

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680011168.6

[51] Int. Cl.

C08F 293/00 (2006.01)

C08F 8/44 (2006.01)

C09J 153/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 24 日

[11] 公开号 CN 101273071A

[22] 申请日 2006.4.10

[21] 申请号 200680011168.6

[30] 优先权

[32] 2005.4.8 [33] FR [31] 0550916

[86] 国际申请 PCT/FR2006/050321 2006.4.10

[87] 国际公布 WO2006/106277 法 2006.10.12

[85] 进入国家阶段日期 2007.10.8

[71] 申请人 阿肯马法国公司

地址 法国科隆布

[72] 发明人 N·帕萨德鲍帕特 O·古雷特

S·马格尼特 P·格拉德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 段家荣

权利要求书 10 页 说明书 29 页 附图 8 页

[54] 发明名称

可调整的有酸官能的嵌段共聚物与粘合剂组合物与含有其组合物的热塑性塑料

[57] 摘要

本发明涉及线型乙烯嵌段共聚物，它含有：至少一个第一嵌段 A，它的玻璃态转化温度高于 20℃；至少一个第二嵌段 B，它的玻璃态转化温度低于 15℃；至少一个第三嵌段 C，它的玻璃态转化温度高于 20℃；所述的第一嵌段 A 和第三嵌段 C 是相同或不同的，其中至少一个含有至少一个单体结构单元，它含有至少一个官能 -CO₂H 和/或 -羧酸根 -COO⁻。这种共聚物在粘合剂组合物和热塑性组合物中的用途。

1.线型乙烯嵌段共聚物,它含有:

- 至少一个第一嵌段 A, 它的玻璃态转化温度高于 20℃;
- 至少一个第二嵌段 B, 它的玻璃态转化温度低于 15℃;
- 至少一个第三嵌段 C, 它的玻璃态转化温度高于 20℃;

所述的第一嵌段 A 和第三嵌段 C 是相同或不同的, 其中至少一个含有至少一个单体结构单元, 它含有至少一个-CO₂H 官能和/或羧酸根-COO⁻。

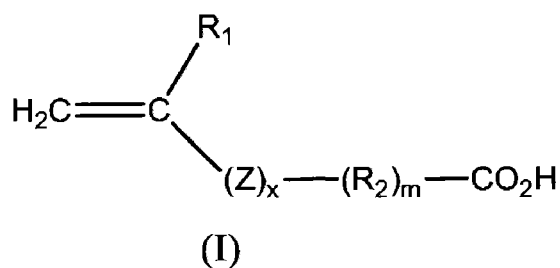
2.根据权利要求 1 所述的共聚物, 其中含有至少一个-CO₂H 官能和/或-COO⁻的单体结构单元的含量是 0.5-99 摩尔%。

3.根据权利要求 2 所述的共聚物, 其中含有至少一个-CO₂H 官能的单体结构单元的含量是 3-30 摩尔%。

4.根据上述权利要求中任一权利要求所述的共聚物, 其中第一嵌段 A 和/或第三嵌段 C 的玻璃态转化温度高于 60℃。

5.根据上述权利要求中任一权利要求所述的共聚物, 其中第二嵌段 B 的玻璃态转化温度低于-30℃。

6.根据上述权利要求中任一权利要求所述的共聚物, 其中含有至少一个-CO₂H 官能的单体结构单元来自符合下式(I)的单体:



式中:

- R₁ 是氢原子或 C_pH_{2p+1} 类直链或支链烃基基团, 其中 p 是 1-12 的整数;
- Z 是选自-COO-、-CONH-、-CONCH₃-、-OCO-或-O-; 优选地-COO-和 -CONH-的二价基团;
- x 是 0 或 1;

(ii)含有 1-30 个碳原子的任选芳族的直链、支链或环状烷基基团，它可以含有 1-8 个选自 O、N、S 和 P 的杂原子；

(iii)式-(R'₈O)_yR'₉氧化烯基团，式中 R'₈代表直链或支链 C₂-C₄烷基基团，R'₉是氢或直链或支链 C₁-C₃₀烷基基团，y 是 1-250 的整数；

(iv)R'₆ 和 R'₇ 可以与氮原子形成任选芳族的饱和或未饱和环(NR'₆R'₇ 或 R'₆NR'₇)，它总共含有 5、6、7 或 8 个原子，特别地 4、5、6 或 7 个碳原子和/或 2-4 个选自 O、S 和 N 的杂原子；所述的环可以与一个或多个其它饱和或未饱和的任选芳族的环稠合，每个含有 5、6、7 或 8 个碳原子，特别地 4、5、6 或 7 个碳原子和/或 2-4 个选自 O、S 和 N 的杂原子；

-R₃ 是 1-30 个碳原子的直链、支链或环状的任选芳族的饱和或未饱和二价含碳基团，它可以含有 1-18 个选自 O、N、S 和 P 的杂原子；

-n 是 0 或 1.

11.根据权利要求 10 所述的共聚物，其中 R₃ 是：

-亚烷基；

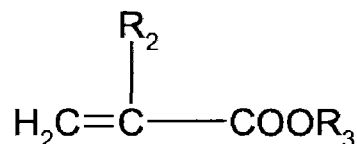
-被烷基基团 C₁-C₁₂ 任选取代的 C₆H₄-(邻、间或对)亚苯基基团，它任选地含有 1-5 个选自 O、N、S、F、Si 和 P 的杂原子；或被烷基基团 C₁-C₁₂ 任选取代的 -C₆H₄-CH₂-亚苄基基团，它任选地含有 1-5 个选自 O、N、S 和 P 的杂原子。

12.根据上述权利要求中任一权利要求所述的共聚物，其中第一嵌段 A 和/或第三嵌段 C 还含有一个或多个来自附加单体的单体结构单元，该附加单体选自非离子亲水单体，疏水单体及其混合物。

13.根据权利要求 12 所述的共聚物，其中附加单体选自单个或混合的：

-(i)有 2-10 个碳的乙烯烃；

-(ii)下式(甲基)丙烯酸酯：



式中 R₂ 是氢原子或甲基基团(CH₃)；

以及 R₃ 代表：

-含有 1-30 个碳原子的直链或支链烷基基团，其中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子；所述烷基基团还可以任选地被一个或多个选自 OH，

卤素原子(Cl、Br、I 和 F), $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5\text{R}'_6)$ 和 $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5)\text{O}$ 基团的取代基取代, 式中 R'_4 、 R'_5 和 R'_6 , 相同或不同, 代表氢原子、 C_1 - C_6 烷基基团或苯基基团;

- C_3 - C_{12} 环烷基基团;

- C_3 - C_{20} 芳基基团;

- C_4 - C_{30} 芳烷基基团(C_1 - C_8 烷基基团);

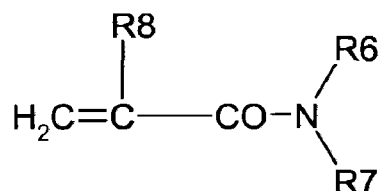
-含有 4-12 链节的杂环基团, 它们含有一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子, 该环是芳族的或非芳族的;

-杂环烷基基团(1-4 个碳原子烷基);

所述的环烷基、芳基、芳烷基、杂环或杂环烷基基团可以被一个或多个选自羟基基团、卤素原子和直链或支链的 C_1 - C_4 烷基基团的取代基任选取代, 其中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子, 所述烷基基团还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)和 $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5\text{R}'_6)$ 和 $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5)\text{O}$ 基团的取代基任选取代, 式中 R'_4 、 R'_5 和 R'_6 , 相同或不同, 代表氢原子、 C_1 - C_6 烷基基团或苯基基团;

$-(\text{OC}_2\text{H}_4)_m\text{-OR}''$ 基团, 其中 $m=5-300$ 和 $\text{R}''=\text{H}$ 或 C_1 - C_{30} 烷基; $-(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{-OR}''$ 基团, 其中 $m=5-300$ 和 $\text{R}''=\text{H}$ 或 C_1 - C_{30} 烷基; 或 $(\text{OC}_2\text{H}_4)_m$ 和 $(\text{OC}_3\text{H}_6)_m$ 基团统计或嵌段混合物;

-(iii)下式(甲基)丙烯酰胺:



式中 R_8 代表 H 或甲基;

以及 R_7 和 R_6 , 相同或不同, 代表:

-氢原子; 或

-1-30 个碳原子直链或支链烷基基团, 其中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子; 所述烷基基团还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)和 $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5\text{R}'_6)$ 和 $-\text{Si}(\text{R}'_4\text{R}'_5)\text{O}$ 基团的取代基任选取代, 式中 R'_4 、 R'_5 和 R'_6 , 代表氢原子、 C_1 - C_5 烷基基团或苯基基团;

- C_3 - C_{12} 环烷基基团;

-C₃-C₂₀ 芳基基团;

-C₄-C₃₀ 芳烷基基团(C₁-C₈ 烷基基团);

-含有 4-12 个链节杂环基团, 它含有一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子, 该环是芳族的或非芳族的;

-杂环烷基基团(C₁-C₄ 烷基);

所述的环烷基、芳基、芳烷基、杂环或杂环烷基基团可以被一个或多个选自羟基基团、卤素原子、直链或支链 C₁-C₄ 烷基基团的取代基任选取代, 其中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子, 所述烷基基团还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)和-Si(R'₄R'₅R'₆)和-Si(R'₄R'₅)O 基团的取代基任选取代, 式中 R'₄、R'₅ 和 R'₆, 相同或不同, 代表氢原子、C₁-C₅ 烷基基团或苯基基团;

-(OC₂H₄)_m-OR"基团, 式中 m=5-300 和 R"=H 或 C₁-C₃₀ 烷基; -(OC₃H₆)_m-OR"基团, 其中 m=5-300 和 R"=H 或 C₁-C₃₀ 烷基; 或(OC₂H₄)_m和(OC₃H₅)_m基团的统计或嵌段混合物;

-(iv) 式 CH₂=CH-R₉ 的乙烯基化合物:

式中 R₉ 是羟基基团; 卤素(Cl 或 F); NH₂ 基团; -OR₁₀ 基团, 其中 R₁₀ 代表苯基基团或 C₁-C₁₂ 烷基基团(该单体是乙烯醚或烯丙醚); 乙酰胺基团(NHCOCH₃); OCOR₁₁ 基团, 式中 R₁₁ 代表 2-12 个碳的直链或支链烷基基团, (该单体是乙烯醚或烯丙醚)、C₃-C₁₂ 环烷基、C₃-C₂₀ 芳基或 C₄-C₃₀ 芳烯丙基; 或 R₉ 选自:

-含有 1-30 个碳原子的直链或支链烷基基团, 其中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子; 所述烷基基团还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)、-Si(R'₄R'₅R'₆)和-Si(R'₄R'₅)O 基团的取代基任选取代, 式中 R'₄、R'₅ 和 R'₆, 相同或不同, 代表氢原子、C₁-C₆ 烷基基团或苯基基团;

-C₃-C₁₂ 环烷基基团;

-C₃-C₂₀ 芳基基团;

-C₄-C₃₀ 芳基基团烷基或烷基芳基(C₁-C₈ 烷基基团);

-4-12 个链节的杂环基团, 它含有一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子, 该环是芳族的或非芳族的;

-杂环烷基基团(1-4 个碳原子烷基);

所述的环烷基、芳基、芳烷基、杂环或杂环烷基基团可以被一个或多个选自羟基基团、卤素原子、1-4个碳原子的直链或支链烷基基团的取代基任选取代，其中任选地嵌入一个或多个选自O、N、S和P的杂原子，所述烷基基团还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I和F)和-Si(R'₄R'₅R'₆)和-Si(R'₄R'₅)O基团的取代基任选取代，式中R'₄、R'₅和R'₆，相同或不同，代表氢原子、C₁-C₆烷基基团或苯基基团；

-(v)下式烯丙基化合物：

CH₂=CH-CH₂-R₉或CH₂=C(CH₃)-CH₂-R₉，式中R₉具有与前面相同的意义；

-(vi)单体(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酰胺或硅氧烷化乙烯。

14. 根据权利要求12所述的共聚物，其中附加单体选自单个或混合的：

-羟基烷基的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺，其中烷基基团含有2-4个碳原子；

-(C₁₋₄)烷氧基(C₁₋₄)烷基的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺；

-(甲基)丙烯酰胺和N,N-二甲基丙烯酰胺；

-具有-(OC₂H₄)_m-OR''基团的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺，其中m=5-300和R''=H或C₁-C₄烷基；

-乙烯基内酰胺；

-乙烯基醚；

-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺；

-多糖的(甲基)丙烯酸酯、如蔗糖丙烯酸酯和乙基葡萄糖苷(甲基)丙烯酸酯。

15. 根据权利要求12所述的共聚物，其中该附加单体选自单个或混合的：

- 丙烯酸 t-丁基苄酯、丙烯酸 t-丁基环己酯、丙烯酸异冰片酯(94℃)、丙烯酸糠酯、丙烯酸 n-己酯(45℃)、丙烯酸 t-丁酯(50℃)、丙烯酸环己酯(19℃)、丙烯酸羟基乙酯(15℃)、丙烯酸甲酯(10℃)、丙烯酸乙酯(-24℃)、丙烯酸异丁酯(-24℃)、丙烯酸甲氧基乙酯(-33℃)、丙烯酸 n-丁酯(-54℃)、丙烯酸乙基己酯(-50℃)、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异癸酯；

-甲基丙烯酸 t-丁基苄酯、甲基丙烯酸 t-丁基环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯(111℃)、甲基丙烯酸甲酯(100℃)、甲基丙烯酸环己酯(83℃)、甲基丙烯酸乙酯(65℃)、甲基丙烯酸苄酯(54℃)、甲基丙烯酸异丁酯(53℃)、甲基丙烯酸丁酯(20℃)、

甲基丙烯酸 n-己酯(-5°C)、甲基丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异癸酯;

-苯乙烯(100°C)、乙烯基环己烷、乙酸乙烯酯(23°C)、乙烯基甲醚(-34°C)、新壬酸乙烯酯、新十二烷酸乙烯酯;

-N-丁基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、N-t-丁基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺。

16. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的共聚物, 其中嵌段 B 含有来自例如前面定义的非离子亲水和/或疏水单体的单体结构单元。

17. 根据上述权利要求中任一权利要求所述的共聚物, 它是 A-B-C 类型的三嵌段共聚物。

18. 根据权利要求 17 所述的共聚物, 其中嵌段 B 的含量是该共聚物的 5-95 重量%。

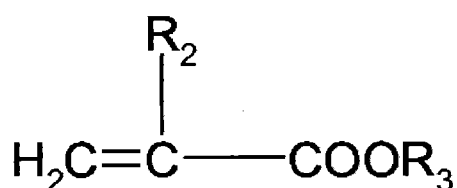
19. 根据权利要求 17 所述的共聚物, 其中嵌段 B 的含量高于该共聚物的 50 重量%。

20. 根据权利要求 17-19 中任一权利要求所述的共聚物, 其中嵌段 A 和/或 C 含有:

-来自非离子单体的单体结构单元, 该单体选自:

*式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}_9$ 乙烯基化合物, R_9 如权利要求 13 中所限定;

*下式甲基丙烯酸酯化合物:



其中 R_2 和 R_3 如权利要求 13 中所限定; 以及

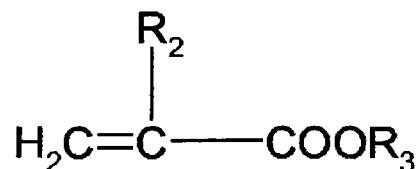
*它们的混合物; 以及

-带有至少一个官能- CO_2H 的单体结构单元, 它来自选自丙烯酸、甲基丙烯酸的单体。

21. 根据权利要求 20 所述的共聚物, 其中来自非离子单体的单体结构单元含量是以该嵌段总重量计 1-99.5%。

22. 根据权利要求 20 或 21 所述的共聚物, 其中带至少一个官能- CO_2H 的单体结构单元含量是以该嵌段总重量计 0.5-99%。

23. 根据权利要求 20-22 中任一权利要求所述的共聚物, 其中嵌段 B 含有来自选自下式(甲基)丙烯酸酯的单体的单体结构单元:



其中 R_2 和 R_3 如权利要求 13 中所限定。

24. 根据权利要求 23 所述的共聚物, 其中(甲基)丙烯酸酯单体选自甲基丙烯酸 *n*-己酯($T_g=-5^\circ\text{C}$)、丙烯酸乙酯($T_g=-24^\circ\text{C}$)、丙烯酸异丁酯($T_g=-24^\circ\text{C}$)、丙烯酸 *n*-丁酯($T_g=-54^\circ\text{C}$)、丙烯酸乙基己酯($T_g=-50^\circ\text{C}$)。

25. 根据权利要求 17-24 中任一权利要求所述的共聚物, 其中三嵌段共聚物选自(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)-*b*-聚(丙烯酸 *n*-丁酯)-*b*-(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)、(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)-*b*-聚(丙烯酸 *n*-丁酯)-*b*-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)。

26. 根据权利要求 25 所述的共聚物, 其中(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)-*b*-聚(丙烯酸丁酯)-*b*-(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物是这些共聚物, 其中:

-聚(丙烯酸丁酯)嵌段是该总共聚物的 71 重量%;

- (苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)嵌段每个含有来自甲基丙烯酸的单体结构单元, 其量是该总共聚物的 2 重量%, 和来自苯乙烯的单体结构单元, 其量是该总共聚物的 12.5 重量%;

-重均分子量为 $372000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

27. 根据权利要求 25 所述的共聚物, 其中(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)-*b*-聚(丙烯酸 *n*-丁酯)-*b*-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物是这些共聚物, 其中:

-聚(丙烯酸 *n*-丁酯)嵌段是该总共聚物的 35 重量%;

-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)嵌段每个含有来自甲基丙烯酸的单体结构单元, 其量是该总共聚物的 3.25 重量%, 和来自甲基丙烯酸甲酯的单体结构单元, 其量是该总共聚物的 29.25 重量%;

-重均分子量为 $150000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

28. 根据权利要求 25 所述的共聚物, 其中(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸 n-丁酯)-b-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物是这些共聚物, 其中:

-聚(丙烯酸 n-丁酯)嵌段是该总共聚物的 65 重量%;

-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)嵌段每个含有来自甲基丙烯酸的单体结构单元, 其量是该总共聚物的 1.6 重量%, 和来自甲基丙烯酸甲酯的单体结构单元, 其量是该总共聚物的 15.9 重量%;

-重均分子量为 $95000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

29. 组合物, 它含有以该组合物总重量计至少 1 重量%如权利要求 1-28 中任一权利要求所限定的共聚物。

30. 根据权利要求 29 所述的组合物, 其中该共聚物被无机或有机碱全部或部分中和。

31. 根据权利要求 30 所述的组合物, 其中无机碱选自碱金属氢氧化物, 碱土金属氢氧化物, 金属氢氧化物, 非金属氢氧化物。

32. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中有机碱是胺。

33. 根据权利要求 31 所述的组合物, 其中该胺是在 1 个大气压下沸点高于 200°C 的胺。

34. 根据权利要求 30-33 中任一权利要求所述的组合物, 其中中和百分率大于 0.1, 优选地大于 0.5。

35. 根据权利要求 29-34 中任一权利要求所述的组合物, 它是粘合剂组合物。

36. 根据权利要求 35 所述的组合物, 其中该共聚物的含量是以该组合物总重量计至少 5 重量%。

37. 根据权利要求 35 或 36 所述的组合物, 它还含有选自增强树脂、增塑剂的添加剂。

38. 根据权利要求 37 所述的组合物, 其中该增塑剂选自偏苯三酸酯类的油, 大多数环烷油。

39. 根据权利要求 37 所述的组合物, 其中该增强树脂选自一种或多种胶磷矿、胶磷矿酯, 聚萘烯, 聚羟基化酯, 萘烯苯乙烯, 季戊四醇萘烯或萘烯酚基树脂。

40. 带, 标签和胶带, 它含有权利要求 35-39 中任一权利要求所限定的组合物。

41. 根据权利要求 29-34 中任一权利要求所述的组合物, 它是热塑性的组合物。

42. 根据权利要求 41 所述的组合物, 它还含有一种或多种热塑性聚合物。

43. 根据权利要求 42 所述的组合物, 其中该热塑性聚合物选自聚甲基丙烯酸甲酯, 聚苯乙烯和聚氯乙烯。

44. 如权利要求 30 所限定组合物的制备方法, 它包括在液体介质中让该共聚物与无机或有机碱接触的步骤。

45. 如权利要求 30 所限定组合物的制备方法, 它包括通过熔融法让该共聚物与无机或有机碱接触的步骤。

46. 如根据权利要求 1-28 中任一权利要求所限定的共聚物作为热熔性粘合剂的用途。

可调整的有酸官能的嵌段共聚物与粘合剂 组合物与含有其组合物的热塑性塑料

技术领域

本发明涉及可使用的可调整嵌段共聚物，特别是在粘合剂组合物中，例如对压力敏感的热熔性粘合剂组合物(也以缩写 HMPSA 为人们所知)，以及在热塑性组合物中可使用的可调整嵌段共聚物。

一般而言，特别在胶带和粘贴标签应用中使用的这些粘合剂组合物，例如对压力敏感的热熔性组合物，应该在其使用(热稳定性、粘度水平等)与其物理性能(粘附、附着和温度稳定性等)之间具有某些性质的折中。一般而言，热塑性组合物也一样。

在聚合物的技术领域，人们知道，例如甲基丙烯酸、丙烯酸之类的单体加成，用碱中和酸官能够获得离聚物效果的好处，因此能够控制该聚合物的物理性能，例如该聚合物模量水平和耐温度性。

直到现在，这样的这些聚合物具有一些特征，这些特征使它们变得难以加到一些粘合剂组合物中，尤其是难以加到一些对压力敏感的热熔性粘合剂组合物中，因为它们与在这些组合物中通常使用的组分(例如，增强树脂类、油类)不相容。

因此还确实需要新的聚合物，其物理性能(例如机械、热机械、流变学性能)能够通过简单中和酸官能进行调整，并且它们能够很容易加到粘合剂组合物或热塑性组合物中，无须为了一定用途而利用聚合物等级达到所期望的物理性能。

本发明的公开

因此，根据第一个目的，本发明涉及线型乙烯嵌段共聚物，它含有：

- 至少一个第一嵌段 A，它的玻璃态转化温度高于 20℃，优选地高于 60℃；
- 至少一个第二嵌段 B，它的玻璃态转化温度低于 15℃，优选地低于 -30℃；
- 至少一个第三嵌段 C，它的玻璃态转化温度高于 20℃，优选地高于 60℃；

所述的第一嵌段 A 与第三嵌段 C 是相同或不同的，并且其中至少一个含有至少一个单体结构单元，它含有 -CO₂H 和/或羧酸根 -COO⁻ 官能。

在通过控制官能-CO₂H 中和度很容易实现调整它们的物理性能(例如热机械性能和流变学性能)的意义上, 这样一些共聚物是特别有利的。

因此, 使用如前面定义的共聚物, 可以通过中和全部或部分酸官能-CO₂H 提高在其温度下的剪切弹性模量以及强度, 同时使其具有更大的粘接力。事实上, 随着共聚物的电离作用, 它们的玻璃态转化温度增加, 并且这些离子相互作用能够使这些聚合物链之间产生静电桥, 这样影响其机械稳定性。

使用本发明的共聚物, 还可以通过中和全部或部分酸官能-CO₂H 控制熔融态的粘度, 因此选择性地提高低剪切梯度的粘度(例如更好的抗蠕变), 同时还具有高剪切梯度时非常适度增加的粘度。因此, 本发明的共聚物对于含有溶剂的配方特别显得有意义, 因为控制这些配方的粘度可是决定性的(例如特别地, 为了保持固体颗粒呈稳定悬浮状)。

于是, 借助单一级的本发明共聚物, 利用合理的中和作用可以见到适合于一定应用领域的性能。

另外, 除了它们固有的性能(特别地, 嵌段的玻璃态转化温度)外, 这些共聚物可以与在这些粘合剂组合物和热塑性组合物中通常见到的其它组分一起加入。

这些本发明共聚物是线型嵌段乙烯共聚物。

乙烯共聚物应该理解是含有乙烯不饱和性的单体通过聚合作用得到的共聚物。

嵌段共聚物应该理解是含有多个相继不同(即不同化学性质)嵌段的共聚物(目前在我们的情况下最少三个)。

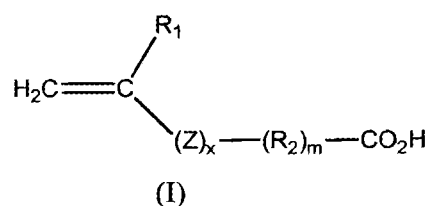
这些本发明共聚物是具有线型结构的聚合物。相反地, 具有非线型结构的聚合物例如是具有支化、星型、接枝结构等的聚合物。特别地, 用于制备线型聚合物的所有单体是单官能的, 即只有一个可聚合官能的单体。这些聚合反应引发剂本身可以是单官能或双官能的。

根据本发明, 这些共聚物分别含有相同或不同的第一嵌段 A 和第三嵌段 C, 它们两者各自玻璃态转化温度都高于 20°C, 其至少一个嵌段含有至少一个单体结构单元, 该单元含有至少一个-CO₂H 和/或-COO⁻官能。一般而言, 这些单体单元是在一定的嵌段中, 其含量为 0.5-99 摩尔%, 优选地 3-30 摩尔%, 更优选地 3-20 摩尔%。这意味着, 这些嵌段一般来自多个类型的不同单体, 因此是共

聚物的组成成分，构成这种共聚物的嵌段可以是其统计或交错环或梯度的；在每个嵌段中单体的分布因此可以是随机的或可以根据单体的性质和/或反应性和/或采用制备方法进行控制。

明确指出，在本发明的意义上，单体结构单元应该理解是在单体聚合反应后直接由该单体得到的结构单元。

在所述的嵌段 A 和/或 C 中，这些单体在聚合反应后产生一些能使用的单体结构单元，它们含有至少一个-CO₂H 官能，这些单体可以选自符合下(I)的单体：



式中：

-R₁ 是氢原子或 C_pH_{2p+1} 类直链或支链烷基基团，其中 p 是 1-12 的整数；

-Z 是选自 -COO-、-CONH-、-CONCH₃-、-OCO- 或 -O-；优选地 -COO- 和 -CONH- 的二价基团；

-x 是等于 0 或 1 的整数，优选地 1；

-R₂ 是直链、支链或环状的任选芳族饱和或未饱和二价含碳基团，它们含有 1-30 个碳原子，并且可以含有 1-30 个选自 O、N、S 和 P 的杂原子；

-m 是等于 0 或 1 的整数。

有利地，在式(I)中，R₁ 是氢原子或甲基，x 等于 0，而 m 等于 0。

在基团 R₂ 中，有这些杂原子时，它或它们可以嵌入所述基团 R₂ 的链中，或所述的基团 R₂ 可以被一个或多个含有它们的基团，例如羟基或氨基(NH₂、NHR' 或 NR'R'')，其中 R' 和 R''，相同或不同，代表直链或支链(C₁-C₂₂)烷基基团，特别地甲基或乙基基团)取代。

特别地 R₂ 可以是：

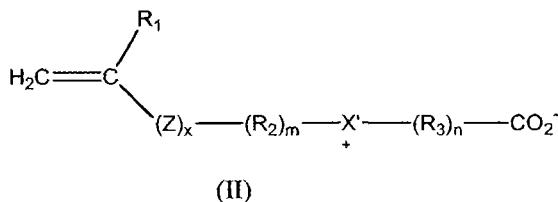
-亚烷基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、n-亚丁基、异亚丁基、亚叔丁基、n-亚己基、n-亚辛基、n-亚十二烷基、n-亚十八烷基、n-亚十四烷基、n-亚二十二烷基基团；

-被 C₁-C₁₂ 烷基任选取代的亚苯基基团-C₆H₄-(邻、间或对), 该烷基任选地含有 1-8 个选自 O、N、S 和 P 的杂原子; 或被 C₁-C₁₂ 烷基任选取代的亚苄基基团-C₆H₄-CH₂-, 该烷基任选地含有 1-8 个选自 O、N、S 和 P 的杂原子;

-式-CH₂-CHOH-、-CH₂-CH₂-CHOH-、-CH₂-CH₂-CH(NH₂)-、-CH₂-CH(NH₂)-、-CH₂-CH₂-CH(NHR')-、-CH₂-CH(NHR')-、-CH₂-CH₂-CH(NR'R'')-、-CH₂-CH(NR'R'')-、-CH₂-CH=CH-基团，其中 R'和 R''，相同或不同，代表直链或支链 C₁-C₁₈ 烷基基团，特别地甲基或乙基。

在能产生更特别优选地含有 $-\text{CO}_2\text{H}$ 官能的单体结构单元的单体中, 特别地可以列举丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、衣康酸、富马酸、马来酸、二丙烯酸、二甲基富马酸、柠康酸、乙烯基苯甲酸、式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHCH}(\text{OH})\text{COOH}$ 丙烯酰胺基乙醇酸、式 $\text{C}_3\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_5$ 马来酸二烯丙酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、带乙烯键的羧酸酐, 以及它们的盐及其混合物。前面提到的这些酯应该理解是, 它们在聚合反应后水解得到带 $-\text{CO}_2\text{H}$ 官能的结构单元。

在所述的嵌段 A 和/或 C 中, 这些单体在聚合反应后产生能使用的含有至少一个羧酸根官能的单体结构单元, 这些单体还可以选自符合下式(II)的单体:



式中:

$-R_1$ 、 Z 、 x 、 R_2 和 m 具有与上述式(I)相同的意义;

