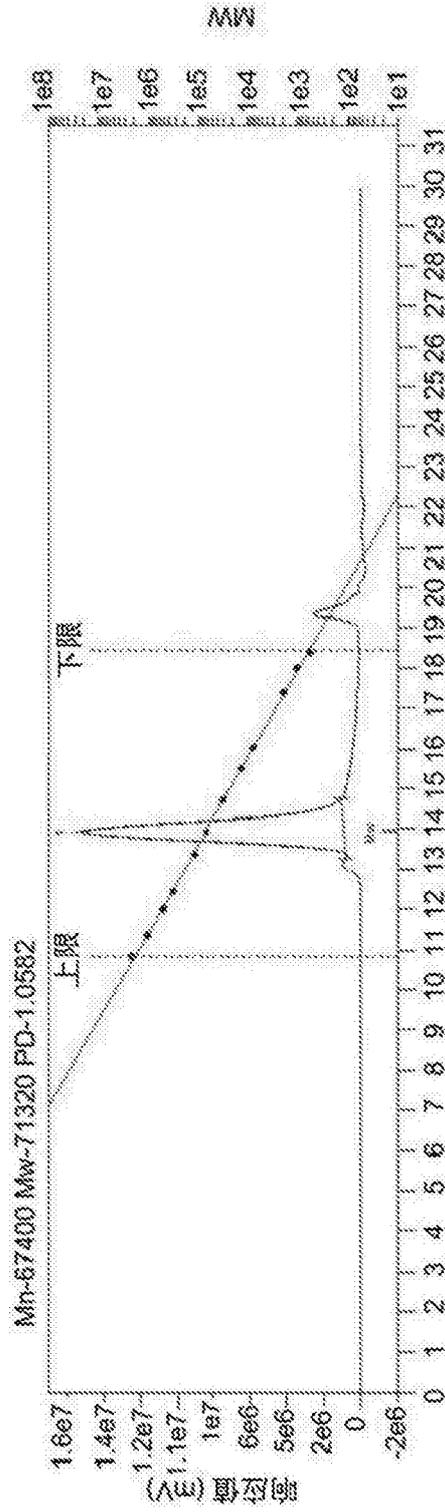


图5D

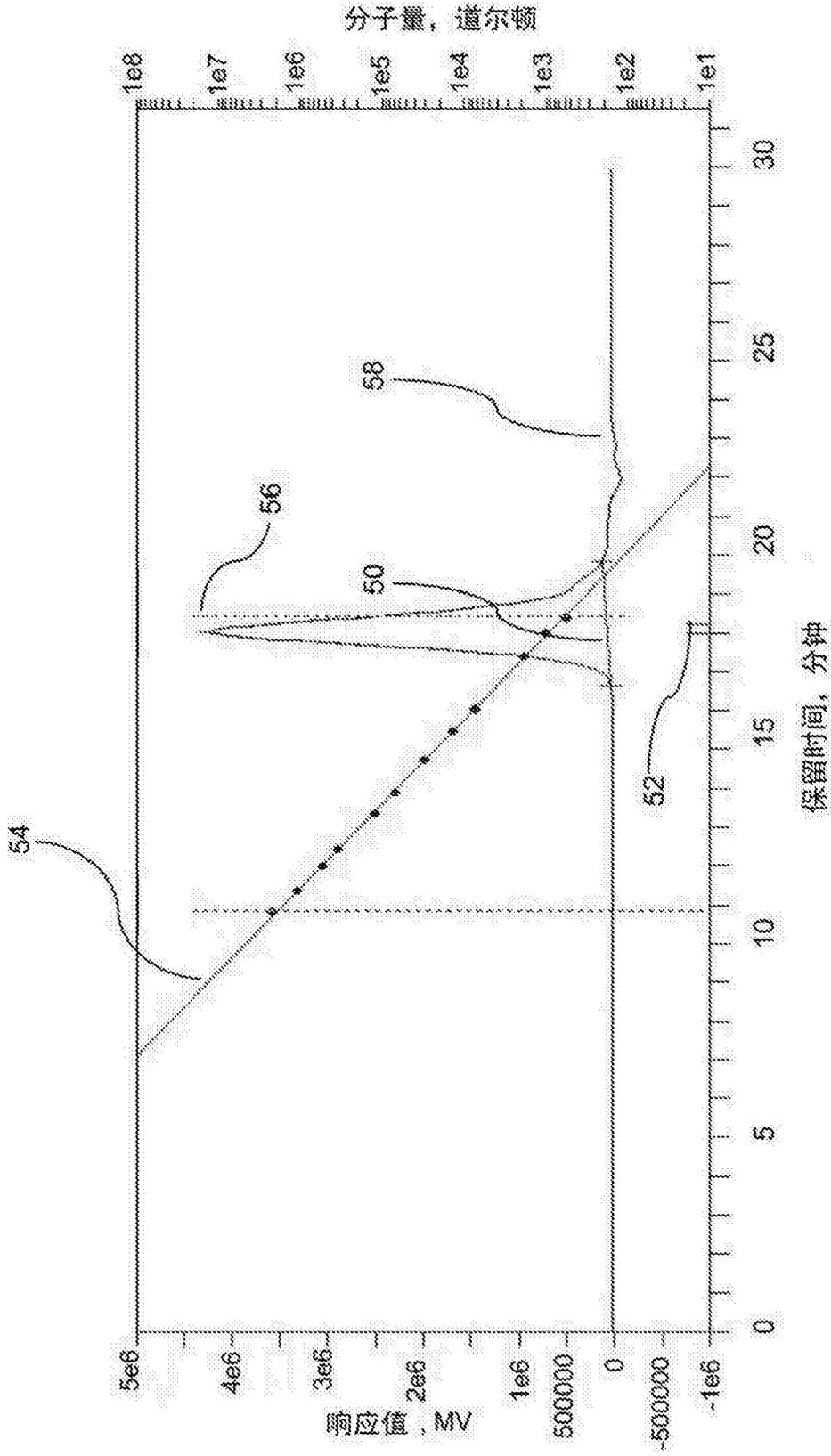


图6

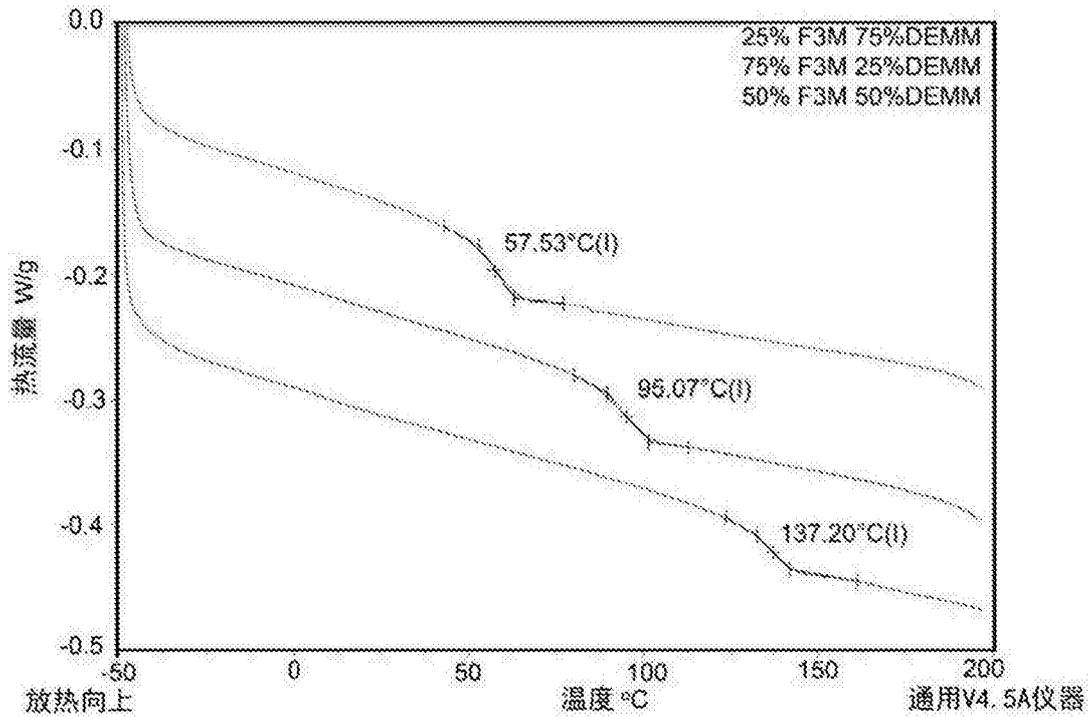


图7:不同比率的DEM和F3M的无规共聚物的DSC轨迹。在约25重量%F3M下,玻璃化转变温度为约57.5°C。在约50重量%F3M下,玻璃化转变温度为约95.1°C。在约75重量%F3M下,玻璃化转变温度为约137.2°C。这些无规共聚物中的每一种均具有单一玻璃化转变温度。

