



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104710585 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201510092308. 8

(22) 申请日 2009. 04. 14

(30) 优先权数据

102008002016. 8 2008. 05. 28 DE

(62) 分案原申请数据

200980119477. 9 2009. 04. 14

(71) 申请人 汉高股份及两合公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72) 发明人 S·巴尔克 G·洛登 H·考茨

C·特罗莫尔 M·马尔兹

L·灿德尔 J·吕克特 J·克莱因

T·默勒

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宓霞

(51) Int. Cl.

C08F 293/00(2006. 01)

C09J 153/00(2006. 01)

C09K 3/10(2006. 01)

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

甲硅烷基官能化的基于(甲基)丙烯酸酯的
ABA三嵌段共聚物的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及其中A嵌段被甲硅烷基官能化的
基于(甲基)丙烯酸酯的ABA三嵌段共聚物的制
备方法。

1. 组成为 ABA 的嵌段共聚物, 其在每个 A 嵌段中具有至少 1 个且至多 4 个甲硅烷基, 所述嵌段共聚物的特征在于将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物形式, 所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的 (甲基) 丙烯酸酯和选自 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物, 所述嵌段 B 包含没有额外的甲硅烷基官能团的 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物。

2. 根据权利要求 1 的嵌段共聚物, 其特征在于所述 ABA 嵌段共聚物的单个 A 嵌段具有至少 1 个且至多 2 个甲硅烷基的组成。

3. 根据权利要求 1 或 2 的嵌段共聚物, 其特征在于所述单个 A 嵌段各自占所述 ABA 嵌段共聚物总重量的少于 25%。

4. 根据权利要求 3 的嵌段共聚物, 其特征在于所述单个 A 嵌段各自占所述 ABA 嵌段共聚物总重量的少于 10%。

5. 根据权利要求 1-4 的嵌段共聚物, 其特征在于所述单个 B 嵌段又可自身具有 CDC 三嵌段结构, 并因此导致得到 ACDCA 五嵌段共聚物。

6. 根据权利要求 5 的嵌段共聚物, 其特征在于所述 C 嵌段的组成对应于所述 A 嵌段中的未经甲硅烷基官能化的部分的组成。

7. 制备在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基的组成为 ABA 的嵌段共聚物的方法, 其特征在于, 在引发剂和催化剂存在下, 在无卤素的溶剂中, 利用原子转移自由基聚合 (ATRP) 制备嵌段 A 和一个嵌段 B, 所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的 (甲基) 丙烯酸酯和选自 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物, 所述嵌段 B 包含没有额外的甲硅烷基官能团的 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物。

8. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基官能化的基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于反应性热熔粘合剂或粘合剂中的用途, 其特征在于

将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物形式, 所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的 (甲基) 丙烯酸酯和选自 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物, 所述嵌段 B 包含没有甲硅烷基官能团的 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物。

9. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基官能化的基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于密封剂中的用途, 其特征在于

将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物形式, 所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的 (甲基) 丙烯酸酯和选自 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物, 所述嵌段 B 包含没有甲硅烷基官能团的 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物,

所述密封剂用于如下应用领域: 用于汽车构造、船舶构造、容器构造、机器构造和飞机构造领域, 以及用于电气工业、建筑应用中和用于家用电器的构造中。

10. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基官能化的基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于热封应用的用途, 其特征在于

将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物形式, 所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的 (甲基) 丙烯酸酯和选自 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物, 所述嵌段 B 包含没有甲硅烷基官能团的 (甲基) 丙烯酸酯或其混合物。

甲硅烷基官能化的基于（甲基）丙烯酸酯的 ABA 三嵌段共聚物的制备方法

[0001] 本分案申请是基于申请号为 200980119477.9、申请日为 2009 年 4 月 14 日、发明名称为“甲硅烷基官能化的基于（甲基）丙烯酸酯的 ABA 三嵌段共聚物的制备方法”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及其中 A 嵌段被甲硅烷基官能化的基于（甲基）丙烯酸酯的 ABA 三嵌段共聚物的制备方法，和它们例如作为粘合剂或密封剂中的粘结剂的用途。

背景技术

[0003] 具有确定的组成、链长、摩尔质量分布等的特制共聚物是很宽的研究领域。尤其区分为梯度聚合物和嵌段聚合物。对于这些材料可以想象到各种应用。下文中将简要介绍其中的一些。

[0004] 嵌段聚合物具有在聚合物链中的单体之间的突然的过渡区，该突然的过渡区定义为各个嵌段之间的边界。AB 嵌段聚合物的通常的合成方法是单体 A 的受控聚合，和在随后的时间点单体 B 的添加。除了通过分批加入到反应容器中而进行的顺序聚合外，类似的结果还可以通过将两种单体连续加入的情况下，在确定的时间点突然改变它们的组成而获得。

[0005] 合适的活性或受控聚合方法除了包括阴离子聚合或基团转移聚合以外还包括受控自由基聚合的现代方法，例如 RAFT 聚合。RAFT 聚合的机理更详细地描述于 WO 98/01478 或 EP 0 910 587 中。应用实例参见 EP 1 205 492。

[0006] 采用新型聚合，明显更接近特制聚合物的目标。ATRP 方法（原子转移自由基聚合）于 20 世纪 90 年代决定性地由 Matyjaszewski 教授开发出来（Matyjaszewski 等人，J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 第 5614 页；WO 97/18247；Science, 1996, 272, 第 866 页）。ATRP 提供窄分布的（均）聚合物，其摩尔质量范围为 $M_n = 10000-120000 \text{ g/mol}$ 。在此特别的优点是，分子量和分子量分布均可以调节。另外，作为活性聚合，它允许聚合物体系结构按目标方式构造，例如无规共聚物或者嵌段共聚物结构。利用相应的引发剂，还可以获得例如非常规的嵌段共聚物和星形聚合物。关于聚合机理的理论基础尤其阐述于 Hans Georg Elias, Makromoleküle, 第 1 卷, 第 6 版, Weinheim 1999, 第 344 页中。

[0007] 受控自由基方法还尤其适合于乙烯基聚合物按目标方式的官能化。在此特别感兴趣的尤其是甲硅烷基官能团。尤其关注的是链端（所谓遥爪 (Telechela)）上的或链端附近的官能化。