$-X^+$ 是式- $N^+R'_6R'_7$ 二价基团, 其中 R'_6 和 R'_7 彼此独自地代表:

(i) 氢原子,

(ii)含有 1-30 个碳原子的直链、支链或环状的任选芳族的烷基，它可以含有 1-8 个选自 O、N、S 和 P 的杂原子；例如甲基、乙基、丙基、异丙基、n-丁基、t-丁基或异丁基；

(iii)式-(R'₈O)_yR'₉氧化烯基团, 其中 R'₈代表直链或支链 C₂-C₄烷基基团, R'₉代表氢原子或直链或支链 C₁-C₃₀烷基基团, y 是 1-250 的整数;

(iv) R_6 和 R_7 可以与氮原子形成任选芳族的饱和或未饱和环(NR_6R_7 或 R_6NR_7), 它总共含有 5、6、7 或 8 个碳原子, 特别地 4、5、6 或 7 个碳原子和

/或2-4个选自O、S和N的杂原子；所述的环可以与一个或多个其它任选芳族的饱和或未饱和环稠合，每个环含有5、6、7或8个碳原子，特别地4、5、6或7个碳原子和/或2-4个选自O、S和N的杂原子；

-R₃是含有1-30个碳原子的直链、支链或环状的任选芳族的饱和或未饱和二价含碳基团，它可以含有1-18个选自O、N、S和P的杂原子；

-n是等于0或1的整数。

在基团R₃中，有这些杂原子时，它或它们可以嵌入所述基团R₃的链中，或所述基团R₃可以被一个或多个含有它们的基团例如羟基或氨基取代；特别地R₃可以是：

-亚烷基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、n-亚丁基、异亚丁基、亚叔丁基、n-亚己基、n-亚辛基、n-亚十二烷基、n-亚十八烷基、n-亚十四烷基、n-亚二十二烷基基团；

-被C₁-C₁₂烷基任选取代的亚苯基基团-C₆H₄-(邻、间或对)，它任选地含有1-5个选自O、N、S、F、Si和P的杂原子；或被C₁-C₁₂烷基基团任选取代的亚苄基基团-C₆H₄-CH₂-，它任选地含有1-5个选自O、N、S和P的杂原子。

除了含有至少一个-CO₂H官能的单体结构单元外，嵌段A和/或C可以含有一个或多个来自附加单体的单体结构单元，这些附加单体选自非离子亲水单体，疏水单体及其混合物。

这些附加单体可以是一个嵌段与另一个嵌段相同或不同。

这种或这些附加单体是可与这种或这些离子亲水单体共聚合的烯单体，不管其反应性系数。

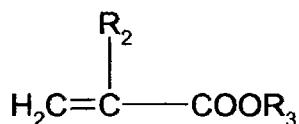
优选地，在至少一个嵌段中，甚至在每个嵌段中，这些非离子亲水单体可以是以该嵌段重量计0-98重量%，特别地2-95重量%，更好地3-92重量%。

优选地，在至少一个嵌段中，甚至在每个嵌段中，这些疏水单体可以是以该嵌段重量计0-98重量%，特别地2-95重量%，更好地3-92重量%。

在能与带上述CO₂H官能的单体结构单元的前体单体可共聚合生成本发明聚合物的非离子亲水或疏水单体中，可以列举单个或混合的：

-(i)含有2-10个碳原子的烯烃，例如乙烯，异戊二烯或丁二烯；

-(ii)下式(甲基)丙烯酸酯：



式中 R_2 是氢原子或甲基基团(CH_3)与 R_3 代表:

-含有 1-30 个碳原子的直链或支链烷基基团, 其中任选地嵌入一个或多个一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子; 所述烷基基团还可以被一个或多个选自 OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)和-Si($\text{R}'_4\text{R}'_5\text{R}'_6$)和-Si($\text{R}'_4\text{R}'_5$)O 基团的取代基任选取代, 式中 R'_4 、 R'_5 和 R'_6 , 相同或不同, 代表氢原子、 C_1 - C_6 烷基基团或苯基基团;

特别地, R_3 可以是甲基、乙基、丙基、n-丁基、异丁基、叔丁基、己基、乙基己基、特别地乙基-2-己基、辛基、月桂基、异辛基、异癸基、十二烷基、环己基、t-丁基环己基或硬脂基; 乙基-2-全氟己基、乙基-2-全氟辛基基团; 或羟基 C_1 - C_4 烷基基团, 例如 2-羟基乙基、2-羟基丁基和 2-羟基丙基基团; 或(C_1 - C_4) 烷氧基(C_1 - C_4)烷基基团, 例如甲氧基乙基、乙氧基乙基和甲氧基丙基,

- C_3 - C_{12} 环烷基基团, 例如异冰片基基团,

- C_3 - C_{20} 芳基基团, 例如苯基基团,

- C_4 - C_{30} 芳烷基基团(C_1 - C_8 烷基基团), 例如 2-苯基-乙基、t-丁基苄基或苄基基团,

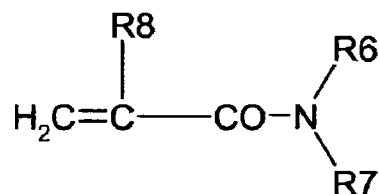
-含有 4-12 个链节的杂环基团, 它含有一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子, 该环是芳族或非芳族的,

-杂环烷基基团(1-4 个碳原子的烷基), 例如糠基甲基或四氢糠基甲基基团,

所述的环烷基、芳基、芳烷基、杂环或杂环烷基基团可以任选地被一个或多个选自羟基、卤素原子和直链或支链 C_1 - C_4 烷基的取代基取代, 其中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子, 所述烷基基团还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)和-Si($\text{R}'_4\text{R}'_5\text{R}'_6$)和-Si($\text{R}'_4\text{R}'_5$)O 基团的取代基任选取代, 式中 R'_4 、 R'_5 和 R'_6 , 相同或不同, 代表氢原子、 C_1 - C_6 烷基基团或苯基基团,

-(OC_2H_4) $_m$ -OR" 基团, 其中 $m=5-300$, $\text{R}''=\text{H}$ 或 C_1 - C_{30} 烷基, 例如 -(OC_2H_4) $_m$ -OH、-(OC_2H_4) $_m$ -O-甲基或-(OC_2H_4) $_m$ -O-山箭基; -(OC_3H_5) $_m$ -OR"基团, 其中 $m=5-300$, $\text{R}''=\text{H}$ 或 C_1 - C_{30} 烷基, 例如-(OC_3H_6) $_m$ -OH; 或(OC_2H_4) $_m$ 和(OC_3H_6) $_m$ 基团的统计或嵌段混合物。

-(iii)下式(甲基)丙烯酰胺:



式中 R₈ 代表 H 或甲基;

R₇ 和 R₆, 相同或不同, 代表:

-氢原子; 或

-含有 1-30 个碳原子的直链或支链烷基基团, 其中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子; 所述基团烷基还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)和-Si(R'₄R'₅R'₆)和-Si(R'₄R'₅)O 基团的取代基任选取代, 式中 R'₄、R'₅ 和 R'₆ 代表氢原子、C₁-C₆ 烷基基团或苯基基团;

特别地 R₆ 和 R₇ 可以是甲基、乙基、丙基、n-丁基、异丁基、叔丁基、己基、乙基己基、辛基、月桂基、异辛基、异癸基、十二烷基、环己基、t-丁基环己基或硬脂基; 乙基-2-全氟己基、乙基-2-全氟辛基; 或羟基 C₁₄ 烷基基团, 例如 2-羟基乙基、2-羟基丁基和 2-羟基丙基; 或(C₁₄)烷氧基(C₁₄)烷基基团, 例如甲氧基乙基、乙氧基乙基和甲氧基丙基,

-C₃-C₁₂ 环烷基基团, 例如异冰片基基团,

-C₃-C₂₀ 芳基基团, 例如苯基基团,

-C₄-C₃₀ 芳烷基基团(C₁-C₈ 烷基基团), 例如 2-苯基-乙基、t-丁基苄基或苄基基团,

-4-12 个链节的杂环基团, 它含有一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子, 该环是芳族或非芳族的,

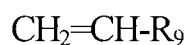
-杂环烷基基团(C₁-C₄ 烷基), 例如糠基甲基或四氢糠基甲基基团,

所述的环烷基、芳基、芳烷基、杂环或杂环烷基基团可以被一个或多个选自羟基基团、卤素原子和直链或支链 C₁-C₄ 烷基基团的取代基任选取代, 其中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子, 所述烷基基团还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)和-Si(R'₄R'₅R'₆)和-Si(R'₄R'₅)O 基团的取代基任选取代, 式中 R'₄、R'₅ 和 R'₆, 相同或不同, 代表氢原子、C₁-C₆ 烷基基团或苯基基团;

$-(OC_2H_4)_m-OR''$ 基团, 其中 $m=5-300$ 和 $R''=H$ 或 C_1-C_{30} 烷基, 例如 $-(OC_2H_4)_m-OH$ 、 $-(OC_2H_4)_m-O$ -甲基或 $-(OC_2H_4)_m-O$ -山箭基; $-(OC_3H_6)_m-OR''$ 基团, 其中 $m=5-300$ 和 $R''=H$ 或 C_1-C_{30} 烷基, 例如 $-(OC_3H_6)_m-OH$; 或 $(OC_2H_4)_m$ 和 $(OC_3H_6)_m$ 基团的统计或嵌段混合物。

这样一些附加单体实例是(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、N-t-丁基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-十二烷基丙烯酰胺、N-十一烷基丙烯酰胺和N-(2-羟基丙基甲基丙烯酰胺)。

-(iv)下式烯化合物:



式中 R_9 是羟基基团; 卤素(Cl 或 F); NH_2 基团; $-OR_{10}$ 基团, 其中 R_{10} 代表苯基基团或 C_1-C_{12} 烷基基团(该单体是乙烯基或烯丙基醚); 乙酰胺基团($NHCOCH_3$); $OCOR_{11}$ 基团, 其中 R_{11} 代表 2-12 个碳的直链或支链烷基(该单体是乙烯基或烯丙基酯)、 C_3-C_{12} 环烷基、 C_3-C_{20} 芳基或 C_4-C_{30} 芳烯丙基基团; 或 R_9 选自:

-含有 1-30 个碳原子的直链或支链烷基基团, 其中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子; 所述烷基基团还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)、 $-Si(R'_4R'_5R'_6)$ 和 $-Si(R'_4R'_5)O$ 基团的取代基任选取代, 式中 R'_4 、 R'_5 和 R'_6 , 相同或不同, 代表氢原子、 C_1-C_6 烷基基团或苯基基团;

- C_3-C_{12} 环烷基基团, 例如异冰片基、环己烷基基团,

- C_3-C_{20} 芳基基团, 例如苯基基团,

- C_4-C_{30} 芳基烷基或烷基芳基基团(C_1-C_8 烷基基团), 例如 2-苯基乙基或苄基基团,

-4-12 个链节的杂环基团, 它含有一个或多个选自 O、N 和 S 的杂原子, 该环是芳族的或非芳族的, 例如 N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基己内酰胺;

-杂环烷基基团(1-4 个碳原子的烷基), 例如糠基甲基或四氢糠基甲基基团,

所述的环烷基、芳基、芳烷基、杂环或杂环烷基基团可以被一个或多个选自羟基基团、卤素原子和 1-4 个碳原子的直链或支链烷基基团的取代基任选取代, 式中任选地嵌入一个或多个选自 O、N、S 和 P 的杂原子, 所述烷基基团还可以被一个或多个选自-OH、卤素原子(Cl、Br、I 和 F)和 $-Si(R'_4R'_5R'_6)$ 和 $-Si(R'_4R'_5)O$

基团的取代基任选取代, 式中 R^4 、 R^5 和 R^6 , 相同或不同, 代表氢原子、 C_1 - C_6 烷基基团或苯基基团。

这样一些附加单体实例是乙烯基环己烷和苯乙烯(疏水的); N-乙烯基吡咯烷酮和 N-乙烯基己内酰胺(非离子亲水的); 乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙基己酸乙烯酯、新壬酸乙烯酯和新十二烷酸乙烯酯(疏水); 乙烯基甲醚, 乙烯基乙醚和乙烯基异丁醚。

-(v)下式烯丙基化合物:

$CH_2=CH-CH_2-R_9$ 或 $CH_2=C(CH_3)-CH_2-R_9$, 式中 R_9 具有与前面相同的意义。

特别地可以列举烯丙基甲醚、3-烯丙氧基-1,2-丙二醇($CH_2=CHCH_2OCH_2CH(OH)CH_2OH$) 和 2-烯丙氧基乙醇($CH_2=CHCH_2OC_2H_4OH$)。

-(vi)(甲基)丙烯酸单体、(甲基)丙烯酰胺或硅氧烷化乙烯, 例如甲基丙烯氧基丙基三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷或丙烯氧基丙基聚-二甲基硅氧烷或硅氧烷化(甲基)丙烯酰胺。

在这些更特别优选的附加单体(特别地非离子亲水的), 可以列举单个或混合的下述单体, 其中 T_g 是在括号内作为提示给出的:

-羟基烷基的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺, 其烷基基团含有 2-4 碳原子, 特别地丙烯酸 2-羟基乙酯($T_g=15^\circ C$)、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯($55^\circ C$)、甲基丙烯酸 2-羟基丙酯、甲基丙烯酸 4-羟基丁酯、N-(2-羟基丙基)(甲基)丙烯酰胺;

-(C_{1-4})烷氧基(C_{1-4})烷基的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺, 例如甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、甲氧基丙基和二-(2-乙氧基乙基)的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺; 更特别地甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯;

-(甲基)丙烯酰胺和 N,N-二甲基丙烯酰胺;

-具有基团 $-(OC_2H_4)_m-OR''$ 的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺, 其中 $m=5-300$ 和 $R''=H$ 或 C_1 - C_4 烷基, 例如聚乙二醇的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺(甲氧基或羟基端); 更特别地具有羟基端的聚乙二醇甲基丙烯酸酯($n=8, 10, 12, 45, 90$ 或 200)和具有甲氧基末端的聚乙二醇甲基丙烯酸酯($n=8, 10, 12, 45, 90$ 或 200)($T_g=-55^\circ C$)。

-乙烯基内酰胺, 例如乙烯基吡咯烷酮和乙烯基己内酰胺;

-乙烯基醚, 例如乙烯基甲醚($T_g=-34^\circ C$)和乙烯基乙醚;

-乙烯基乙酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基己内酰胺;

-多糖(甲基)丙烯酸酯,如蔗糖丙烯酸酯和乙基葡萄糖苷(甲基)丙烯酸酯。

在这些更特别优选的附加单体(特别地疏水)中,还可以列举多个或混合的下述单体,其中 T_g 是在括号中作为提示给出的:

-丙烯酸 t-丁基苄酯、丙烯酸 t-丁基环己酯、丙烯酸异冰片酯(94℃)、丙烯酸糠酯、丙烯酸 n-己酯(45℃)、丙烯酸 t-丁酯(50℃)、丙烯酸环己酯(19℃)、丙烯酸羟基乙酯(15℃)、丙烯酸甲酯(10℃)、丙烯酸乙酯(-24℃)、丙烯酸异丁酯(-24℃)、丙烯酸甲氧基乙酯(-33℃)、丙烯酸 n-丁酯(-54℃)、丙烯酸乙基己酯(-50℃)、丙烯酸己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸异癸酯;

-甲基丙烯酸 t-丁基苄酯、甲基丙烯酸 t-丁基环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯(111℃)、甲基丙烯酸甲酯(100℃)、甲基丙烯酸环己酯(83℃)、甲基丙烯酸乙酯(65℃)、甲基丙烯酸苄酯(54℃)、甲基丙烯酸异丁酯(53℃)、甲基丙烯酸丁酯(20℃)、甲基丙烯酸 n-己酯(-5℃)、甲基丙烯酸乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异癸酯;

-苯乙烯(100℃)、乙烯基环己烷、乙酸乙烯酯(23℃)、乙烯基甲醚(-34℃)、新壬酸乙烯酯、新十二烷酸乙烯酯;

-N-丁基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、N-t-丁基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺。

根据本发明的实施方式,嵌段 B 可以由来自如前面定义的非离子亲水和/或疏水单体的单体结构单元组成。这种嵌段还可以含有一般来自嵌段共聚物合成反应的-CO₂H 官能。

根据本发明的优选实施方式,这些本发明共聚物是一般 A-B-C 类型的三嵌段共聚物,嵌段 A、B 和 C 符合前面给出的同样定义。

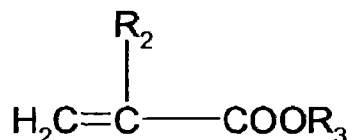
有利地,嵌段 B 的含量是该共聚物的 5-95 重量%,优选地其含量高于该共聚物的 50 重量%。

根据一种实施方式,嵌段 A 和/或 C 含有:

-来自非离子单体的单体结构单元,它选自:

*式 CH₂=CH-R₉ 的烯化合物, R₉ 是如前面所定义的,例如苯乙烯;

*下式甲基丙烯酸酯化合物:



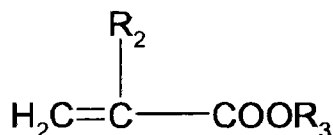
式中 R_2 和 R_3 是如前面所定义的, 例如甲基丙烯酸甲酯; 以及

-带有来自选自丙烯酸、甲基丙烯酸单体的 $-\text{CO}_2\text{H}$ 官能的单体结构单元。

来自非离子单体的单体结构单元的含量例如是以该嵌段总重量计 1-99.5%。

带有至少一个 $-\text{CO}_2\text{H}$ 官能单体的结构单元的含量例如是以该嵌段总重量计 0.5%-99%。

根据一种实施方式, 嵌段 B 含有来自选自下式(甲基)丙烯酸酯单体的单体结构单元:



式中 R_2 和 R_3 是如前面所定义的。

属于这个定义并可能有利地进入嵌段 B 组成的单体包括甲基丙烯酸 n-己酯 ($T_g=-5^\circ\text{C}$)、丙烯酸乙酯 ($T_g=-24^\circ\text{C}$)、丙烯酸异丁酯 ($T_g=-24^\circ\text{C}$)、丙烯酸 n-丁酯 ($T_g=-54^\circ\text{C}$)、丙烯酸乙基己酯 ($T_g=-50^\circ\text{C}$)。

特别地, 嵌段 B 可以由来自丙烯酸 n-丁酯的单体结构单元组成。

本发明的三嵌段共聚物可以选自(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸丁酯)-b-(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物、(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸 n-丁酯)-b-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物。

更确切地, 特别的(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸丁酯)-b-(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物是这样一些共聚物, 其中:

-聚(丙烯酸丁酯)嵌段是该总共聚物的 70 重量%;

-(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)嵌段每个都含有来自甲基丙烯酸的单体结构单元, 其量是该总共聚物的 2 重量%, 和来自苯乙烯的单体结构单元, 其量是该总共聚物的 12.5 重量%;

-重均分子量 $372000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸丁酯)-b-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物是这样一些共聚物，其中：

- 聚(丙烯酸丁酯)嵌段是该总共聚物的 35 重量%；

- (甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)嵌段每个含有来自甲基丙烯酸的单体结构单元，其量是该总共聚物 3.25 重量%，和来自甲基丙烯酸甲酯的单体结构单元，其量是该总共聚物的 29.25 重量%；

- 重均分子量 $150000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

另一种(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸 n-丁酯)-b-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物是这样一些共聚物，其中：

- 聚(丙烯酸 n-丁酯)嵌段是该总共聚物的 65 重量%；

- (甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)嵌段每个含有来自甲基丙烯酸的单体结构单元，其量是该总共聚物 1.6 重量%，和来自甲基丙烯酸甲酯的单体结构单元，其量是该总共聚物的 15.9 重量%；

- 重均分子量 $95000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

本发明嵌段共聚物的重均分子量 M_w 优选地是高于 10000g/mol ，优选地高于 50000g/mol ，和低于 500000g/mol ，优选地低于 300000g/mol 。

有利地，每个嵌段的重均分子量 M_w 是 5000g/mol - 200000g/mol ，优选地是 10000g/mol - 100000g/mol 。

为了能够调整本发明共聚物的物理性能，有可能对本发明共聚物的酸官能中和百分率其作用。

为此， $-\text{CO}_2\text{H}$ 酸官能可以被中和，有利地使用选自下述的无机碱进行中和：

- 碱金属氢氧化物，例如 LiOH 、 NaOH 、 KOH ；

- 碱土金属氢氧化物，例如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ；

- 金属氢氧化物，例如氢氧化锌、乙酸锌、氢氧化铁、氢氧化铜；

- 非金属氢氧化物，例如氢氧化铝。

这些酸官能还可以用有机碱进行中和，例如胺类，特别地在 1 个大气压下沸点高于 200°C 的胺类。作为期望的胺类可以列举伯、仲或叔烷基胺，特别地三乙胺或丁胺。这种伯、仲或叔烷基胺可以含有一个或多个氮和/或氧原子，还因此可以含有例如一个或多个醇官能；特别地可以列举氨基-2-甲基-2-丙醇，三乙醇胺和二甲基氨基 2-丙醇。还可以列举赖氨酸、3-(二甲基氨基)丙胺、脲。

这个中和百分率可以按照所要求的性能进行合理地选择。

中和百分率相应于在一千克该共聚物中的酸官能摩尔数与每千克聚合物混合碱官能摩尔数的比，该中和百分率有利地大于0.1，优选地大于0.5。

根据本技术领域的技术人员已知方法可以制备所述的聚合物。在这些方法中，可以列举阴离子方法的聚合反应；例如用黄原胶，二硫代氨基甲酸酯或二硫代酯控制的自由基聚合反应；借助硝基氧类前体的聚合反应；通过原子转移的自由基聚合反应(ATRP)；通过基团转移的聚合反应。

例如，这些本发明嵌段共聚物可以通过所谓可控的活性或假-活性自由基聚合反应得到，特别地通过在《聚合物合成新方法》(New Method of polymer Synthesis), Blackie Academic & Professional, Londres, 1995年，第2卷，第1页中描述的聚合反应得到。

可控自由基聚合反应表示其中副反应通常导致(末端或转移反应)增长种类消失的聚合反应，这些副反应借助自由基控制剂与增长反应相比变得非常不太可能发生。这种聚合反应方式的不完美在于，自由基浓度与单体浓度相比变得很高时，这些副反应变得是决定性的，并且易于使质量分布展宽。

为了记忆，我们提醒该活性或假-活性聚合反应是聚合物链增加只是随该单体消失而中断的聚合反应。数均分子量(Mn)随这种转化而增加。这样一些聚合反应得到质量分散性低的共聚物，即质量多分散性指数(Ip)一般低于2的聚合物。

阴离子聚合反应是活性聚合反应的典型实例。

假-活性聚合反应本身是与可控自由基聚合反应相关的。在可控自由基聚合反应的基本类型中，可以列举：

-由硝基氧可控的自由基聚合反应。特别可以参考专利申请 WO96/24620 和 WO00/71501，它们描述了这种聚合反应的工具及其实施，以及 Fischer(《化学评论》(Chemical Reviews), 2001, 101, 3581), Tordo 和 Gnanou(《J. Am. Chem. Soc.》, 2000, 122, 5929)和 Hawker(《J. Am. Chem. Soc.》, 1999, 121, 3904)发表的文章；

-自由基原子转移的聚合反应，特别地在申请 WO96/30421 中描述的聚合反应，该聚合反应是在有机金属配合物中在碳-卤素键中通过可逆插入进行的；

-通过黄原胶、二硫代酯、三硫代碳酸酯或氨基甲酸酯类的含硫衍生物可控的自由基聚合反应，例如申请 FR2821620、WO98/01478、WO99/35177、

WO98/58974、WO99/31144、WO97/01478 和 Rizzardo 等人出版物(《大分子》(Macromolecules), 1998, 31, 5559)中描述的聚合反应。

利用这些聚合反应方式, 这些共聚物的聚合链增加, 同时并因此随时加入同样比的共聚-单体。所有这些链因此具有同样的结构或近似结构, 从而组成的分散性低。这些链还具有低的质量多分散性指数。

因此, 该聚合反应可以按照原子转移技术进行(原子转移基聚合反应或«ATRP»), 或通过与硝基氧的反应, 或按照"可逆加成-碎裂链转移"(“RAFT”)技术或最后采用反“ATRP”技术, 所谓“反 ATRP”技术进行。

原子转移的自由基聚合反应技术在于阻断以 C-卤化物类型键形式增长的自由基种类(在金属/配位体配合物存在下)。这种类型的聚合反应表现在控制生成聚合物的质量和低质量分散性指数。一般而言, 原子转移的自由基聚合反应是在下述物质存在下通过一种或多种用自由基方法可聚合单体的聚合反应进行的:

- 具有至少一个可转移卤素原子的引发剂;
- 含卤素化合物, 它含有能参与该引发剂还原步骤和"固定"聚合链的过渡金属, 它称之“链转移剂”; 以及
- 可以选自含有氮(N)、氧(O)、磷(P)或硫(S)原子的化合物的配位体, 它们能与含有过渡金属的所述化合物通过 σ 键配位, 因此避免在含有过渡金属的所述化合物与生成的聚合物之间直接生成键。

卤素原子优选地是氯或溴原子。

特别地, 在申请 WO 97/18247 中和 Matyjasewski 等人在《JACS》, 117, 第 5614 页(1995)发表的文章中描述了这种方法。

与硝基氧反应的自由基聚合反应技术在于阻断以 C-O-NRaR 类型键形式的增长自由基种类, 其中 Ra 和 Rb 彼此独自地可以是有 2-30 个碳原子的烷基, 或一个和另一个与氮原子构成有 4-20 个碳原子的环, 例如像 2,2,6,6-四甲基哌啶环。特别地, CJ Hawker 在“活性自由基聚合反应: 制备可控大分子构造的唯一技术”《Chem. Res.》, 1997 年, 第 30 卷, 第 373-82 页中, "通过活性自由基聚合反应的大分子工程"《Macromol. Chem. Phys.》, 1998 年, 第 199 卷, 第 923-935 页或申请 WO-A-99/03894 中描述了这种聚合反应技术。

RAFT(可逆加成-碎裂链转移)聚合反应技术在于阻断以 C-S 类型键形式的增长自由基种类。为此使用二硫代化合物,例如二硫代酯(-C(S)S-),像二硫代苯甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯(-NC(S)S-)或二硫代碳酸酯(-OC(S)S-)(黄原胶)。这些化合物能够控制大范围单体链的增长。然而,这些二硫代酯抑制乙烯基酯的聚合反应,而这些二硫代氨基甲酸酯对甲基丙烯酸酯的活性是非常低的,这样在一定程度上制约了这些化合物的应用。特别地,在 RHODIA 的申请 WO-A-98/58974 中和发表在《大分子》,1999 年,第 32 卷,第 2071-2074 页中的文章"通过活性自由基聚合反应获得嵌段共聚物和其它复杂结构聚合物的更通用方法:RAFT 方法"描述了这种技术。已经列举的申请 WO-A-98/58974 和 CSIRO 的申请 WO-A-99/31144 涉及二硫代氨基甲酸酯用作"RAFT"试剂。

改变单体浓度与链转移剂浓度的比时,可以改变该聚合物的分子量。

该聚合反应可按照下述一般流程分多个步骤展开进行:

-a)在第一个步骤中,进行第一单体或单体混合物的聚合反应,生成大引发剂或前体;

-b)这些聚合物可以通过沉淀进行纯化,然后真空干燥,

-c)在第二个步骤中,在该大引发剂末端,进行由单体或单体混合物构成的第二嵌段的聚合反应。

步骤 b 和 c 重复次数与按照嵌段数所需要的次数一样,制备 ABC 类型三嵌段或(ABC)_n 类型多嵌段聚合物便是这种情况,其中 A、B 和 C 如前面所定义。

通常地,为了制备 ABA 或 BAB 类型的对称三嵌段聚合物,一般利用双官能引发剂。

在步骤 a)和步骤 b)中,这些链转移剂和溶剂可以是相同或不同的。

采用通常的自由基聚合反应技术,以顺序方式进行浇注这些单体,也可以得到本发明的嵌段聚合物。在这种情况下,只是控制嵌段性质便是可能的(没有控制质量)。

涉及首先在聚合反应器中使单体 M1 聚合;接着例如通过反应动力学在当时的消耗,然后 M1 消耗约 95%时,这时往该聚合反应器中加入新单体 M2。于是容易得到 M1-M2 类型的嵌段结构聚合物。

如前面已提到的,这些共聚物可以有其调整的物理性能(例如剪切弹性模量,温度强度)。因此非常自然地,本发明的聚合物在粘合剂领域和热塑性组合物领域中有其应用。

因此,本发明还涉及一种组合物,该组合物含有以该组合物总重量计至少 1 重量%如前面定义的共聚物。

特别地,该组合物可以是粘合剂组合物。在这种情况下,该共聚物的含量有利地是以该组合物总重量计至少 5 重量%。

该粘合剂组合物可以含有添加剂,例如增强树脂、增塑剂,像油,在其情况下该组合物构成对压力敏感的热熔性粘合剂组合物(以缩写 HMPSA 为人们所知)。

不希望受这种理论的限制,根据下述类型定律,通过共聚物软相(即在我们的情况下,该相的 T_g 低于 15°C)、树脂和油(有增塑剂的功能)的玻璃态转变温度与通过软相中各自质量分数可以控制 HMPSA 组合物的玻璃态转化温度:

$$\frac{1}{T_{g_{mou}}} = \frac{w_{res\ mou}}{T_{g_{res}}} + \frac{w_{mou}}{T_{g_{ABu}}} + \frac{w_{huile\ mou}}{T_{g_{huile}}}$$

其中:

- w_{mou} 是 T_g 低于共聚物的 15°C 的嵌段重量分数;
- $w_{res\ mou}$ 是加入低 T_g (低于 20°C) 相中的树脂重量分数;
- $w_{huile\ mou}$ 是加入低 T_g (低于 20°C) 相中的油重量分数;
- $T_{g_{res}}$ 是在应力频率 1Hz 下所测量树脂的玻璃态转化温度;
- $T_{g_{huile}}$ 是在应力频率 1Hz 下对纯模型共聚物所测量油的玻璃态转化温度;
- $T_{g_{mou}}$ 是在应力频率 1Hz 下对纯模型共聚物所测量类型的低 T_g (即低于 15°C , 在我们的情况下)嵌段的玻璃态转化温度。

为了该组合物能在室温下具有粘合性质,特别重要的应是该玻璃态转化温度低于室温。

在本发明中,我们已发现,这种中和作用没有改变该共聚物,因此最后粘合组合物的玻璃态转化温度。这样因此能够达到控制该产品或配方的弹性模量,而不升高其玻璃态转化温度,如往往是这种情况。

采用中和该共聚物时,因此可以达到改变最后粘合组合物的模量,因此其应用部分,同时基本上使用同样的原料。

同样地,在这些粘合剂组合物中,非常重要的性质涉及粘合剂随温度的稳定性。这种稳定性通常通过 SAFT(或 PAFT)试验进行表征。SAFT 测量热熔性粘合剂在以温度 $0.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 有规律升温的作用下耐 500g(或 100g)剪切(或剥离)静力的能力。因此本技术领域的技术人员很清楚的是,将一定组合物的 SAFT 与在最大的温度范围内以如蠕变时遇到的低变形速度保持其模量水平的能力联系起来。

一般而言,在 HPSA 组合物中用作增塑剂的油是偏苯三酸酯类油,如偏苯三酸三辛酯,或大多数环烷油,例如 Shell 的 Catenex N956。推荐使用石蜡类油(代表性地 Exxon-Mobil 的 Primol 352 油)、液体聚丁烯类油(代表性地 Napvis 10),因为在某些条件下,它们与该共聚物不相容,并且从混合物渗出。

根据本发明,这些增强树脂一般是胶磷矿基树脂,例如 Foral AX,胶磷矿酯基树脂,例如 Foral F85,名称纯单体的已知树脂,例如 Krystallex F85、聚萘烯,例如 DRT 的 DERCOLYTE A 115、羟基化聚酯(代表性地 DRT 的 Reagem 5110)、萘烯苯乙烯(代表性地 DRT 的 DERCOLYTE TS 105)、萘烯季戊四醇(代表性地 DERTOLINE P2L)、萘烯酚基树脂(代表性地 DRT 的 Dertophene T105)。

本发明的组合物可用作粘合剂,例如构成在不同领域(例如卫生、木材、装订、包装)中的带、标签和胶带。

本发明还涉及如前面定义的共聚物作为热熔性粘合剂的用途。

本发明的组合物也可以是热塑性组合物。作为添加剂,这样一些组合物还可以含有一种或多种热塑性聚合物,例如聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯和聚氯乙烯。

使用本发明这些共聚物时,应可通过反应性单体的中和水平达到控制一定共聚物的模量水平。

这种模量水平控制可以实现而无须增加弹性体领域的玻璃态转化温度,这样能够保持带来由这些领域提供的抗冲击增强作用。相反地,采用本发明能够有利地提高该共聚物热塑性相的温度稳定性。在接触高温的应用中(如在照明设备领域中)使用该产品时,这样会导致性能的改进。

另外,还应可通过提高在低剪切梯度的粘度使该聚合物具有改进的抗蠕变强度性能。这对于长时间受到应力的零件(如管道系统或管)是很大的优点。

因此,一些零件能够注塑、模塑、层压、挤塑热成型,它们应用时具有极好的机械和热稳定性(探照灯的玻璃窗, Fresnel 透镜,用于在接近热源(例如汽车马达)的用途的组合物)。

无论这些粘合剂组合物或热塑性组合物怎样,它们通常都含有如前面定义的无机或有机碱,以便中和全部或部分 CO_2H 酸官能,为的是调整所述组合物的物理性能。

含有全部或部分中和的本发明共聚物的这些组合物可以采用液法进行制备,在这种情况下,该方法包括在液体介质中让该共聚物与无机或有机碱接触的步骤,或采用熔融法进行制备,在这种情况下,该方法包括采用熔融法让该共聚物与无机或有机碱接触的步骤。

现在参考下面非限制性的说明实施例说明本发明。

附图简要说明

图 1-15 以图形说明中和本发明共聚物对其物理性能的影响。

特别实施方式的详细公开

为了公开上述实施例,我们定义了在这些实施例范围内实施的下述方法与试验。

1)在 Braebander 中混合

使用 RHEOCORD 微型混合器制备在下面这些实施例中的各种熔融态混合物,其混合器的混合室是 66cm^3 。这些混合、温度和速度条件适合于这种混合,并在这些实施例中明确指出。混合时,可能的是在混合过程中记录由这些转子提供的扭矩,即非常有用的数据,因为该数据与在这些实验条件下的产品粘度相关。

2)DMTA(或DMA)测定

DMTA(或 DMA)(表示动态热分析)是在我们的实施例中在一定应力频率 1Hz 下测量产品的粘弹性(G' 、 G'' 、 $\tan \delta$, η^* 等)随温度变化的分析方法。

我们明确指出,值 G' 、 G'' 、 $\tan \delta$ 和 η^* 分别相应于弹性模量、损耗模量(以 Pa 表示)、比(G''/G')和粘度(以 Pa/s 表示)。

使用 Rheometrics Scientific 的 ARES 型流变仪进行这些测量。

3)毛细流变学测量

使用双外套式 ROSAND RH7 流变仪,同时利用本技术领域的技术人员已知的 Bagley 和 Rabinowitch 校正方法进行毛细流变学测量。对熔融态产品进行的这些测量能够表征在一定温度下在高剪切梯度的产品性能,例如使用塑料或粘合剂配方时通常遇到的性能。

4)动态粘弹性测量

使用 Rheometrics Scientific 的 ARES 粘弹性仪对 25mm 平面/平面几何结构进行动态粘弹性测量。测定在一定温度下产品粘弹性随动态应力频率的变化。

5)拉力测量

使用 ADAMEL LHOMARGY DY 30 仪,根据标准 ISO 527-2 在室温下以通过速度 50mm/min 进行拉力测量。

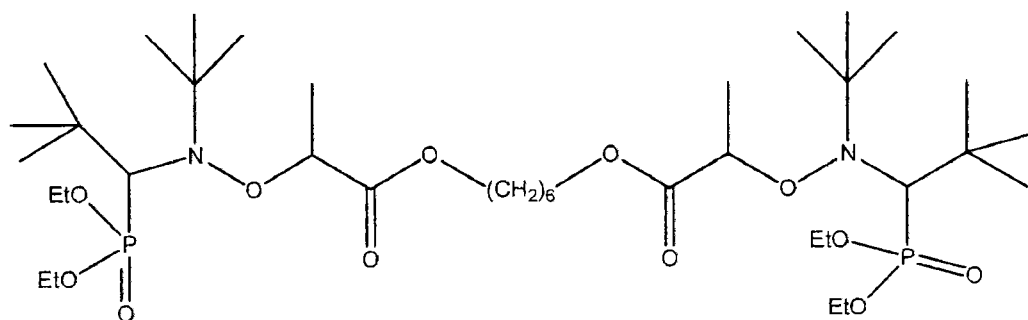
使用 charly 机器人主控铣床,采用 5A 型试样模型进行试样切割。每种产品进行最少 5 次试验。

由试样的几何结构,取应力=f(变形)曲线原点的斜率,由产品的试验平均值测定该材料的杨氏模量 E。

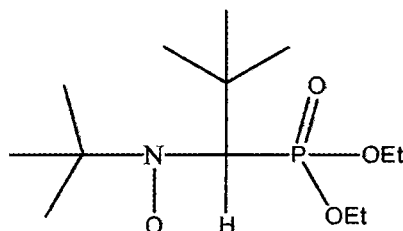
实施例 1

制备(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸 n-丁酯)-b-(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物,它记为 PRC302。

500mL 反应器配备了可变速度的搅拌马达、反应物加入口、能够除去氧的惰性气体(例如氮气)加入管嘴和测量探测器(例如温度探测器)、借助载热流体在其中循环能够加热/冷却反应器内容物的夹套,往该反应器中加入 136g 丙烯酸丁酯、3.47g 烷氧基胺 1,6-二[2-(N-叔-丁基-N-(1-二乙基磷酰基-2,2-二甲基丙基)-N-氧基)丙酸酯]己烯(它记为“DIAMS”,其式如下):



在乙苯中的 20 重量%溶液和 0.375gN-叔-1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基硝基氧(记为“SGI”，其式如下):



在乙基苯中的 10 重量%溶液。该反应介质这时升温到 114℃，并且这个温度保持 6 小时直到丙烯酸 n-丁酯(Abu)转化率达到约 70%。这时在 75℃与 200-300 毫巴下除去残留单体。采用 SEC 测定以聚苯乙烯当量计的聚丙烯酸 n-丁酯分子量是分布峰质量(Mp)为 90140g/mol，数均分子量(Mn)为 57730，重均分子量(Mw)为 89650 和多分数性指数为 1.6。

在第二个合成步骤中，往装有预先合成聚丙烯酸 n-丁酯的反应器中加入 133g 甲苯、35g 苯乙烯(S)和 6g 甲基丙烯酸(AMA)。在用氮气脱气后，将该温度调节到 120℃并保持 4 小时。在残留单体和溶剂脱挥发分后，接着制粒步骤，以颗粒形式回收(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸丁酯)-b-(苯乙烯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物。以质量百分数表示得到共聚物的化学组成如下：PABu/P(S, AMA): 70/30(86, 14)。采用 SEC 测定的以聚甲基丙烯酸甲酯当量计共聚物分子量是重均分子量(Mw)为 372280g/mol。

PRC302 P(S/AMA)-PABu-P(S/AMA)的表征:

Mw=372000g.mol⁻¹ , IP6.7 , 组成 : (12.5%S-2%AMA)-71%Abu-(12.5%S-2%AMA)

实施例 2

制备(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸 n-丁酯)-b-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物，它记为 DC59

20L 反应器配备了可变速度的搅拌马达、反应物加入口、能够除去氧的惰性气体(例如氮气)加入管嘴和测量探测器(例如温度探测器)、借助载热流体在其中循环能够加热/冷却反应器内容物的夹套，往该反应器中加入 11kg 丙烯酸 n-丁酯、154g 烷氧基胺 1,6-二[2-(N-叔-丁基-N-(1-二乙基膦酰基-2,2-二甲基丙基)-N-氧基)丙酸酯]己烯，它记为“DIAMS”(ARKEMA)和 10.8g N-叔-1-二乙基膦酰

基-2,2-二甲基丙基硝基氧, 它记为“SGI”(ARKEMA)。该反应介质这时升温到 117℃, 并且这个温度保持 6 小时, 直到丙烯酸 n-丁酯转化率达到约 60%。在 75℃与 200-300 毫巴下除去残留单体。这时将聚丙烯酸 n-丁酯稀释在 5.9kg 甲苯中, 从该反应器排空甲苯溶液。采用 SEC 测定的以聚苯乙烯当量计聚丙烯酸 n-丁酯分子量是分布峰的质量(Mp)为 52726g/mol, 数均分子量(Mn)为 46100, 重均分子量(Mw)为 109000 和多分数性指数为 2.4。

在第二个合成步骤中, 往该反应器中加入 5kg 预先制备的聚丙烯酸 n-丁酯甲苯溶液、4kg 甲苯、8.01kg 甲基丙烯酸甲酯和 0.9kg 甲基丙烯酸。在用氮气脱气后, 在 1 小时 30 分钟内将该温度调节到 100℃, 然后在 1 小时 30 分钟内调节到 120℃。在残留单体和溶剂脱挥发分后, 接着制粒步骤, 以颗粒形式回收共聚物 P(MMA/AMA)-PABu-P(MMA/AMA)。以质量百分数表示的得到共聚物的化学组成如下: PABu/P(MMA, AMA): 35/65(90, 10)。采用 SEC 测定的以聚甲基丙烯酸甲酯当量计共聚物分子量是分布峰的质量(Mp)为 123100g/mol, 数均分子量(Mn)为 75620, 重均分子量(Mw)为 153300 和多分数性指数为 2.0。

DC59(MMA-AMA)-Abu-(MMA-AMA)的表征:

Mw=150000g.mol⁻¹ , 组 成 : (29.25%MMA-3.25%AMA)-35%ABu-(29.25%MMA-3.25%AMA)

实施例 3

制备(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)-b-聚(丙烯酸 n-丁酯)-b-(甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物)共聚物, 它记为 PIL 0407

20L 反应器配备了可变速度的搅拌马达、反应物加入口、能够除去氧的惰性气体(例如氮气)加入管嘴和测量探测器(例如温度探测器)、借助载热流体在其中循环能够加热/冷却反应器内容物的夹套, 往该反应器中加入 11kg 丙烯酸 n-丁酯、154g 烷氧基胺 1,6-二[2-(N-叔-丁基-N-(1-二乙基磷酰基-2,2-二甲基丙基)-N-氧基)丙酸酯]己烯, 它记为“DIAMS”(ARKEMA)和 10.8g N-叔-1-二乙基磷酰基-2,2-二甲基丙基硝基氧, 它记为“SGI”(ARKEMA)。该反应介质这时升温到 117℃, 并这个温度保持 6 小时, 直到丙烯酸 n-丁酯转化率达到约 60%。在 75℃与 200-300 毫巴下除去残留单体。聚丙烯酸 n-丁酯这时稀释在 5.9kg 甲苯中, 并从该反应器排空甲苯溶液。采用 SEC 测定的以聚苯乙烯当量计聚丙烯酸 n-丁酯

分子量是分布峰的质量(Mp)为 52726g/mol, 数均分子量(Mn)为 46100、重均分子量(Mw)为 109000 和多分数性指数为 2.4。

在第二个合成步骤中, 往该反应器中加入 5kg 预先制备的聚丙烯酸 n-丁酯甲苯溶液、4.78kg 甲苯、1.87kg 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 0.21kg 甲基丙烯酸(AMA)。在用氮气脱气后, 在 1 小时 30 分钟内将该温度调节到 105°C, 然后在 1 小时 30 分钟内调节到 120°C。在残留单体和溶剂脱挥发分后, 接着制粒步骤, 以颗粒形式回收 P(MMA/AMA)-PABu-P(MMA/AMA)共聚物。以质量百分数表示的得到共聚物的化学组成如下: PABu/P(MMA, AMA): 73/27(90, 10)。采用 SEC 测定的以聚甲基丙烯酸甲酯计共聚物分子量是分布峰的质量(Mp)为 77030g/mol, 数均分子量(Mn)为 50940, 数均分子量(Mw)为 95240 和多分数性指数为 1.9。

