



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103998518 B

(45)授权公告日 2017.03.01

(21)申请号 201280053589.0

(22)申请日 2012.09.18

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103998518 A

(43)申请公布日 2014.08.20

(30)优先权数据

61/536,433 2011.09.19 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/055870 2012.09.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/043573 EN 2013.03.28

(73)专利权人 汉高知识产权控股有限责任公司

地址 德国杜塞尔多夫

(72)发明人 J·D·沙尔 E·H·埃多

J·G·伍兹 D·P·德沃劳克

P·T·克莱马尔齐克

A·A·德卡托

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51)Int.Cl.

C08L 33/04(2006.01)

C08F 20/10(2006.01)

C08J 5/00(2006.01)

C08J 3/00(2006.01)

(56)对比文件

US 2003/0105258 A1,2003.06.05,

US 2004/0171779 A1,2004.09.02,

US 6974853 B2,2005.12.13,

US 2011/0224359 A1,2011.09.15,

CN 1732194 A,2006.02.08,

CN 101087812 A,2007.12.12,

审查员 汤建凯

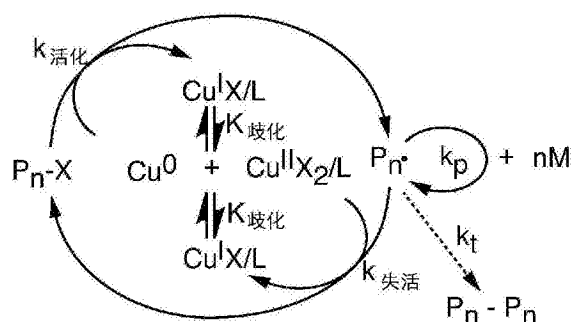
权利要求书3页 说明书18页 附图3页

(54)发明名称

高度官能化的树脂混合物

(57)摘要

本发明涉及具有规定平均分子量分布的多官能聚合物树脂混合物。此外混合物中每一高分子组分的多分散度为约1.01-约2.50,混合物的平均官能度为约1.8-约4.0。更具体地说,本发明涉及具有三个以上官能团的聚(甲基)丙烯酸酯类。理想地,使用受控自由基聚合工艺,例如单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)法来制备这些高度官能化的树脂混合物,得到各种具有可调节和增强性能的混合树脂体系。



1. 组合物,其包含:
 - a) 树脂混合物,该树脂混合物包含:
 - i) 至少一种含聚丙烯酸酯的聚合物组分,所述聚合物组分包含至少三个官能(甲基)丙烯酸酯基团,所述聚合物组分具有1.01-2.50的多分散度;
 - ii) 至少一种反应性一-或二-甲基丙烯酸酯-官能化的聚合物组分,该聚合物组分具有1.01-2.50的多分散度;和
 - b) 任选存在的至少一种共反应性组分;其中所述树脂混合物的平均官能度是1.8-4.0,并且其中所述树脂混合物中的聚合物的平均分子量大于5,000g/mol。
2. 如权利要求1所述的组合物,其中所述共反应性组分包括一-或多-官能(甲基)丙烯酸酯。
3. 如前述权利要求中任一项所述的组合物,其中所述树脂混合物的平均分子量为10,000-100,000g/mol。
4. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述树脂混合物包含聚合物骨架,该聚合物骨架包括一种或多种选自以下的单体的均聚物或共聚物:丙烯酸乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸正丁酯及它们的组合。
5. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述聚合物树脂包含一个或多个选自以下的单元:苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、取代的丙烯酰胺类及它们的组合。
6. 如权利要求1或2所述的组合物,其还包含固化组分。
7. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述固化组分是光引发剂。
8. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述树脂混合物的存在量为所述组合物总重量的30重量%-90重量%。
9. 如权利要求2所述的组合物,其中组分b)中的所述一-或多-官能(甲基)丙烯酸酯组分的存在量为0%-50%。
10. 如权利要求2所述的组合物,其中所述一-或多-官能(甲基)丙烯酸酯组分包括选自(甲基)丙烯酸C₁-C₂₀烷基酯类中的至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯单体。
11. 如权利要求1或2所述的组合物,其中所述混合物中的聚合物组分是受控自由基聚合反应的反应产物。
12. 如权利要求1或2所述的组合物,其还包含反应性稀释剂、非反应性稀释剂、填料、增塑剂、稳定剂、抗氧化剂、固化剂、交联剂、催化剂、颜料、弹性体及它们的组合。
13. 如权利要求2所述的组合物,其中所述一-或多-官能(甲基)丙烯酸酯组分选自:(甲基)丙烯酸异冰片酯;(甲基)丙烯酸羟乙酯(HEMA);(甲基)丙烯酸羟丙酯(HPMA);二丙烯酸乙二醇酯;二甲基丙烯酸乙二醇酯;二丙烯酸-1,6-己二醇酯;二甲基丙烯酸-1,6-己二醇酯;二丙烯酸-1,4-丁二醇酯;三丙烯酸季戊四醇酯;四丙烯酸季戊四醇酯;五丙烯酸二季戊四醇酯;甲氧基-1,6-己二醇季戊四醇三丙烯酸酯;三丙烯酸三羟甲基丙烷酯;二丙烯酸四甘醇酯;聚甲基丙烯酸酯尿烷类;环氧丙烯酸酯类;聚酯丙烯酸酯单体和低聚物;三羟甲基丙烷丙氧基化三丙烯酸酯;聚氧化正丁烯二醇二丙烯酸酯类;双酚A氧化烯加合物二丙烯酸酯类及它们的混合物。
14. 如权利要求7所述的组合物,其中所述光引发剂选自:二苯基膦基(2,4,6-三甲基苯

基) 甲酮(TPO); 二苯甲酮; 取代的二苯甲酮类; 苯乙酮; 取代的苯乙酮类; 苯偶姻; 苯偶姻烷基酯; 咕吨酮; 取代的咕吨酮类; 二乙氧基-苯乙酮; 苯偶姻甲醚; 苯偶姻乙醚; 苯偶姻异丙基醚; 二乙氧基咕吨酮; 氯代噻吨酮; N-甲基二乙醇-胺-二苯甲酮; 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮; 2-苄基-2-(二甲基氨基)-1-[4-(4-吗啉基) 苯基]-1-丁酮; 樟脑醌过氧化酯引发剂; 9-芴羧酸过氧化酯及它们的混合物。