[0008] 所有所述的这些聚合物通过离子加成聚合方法或通过缩聚或聚加成而制备。在这些方法中，端基官能化的产物的制备是没有问题的。相对照而言，在链端处的按目标方式的官能化在自由基加成聚合的情况下几乎是不可能的。因此，聚苯乙烯或聚甲基丙烯酸酯到目前为止在作为密封剂的配制成分的应用方面仅起到次要的作用。然而，制备相应产品的

一种可能方案已经随着受控自由基加成聚合方法,例如 ATRP 的开发而补充进来。因此,这些单体现在也可供用于构造相应的聚合物体系结构。

[0009] 已经成熟的制备甲硅烷基-遥爪聚合物(即,甲硅烷基正好位于两个链端的聚合物)的方法是用烯属基团将聚(甲基)丙烯酸酯进行端基官能化,随后将这些基团进行氢化硅烷化。

[0010] 在端基上将借助 ATRP 合成的聚(甲基)丙烯酸酯进行烯属官能化的一种可能方案描述于 US 2005/0113543 中。这种将一个烯属基团通过不饱和引发剂引入和将另一个通过卤代链端被有机锡化合物取代并同时发生烯丙基的转移而引入的方法的缺点是,该方法的不可避免的多阶段性,毒理学上有疑虑的锡化合物的使用,和单官能引发,其排除了对称的根据本发明的 ABA 三嵌段共聚物的合成。

[0011] 用于烯属封端的聚(甲基)丙烯酸酯的合成的单阶段方法的应用描述于 EP 1 085 027 中。通过向利用双官能 ATRP 引发剂引发的聚合溶液中添加非共轭的二烯,该聚合终止并且产物被封端。该方法更精确地描述于 EP 1 024 153 和 EP 1 153 942 中。这些公开文献中还清楚而简要地说明了该材料作为中间体用于进一步反应以得到甲硅烷基封端的产物的应用。其中同时进行氢化硅烷化和交联的类似反应参见 EP 1 277 804。所有这些描述中仅仅提出了纯封端的产物。在此所述的聚合物都不具有嵌段结构。EP 1 158 006 中在多方面扩展了所述的封端概念:一方面,适合于封端的试剂类扩展到包括环状二烯,例如环辛二烯。然而,在该补充下,没有看到聚合物体系结构的扩展。

[0012] 这些产品与本发明的那些相比的重大缺点是二阶段制备方法。尽管通过根据本发明的甲硅烷基官能化单体的共聚提供简单的一阶段方法,但是所述的聚合物相似转变(polymeranalog)反应不但是二阶段的,而且还必须在实际的聚合和氢化硅烷化之间进行昂贵且复杂的产物纯化。这必须是非常彻底的,因为不但过渡金属(例如,来自 ATRP 方法),而且尤其是在这种方法中使用多官能的,多数情况下是胺类的配体对氢化硅烷化催化剂例如 Karstedt 催化剂具有钝化作用。与本发明的单阶段方法相比,由上述得到的多阶段方法在经济上和生态学上无疑是不利的。

[0013] 这些产物与具有多官能化短外部嵌段的聚合物相比的另一个缺点是,获得在一侧没有官能化的产物的更高概率。

[0014] 由于在每种情况下相对于本发明聚合物得到更低的官能化度,所以对于进一步的后续反应,例如,在密封剂配方的固化过程中,获得更低的交联度,这种更低的交联度不利于密封或粘合层的机械稳定性和化学稳定性。

[0015] 甲硅烷基封端的产物的另选制备描述在 EP 0 976 766 和 EP 1 059 308 中。在此,在第二个方法阶段中进行端基官能化。除遥爪聚合物相对于本发明嵌段共聚物的上述缺点之外,这种方法还是低效的。对本领域技术人员显而易见的是,这里描述的反应仅可能导致低水平的官能化。

[0016] EP 1 179 567 和 EP 1 197 498 中描述了合成相应的甲硅烷基遥爪的三阶段方法。通过用氧阴离子取代端卤素原子,在链端引入烯属基团。最后,在第三方法步骤中将这些基团进行氢化硅烷化。

[0017] 这种类型的自由基制备的粘结剂的缺点会是,官能团在聚合物链中的无规分布。这导致细网眼的交联并导致由此降低的密封剂的弹性。另外,还可能导致基材粘接的劣化。

[0018] 通过自由基加成聚合方法获得的聚合物经常显示出的分子性指数明显超过 1.6。这样,在这种分子量分布的情况下,在整个产物中不可避免地存在非常短链的聚合物和极其长链的聚合物。短链副产物可能损害产物的化学稳定性。相反,长链副产物导致聚合物熔体或聚合物溶液的粘度的比例过大的增加。这种效果绝不会由宽分布的低分子量链得到弥补,所述低分子量链在某些情况下作为增塑剂是有效的。自由基聚合的、基于(甲基)丙烯酸酯的粘结剂的这些缺点可在如下方面得到解决,通过应用以原子转移自由基聚合形式的受控聚合方法,可提供具有非常窄的分子量分布的粘结剂,其通过与自由基聚合的(甲基)丙烯酸酯相比仅具有低比例的高分子量成分。在聚合物混合物中,这些成分特别造成粘度的提高。

[0019] 除遥爪和嵌段结构之外,具有无规分布和窄分子量分布的 ATRP 合成的含甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯共聚物是另选方案。此类粘结剂相比于本发明聚合物的缺点是细网眼交联,这对于例如涂料体系而言是完全有利的,但是在密封剂或粘合剂中的配方情况下这可能导致最终产品的脆化和因此导致更高的老化敏感性。

[0020] 除了 ATRP 以外,还使用其它方法合成官能化聚合物体系结构。下文将简短描述这两种相关方法。在此,关于产物以及方法学方面,对本发明进行界定。在此特别强调的是 ATRP 优于其它方法的优点:

[0021] DE 38 32 466 尤其描述了利用基团转移聚合(GTP)的 P(AMA)-(MMA)-(AMA) 三嵌段共聚物的制备。然而,对于在该专利说明书中描述的材料,对于本领域技术人员而言显而易见的是这些聚合物易于发生过早的交联反应并因此甚至在稳定化下也可能不是储存稳定的。此外,为了获得甲硅烷基官能化聚合物,必须在另一个步骤中进行氢化硅烷化。甲硅烷基官能化聚甲基丙烯酸酯经由 GTP 的直接合成不是文献中已知的。