PIL 0407 的表征

PIL 0407-(MMA-AMA)-Abu-(MMA-AMA):

Mw=95000g.mol⁻¹, Ip=1.9, 组成:(15.9%MMA/1.6%AMA)-65%PBA-(15.9%MMA/1.6%AMA)

实施例 4

这个实施例说明采用溶剂法中和共聚物 PRC 302 对剪切弹性模量 G'水平的影响。

将共聚物 PRC 302 溶于溶剂, 例如 THF 中, 同时添加稀 KOH 水溶液, 以便每当量 PRC302 的酸官能加入一当量 OH⁻(例如, 按当量中和 30g 含有 5%AMA 的共聚物, 应该加入 0.97g KOH 溶于约 5g 水中的溶液)。该混合物在室温下搅拌几小时, 然后首先在 60°C 蒸去溶剂, 再将该产物置于烘箱中在 120°C 与真空下 1 小时除去主要溶剂。

以相同方式制备 PRC302 试样, 但不加入碱中和该产物。

以 DMA 分析这两种产物, 如图 1 所说明的, 该图表示剪切弹性模量 G'(Pa) 随时间(°C)的变化, 也表示 tan δ 随时间的变化。

下表 1 表明与未中和产物相比, 中和 PRC 302 剪切弹性模量的增加。

	G' (25℃)(Pa)	G'(60℃)(Pa)	Tg 嵌段聚(ABu)
PRC 302	1.0E+06	2.6E+05	-30℃
在溶液中中和的 PRC 302	1.8E+06	1.4E+06	-30℃
增加因子	1.8	5.3	

对于这个实施例，本技术领域的技术人员很清楚，提高了该共聚物在室温下的模量 G'水平，而不改变低 Tg 相的玻璃态转化温度。这意味着，由 G'说明的机械稳定性增加而不影响该材料的弹性性能。这些曲线表明，G'、G''和 tan δ 随温度的变化表明，显著地提高该产品在低变形速度下的温度强度，如在没有中和对照与用氢氧化钾溶液进行中和的产品之间测量所使用的变形速度。

实施例 5

这个实施例说明采用溶剂法中和共聚物 PRC 302 对粘度、剪切弹性模量 G'、杨氏模量、低剪切梯度的增粘作用的影响。

共聚物 PRC 302 在 Branbaender 中在温度 180℃下进行热混合一小时，其中加入或不加入 KOH，其锭剂已磨碎成粉末。

图 2 比较了有 KOH 的产品与对照的混合扭矩变化。

表 2 汇集了使用混合物的不同信息。

参比	产品	T混合 (℃)	V (t/min)	T (min)	PRC 302 的 m(g)	碱的 m(g)	C (30 min) (N.m)	C Fin (N.m)	T max
AP 15041	PRC 302	180	50	10	60	-	2.75	2.6	184
AP 14043	PRC 302 + KOH	180	50	10	60	1.6	6.3	4.5	183

V 相应于转子在该混合器中的旋转速度，Tmax 相应于由剪切现象引起的自动-加热温度。

本技术领域的技术人员很清楚,有和没有 KOH 的产品之间所记录扭矩水平的差适当地来自于仅仅在添加补充物料时用碱或不用碱中和后增加的粘度。

图 3 是这两种产品的 DMA 和剪切弹性模量的比较。

表 3 汇集了下述结果:

	G' (25°C)(Pa)	G'(60°C)(Pa)	Tg 嵌段聚(ABu)
PRC 302	1.5E+06	5.7E+05	-26°C
用熔融KOH中和的PRC 302	2.4E+06	1.2E+06	-24°C
增加因子	1.6	2.0	

关于在溶液中中和可以指出,熔融法中和能够改进在室温下该产品剪切弹性模量水平,而不改变低 Tg 相的玻璃态转化温度。还很清楚的是,如在这种测量所采用的低变形速度下,显著地增加该产品的温度强度。

通过测量这些试样在室温下的拉力也可证明这种中和作用。图 4 是中和产品与未中和产品进行比较的以 50mm/min 的拉力曲线。

表 4 示出了下述结果。

	PRC 302	PRC 302 + KOH
应力max (MPa)	3.6±0.1	3.3±0.1
% 变形	1200±111	506±25
杨氏模量(Pa)	143±6	823±37
模量增加		5.8

由这个表可以看出,中和后杨氏模量增加是约因子 6。

图 5 表明两种产品在 210°C 的毛细流变学。这种中和带来了该产品在低剪切梯度下高增粘作用,但在如使用时遇到的高剪切梯度下,其差别不大。

实施例 6

有可使用各种碱进行这种中和,而这种中和能够调整本发明产品的性能。

因此, 例如使用高沸点液体(160℃)的 2-氨基-2-甲基丙醇, 代替高熔点固体 KOH 可能是有利的。我们还对使用乙酸锌进行了说明性比较。

表 5 汇集了有关进行不同混合的信息。

参比	产品	A混合 (°C)	V (t/min)	T (min)	PRC 302 的m(g)	碱的m(g)	C (30 min) (N.m)	C Fin (N.m)	T max
AP 15041	PRC 302	180	50	10	60	-	2.75	2.6	184
AP0605 1	PRC 302 + 尿素	180	100	60	60	1.0	4	3.5	184
AP0605 2	PRC 302+ 2A2MP*	160	100	60	60	3.0	7.8	7	166
AP2010 1	PRC 302+ 乙酸锌	170	50+100	60	60	3.0	6.3	10.7	173

图 6 说明了混合扭矩随时间的变化。这些结果很好地说明了, 这些不同碱能够中和该共聚物的这些反应性单体。

图 7 表明各种不同产品的比较 DMA, 表 6 说明了模量增加。

	G' (25°C)(Pa)	G'(60°C)(Pa)	Tg 嵌段聚(ABu)
PRC 302	1.5E+06	5.7E+05	-26°C
用 2A2MP中和的 PRC 302	3.5E+06	1.4E+06	-30°C
增加因子	2.3	2.5	
用乙酸锌中和的 PRC 302	1.9E+06	6.7 E+05	-24
增加因子	1.3	1.2	

如在 KOH 的情况下, 应可以达到控制一定产品的模量水平, 而不涉及软相的 Tg, 同时增加在该温度下的强度。图 8 也说明了这一点。

表 7 说明下述结果。

	PRC 302 对照	PRC 302 与乙酸锌
应力最大(MPa)	3.2 ±0.1	2.0 ±0.06
%变形	1200 ±111	724 ±23
模量(Pa)	143 ±6	245 ±4
模量增加		1.7

该表显示用乙酸锌中和的产品的拉力性能评价：如在 DMA 的情况下，清楚地再发现该产品模量稍微增加，但不如在氢氧化钾的情况下增加得多。

实施例 7

使用一些离聚物能够调整所获得共聚物的性能的同样原理，可以应用于本发明要求保护所有含有反应性基团的共聚物。

这些共聚物可以是用于 PSA 粘合剂应用(如 PIL 0407)的"全丙烯酸"共聚物，或用于热塑性应用(如 DC59)的"全丙烯酸"共聚物。

表 8 说明了使用这两种共聚物进行的熔融法混合。

参比	产品	A 混合 (°C)	V (t/min)	T (min)	聚合物m(g)	碱m(g)	C (30 min) (N.m)	C Fin (N.m)	T Max (°C)
AP 23042	PIL-0407 + KOH	180	50 然后 100	60	50	2.7	5.5	3.8	183
AP2604 1	PIL-0407 + KOH	160	50 然后 100	60	50	2.7	5	4.6	165
AP2704 3	DC59	200	50 然后 100	10	60		12*	12*	208
AP2704 1	DC59 +KOH	180	50 然后 100	60	60	2.6	25.8	25.8	205
AP2704 2	DC59 +KOH	200	50 然后 100	10	60	2.6	28*	28*	221
5AP180 32	DC59 +2A2MP	160	50 然后 100	60	54	3.1	14.7	14.7	186

*混合 10 分钟

图 9 和 10 说明了使用 DC 59 对这些混合物的中和影响。图 9 表明混合扭矩随时间的变化, 图 10 表明物料温度随时间的变化。由有这些碱的混合物可看到, 与给定值的温度相比, 由于中和反应和该产品粘度增加引起的加热比无碱产品的高得多。

与非混合产品比较, 图 11 和表 9 利用 PIL 0407 说明了中和作用对提高该共聚物机械性能的影响。

表 9 汇集了下述结果:

	G' (25°C)(Pa)	G'(60°C)(Pa)	Tg 嵌段聚(ABu)
MABum PIL- 0407	7.67E+05	5.7E+05	-28°C
中和MABum PIL-0407 160°C	1.41E+06	1.2E+06	-28°C
中和MABum PIL-0407 180°C	1.88E+06	1.11E+06	-28°C
相对开始的增加 160°C	1.8	1.9	
相对开始的增加 180°C	2.5	2.2	

中和共聚物不仅具有在室温下的双模量, 而且还不改变软相的 Tg, 对于一定的 HMPSA 配方, 这样应能够获得与无中和作用所配制的同一共聚物相比具有双模量的产品。但是, 这种共聚物在中和后也具有好得多的热稳定性, 如其弹性模量所表明的, 与未中和的产品相比, 其热稳定性随温度变化小得多。其最后一点也从 $\tan\delta$ 随温度的变化中看到: 中和后, Pil 0407 显示出更好的弹性性能, 差的粘性性能(更低 $\tan\delta$ 水平)。所有这些元素应该得到 HMPSA 配方, 其温度强度(或 SAFT)与未中和的产品相比应得到改进。

基于这个实施例，还可以指出，在 180℃中和比在 160℃似乎更有效(表 8 中混合时扭矩水平，表 9 中的模量水平，在图 11 中的更低 $\tan \delta$)：该中和温度应能用作另一个参数，其目的在于适用一定产品的热机械性能。

实施例 8

我们已看出，可能的是通过溶剂或熔融法的中和偏性适用本发明要求保护的共聚物的热机械性能。

能够进行不再只是达纯共聚物水平，而且还达该共聚物配方水平的这种中和也是有利的。

不同组分混合生成对压力敏感的热-熔体，可以进行这种中和时，配制者会有充分的自由使其混合物性能适合其应用，同时只是使用单一原料进行处理。

为了说明这个概念，我们选择由 70%使用共聚物 PRC 302 与 30%混合物制备 HMPSA 配方，该混合物由 20%增塑剂偏苯三酸三辛酯和 80%Foral AX 树脂组成。将对照混合物的性质与用 1 当量 KOH 或用 1 当量 2-氨基-2-甲基丙醇中和的同样混合物的性质进行比较。

在 Brabaender 中在 150℃下制备这些混合物：三种混合物的性质列于表 10 中。

参比	产品	A 混合 (°C)	V (t/min)	T (min)	聚合物 的m(g)	碱的m(g)	C (30 min) (N.m)	C Fin (N.m)
AP 22041	PRC302 +(TOTM+ AX 20/80) 70/30	150	50 然后 100	60	42 3.6 14.4	-	0.7	0.7
AP2304 1	PRC302 +(TOTM+ AX 20/80) 70/30 +KOH	150	50 然后 100	60	42 3.6 14.4	1.1	-	-
5AP180 31	PRC302 +(TOTM+ AX 20/80) 70/30 +2A2MP	150	50 然后 100	60	42 3.6 14.4	1.7	2.6	3.2

图 12 比较了对照产品和用 2-氨基-2-甲基丙醇中和的 HMPSA 在 Brabaender 中的混合扭矩。

在图 13 中, 我们采用毛细流变学方法在 160°C 比较了对照配方和用氢氧化钾中和产品的流变学性能。利用本技术领域技术人员熟知的 Cox-Merz 原理时, 采用高剪切梯度毛细流变学方法($\eta=f(\text{剪切梯度})$)和采用低剪切梯度动态粘弹性($\eta^*=f(\text{应力频率})$)在 160°C 进行这些测量。这个实施例表明, 如果高剪切梯度的粘度稍微受到中和的影响, 则低剪切梯度的粘度和弹性的增加高得多, 如图 14 所说明的, 该图示出对于每个频率(或剪切梯度), 该中和配方的粘度或弹性与对照配方的比。这对于利用该产品抗蠕变强度的所有这些应用是有利的。

我们评价了在 DMA 中对照配方和用 2-氨基-2-甲基丙醇或 KOH 中和配方的热机械性能。这些测量结果列于图 15 上。

表 11 说明了下述结果。

PRC302 +(TOTM+AX 20/80)70/30	G' (25°C)(Pa)	G'(60°C)(Pa)	Tg 嵌段聚(ABu)
对照	5.50E+05	7.06E+04	-14°C
用KOH中和	9.08E+05	1.76E+05	-12°C
用 2A2MP中和	4.04E+06	6.00E+05	-23°C
KOH/对照增加	1.7	2.5	
2A2MP/对照增加	7.3	8.5	

如表 11 所表明的, 这种中和使得可提高该配方的模量, 根据使用的碱可以控制其提高幅度。这种提高不仅对环境温度敏感, 而且也对高的温度敏感, 这样能够改进一定配方的 SAFT 性能。这种提高可达到但不增加软相的 Tg。

这种中和使得我们因此能够减少聚合物的量, 以得到具有一定模量的配方, 因此降低该产品的总成本。不过应注意很好地控制该产品的中和水平: 于是, 在我们的实施例中, 我们使用大部分聚合物已制备足够不 tackants、非常粘附的产品, 其中使我们通过中和还增强了这种粘接作用。