15. 树脂混合物的组合物, 其包含以下物质的反应产物:

i) 至少一种含聚丙烯酸酯的聚合物组分, 所述聚合物组分包含至少三个官能(甲基) 丙烯酸酯基团, 所述聚合物组分具有1.01-2.05的多分散度;

ii) 至少一种反应性一-或二-甲基丙烯酸酯-官能化的聚合物组分, 该聚合物组分具有1.01-2.50的多分散度; 和

b) 任选存在的至少一种共反应性组分;

其中所述树脂混合物的平均官能度是1.8-4.0;

并且其中所述树脂混合物中的聚合物的平均分子量大于5,000g/mol; 和其中所述组合物具有以下性能中的一种或多种:

(i) 在70°C的温度下经受25%的压缩70小时之后, 压缩变形小于35%;

(ii) 在室温下的断裂伸长率为150%-300%;

(iii) 拉伸强度为3-8MPa。

16. 向物品施加密封的方法, 其包括以下步骤:

a) 形成组合物, 所述组合物含有:

i) 至少一种含聚丙烯酸酯的聚合物组分, 所述聚合物组分包含至少三个官能(甲基) 丙烯酸酯基团, 所述聚合物组分具有1.01-2.50的多分散度;

ii) 至少一种反应性一-或二-甲基丙烯酸酯-官能化的聚合物组分, 该聚合物组分具有1.01-2.50的多分散度; 和

b) 任选存在的至少一种共反应性组分;

其中所述树脂混合物的平均官能度是1.8-4.0,

并且其中所述树脂混合物中的聚合物的平均分子量大于5,000g/mol;

b) 以所需形状和厚度将所述混合物沉积在所述物品上, 以形成未固化的密封; 和

c) 用适于形成固化密封的固化体系和足够形成固化密封的时间, 将所述未固化的密封固化。

17. 向物品施加密封的方法, 其包括以下步骤:

a) 形成含有树脂混合物的组合物, 所述树脂混合物含有:

i) 至少一种含聚丙烯酸酯的聚合物组分, 所述聚合物组分包含至少三个官能(甲基) 丙烯酸酯基团, 所述聚合物组分具有1.01-2.50的多分散度;

ii) 至少一种反应性一-或二-甲基丙烯酸酯-官能化的聚合物组分, 该聚合物组分具有1.01-2.50的多分散度; 和

b) 任选存在的至少一种共反应性组分;

其中所述树脂混合物的平均官能度是1.8-4.0,

并且其中所述树脂混合物中的聚合物的平均分子量大于5,000g/mol;

c) 以所需形状和厚度将所述组合物沉积在所述物品上, 以形成未固化的密封; 和或者

d) i) 将所述未固化的密封与另外的物品结合,并用适于形成密封的固化体系和足够形成密封的时间,将所述未固化的密封固化;或者

d) ii) 使所述组合物在所述物品上固化;和

与所述已固化的组合物相邻地放置第二物品,以在所述物品与所述第二物品之间形成密封。

18. 制备多官能树脂混合物的方法,其包括以下步骤:

a) 提供单体组合物,所述单体组合物在所述单体的溶剂中;

b) 通过将所述单体组合物与包含以下物质的组合物混合来形成反应混合物;

i) 至少一种具有至少三个或多个官能度的多官能引发剂;

ii) 至少一种一-或二-官能引发剂;和

iii) 第IV-VIII族过渡金属的有机金属化合物或氢化物;

c) 使所得的混合物在足够的时间和温度下反应,以形成多官能聚合物的混合物,所述聚合物各自具有1.01-2.50的多分散度;以及

除了步骤a)-(c)之外,所述方法还包括以下的步骤d) i)、或者步骤d) ii)-步骤h)、或者步骤d) iii)-n):

d) i) 用反应性基团将所述混合物中的至少一部分聚合物封端,以形成平均官能度为1.8-4.0的混合物;并且所述混合物中的聚合物的平均分子量为10,000-100,000g/mol;或者

d) ii) 提供第二单体组合物,所述第二单体组合物在所述单体的适宜溶剂中;

e) 通过将所述第二单体组合物与包含以下物质的组合物混合来形成第二反应混合物;

ii) 至少一种一-或二-官能引发剂;和

iii) 第IV-VIII族过渡金属的有机金属化合物或氢化物;

f) 使步骤e)所得的混合物在足够的时间和温度下反应,以形成具有一-或二-官能性的官能聚合物,所述聚合物具有1.01-2.50的多分散度;

g) 形成步骤c)和f)的反应产物的混合物;和

h) 用反应性基团将所述混合物中的至少一部分聚合物封端,以形成平均官能度为1.8-4.0的混合物;并且所述混合物中的聚合物的平均分子量为10,000-100,000g/mol;或者

d) iii) 用反应性基团将至少一部分所述多官能聚合物封端,以得到1.8-4.0的平均官能度;

j) 提供第二单体组合物,所述第二单体组合物在所述单体的适宜溶剂中;

k) 通过将所述第二单体组合物与包含以下物质的组合物混合来形成第二反应混合物;

1) 至少一种一-或二-官能引发剂;和

2) 第IV-VIII族过渡金属的有机金属化合物或氢化物;

l) 在足够的时间和温度下使步骤k)所得的混合物反应,以形成具有一-或二-官能度的官能聚合物,所述聚合物具有1.01-2.50的多分散度;

m) 用反应性基团将至少一部分所述一-或二-官能聚合物封端,以得到1.8-4.0的平均官能度;

n) 形成步骤d) iii)和m)所得反应产物的混合物;其中所述混合物的平均官能度为1.8-4.0;并且所述混合物中的聚合物的平均分子量为10,000-100,000g/mol。

高度官能化的树脂混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有相对窄的平均分子量分布的多官能聚合物树脂混合物。混合物中每种聚合物组分的多分散度小于约1.01-约2.50。更具体地说,本发明涉及含有三个以上官能化(甲基)丙烯酸酯的聚(甲基)丙烯酸酯聚合物与一-和/或二-(甲基)丙烯酸酯-官能化的聚合物的混合物。这些高度官能化的树脂混合物优选使用受控自由基聚合法,例如单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)法制备,得到各种具有可调节和增强性能的树脂混合物。具体地说,本发明的树脂混合物具有出人意料的拉伸和伸长性能,同时与现有树脂相比保持优异的压缩变形性能。