发明内容

[0022] 目的

[0023] 一个发展的新阶段是下述三嵌段共聚物。

[0024] ABA 三嵌段共聚物应与组成为 ACBCA 或 CABAC 的 5-嵌段共聚物等同。

[0025] 本发明的目的是制备具有结构 ABA 的三嵌段聚合物。特别地,需要甲硅烷基封端的聚(甲基)丙烯酸酯和/或在其性能方面与甲硅烷基封端材料相应或非常接近于甲硅烷基封端材料的聚(甲基)丙烯酸酯。这可以例如通过在链端结合入一个至几个具有甲硅烷基基团的单元而达到,所述甲硅烷基基团的聚合活性低或无聚合活性。链端是指聚合物的末端链段,该链段占所述聚合物总重量的最多 1-20 重量%。

[0026] 带有甲硅烷基官能的链端的聚(甲基)丙烯酸酯,或甲硅烷基封端的聚(甲基)丙烯酸酯,适合作为用于湿固化性配方(例如在粘合剂或密封剂应用中)的预聚物。

[0027] 本发明的另一个目的是以一定方式提供包含反应性甲硅烷基官能团的聚合物作为粘结剂,使得在聚合物中的这些甲硅烷基的数目在可有效用于所述固化反应的条件下保持尽可能低。

[0028] 本发明另一个主题是通过在顺序聚合的最后阶段过程中引入合适的具有额外的甲硅烷基官能团的不饱和单体而在 ABA 三嵌段共聚物中进行短 A 嵌段的官能化。

[0029] 另一个目的是提供具有小于 1.6,优选小于 1.4 的尽可能窄的分子量分布的材料。

这样,不仅使较高分子量成分的比例最小化,而且使特别低分子量成分的比例最小化,所述较高分子量成分尤其导致溶液或熔体粘度的不希望地增加,所述特别低分子量成分可能引起所述粘结剂的耐溶剂性劣化。

[0030] 因此,本发明的目的尤其是提供用于密封剂的粘结剂,该粘结剂是甲硅烷基封端的或在链端附近具有数目少的游离甲硅烷基。当配制成密封剂时,这些材料具有较高的弹性。这还导致在基材上的粘附性的改进。

[0031] 另一个目的是提供防止可能的过早凝胶化的粘结剂。

[0032] 解决方案

[0033] 本发明的目的通过提供在单个 A 嵌段中具有至少 1 个且至多 4 个甲硅烷基的组成为 ABA 的嵌段共聚物而达到,所述嵌段共聚物的特征在于将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物,和嵌段 B 包含没有额外的甲硅烷基官能团的(甲基)丙烯酸酯或其混合物。

[0034] 具体地,本发明提供以下技术方案:

[0035] 1. 组成为 ABA 的嵌段共聚物,其在每个 A 嵌段中具有至少 1 个且至多 4 个甲硅烷基,所述嵌段共聚物的特征在于将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物形式,所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物,所述嵌段 B 包含没有额外的甲硅烷基官能团的(甲基)丙烯酸酯或其混合物。

[0036] 2. 根据第 1 项的嵌段共聚物,其特征在于所述 ABA 嵌段共聚物的单个 A 嵌段具有至少 1 个且至多 2 个甲硅烷基的组成。

[0037] 3. 根据第 1 或 2 项的嵌段共聚物,其特征在于所述单个 A 嵌段各自占所述 ABA 嵌段共聚物总重量的少于 25%。

[0038] 4. 根据第 3 项的嵌段共聚物,其特征在于所述单个 A 嵌段各自占所述 ABA 嵌段共聚物总重量的少于 10%。

[0039] 5. 根据第 1-4 项的嵌段共聚物,其特征在于所述单个 B 嵌段又可自身具有 CDC 三嵌段结构,并因此导致得到 ACDCA 五嵌段共聚物。

[0040] 6. 根据第 5 项的嵌段共聚物,其特征在于所述 C 嵌段的组成对应于所述 A 嵌段中的未经甲硅烷基官能化的部分的组成。

[0041] 7. 根据第 1 项的嵌段共聚物,其特征在于所述单个 A 嵌段又可以自身具有 CA' 二嵌段结构,所述嵌段 A' 包含选自(甲基)丙烯酸酯或其混合物的单体,所述 C 嵌段不包含甲硅烷基官能化的(甲基)丙烯酸酯,在其它方面对应于所述 A' 嵌段的组成,并因此导致得到 CA'BA'C 五嵌段共聚物。

[0042] 8. 根据第 1 项的嵌段共聚物,其特征在于用于所述 A 链段的官能化的单体含有不饱和的可自由基聚合的基团和甲硅烷基。

[0043] 9. 根据第 8 项的嵌段共聚物,其特征在于所述额外的甲硅烷基具有下式:

[0044] $-\text{Si}(\text{OR}^1)_b\text{R}^2\text{X}_c$

[0045] 其中所述有机基团 R^1 和 R^2 各自彼此相同或不同并且选自由 1-20 个碳原子构成并且是直链、支链或环状的脂族烃基,在此 R^1 也可以仅是氢,

- [0046] X 选自不同于烷氧基和羟基的可水解基团,
- [0047] a、b 和 c 各自是 0-3 的整数,且 a、b 和 c 之和是 3。
- [0048] 10. 根据第 2 项的嵌段共聚物,其特征在于所述嵌段 A 和 / 或 B 可以额外含有乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、苯乙烯、丙烯腈或其它可借助 ATRP 聚合的单体。
- [0049] 11. 制备在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基的组成为 ABA 的嵌段共聚物的方法,其特征在于,在引发剂和催化剂存在下,在无卤素的溶剂中,利用原子转移自由基聚合(ATRP)制备嵌段 A 和一个嵌段 B,所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物,所述嵌段 B 包含没有额外的甲硅烷基官能团的(甲基)丙烯酸酯或其混合物。
- [0050] 12. 根据第 11 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于所述引发剂是双官能引发剂。
- [0051] 13. 根据第 12 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于优选使用 1,4-丁二醇二(2-溴-2-甲基丙酸酯)、1,2-乙二醇二(2-溴-2-甲基丙酸酯)、2,5-二溴己二酸二乙酯或 2,3-二溴马来酸二乙酯作为双官能引发剂。
- [0052] 14. 根据第 11 和 13 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于通过顺序聚合制备具有 ABA 组成的嵌段共聚物。
- [0053] 15. 根据第 11-14 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于使用过渡金属化合物作为催化剂。
- [0054] 16. 根据第 15 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于使用铜、铁、铈、铂、钨或镍的化合物作为催化剂。
- [0055] 17. 根据第 16 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于使用铜化合物作为催化剂。
- [0056] 18. 根据第 15-17 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于在聚合之前,将所述催化剂与能够与所述过渡金属形成一个或多个配位键以形成金属-配体配合物的含氮、含氧、含硫或含磷的化合物一起引入。
- [0057] 19. 根据第 18 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于使用含 N 螯合配体作为配体。
- [0058] 20. 根据第 19 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于使用 2,2'-联吡啶、N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)、三(2-氨基乙基)胺(TREN)、N,N,N',N''-四甲基乙二胺或 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺作为配体。
- [0059] 21. 根据第 10 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于所述嵌段共聚物具有 5000g/mol-100 000g/mol 的数均分子量。
- [0060] 22. 根据第 10 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于所述嵌段共聚物优选具有 7500g/mol-50 000g/mol 的数均分子量。
- [0061] 23. 根据第 10 项的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于所述嵌段共聚物具有小于 1.6 的分子量分布。
- [0062] 24. 根据第 10 项的制备五嵌段共聚物的方法,其特征在于在聚合后,通过添加硫化化合物使所述催化剂沉淀,并通过过滤使所述催化剂从聚合物溶液中分离出。
- [0063] 25. 根据第 24 项的制备五嵌段共聚物的方法,其特征在于所述硫化化合物是硫醇或