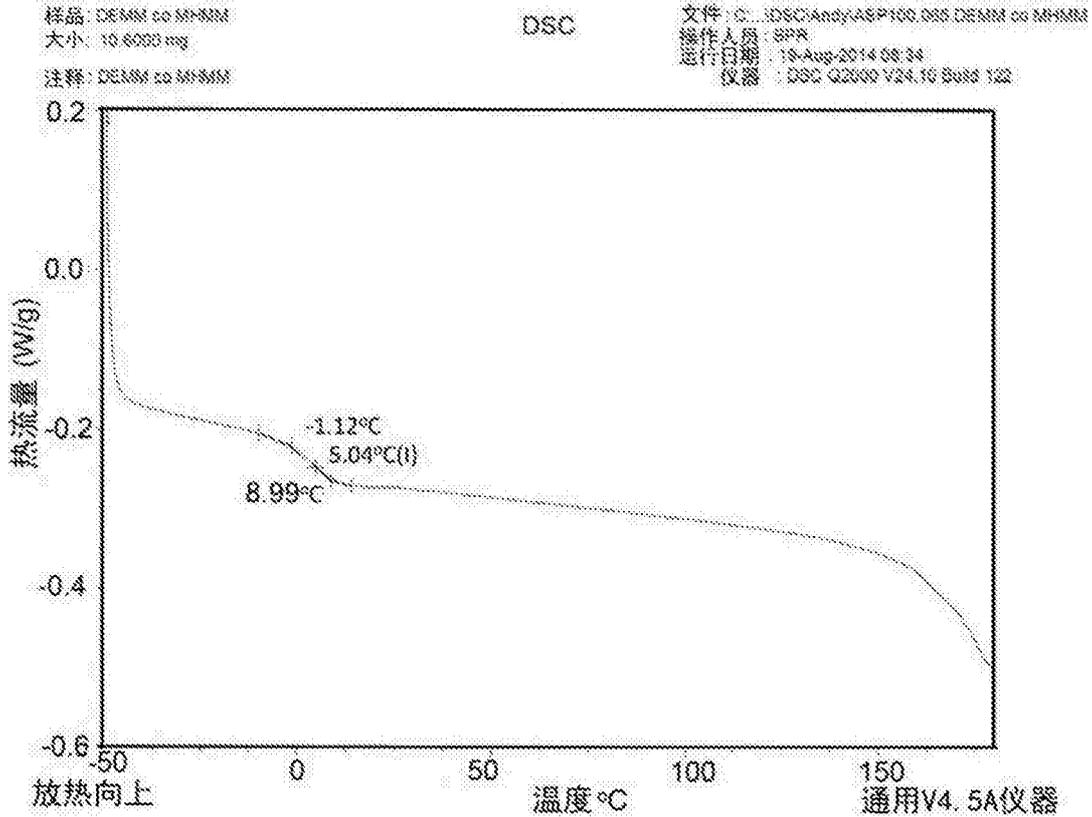


图8A

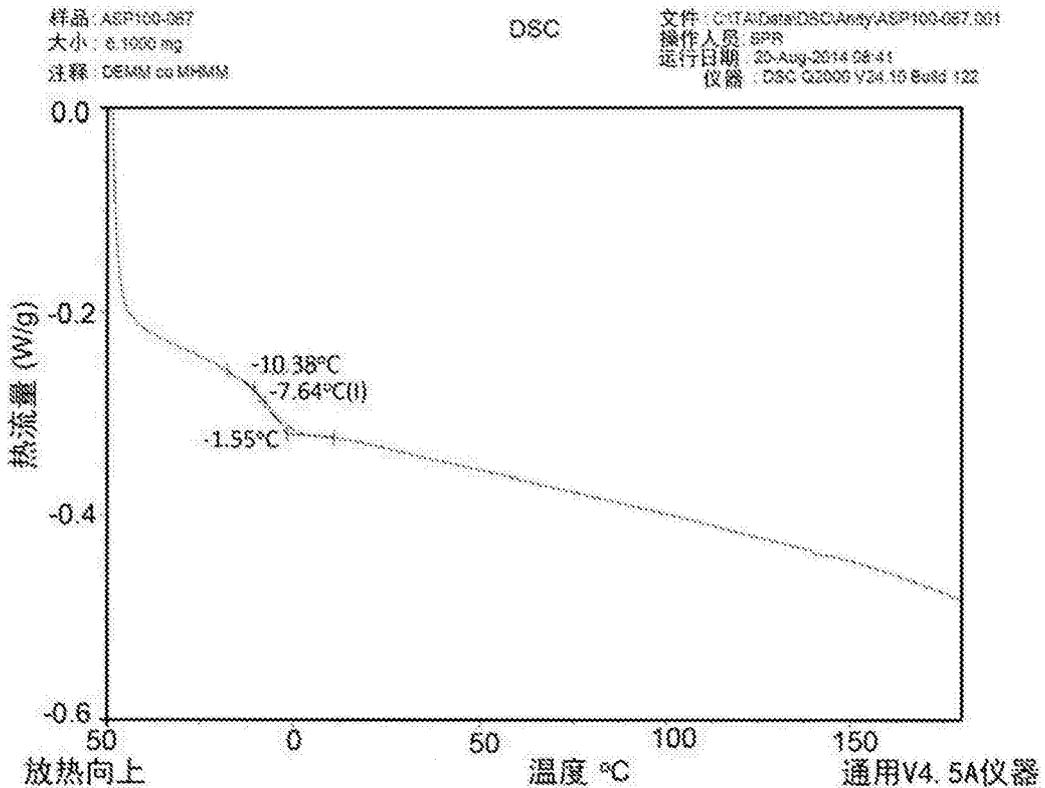