背景技术

[0002] 典型的二官能树脂,例如二官能聚(甲基)丙烯酸酯树脂,随着它们的平均分子量增加,某些物理性能,例如拉伸强度和断裂伸长率,也增加。然而当试图设计还具有高交联密度的树脂体系时,坚固的拉伸和伸长性能通常受损。一般说来,交联密度较高的材料对应于平均分子量较低的材料,并且对于设计呈现优异压缩变形性能的树脂来说通常是优选的。

[0003] 需要这样的树脂组合物,它不仅具有相对高的平均分子量而且具有高的交联密度,因此在保持优异的压缩变形性能的同时具有优异且增强的拉伸和伸长性能。这类树脂组合物特别适用于频繁需要密封和密封垫的工业应用。

发明内容

[0004] 本发明满足上述要求,且没有受到现有已知用于这种目的的树脂的限制。具体地说,本发明提供了树脂混合物的组合物,其包含高度官能化的聚合物,具有足够高的平均分子量,同时获得优异的拉伸强度和伸长性能,还获得足够的交联密度以提供优异的压缩变形性能。本发明的树脂混合物还优选提供了比常规树脂低的压缩变形性能,并获得高的分子量以及相对低的粘度。而现有技术的树脂组合物当试图获得较好的压缩变形性能时通常失去拉伸和伸长强度,与此相反,本发明提供了一种实现较高拉伸和伸长且不失去压缩变形性能的手段,由此增强了在许多应用中起作用的能力,例如密封和密封垫应用、以及许多其它应用。

[0005] 具体地说,本发明的组合物尤其适用于就地成型(FIP)、就地固化(CIP)和就地模制(MIP)密封垫应用、以及许多其它密封剂和粘合剂应用。

[0006] 本发明的高度官能化的树脂混合物的组合物由平均分子量为5,000g/mol以上,优选约10,000-约100,000g/mol,更优选约30,000-约50,000g/mol的聚合物形成。优选形成树脂混合物的聚合物的多分散度是约1.01-约2.50,更优选小于1.9,甚至更优选小于1.8。由本发明的树脂混合物制成的配制物优选树脂混合物的用量占配制物总重量的约30重量%-约90重量%,优选占配制物总重量的约30重量%-约50重量%。

[0007] 本发明的树脂组合物可以由各种受控自由基聚合法制得,包括但不限于本文所述

的SET-LRP法、ATRP法、RAFT法,仅举几个例子。本发明的树脂混合物的组合物可以包括具有相对窄的多分散度的聚(甲基)丙烯酸酯,它具有三个以上反应性官能度,优选由(甲基)丙烯酸酯官能度封端。除(甲基)丙烯酸酯之外的官能度也可用作封端基团,这取决于树脂的期望应用和用途。

[0008] 在本发明的一个方面,提供了一种组合物,其包含:

[0009] a) 树脂混合物,该树脂混合物包含:

[0010] i) 至少一种包含至少三个官能(甲基)丙烯酸酯基团的乙烯基聚合物组分,优选包含至少三个官能(甲基)丙烯酸酯基团的含聚丙烯酸酯的聚合物组分,所述聚合物组分具有约1.01-约2.50的多分散度;

[0011] ii) 至少一种反应性一-或二-甲基丙烯酸酯-官能化的聚合物组分,该聚合物组分具有约1.01-约2.50的多分散度;和

[0012] b) 任选存在的至少一种共反应性组分;

[0013] 其中所述树脂混合物的平均官能度是约1.8-约4.0,

[0014] 并且其中所述树脂混合物中的聚合物的平均分子量大于约5,000g/mol。优选地,该树脂混合物的平均分子量为约10,000-100,000g/mol。

[0015] 尽管该共反应性组分可以选自许多材料,但是优选b) 共反应性组分是存在量为约0%-约50%的一-或多-官能(甲基)丙烯酸酯。优选地,该一-或多-官能(甲基)丙烯酸酯组分包括至少一种选自(甲基)丙烯酸C₁-C₂₀烷基酯类的(甲基)丙烯酸烷基酯单体。优选地,该选择适用于本文所述的本发明的各个方面。

[0016] 更优选地,该树脂混合物包含聚合物骨架,所述聚合物骨架包括一种或多种选自以下的单体的均聚物或共聚物:丙烯酸乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸正丁酯及它们的组合。优选地,该选择适用于本文所述的本发明的各个方面。

[0017] 此外,本文在各个方面所述的树脂混合物可以包括含有一个或多个选自以下的单元的聚合物或聚合物片段(segments):苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺和取代的丙烯酰胺及它们的组合。

[0018] 优选地,树脂混合物包含固化组分,例如自由基引发剂、湿气固化催化剂、热固化催化剂或厌氧催化剂。当为由本发明树脂混合物制成的光固化组合物的情况下,固化剂包括光引发剂。本文提供了有用的光引发剂的实例。

[0019] 本发明的组合物可以包含占组合物总重量的约30重量%-约90重量%的树脂混合物。

[0020] 在本发明的另一方面,提供了一种树脂混合物的组合物,它是以下物质的反应产物:

[0021] i) 至少一种含有至少三个官能(甲基)丙烯酸酯基团的乙烯基聚合物组分,它优选是含有至少三个官能(甲基)丙烯酸酯基团的含聚丙烯酸酯的聚合物组分,所述聚合物组分具有约1.01-约2.50的多分散度;

[0022] ii) 至少一种反应性一-或二-甲基丙烯酸酯-官能化的聚合物组分,该聚合物组分具有约1.01-约2.50的多分散度;和

[0023] b) 任选存在的至少一种共反应性组分;

[0024] 其中所述树脂混合物的平均官能度是约1.8-约4.0;

[0025] 并且其中所述树脂混合物中的聚合物的平均分子量大于约5,000g/mol;和其中所述组合物具有以下性能中的一种或多种:

[0026] (i) 在70℃的温度下经受25%的压缩70小时之后,压缩变形小于约35%,优选小于约25%,更优选小于20%,甚至更优选小于约10%-约15%;

[0027] (ii) 在大致室温下的断裂伸长率(%)为约150-约300;

[0028] (iii) 拉伸强度(Mpa)为约3-约8。

[0029] 在本发明的又一方面,提供了一种向物品施加密封的方法,它包括以下步骤:

[0030] a) 形成含有树脂混合物的组合物,所述树脂混合物含有:

[0031] i) 至少一种含有至少三个官能(甲基)丙烯酸酯基团的乙烯基聚合物组分,它优选是含有至少三个官能(甲基)丙烯酸酯基团的含聚丙烯酸酯的聚合物组分,所述聚合物组分具有约1.01-约2.50的多分散度;

[0032] ii) 至少一种反应性一-或二-甲基丙烯酸酯-官能化的聚合物组分,该聚合物组分具有约1.01-约2.50的多分散度;和

[0033] b) 任选存在的至少一种共反应性组分;

[0034] 其中所述树脂混合物的平均官能度是约1.8-约4.0,

[0035] 并且其中所述树脂混合物中的聚合物的平均分子量大于约5,000g/mol;

[0036] c) 以所需形状和厚度将所述组合物沉积在所述物品上,以形成未固化的密封;和

[0037] d) 将所述未固化的密封与另外的物品结合并,并用适于形成密封的固化体系和足够形成密封的时间,将所述未固化的密封固化。

[0038] 在本发明的又一方面,包括向物品施加密封的方法,它包括以下步骤:

[0039] a) 形成含有树脂混合物的组合物,所述树脂混合物含有:

[0040] i) 至少一种含有至少三个官能(甲基)丙烯酸酯基团的乙烯基聚合物组分,它优选是含有至少三个官能(甲基)丙烯酸酯基团的含聚丙烯酸酯的聚合物组分,所述聚合物组分具有约1.01-约2.50的多分散度;

[0041] ii) 至少一种反应性一-或二-甲基丙烯酸酯-官能化的聚合物组分,该聚合物组分具有约1.01-约2.50的多分散度;和

[0042] iii) 任选存在的至少一种共反应性组分;

[0043] 其中所述树脂混合物的平均官能度是约1.8-约4.0,

[0044] 并且其中所述树脂混合物中的聚合物的平均分子量大于约5,000g/mol;

[0045] b) 以所需形状和厚度将所述组合物沉积在所述物品上,以形成未固化的密封;和

[0046] c) 使用本文所述的一种固化体系和固化装置,在所述物品上固化所述组合物以形成固化的组合物如密封垫,并与所述已固化的组合物相邻地放置第二物品,以在所述物品与所述第二物品之间形成密封。

[0047] 在本发明的又一方面,提供了一种制备多-官能树脂混合物的方法,包括:

[0048] a) 提供单体组合物,所述单体组合物在所述单体的溶剂中;

[0049] b) 通过将该单体组合物与包含以下物质的组合物混合来形成反应混合物;

[0050] i) 至少一种具有至少三个或多个官能度的多官能引发剂;

[0051] ii) 至少一种一-或二-官能引发剂;和

[0052] iii) 第IV-VIII族过渡金属的有机金属化合物或氢化物;

[0053] c) 使所得的混合物在足够的时间和温度下反应,以形成多官能聚合物的混合物,所述聚合物各自具有约1.01-约2.50的多分散度;

[0054] d) 用反应性基团将所述混合物中的至少一部分聚合物封端,以形成平均官能度为约1.8-约4.0的混合物;并且所述混合物中聚合物的平均分子量为约10,000-约100,000g/mol。

[0055] 在本发明的另一方面,混合物中的每一聚合物可以首先使用受控自由基聚合分开形成,然后分开官能化,然后使用上述特定的合适步骤混合在一起。

[0056] 而且,在本发明的另一方面,该混合物中的聚合物可以首先分开制成,然后混合在一起,然后加入适当的封端材料以将该树脂混合物官能化。

[0057] 在本发明的另一方面,提供了一种制备多官能树脂混合物的方法,包括以下步骤:

[0058] a) 提供单体组合物(选自本文所述的任意单体,尤其是(甲基)丙烯酸酯单体),所述单体组合物在所述单体的适宜溶剂中;

[0059] b) 通过将所述单体组合物与包含以下物质的组合物混合来形成反应混合物;

[0060] i) 至少一种具有至少三个或多个官能度的多官能引发剂;

[0061] iii) 第IV-VIII族过渡金属的有机金属化合物或氢化物;

[0062] c) 使所得混合物在足够的时间和温度下反应,以形成具有至少三个官能团的和优选至少三个(甲基)丙烯酸酯官能度的多官能聚合物(但是本申请提及的任意官能度都可以使用),所述聚合物具有约1.01-约2.50的多分散度;

[0063] d) 提供第二单体组合物(选自本文所述的任意单体,尤其是(甲基)丙烯酸酯单体),所述第二单体组合物在所述单体的适宜溶剂中;

[0064] e) 通过将所述第二单体组合物与包含以下物质的组合物混合来形成第二反应混合物;

[0065] ii) 至少一种一-或二-官能引发剂;和

[0066] iii) 第IV-VIII族过渡金属的有机金属化合物或氢化物;

[0067] f) 使步骤e) 所得的混合物在足够的时间和温度下反应,以形成具有一-或二-官能性并优选至少一-或二-(甲基)丙烯酸酯官能度的官能聚合物(但是本申请提及的任意官能度都可以使用),所述聚合物具有约1.01-约2.50的多分散度;

[0068] g) 形成步骤c) 和f) 的反应产物的混合物;和

[0069] h) 用反应性基团将所述混合物中的至少一部分聚合物封端,以形成平均官能度为约1.8-约4.0的混合物;并且所述混合物中的聚合物的平均分子量为约10,000-约100,000g/mol。

[0070] 上述方法可以与本文所述的任意特定单体和聚合物组分和其它添加剂一起使用,以形成树脂混合物和由此制得的可固化组合物。

[0071] 在本发明的另一方面,提供了一种制备多官能树脂混合物的方法,包括以下步骤:

[0072] a) 提供单体组合物(选自本文所述的任意单体,尤其是(甲基)丙烯酸酯单体),所述单体组合物在所述单体的适宜溶剂中;

[0073] b) 通过将所述单体组合物与包含以下物质的组合物混合来形成反应混合物;

[0074] i) 至少一种具有至少三个或多个官能度的多官能引发剂;

[0075] iii) 第IV-VIII族过渡金属的有机金属化合物或氢化物;

[0076] c) 使步骤b) 所得的混合物在足够的时间和温度下反应, 以形成具有至少三个官能团的多官能聚合物和优选至少三个(甲基)丙烯酸酯官能度(但是本申请提及的任意官能度都可以使用), 所述聚合物具有约1.01-约2.50的多分散度;

[0077] d) 用反应性基团将至少一部分所述多官能聚合物封端, 以得到约1.8-约4.0的平均官能度;