含硫醇基的化合物。

[0064] 26. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基官能化的基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于反应性热熔粘合剂或粘合剂中的用途,其特征在在于

[0065] 将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物形式,所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物,所述嵌段 B 包含没有甲硅烷基官能团的(甲基)丙烯酸酯或其混合物。

[0066] 27. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基官能化的基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于密封剂中的用途,其特征在在于

[0067] 将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物形式,所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物,所述嵌段 B 包含没有甲硅烷基官能团的(甲基)丙烯酸酯或其混合物,

[0068] 所述密封剂用于如下应用领域:用于汽车构造、船舶构造、容器构造、机器构造和飞机构造领域,以及用于电气工业、建筑应用中和用于家用电器的构造中。

[0069] 28. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基官能化的基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于热封应用的用途,其特征在在于

[0070] 将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物形式,所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯或其混合物的单体的共聚物,所述嵌段 B 包含没有甲硅烷基官能团的(甲基)丙烯酸酯或其混合物。

[0071] 已经发现,也可以制备在单个 A 嵌段中具有至少 1 个且至多 2 个甲硅烷基的 ABA 嵌段共聚物。

[0072] 向嵌段 A 的共聚物和嵌段 B 的共聚物二者中都可以添加 0-50 重量%的可借助 ATRP 聚合的单体,该单体不属于所述(甲基)丙烯酸酯类。

[0073] 一个优选的实施方案是嵌段共聚物,该嵌段共聚物在 ABA 组成的情况下,在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基,并且其中该嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物形式,所述嵌段 A 是包含甲硅烷基官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯或其混合物的单体和任选另外的可借助 ATRP 聚合的不属于(甲基)丙烯酸酯类的单体的共聚物,所述嵌段 B 包含没有甲硅烷基官能团的(甲基)丙烯酸酯或其混合物,和任选包含另外的可借助 ATRP 聚合的不属于(甲基)丙烯酸酯类的单体,其中所述可借助 ATRP 聚合的单体还可以仅被共聚在嵌段 A 中或仅被共聚在嵌段 B 中。

[0074] 本发明的另一个贡献是提供按目标方式在聚合物链末端官能化的嵌段共聚物。

[0075] 与在现有技术中描述的在配方中具有甲硅烷基封端的粘结剂的配方相比,在具有相对较高的官能化度的本发明产物中也可看出改进的可交联性的优点。由在链端链段中较高数目的反应性基团决定地,甲硅烷基基团的反应更可能发生,并且交联成类似细网眼的弹性体或交联成挠性密封剂的过程在显著较快的速率下进行。通过末端链段中官能团的分布改进对经交联的最终产物的交联密度和/或性能的按目标方式的控制。此外,反应性基团在末端链段(在此,嵌段 A)上的分布排除了过细网眼的交联。末端链段是指在每种情况下构成总聚合物链的最大 25 质量%,优选最大 10 质量%,非常尤其优选最大 5 质量%的链的区段。

[0076] 利用顺序聚合方法制备所述嵌段共聚物。换言之,当用于合成例如嵌段 B 的单体

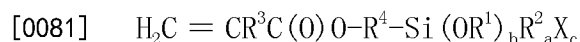
混合物已经反应至少 90%，优选至少 95% 时，才将用于合成例如嵌段 A 的单体混合物添加到体系中。通过这种方法确保 B 嵌段不含组成 A 的单体，并且 A 嵌段含有占总量的少于 10%，优选少于 5% 的组成 B 的单体。根据这种限定，嵌段边界位于链中的相应的位置，计量加入的单体混合物（在该实例中，混合物 A）的第一重复单元位于该位置。

[0077] 此外，本发明的优点是，在各自的官能化聚合物嵌段中有限数目的官能团。粘结剂中较高比例的官能团导致可能的过早凝胶化或至少导致溶液或熔体粘度的额外增加。这一目的已经经由在链端或在其附近的按目标方式的引入官能团而达到。

[0078] 所述嵌段共聚物的另一个优点是所制备的产物的无色性和无气味性。

[0079] 然而，本发明材料的可能的应用不仅包括用于密封剂的粘结剂或作为用于引入其它种类官能团的中间体。例如，EP 1 510 550 中描述了涂料组合物，其尤其由丙烯酸酯颗粒和聚氨酯组成。在相应配方中，本发明的聚合物导致加工性能的改进并导致交联机理的另一种替代方式。可想象的应用包括例如粉末涂料配方。

[0080] 此外，对于这种方法的成功决定性的是甲硅烷基官能的单体的甲硅烷基在聚合条件下根本不发生或仅以非常小的程度发生过早交联反应。为了甲硅烷基官能化所共聚的单体由以下通式表征：



[0082] 在这一通式中，有机基团 R^1 和 R^2 各自可以彼此相同或不同。另外，有机基团 R^1 和 R^2 选自由 1-20 个碳原子构成的脂族烃基。这些基团可以是直链、支链或环状的。在此， R^1 也可以仅是氢。