图8B

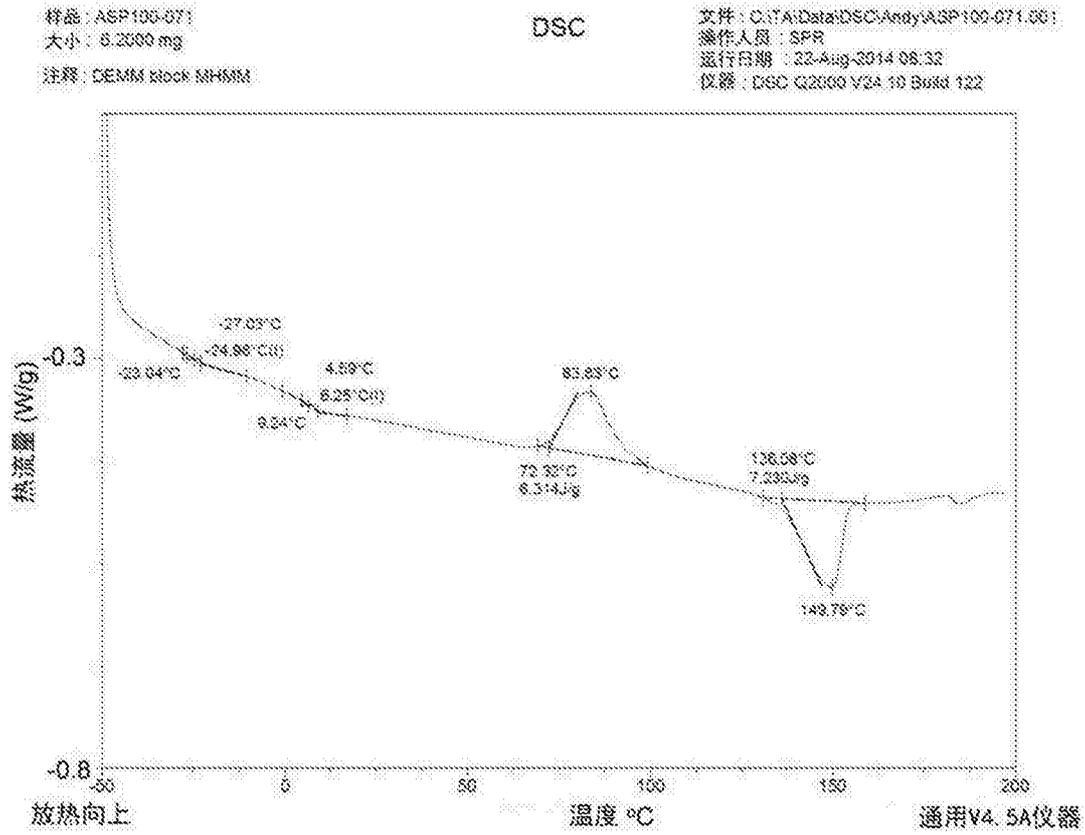


图8C