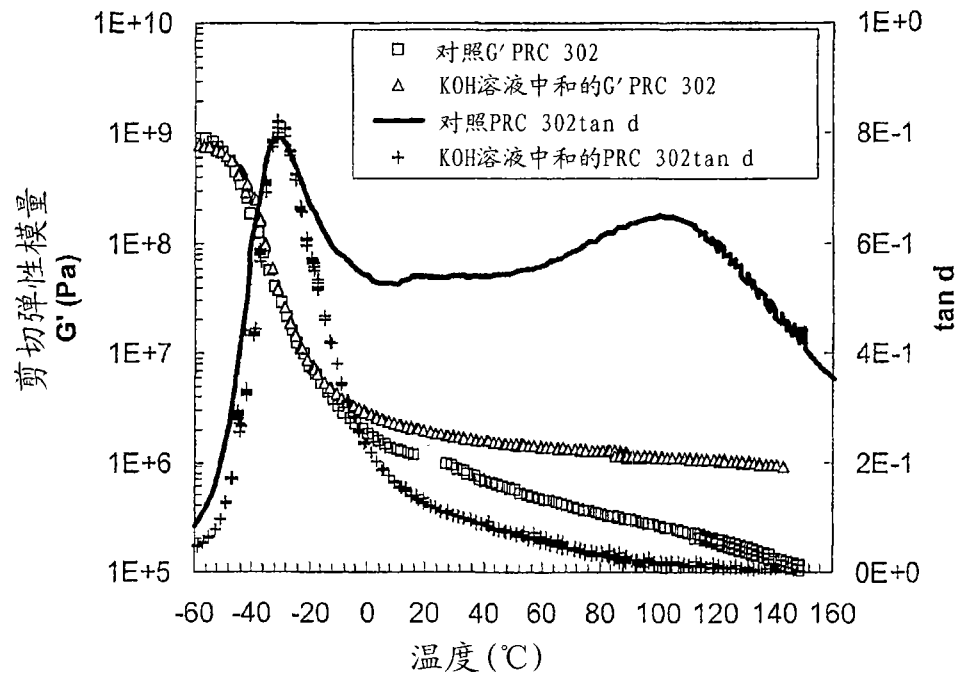


图 1

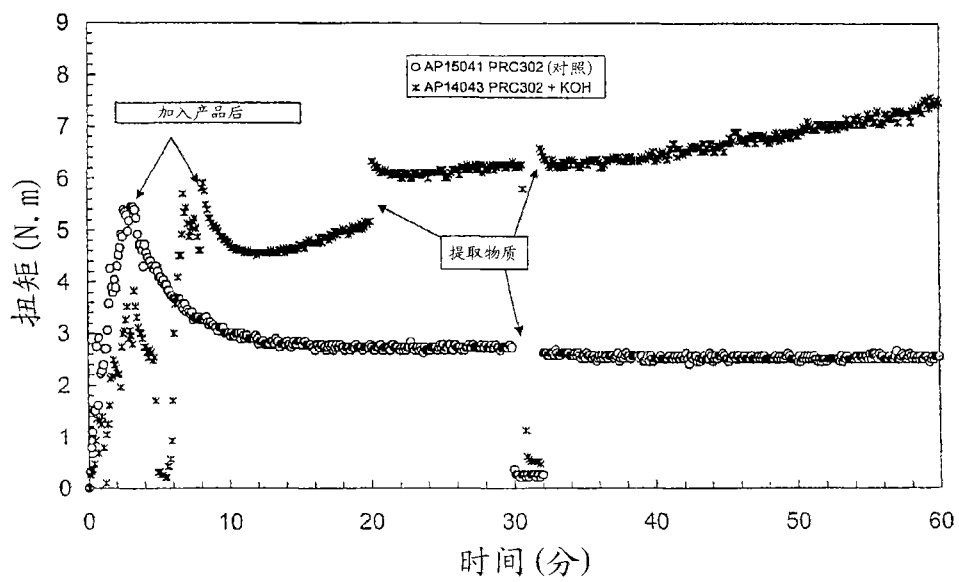


图 2

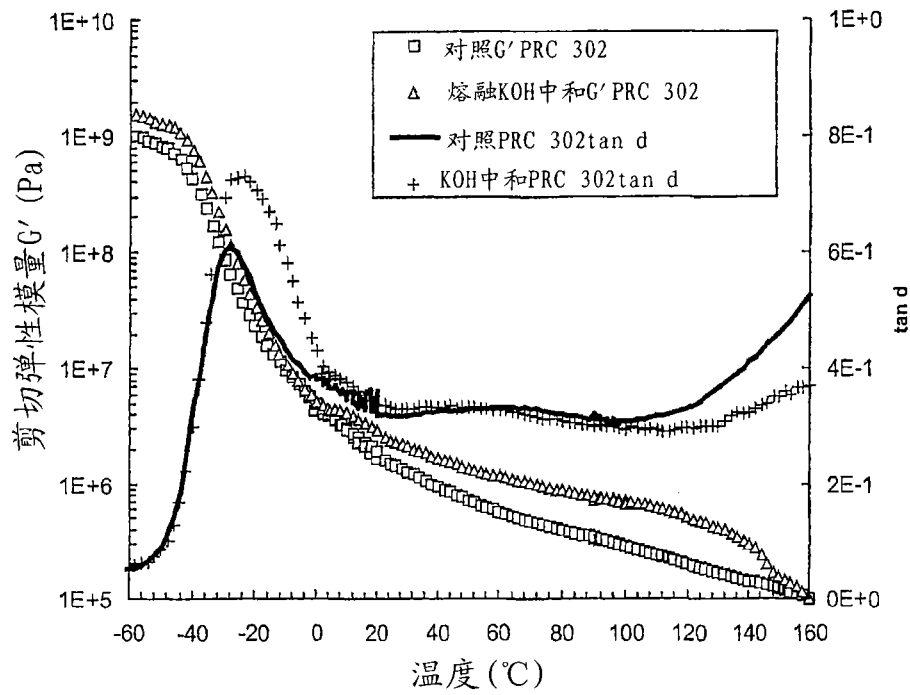


图 3

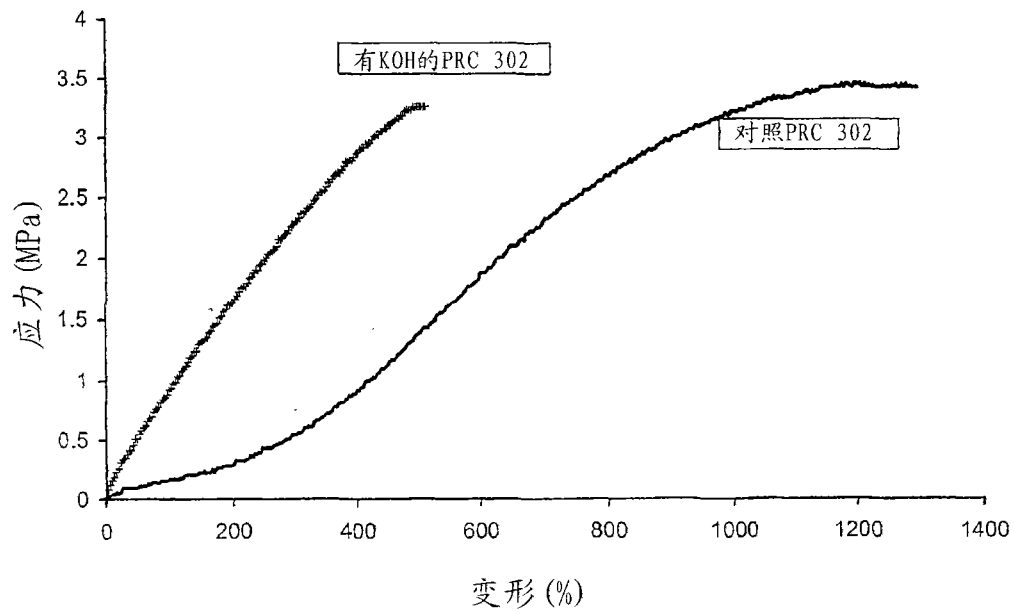


图 4

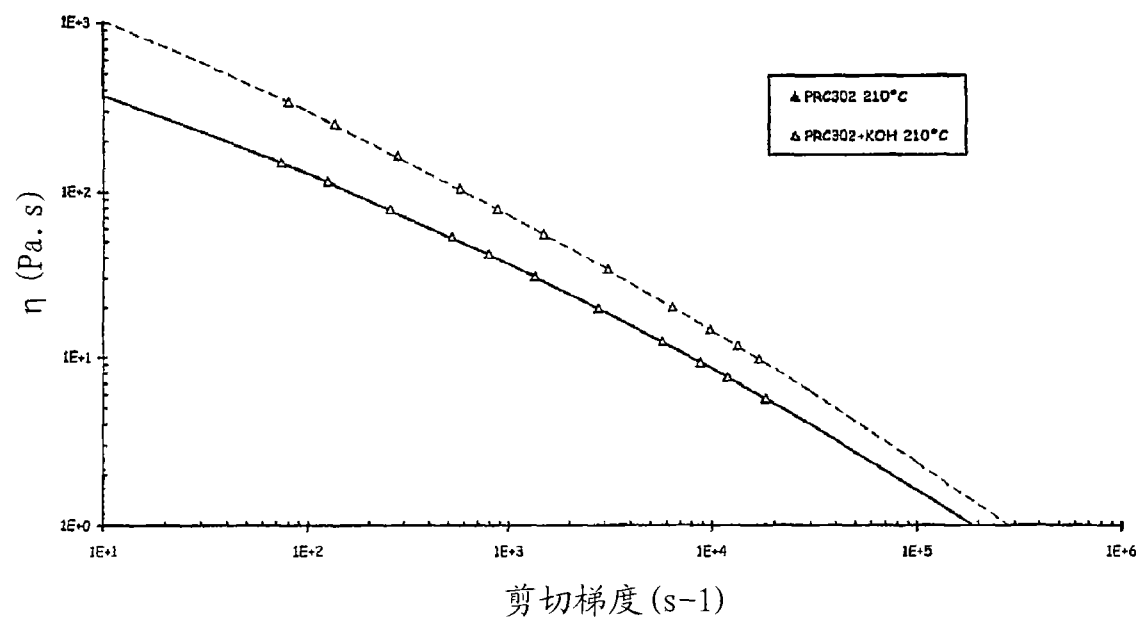


图 5

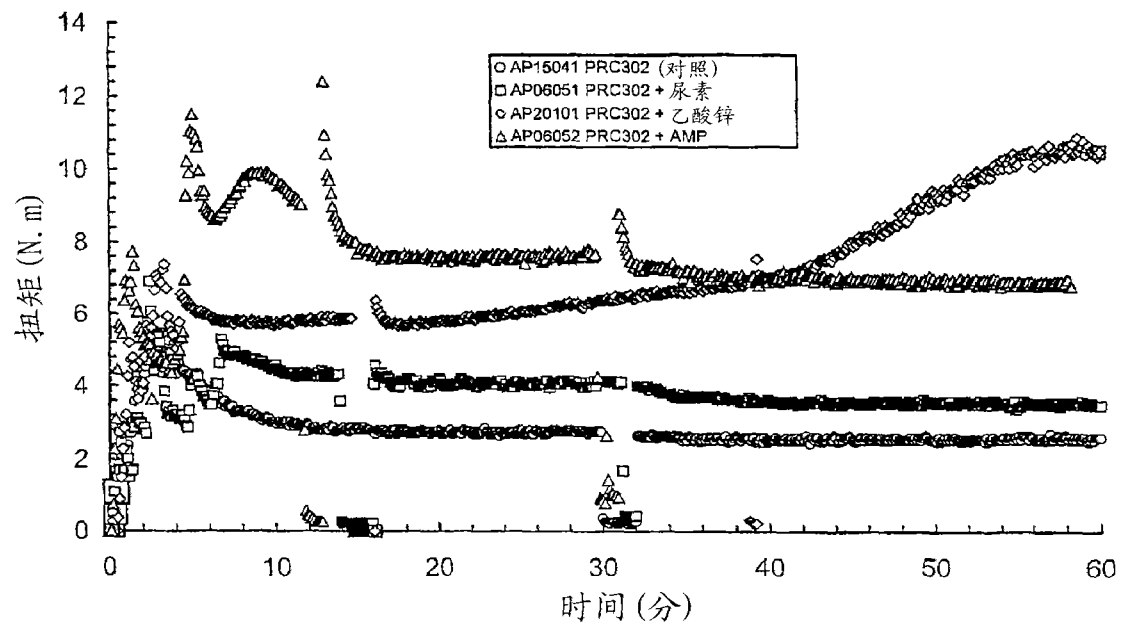


图 6

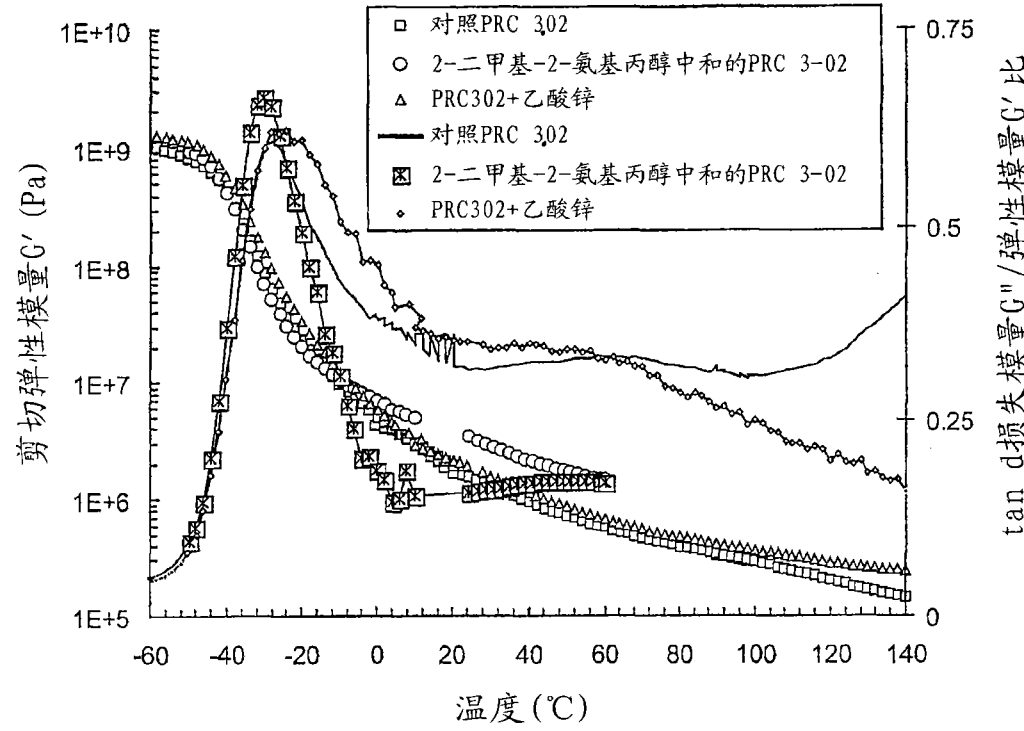


图 7

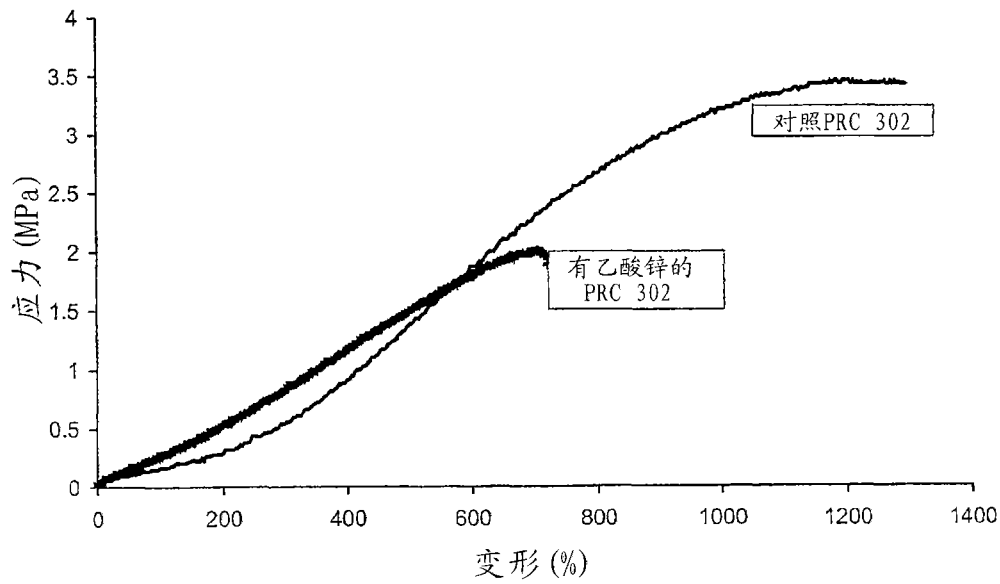