[0083] X 选自不同于烷氧基和羟基的可水解基团。这种基团尤其包括卤素、酰氧基、氨基、酰氨基、巯基、烯氧基和类似的可水解基团。

[0084] 此外， a 、 b 和 c 各自是 0-3 的整数。 $a+b+c$ 之和是 3。

[0085] 基团 R^3 是氢或由 1-20 个碳原子构成的脂族烃基。优选地， R^3 是氢（丙烯酸酯）或甲基（甲基丙烯酸酯）。

[0086] 基团 R^4 是二价基团。优选地， R^4 是由 1-20 个碳原子构成的二价脂族烃基。尤其优选 R^4 是 $-\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_3-$ 。

[0087] 作为甲硅烷基的实例可列举 $-\text{SiCl}_3$ 、 $-\text{SiMeCl}_2$ 、 $-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $-\text{SiMe}(\text{OMe})_2$ 、 $-\text{SiMe}_2(\text{OMe})$ 、 $-\text{Si}(\text{OPh})_3$ 、 $-\text{SiMe}(\text{OPh})_2$ 、 $-\text{SiMe}_2(\text{OPh})$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $-\text{SiMe}(\text{OEt})_2$ 、 $-\text{SiMe}_2(\text{OEt})$ 、 $-\text{Si}(\text{OPr})_3$ 、 $-\text{SiMe}(\text{OPr})_2$ 、 $-\text{SiMe}_2(\text{OPr})$ 、 $-\text{SiEt}(\text{OMe})_2$ 、 $-\text{SiEtMe}(\text{OMe})$ 、 $-\text{SiEt}_2(\text{OMe})$ 、 $-\text{SiPh}(\text{OMe})_2$ 、 $-\text{SiPhMe}(\text{OMe})$ 、 $-\text{SiPh}_2(\text{OMe})$ 、 $-\text{SiMe}(\text{OC}(\text{O})\text{Me})_2$ 、 $-\text{SiMe}_2(\text{OC}(\text{O})\text{Me})$ 、 $-\text{SiMe}(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)_2$ 或 $-\text{SiMe}_2(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)$ 。在此，缩写 Me 是甲基，Ph 是苯基，Et 是乙基，Pr 是异丙基或正丙基。

[0088] 作为（甲基）丙烯酸系基团的实例可列举 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHC}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $\text{H}_2\text{C} = \text{CHC}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 和 $\text{H}_2\text{C} = \text{CCH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ 。

[0089] 可商购的单体例如是 Evonik-Degussa GmbH 公司的 **Dynasylan**[®] MEMO。其是 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0090] 有利的是用于官能化的单体在没有发生交联反应的情况下聚合。

[0091] 在 ABA 三嵌段共聚物内，B 嵌段又可以自身具有 CDC 三嵌段结构，因此，ABA 三嵌段

共聚物会等同于组成 ACDCA 的 5-嵌段共聚物。在这种情况下,所述 C 嵌段的组成对应于所述 A 嵌段中的未经甲硅烷基官能化的部分的组成。

[0092] 在 ABA 三嵌段共聚物中,单个 A 嵌段又可以自身具有 CA' 二嵌段结构。所述嵌段 A' 又由甲硅烷基官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯或其混合物的单体组成。所述 C 嵌段的组成在如下范围内不同于所述 A' 嵌段的组成,即它们不包含甲硅烷基官能化的单体。另外,与 A 和 A' 嵌段相反,所述 C 嵌段在整个聚合物中的重量比例方面不受限制。因此,ABA 三嵌段共聚物会等同于组成为 CA'BA'C 五嵌段共聚物的 5-嵌段共聚物。在这种情况下,所述 C 嵌段的组成对应于所述 A' 嵌段中的未经甲硅烷基官能化的部分的组成。

[0093] 术语“(甲基)丙烯酸酯”代表(甲基)丙烯酸的酯并在这里不仅指甲基丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等,而且指丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等,以及二者的混合物。

[0094] 另外,已经开发了用于制备组成为 ABA 的嵌段共聚物的方法。利用特殊的活性聚合形式,原子转移自由基聚合(ATRP),可以将良好控制的组成、体系结构和确定的官能团引入到聚合物中。

[0095] 已经发现,通过使用双官能引发剂和顺序聚合,可以按目标方式构造 ABA、ACDCA 或 CA'BA'C 结构。

[0096] 在嵌段 A 和在嵌段 B 二者中聚合的单体选自(甲基)丙烯酸酯,例如具有 1-40 个碳原子的直链、支链或脂环族醇的(甲基)丙烯酸烷基酯,例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸异冰片基酯;(甲基)丙烯酸芳基酯,例如(甲基)丙烯酸苄酯或(甲基)丙烯酸苯酯,其各自可以具有未取代的或经 1 至 4 取代的芳基;其它芳族取代的(甲基)丙烯酸酯,例如(甲基)丙烯酸萘酯;具有 5-80 个碳原子的醚、聚乙二醇、聚丙二醇或其混合物的单(甲基)丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸四氢糠基酯、甲基丙烯酸甲氧基(甲氧基)乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 1-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸环己氧基甲酯、甲基丙烯酸苄氧基甲酯、甲基丙烯酸糠基酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸烯丙氧基甲酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基丁酯、甲基丙烯酸 1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯、聚(乙二醇)甲基醚(甲基)丙烯酸酯和聚(丙二醇)甲基醚(甲基)丙烯酸酯。

[0097] 除了上述(甲基)丙烯酸酯外,所述待聚合的组合物还可以包含其它不饱和单体,这些单体可与上述(甲基)丙烯酸酯一起并利用 ATRP 进行共聚。它们尤其包括:1-烯烃,例如 1-己烯、1-庚烯,支链烯烃,例如乙烯基环己烷、3,3-二甲基-1-丙烯、3-甲基-1-二异丁烯、4-甲基-1-戊烯,丙烯腈,乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯,苯乙烯,在乙烯基上具有烷基取代基的取代的苯乙烯类,例如 α -甲基苯乙烯和 α -乙基苯乙烯,在环上具有一个或多个烷基取代基的取代的苯乙烯类,例如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯,卤化的苯乙烯类,例如单氯苯乙烯、二氯苯乙烯、三溴苯乙烯和四溴苯乙烯;杂环化合物,例如 2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、9-乙烯基呋唑、3-乙烯基呋唑、4-乙烯基呋唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、乙烯