[0078] e) 提供第二单体组合物(选自本文所述的任意单体, 尤其是(甲基)丙烯酸酯单体), 所述第二单体组合物在所述单体的适宜溶剂中;

[0079] f) 通过将所述第二单体组合物与包含以下物质的组合物混合来形成第二反应混合物;

[0080] ii) 至少一种一-或二-官能引发剂; 和

[0081] iii) 第IV-VIII族过渡金属的有机金属化合物或氢化物;

[0082] g) 在足够的时间和温度下使步骤f) 所得的混合物反应, 以形成具有一-或二-官能度和优选至少一-或二-(甲基)丙烯酸酯官能度(但是本申请提及的任意官能度都可以使用)的官能聚合物, 所述聚合物具有约1.01-约2.50的多分散度;

[0083] h) 用反应性基团将至少一部分所述一-或二-官能聚合物封端, 以得到约1.8-约4.0的平均官能度;

[0084] i) 形成步骤d) 和h) 所得反应产物的混合物; 其中所述混合物的平均官能度为约1.8-约4.0; 并且所述混合物中的聚合物的平均分子量为约10,000-约100,000g/mol。

[0085] 上述方法可以与本文所述的任意特定单体和聚合物组分和其它添加剂一起使用, 以形成树脂混合物和由此制得的可固化组合物。

[0086] 由本发明的每一树脂混合物的组合物制成的配制物优选包括固化剂或固化体系。该固化剂或固化体系的选择可能很大程度上取决于特定树脂混合物的所需用途或应用。尽管可以使用与树脂混合物一起作用并与之兼容的任意固化剂或固化体系, 但是尤其可以使用辐射固化用固化剂(即光固化)、热固化用固化剂和涉及氧化还原反应的固化体系, 例如厌氧固化体系。也可以使用湿气固化剂。本文所述的树脂混合物的组合物因此可以包含用于提供固化产品的一种或多种固化剂或固化体系。

[0087] 在一些实施方式中, 由本发明的反应性树脂混合物制成的可固化组合物具有以下性能:

[0088] a.) 在70℃的温度下, 经受25%的压缩70小时之后, 压缩变形小于约35%, 优选小于约25%, 更优选小于20%, 甚至更优选小于约10%-约15%;

[0089] b.) 室温(约70℃)下断裂伸长率(%)为约150-约300;

[0090] c.) 拉伸强度(Mpa)为约3-约8。

附图说明

[0091] 图1显示SET-LRP法(如本文所述)的流程图, 一个可用于制备树脂混合物的受控自由基聚合的实例。

[0092] 图2描述了根据可用于本发明的SET-LRP机理提出的受控自由基聚合。

[0093] 图3是与相同聚合物的常规未混合结果相比, 本发明的聚合物树脂混合物的压缩变形结果作为AFB(如本文所述)的函数的图。

[0094] 图4是与相同聚合物的常规未混合结果相比,本发明的聚合物树脂混合物的拉伸强度结果作为AFB(如本文所述)的函数的图。

[0095] 图5是与相同聚合物的常规未混合结果相比,本发明的聚合物树脂混合物的断裂伸长率结果作为AFB(如本文所述)的函数的图。

发明内容

[0096] 为了本发明的目的,将使用下面定义:

[0097] 本文所用的术语“固化”是指材料的状态、条件和/或结构的变化,所述变化通常,但是不是必需,是由至少一种变量,例如时间、温度、湿度、辐射、固化催化剂或促进剂等这类材料的存在和量诱导的。该术语包括部分和完全固化。为了本发明的目的,该术语是指至少部分交联,并且在更优选实施方式中基本上或者完全交联。

[0098] 术语“(甲基)丙烯酸酯”或“(甲基)丙烯酰氧基”将分别包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯和甲基丙烯酰氧基和丙烯酰氧基。该逻辑用于作为前缀的术语“(甲基)”的其它类似用途。

[0099] 术语“卤素”、“卤”或“卤代”单独使用或者作为另一基团的一部分使用时是指氯、溴或碘。

[0100] 术语“高度官能化的或高官能聚合物”是指官能度为三个以上的聚合物,包括多支化结构,包括星状聚合物、梳状聚合物和具有从中心轴辐射的支链的那些、以及树枝状和超支化结构。

[0101] 术语“混合物的平均官能度”(AFB) = (聚合物1的官能度) * (聚合物1在混合物中的wt%) + (聚合物2的官能度) * (聚合物2的wt%) + ... + (聚合物X的官能度) * (聚合物X的wt%)

[0102] 术语“多分散度”(polydispersity,简称PD)(也称之为“多分散度指数”和“分子量分布”)是指对象聚合物的重均分子量/数均分子量之比。该值说明对象聚合物的分子量分布的宽度。因此,就重均分子量等于数均分子量的单分散聚合物而言,该值为1。随着分子量分布的宽度增加,多分散度将大于1。

[0103] 本发明的反应性树脂混合物优选使用活性(living,也称之为“控制的”)自由基聚合法形成。该方法通过控制分子链增长能够控制分子量分布,它包括在聚合反应期间保持链端的活性。其中有用的受控自由基聚合法包括但不限于单电子转移-活性自由基聚合(SET-LRP)和原子转移自由基聚合(ATRP)、以及可逆加成断裂转移(RAFT)。优选SET-LRP。也可以使用其它受控自由基法。

[0104] 由此形成的反应性树脂混合物可以具有多种骨架并且可以用各种官能团多官能化,其选择可以由所需性能和最终用途决定。

[0105] 在本发明的一个特别有用的方面,混合物中的聚合物骨架是由包括单官能(甲基)丙烯酸酯单体的各种单体形成的聚合物,例如单官能(甲基)丙烯酸C₁₋₁₀烷基酯类的均聚物和单官能(甲基)丙烯酸C₁₋₁₀烷基酯类的共聚物。其中所用的特别有用的单体包括丙烯酸乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸正丁酯及它们的均聚物和共聚物。

[0106] 作为有用单体的其它实例,包括(甲基)丙烯酸类单体例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(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)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯

酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、 γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸-氧化乙烯加合物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯等；苯乙烯类单体例如苯乙烯、乙基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐；含氟乙烯基单体例如全氟乙烯、全氟丙烯、偏二氟乙烯等；含硅乙烯基单体例如乙烯基三甲氧基甲硅烷、乙烯基三乙氧基甲硅烷等；马来酸酐、马来酸、马来酸的单烷基酯和二烷基酯；富马酸和富马酸的单烷基酯和二烷基酯；马来酰亚胺单体例如马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等；含腈的乙烯基单体例如丙烯腈、甲基丙烯腈等；含酰胺的乙烯基单体例如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等；乙烯基酯类例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯等；烯类例如乙烯、丙烯等；共轭二烯类例如丁二烯、异戊二烯等；氯乙烯、偏二氯乙烯、烯丙基氯和烯丙醇。这些单体可以单独使用或者它们中的多种可以共聚合。其中，从产品的物理性能的角度，优选苯乙烯类单体和(甲基)丙烯酸类单体。理想地是丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体。在本发明中，这些优选单体可以与其它单体共聚，但是在这种情况下，所述优选单体可以占总组合物的40重量%。

[0107] 此外，本发明的反应性树脂混合物的骨架可以由丙烯酰胺、取代的丙烯酰胺类、苯乙烯、丙烯腈或(甲基)丙烯腈中之一或片段或单元、或者这些片段或单元的组合形成，或者可以包括它们。

[0108] 在本发明的一个特别有用的方面，树脂骨架是丙烯酸乙酯、丙烯酸甲氧基乙酯和丙烯酸正丁酯的三聚物。在本发明的一个方面，该三聚物可以包含约15-30%丙烯酸乙酯、0-5%丙烯酸甲氧基乙酯和70-85%丙烯酸正丁酯。在本发明的一个特别有用的方面，树脂骨架由包含约20%丙烯酸乙酯、约5%丙烯酸甲氧基乙酯和约75%丙烯酸正丁酯的三聚物形成。树脂骨架可以是无规或嵌段共聚物。

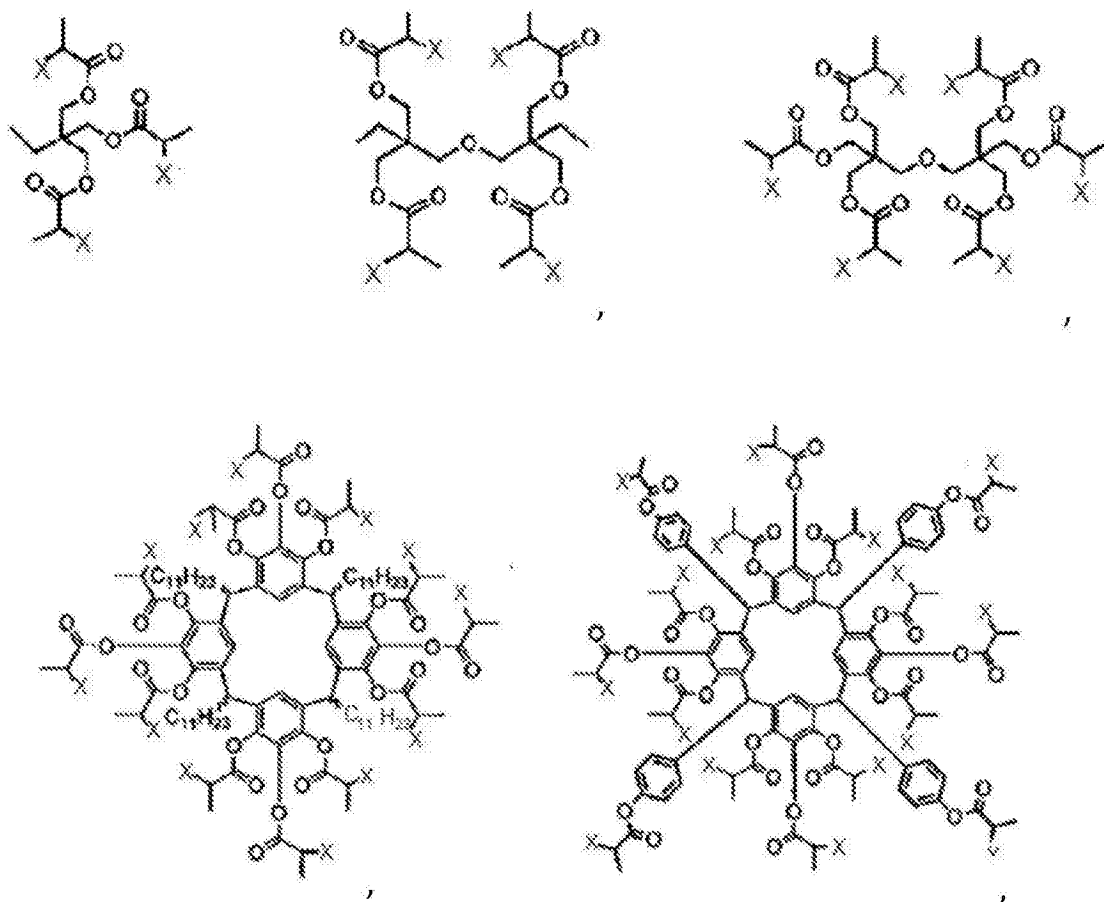
[0109] 树脂的形成优选使用SET-LRP法或本文所述类似的方法进行，从而获得窄的分子量分布。树脂混合物的每个聚合物组分的多分散度为约1.01-约2.50，如本文所述，更优选1.01-约1.5。优选地，该树脂混合物中的聚合物的平均分子量是约5,000g/mol-约100,000g/mol。更优选地，该树脂混合物中的聚合物的平均分子量是约10,000-约50,000g/mol。

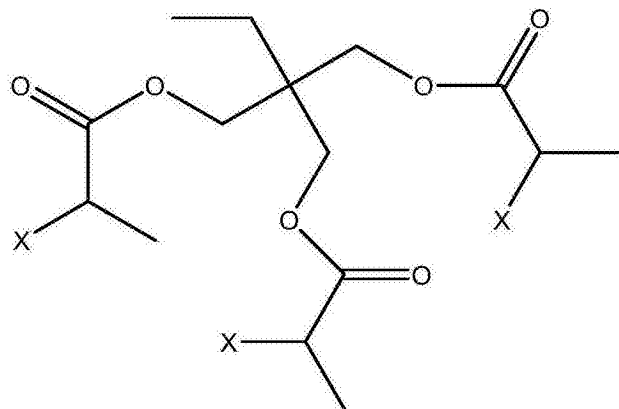
[0110] 树脂混合物的制备

[0111] 本发明的受控自由基聚合法包括使用一-和多-官能引发剂和过渡金属催化剂。也可以使用胺作为催化剂。引发剂在其末端卤化使得在其每个臂上能够链增长，然后在末端官能化。