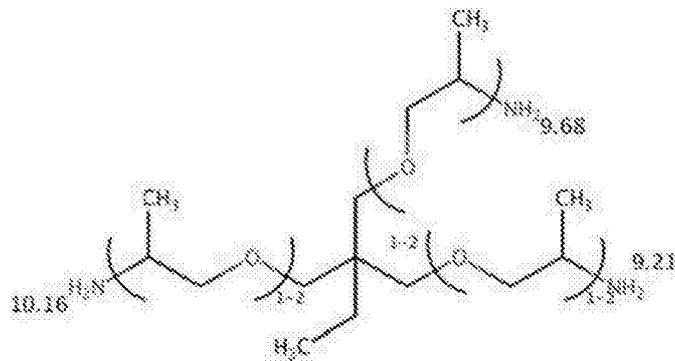


图9

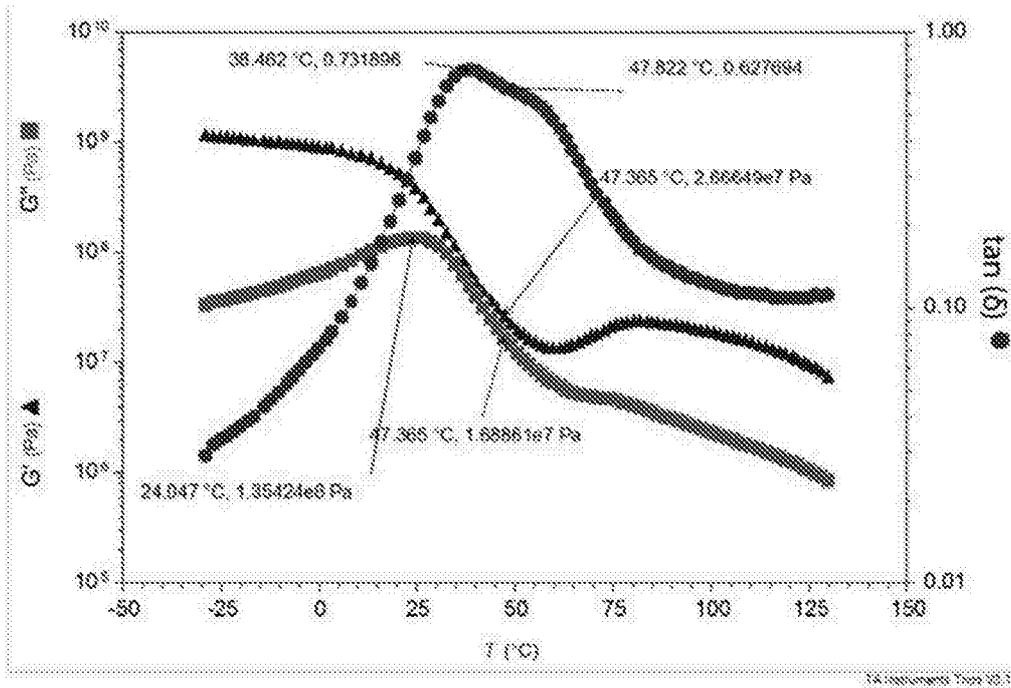


图10