基氧杂环戊烷、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基硫杂环戊烷、乙烯基噻唑、乙烯基噁唑和异戊二烯基醚；马来酸衍生物，例如马来酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺和二烯，例如二乙烯基苯，以及在 A 嵌段中，相应的羟基官能化的和 / 或氨基官能化的和 / 或巯基官能化的化合物。另外，这些共聚物还可以经制备以使得它们在一个取代基中具有羟基和 / 或氨基和 / 或巯基官能团。这些单体的实例包括乙烯基哌啶、1- 乙烯基咪唑、N- 乙烯基吡咯烷酮、2- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基吡咯烷、3- 乙烯基吡咯烷、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基丁内酰胺、氢化的乙烯基噻唑和氢化的乙烯基噁唑。尤其优选使乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、苯乙烯或丙烯腈与 A 嵌段和 / 或 B 嵌段共聚。

[0098] 所述方法可以在任何所需的无卤素溶剂中进行。优选甲苯、二甲苯、 H_2O ；乙酸酯类，优选乙酸丁酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯；酮类，优选乙基甲基酮、丙酮；醚类；脂族化合物，优选戊烷、己烷；生物柴油；以及增塑剂，例如低分子量聚丙二醇或邻苯二甲酸酯。

[0099] 通过顺序聚合制备具有 ABA 组成的嵌段共聚物。

[0100] 除了溶液聚合之外，ATRP 也可以作为乳液聚合、细乳液聚合、微乳液聚合、悬浮聚合或本体聚合形式进行。

[0101] 所述聚合可以在常压下、低于大气压下或超大气压下进行。聚合温度也不是决定性的。然而，通常，所述温度为 $-20^{\circ}C$ 至 $200^{\circ}C$ ，优选 $0^{\circ}C$ 至 $130^{\circ}C$ ，尤其优选 $50^{\circ}C$ 至 $120^{\circ}C$ 。

[0102] 本发明的聚合物优选具有 $5000g/mol$ 至 $100000g/mol$ ，尤其优选 $7500g/mol$ 至 $50000g/mol$ ，非常尤其优选 $\leq 30000g/mol$ 的数均分子量。

[0103] 已经发现，分子量分布低于 1.6，优选低于 1.4，理想地是低于 1.3。

[0104] 作为双官能引发剂，可以有 $RO_2C-CHX-(CH_2)_n-CHX-CO_2R$ 、 $RO_2C-C(CH_3)_2X-(CH_2)_n-C(CH_3)_2X-CO_2R$ 、 $RO_2C-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-CO_2R$ 、 $RC(O)-CHX-(CH_2)_n-CHX-C(O)R$ 、 $RC(O)-C(CH_3)_2X-(CH_2)_n-C(CH_3)_2X-C(O)R$ 、 $RC(O)-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-C(O)R$ 、 $XCH_2-CO_2-(CH_2)_n-OC(O)CH_2X$ 、 $CH_3CHX-CO_2-(CH_2)_n-OC(O)CHXCH_3$ 、 $(CH_3)_2CX-CO_2-(CH_2)_n-OC(O)CX(CH_3)_2$ 、 $X_2CH-CO_2-(CH_2)_n-OC(O)CHX_2$ 、 $CH_3CX_2-CO_2-(CH_2)_n-OC(O)CX_2CH_3$ 、 $XCH_2C(O)C(O)CH_2X$ 、 $CH_3CHXC(O)C(O)CHXCH_3$ 、 $XC(CH_3)_2C(O)C(O)CX(CH_3)_2$ 、 $X_2CHC(O)C(O)CHX_2$ 、 $CH_3CX_2C(O)C(O)CX_2CH_3$ 、 $XCH_2-C(O)-CH_2X$ 、 $CH_3-CHX-C(O)-CHX-CH_3$ 、 $CX(CH_3)_2-C(O)-CX(CH_3)_2$ 、 $X_2CH-C(O)-CHX_2$ 、 $C_6H_5-CHX-(CH_2)_n-CHX-C_6H_5$ 、 $C_6H_5-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-C_6H_5$ 、 $C_6H_5-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-C_6H_5$ 、邻-、间-或对- $XCH_2-Ph-CH_2X$ 、邻-、间-或对- $CH_3CHX-Ph-CHXCH_3$ 、邻-、间-或对- $(CH_3)_2CX-Ph-CX(CH_3)_2$ 、邻-、间-或对- $CH_3CX_2-Ph-CX_2CH_3$ 、邻-、间-或对- $X_2CH-Ph-CHX_2$ 、邻-、间-或对- $XCH_2-CO_2-Ph-OC(O)CH_2X$ 、邻-、间-或对- $CH_3CHX-CO_2-Ph-OC(O)CHXCH_3$ 、邻-、间-或对- $(CH_3)_2CX-CO_2-Ph-OC(O)CX(CH_3)_2$ 、 $CH_3CX_2-CO_2-Ph-OC(O)CX_2CH_3$ 、邻-、间-或对- $X_2CH-CO_2-Ph-OC(O)CHX_2$ 或邻-、间-或对- $XSO_2-Ph-SO_2X$ (X 代表氯、溴或碘；Ph 代表亚苯基 (C_6H_4)；R 表示由 1-20 个碳原子构成的脂族基团，其可以是直链的、支链的或环状结构的，可以是饱和的或者单或多不饱和的，且可以包含一个或多个芳族部分，或者是不含芳族部分的，n 是 0 至 20 的数)。优选使用 1,4- 丁二醇二 (2- 溴 -2- 甲基丙酸酯)、1,2- 乙二醇二 (2- 溴 -2- 甲基丙酸酯)、2,5- 二溴己二酸二乙酯或 2,3- 二溴马来酸二乙酯。由引发剂与单体的比例得到后来的分子量，只要所有的单体都反应。

[0105] Chem. Rev. 2001, 101, 2921 中提及了用于 ATRP 的催化剂。主要描述了铜配合物，然而尤其也采用铁、铈、铂、钨或镍的化合物。通常，可以使用任何过渡金属化合物，其与所述

引发剂,或与具有可转移原子团的聚合物链一起能够形成氧化还原循环。为此,可以例如以 Cu_2O 、 CuBr 、 CuCl 、 CuI 、 CuN_3 、 CuSCN 、 CuCN 、 CuNO_2 、 CuNO_3 、 CuBF_4 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})$ 或 $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})$ 为原料向所述体系提供铜。

[0106] 所述的 ATRP 的一个另选的方案是其一种变体:在所谓的反向 ATRP 中,可以使用处于较高氧化态的化合物,例如 CuBr_2 、 CuCl_2 、 CuO 、 CrCl_3 、 Fe_2O_3 或 FeBr_3 。在这些情况下,所述反应可利用传统的自由基产生剂,例如 AIBN 引发。在这种情况下,首先将过渡金属化合物还原,因为它们与从所述传统自由基产生剂产生的自由基反应。反向 ATRP 已经尤其由 Wang 和 Matyjaszewski 描述于 *Macromolecules* (1995), 第 28 卷,第 7572 页及后几页中。