图 8

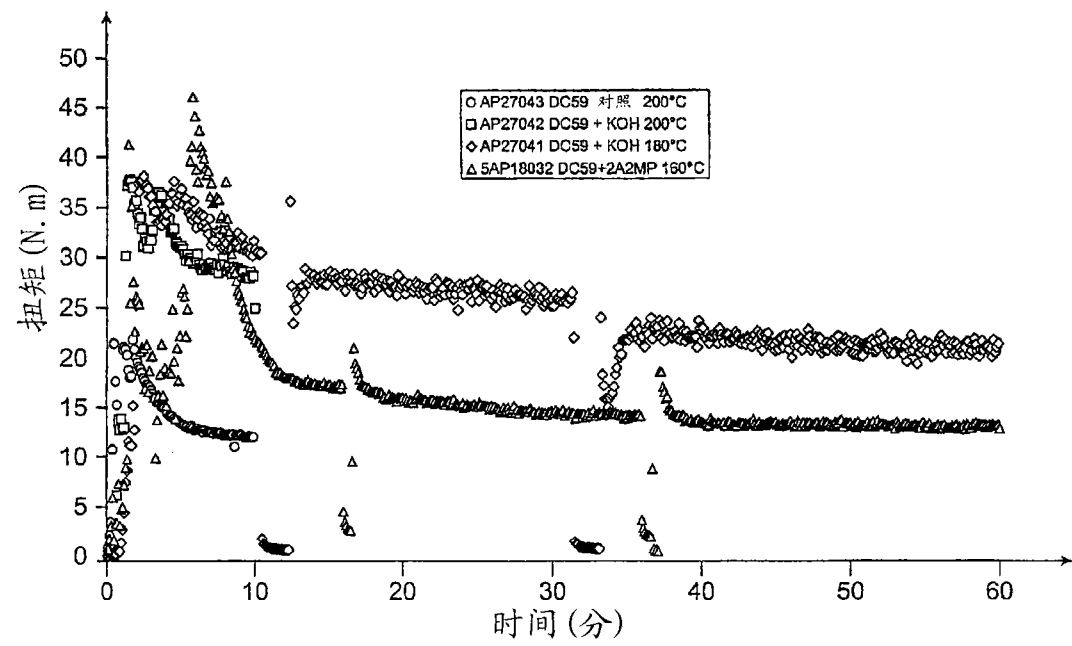


图 9

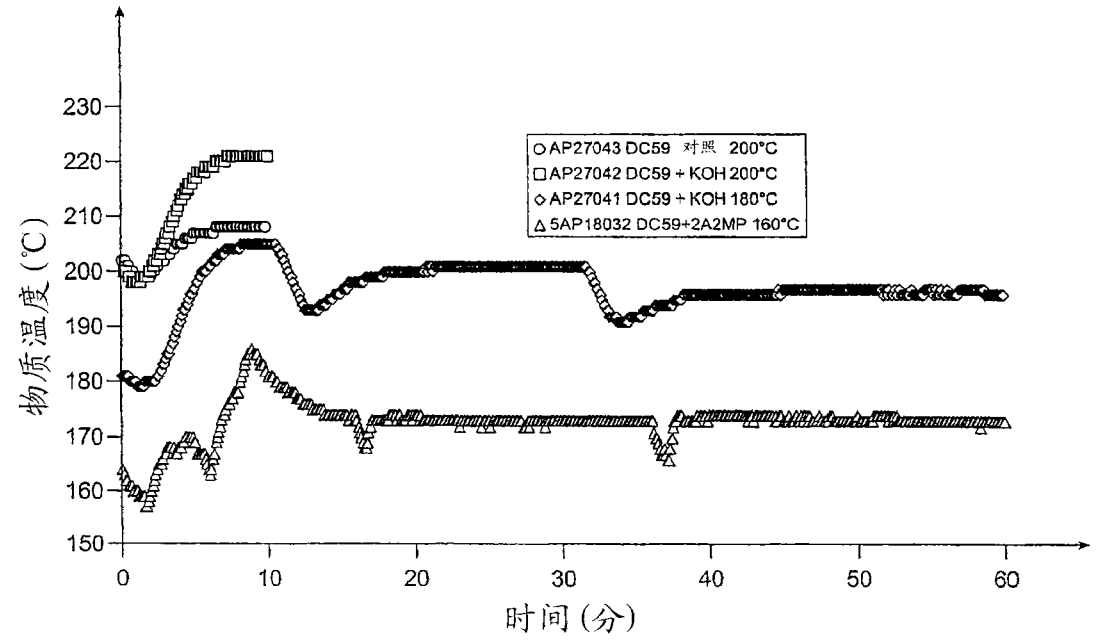


图 10

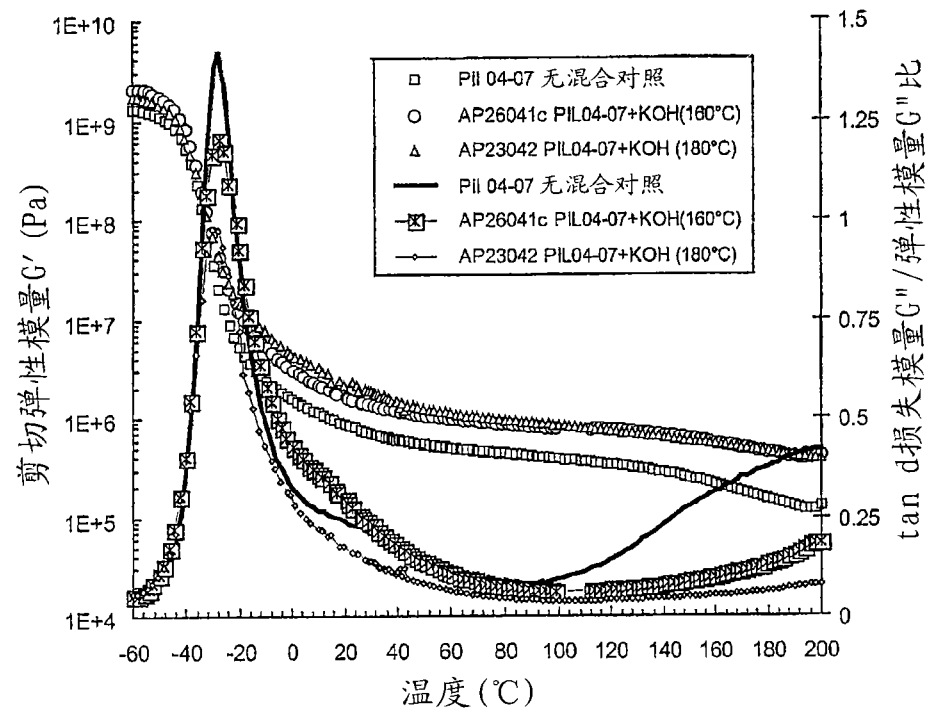


图 11

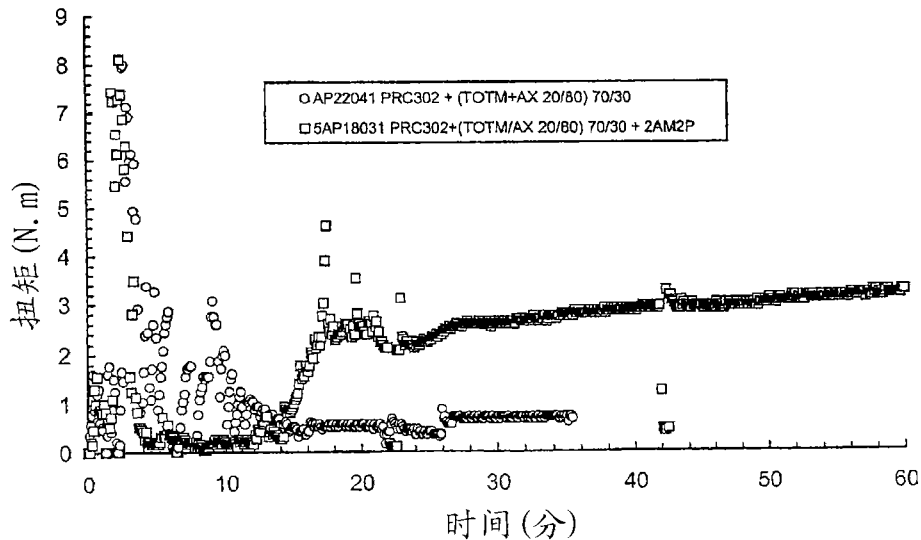


图 12

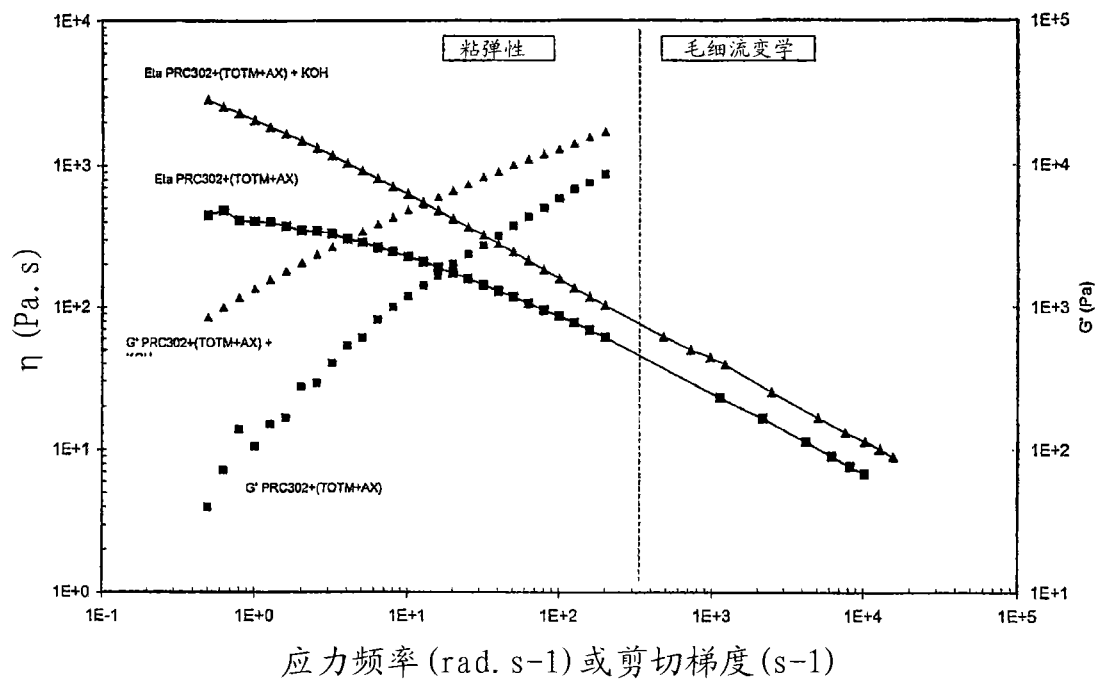


图 13

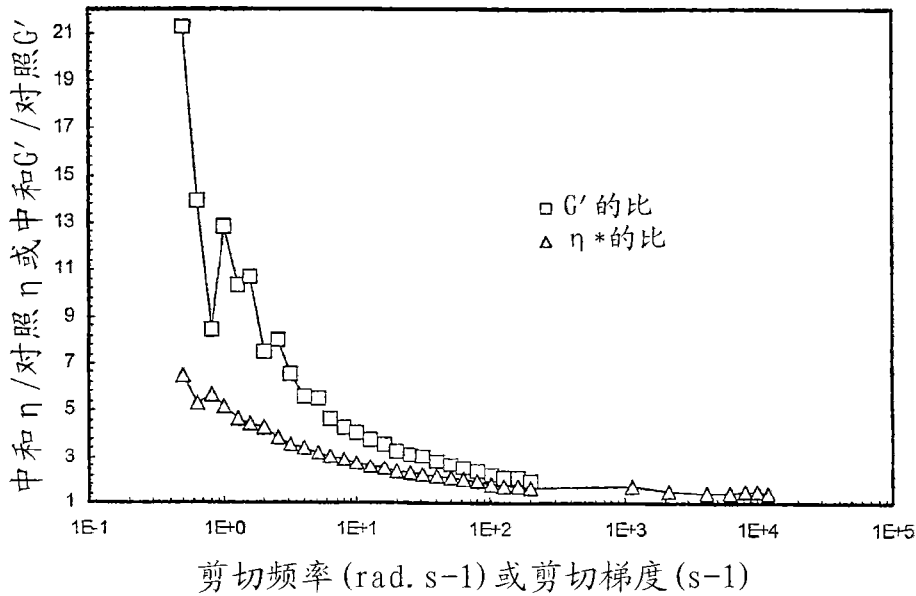


图 14

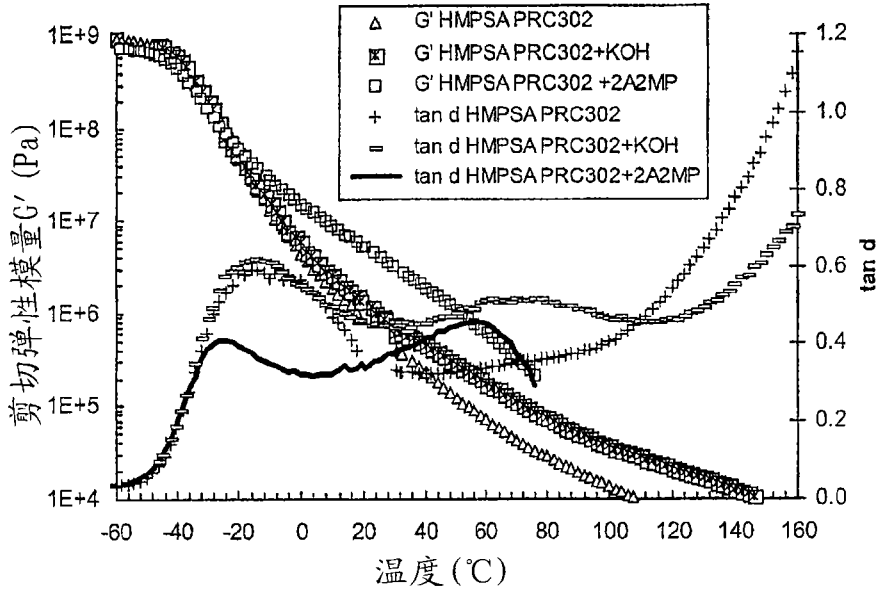


图 15