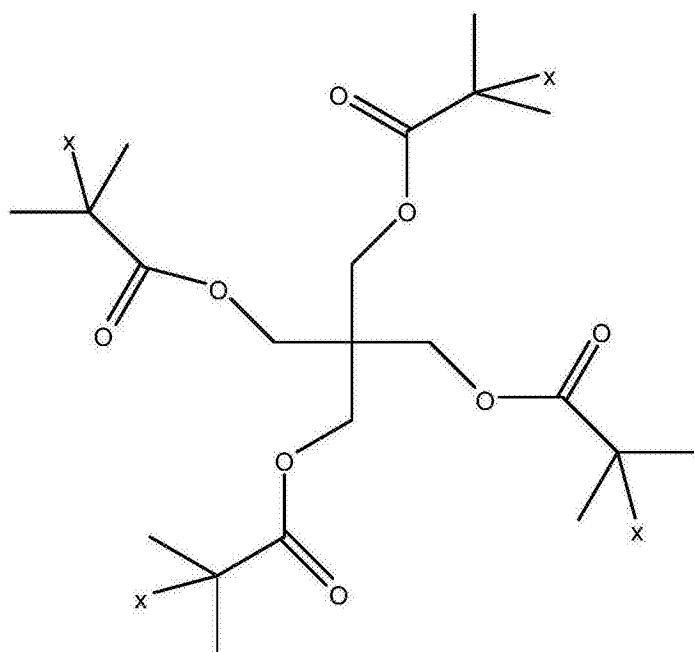
[0112] 本发明有用的引发剂包括,但不限于,用于形成聚丙烯酸酯聚合物的多官能(三个以上官能团)引发剂和用于该混合物中的单和二官能聚合物的单和二官能引发剂。多官能(三个以上)的实例包括,但不限于:

[0113]



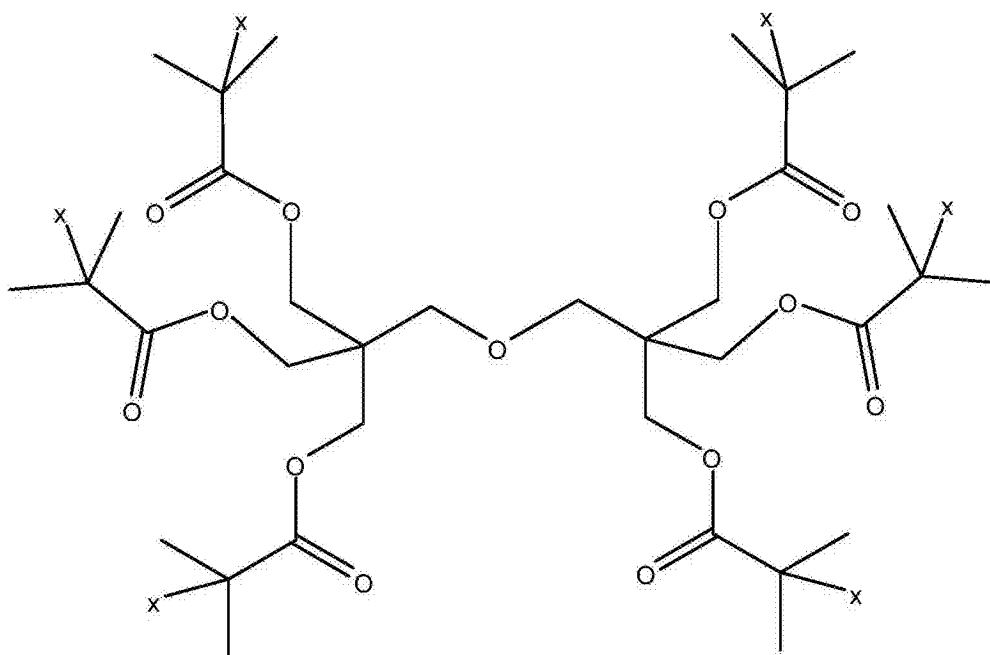


[0114]



, 和

[0115]



[0116] 其中X是选自Br、Cl、F或I的卤素。在上面的引发剂结构中,溴特别有用并且可以工业获得。

[0117] 引发剂的量取决于所需获得的分子量。

[0118] 相对于用于形成树脂混合物中的反应性聚合物的组合物的重量,引发剂的量应为0.1%–99.9重量%。范围宽的理由是在SET-LRP或其它受控自由基聚合法(CRP)中形成的初始或中间聚合物也可用作引发剂。根据下面的关系,这些聚合所用的单体与引发剂的重量比($\frac{Wt_{mon}}{Wt_{ini}}$)取决于聚合物的数均分子量($\overline{M_n}$)、引发剂的分子量(MW_{ini})和转化分数(Conv):

$$[0119] \quad \frac{Wt_{mon}}{Wt_{ini}} = \left(\frac{\overline{M_n}}{MW_{ini}} - 1 \right) \left(\frac{1}{Conv} \right)$$

[0120] 在本情况下, $\overline{M_n}$ 的上限是约100,000。如果引发剂的分子量接近聚合物的上限,比例 $\frac{Wt_{mon}}{Wt_{ini}}$ 将变小,而如果引发剂的分子量小的话,该比例将变大。

[0121] 例如(极端情况)将一个丙烯酸甲酯单元($MW=86\text{g/mole}$)添加到分子量99,914g/mole的聚合引发剂,将使聚合物的分子量为100,000g/mole。这种情况下,转化完全($Conv=1$)并且重量比将是 $\frac{Wt_{mon}}{Wt_{ini}} = \left(\frac{100,000}{99,914} - 1 \right) = 0.00086$, 这相当于引发剂量为聚合物组合物的99.91%。另一方面,如果引发剂的分子量低,例如氯仿($MW=119$)并且聚合物的分子量为上限且转化完全,那么重量比将是

$$[0122] \quad \frac{Wt_{mon}}{Wt_{ini}} = \left(\frac{100,000}{119} - 1 \right) = 839.34$$