[0107] 反向 ATRP 的一个变体是额外使用在零氧化态下的金属。通过假定的与较高氧化态的过渡金属化合物的反歧化过程,导致反应速度的加速。这种方法更详细地描述于 WO 98/40415 中。

[0108] 过渡金属与双官能引发剂的摩尔比例通常在 0.02 : 1 至 20 : 1,优选为 0.02 : 1 至 6 : 1,尤其优选为 0.2 : 1 至 4 : 1 的范围内,而不意于由此进行任何限制。

[0109] 为了增加金属在有机溶剂中的溶解度和同时避免形成稳定和因此聚合惰性的有机金属化合物,将配体加入到该体系中。另外,所述配体有利于通过过渡金属化合物提取可转移原子团。已知配体的列举例如参见 WO 97/18247、WO 97/47661 或 WO 98/40415。作为配位成分,用作配体的化合物多数情况下包含一个或多个氮、氧、磷和 / 或硫原子。在此尤其优选含氮化合物。非常尤其优选含氮螯合配体。可以列出的实例包括 2,2'-联吡啶、N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚乙基三胺 (PMDTA),三(2-氨基乙基)胺 (TREN),N,N,N',N''-四甲基亚乙基二胺或 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺。本领域技术人员可在 WO 98/40415 中找到关于所述各组分的选择和组合的有价值指示。

[0110] 这些配体可以与金属化合物原位形成配位化合物,或者它们可以首先作为配位化合物制备并然后引入到反应混合物中。

[0111] 配体 (L) 与过渡金属的比例取决于配体的齿数和过渡金属 (M) 的配位数。通常,该摩尔比例位于 100 : 1 至 0.1 : 1,优选 6 : 1 至 0.1 : 1,尤其优选 3 : 1 至 1 : 1 的范围内,而不意于由此进行任何限制。

[0112] 当 ATRP 完成时,可以通过添加适合的硫化物使过渡金属化合物沉淀。通过添加例如硫醇,在链末端的卤素原子被取代,而释放卤化氢。卤化氢 (例如 HBr) 使在过渡金属上配位的配体 L 质子化而产生卤化铵。通过这一过程,过渡金属-配体配合物被破坏,并使“裸露的”金属沉淀。随后,可以容易地通过简单过滤将聚合物溶液纯化。所述硫化物优选是含 SH 基的化合物。非常尤其优选地,它们是一种从自由基聚合获知的调节剂,例如乙基己基硫醇或正十二烷基硫醇。为了提高甲硅烷基官能化度,还可以使用甲硅烷基硫醇,例如,3-巯基丙基三甲氧基硅烷,其可以作为 **Dynasylan[®]** MTMO 从 Evonik AG 公司获得。

[0113] 对于这些产物得到宽的应用领域。应用实施例的选择不适于限制本发明聚合物的用途。所述实施例仅意于用于以抽样方式描述所述聚合物的宽的使用可能性。组成为 ABA、ACBCA、CABAC 或 CDBDC 的嵌段共聚物优选用于湿固化性交联的预聚物。所述预聚物可采用任何需要的聚合物交联。D 嵌段是聚合物嵌段,它们一方面在它们的基本组成方面对应于 B 嵌段,并且不对应于 C 嵌段,另一方面含有甲硅烷基官能的单元。

[0114] 组成为 ABA、ACBCA、CDBDC 或 CA'BA'C 的在单个 A 或 D 嵌段中具有 ≤ 4 个甲硅烷基

的本发明嵌段共聚物的优选的应用在密封剂、反应性热熔粘合剂或粘合剂中。尤其合适的是在用于以下应用领域的密封剂中的用途：在汽车构造、船舶构造、容器构造、机器构造和飞机构造领域，以及在电气工业中和在家用电器的构造中。进一步优选的应用领域是用于建筑应用、热封应用的密封剂或装配粘合剂。

[0115] 采用这种新型粘结剂，可以制备单组分和双组分弹性体，其例如用于所列的应用之一。配方的典型成分是粘结剂、溶剂、填料、颜料、增塑剂、稳定用添加剂、水清除剂、粘合促进剂、触变剂、交联催化剂、增粘剂等。

[0116] 为了减低粘度，可以使用溶剂，实例是芳族烃（例如甲苯、二甲苯等），酯（例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸溶纤剂等），酮（例如甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮等）等。溶剂可在自由基聚合过程中就已经添加。

[0117] 在例如具有相应聚氨酯的配方中用于氢化硅烷化的粘结剂的交联催化剂是常用的有机锡、铅、汞和铋催化剂，实例是二月桂酸二丁基锡（例如得自 BNT Chemicals GmbH），二乙酸二丁基锡，二酮酸二丁基锡（例如得自 Acima/Rohm+Haas 的 Metatin 740），二马来酸二丁基锡，环烷酸锡等。还可以使用有机锡化合物，例如二月桂酸二丁基锡与硅酸酯（例如 DYNASIL A 和 40）的反应产物作为交联催化剂。另外，还有钛酸酯（例如钛酸四丁酯，钛酸四丙酯等），锆酸酯（例如，锆酸四丁酯等），胺（例如丁基胺、二乙醇胺、辛胺、吗啉、1,3-二氮杂双环 [5.4.6] 十一碳-7-烯 (DBU) 等）和 / 或它们的羧酸盐，低分子量聚酰胺，氨基有机硅烷，磺酸衍生物，及其混合物。在所述配方中交联催化剂的比例优选为每 100 份粘结剂 0.01-20 份，尤其优选 0.01-10 份。

[0118] 下面给出的实施例是为了更好地说明本发明而给出的，但是不适合将本发明限制到在此公开的特征。

具体实施方式

[0119] 实施例

[0120] 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 在四氢呋喃中相对于 PMMA 标准物测定数均分子量和重均分子量 (M_n 和 M_w) 和分子量分布 M_w/M_n 。

[0121] 实施例 1

[0122] 在 N_2 气氛下在装备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、氮气导入管和滴液漏斗的夹套容器中预先加入单体 1a (准确的名称和用量数据在表 1 中)、125ml 乙酸丙酯、0.5g 氧化铜 (I) 和 1.3g N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺 (PMDTA)。将该溶液在 80°C 下搅拌 15 分钟。随后，在相同的温度下，逐滴添加在 25ml 乙酸丙酯中溶解的引发剂 1,4-丁二醇二(2-溴-2-甲基丙酸酯) (BDBIB；用量参见表 1)。在 3 小时的聚合时间后，取出样品用于测定平均摩尔质量 M_n (利用 SEC) 并加入单体 2a 和单体 3a 的混合物 (准确名称和用量数据在表 1 中)。将该混合物聚合直至至少 95% 的所期望的转化率并通过添加 2.1g 正十二烷基硫醇而终止。将该溶液通过经硅胶的过滤和随后利用蒸馏除去挥发性成分而进行后处理。最后，通过 SEC 测量测定平均分子量。引入的单体 3a 的比例利用 1H -NMR 测量进行量化。

[0123] 实施例 2

[0124] 类似于实施例 1，使用单体 1b、2b 和 3b (准确名称和用量数据在表 1 中)。

[0125] 实施例 3

[0126] 类似于实施例 1, 使用单体 1c、2c 和 3c(准确名称和用量数据在表 1 中)。

[0127] 实施例 4

[0128] 类似于实施例 1, 使用单体 1d、2d 和 3d(准确名称和用量数据在表 1 中)。

[0129] 表 1

[0130]

实施例	1	2	3	4
单体 1	1a) MMA	1b) n-BA	1c) n-BA	1d) MMA
用量	81. 0g	79. 6g	79. 6g	81. 1g
单体 2	2a) MMA	2b) MMA	2c) n-BA	2d) n-BA
用量	19. 9g	19. 9g	20. 0g	20. 1g
单体 3	3a) MEMO	3b) MEMO	3c) MEMO	3d) MEMO
用量	4. 8g	4. 8g	4. 8g	4. 8g
引发剂用量	1. 25g	1. 25g	1. 25g	1. 25g
M_n (第 1 阶段)	21600	17800	18100	20400
D	1. 21	1. 22	1. 28	1. 26
M_n (最终产物)	26800	20300	22500	23100
D	1. 31	1. 36	1. 38	1. 40

[0131] MMA = 甲基丙烯酸甲酯 ;n-BA = 丙烯酸正丁酯, MEMO = Dynasylan MEMO(3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)

[0132] 尽管第一阶段的分子量分布是单峰的, 但是最后阶段的分布显示或多或少明显突出的高分子量肩峰。这可归因于甲硅烷基的副反应, 其中在部分情况下发生链二聚。在除去溶剂后, 可以通过添加适合的干燥剂使产物稳定化。这样, 可以确保良好的存储稳定性, 而分子量没有进一步提高。

[0133] 实施例 5

[0134] 在 N_2 气氛下在装备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、氮气导入管和滴液漏斗的夹套容器中预先加入单体 Ia(准确的名称和用量数据在表 2 中)、145ml 乙酸丙酯、0. 62g 氧化铜 (I) 和 1. 6g N, N, N', N'', N'''- 五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)。在 80℃ 下搅拌该溶液 15 分钟。随后, 在相同的温度下, 逐滴添加在 30ml 乙酸丙酯中溶解的引发剂 1, 4- 丁二醇二(2- 溴 -2- 甲基丙酸酯) (BDBIB ; 用量参见表 1)。在 3 小时的聚合时间后, 取出样品用于测定平均摩尔质量 M_n (利用 SEC) 并加入单体 IIa(准确名称和用量数据在表 2 中)。在计算的 95% 转化率后, 最后, 添加单体 IIa' 和单体 IIIa 的混合物 (准确名称和用量数据参见表 2)。将该混合物聚合直至至少 95% 的所期望的转化率并通过添加 2. 4g 正十二烷基硫醇而

终止。将该溶液通过经硅胶的过滤和随后利用蒸馏除去挥发性成分而进行后处理。最后，通过 SEC 测量测定平均分子量。引入的单体 3a 的比例利用 $^1\text{H-NMR}$ 测量进行量化。

[0135] 实施例 6

[0136] 在 N_2 气氛下在装备有搅拌器、温度计、回流冷凝器、氮气导入管和滴液漏斗的夹套容器中预先加入单体 Ib (准确的名称和用量数据在表 2 中)、150ml 乙酸丙酯、0.60g 氧化铜 (I) 和 1.6g N, N, N', N'', N'''- 五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)。在 80°C 下搅拌该溶液 15 分钟。随后,在相同的温度下,逐滴添加在 35ml 乙酸丙酯中溶解的引发剂 1,4- 丁二醇二 (2- 溴 -2- 甲基丙酸酯) (BDBIB ;用量参见表 1)。在 3 小时的聚合时间后,取出样品用于测定平均分子量 M_n (利用 SEC) 并加入单体 IIb 和单体 IIIb 的混合物 (准确名称和用量数据在表 2 中)。在计算的 95% 转化率后,最后,添加单体 IIb' (准确名称和用量数据参见表 2)。将该混合物聚合直至至少 95% 的所期望的转化率并通过添加 2.4g 正十二烷基硫醇而终止。将该溶液通过经硅胶的过滤和随后利用蒸馏除去挥发性成分而进行后处理。最后,通过 SEC 测量测定平均分子量。引入的单体 3a 的比例利用 $^1\text{H-NMR}$ 测量进行量化。

[0137] 表 2

[0138]

实施例	5	6
单体 I	Ia) n-BA	Ib) n-BA
用量	95.2g	96.5g
单体 II	IIa) MMA	IIb) MMA
用量	19.8g	4.2g
单体 II'	IIa') MMA	IIb') MMA
用量	4.0g	19.8g
单体 III	IIIa) MEMO	IIIb) MEMO
用量	5.9g	5.0g
引发剂用量	1.70g	1.62g
M_n (第 1 阶段)	17800	26700
D	1.22	1.31
M_n (第 2 阶段)	21600	30500
D	1.23	1.47
M_n (第 3 阶段) ¹	23400	32000

D	1.36	1.63
---	------	------

[0139] MMA = 甲基丙烯酸甲酯 ;n-BA = 丙烯酸正丁酯, MEMO = Dynasylan MEMO (3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷) ;¹在添加硫醇之前第三阶段的 GPC 测量

[0140] 同样在五嵌段共聚物情况下,分子量分布在含 **Dynasylan[®]** MEMO 的聚合阶段之后增加,并在洗脱曲线图 (eluogram) 中,可发现或多或少明显突出的高分子量肩峰。