[0123] 这相当于引发剂量占聚合物组合物的0.12%。

[0124] 金属催化的有机自由基反应和受控自由基聚合(CRP),优选在极性溶剂体系中进行,包括非极性和极性体系的混合物。机理可以包括经过外层SET法,Cu(I)X歧化形成的Cu(II)X₂使自由基可逆失活(参见图2)。该方法具有非常低的活化能并因此涉及快速活化和失活步骤和室温下可以忽略的双分子终止。图1描述了建议的SET-LRP法流程图。图2描述了建议的SET机理。图2中,L是配体,X是卤素阴离子,P是聚合物。为了更详细地讨论,参见Percec,V.等;“Ultrafast Syntheses of Ultrahigh Molar Mass Polymers by Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization of Acrylates,Methacrylates,and Vinyl Chloride Mediated by SET at 25°C”,A.J.AM.Chem.Soc.2006,128,14156–14165,将其全文加入本文作为参考。

[0125] 受控自由基聚合中一个特别有用的方法描述在美国申请

[0126] PCT/US2009/047479,以W02009/155303A3公开,并转让给汉高公司,将其全文加入本文作为参考。该申请提供了如下一种方法:在位于反应器外面的固体催化剂表面上以一定流速引导反应混合物,在一定温度范围内监控所述反应器的温度,当温度范围在所选温度范围之外时调节流速,使聚合进行,直至达到期望的转化率。图1示出了这种反应步骤,作为一个有用的受控自由基聚合法的实例。

[0127] SET-LRP可以在低活化能下进行并因此可以在较低温度下进行。所用的催化剂本身可以再生,因此该聚合法是活性的。增加反应混合物的溶剂浓度可以使聚合加快。SET-LRP反应以Cu(0)物质与含卤底物(引发剂或卤素封端的聚合物链端)之间的SET反应开始。该聚合通过其中Cu(0)物质充当电子给体,并且占优势的引发剂和增长的物质R-X(x是卤素阴离子)充当电子受体的外层SET机理进行。

[0128] 已经有不断的努力以使受控自由基聚合成为尽可能对环境无害的和低成本的方法以制备功能材料。如控制聚合物分子量、分子量分布、组成、结构、和官能性的因素是设计和执行该方法的重要考量。本发明的方法允许对最终聚合物产品更大程度的控制,从而可容易地把想要的链长、多分散性、分子量、和官能性引入到最终产品中。这样,本发明克服了对分子量分布较差的控制、低官能性、对聚物流变较差的控制、及不理想的多分散性。而且,因为该方法是这样的可预测,其可以容易地具有高可预见性地大规模实施和/或用于在新的程度上调节最终聚合物产品的性质,而且可以基于它们的性质而设计产品。另外,因为较少的终止,聚合物的结构和组成更加确切,且最终产品具有更理想的性质和特性以促进更好的产品。另外,因为需要非常低含量的催化剂来驱动反应,因此便于纯化最终产品,且有时纯化都是不必要的。此外,所述体系的组分可被优化以提供对单体(共)聚合更精确的控制。

[0129] 这里所用受控或活性聚合方法中所用的催化剂可有助于确定原子转移平衡的位置及休眠和活性物质之间交换的动力学。因此,所用催化剂应优选为应好的电子给体。该催化剂可以是,如本领域已知的,例如:Cu(0)、Cu₂S、Cu₂Te、Cu₂Se、Mn、Ni、Pt、Fe、Ru、V、CuCl、CuCl₂、CuBr、CuBr₂、以及它们的组合,和类似物。相似地,其它催化剂,包括,例如本发明方法可以用Au、Ag、Hg、Rh、Co、Ir、Os、Re、Mn、Cr、Mo、W、Nb、Ta、Zn、和包含它们中的一种或多种的化合物。一种特别有致的催化剂是元素种金属,及其及生物。

[0130] 种络合物特别优选。一价种化合物包括诸如氯化亚种、溴化亚种、碘化亚种、氰化亚种、氧化亚种和高氯酸亚种等物质。当使用种催化剂时,为了改善催化剂活性,加入诸如2,2'-联吡啶或其及生物、1,10-菲并磷或其及生物、或聚胺例如四甲基乙二胺、五甲基二乙三胺或六甲基三(2-氨基乙基)胺等配体。氯化钌(II)的三(三苯基膦)络合物(RuCl₂(PPh₃)₃)也是常用的催化剂。当使用钌化合物作为催化剂时,加入烷醇铝作为活化剂。此外,双(三苯基膦)氯化铁(II)络合物(FeCl₂(PPh₃)₂)、双(三苯基膦)镍(II)络合物(NiCl₂(PPh₃)₂)和双(三丁基膦)镍(II)络合物(NiBr₂(PBu₃)₂)也是合适的催化剂。

[0131] 所述催化剂可采取一种或多种形式。例如,该催化剂的形式可以是线、网、筛网、屑、粉末、管、丸粒、晶体、或其它固体形式。该催化剂表面可以是一种或多种金属,如前面所公开的,或金属合金。更具体地,该催化剂的形式可以是种线、种网、种筛网、种屑、种粉、种丝网(gauze)、烧结种、种过滤器、种条、种管、种晶体、种丸粒、在非活性材料上的元素种涂层、以及它们的组合。

[0132] 一旦混合物中的聚合物或待用于混合物中的聚合物的形成结束,该方法可包括进一步使所得聚合物反应以在该聚合物上形成多个官能端基从而增加交联密度性能。中间产物的官能性产生多用途的最终产物,其可被转化成一种或多种最终产品。该最终产品随后可根据需要在各种商用产品或步骤中施用。为了淬灭反应并终止该方法,可将强亲核试剂加到反应混合物中。该亲核试剂包括,例如硫醇盐、胺、叠氮化物、羧酸酯、醇盐、和羧酸钠。

可以按需要使用亲核试剂的一种或其组合以终止反应同时保持链的稳定性和完整性。在聚合物上产生官能末端可通过进行,例如,封端反应或取代反应来完成。

[0133] 用于末端官能化本发明的混合物中的聚合物的合适的官能团包括,但不限于,甲基丙烯酸酯基、羟基、甲硅烷氧基、环氧基、氰基、异氰酸酯基、氨基、芳氧基、芳基烷氧基、肟基、(甲基)丙烯酰氧基、乙酰基、和反应性硅烷例如烷氧基甲硅烷,例如四甲氧基硅烷、环氧基醚和乙烯基醚。在一个实施方式中,通过与含有这些官能度的化合物的反应,这些基团可以加入到本发明树脂的一个或多个末端。

[0134] 任选存在的共反应性组分

[0135] 加入到本发明树脂组合物(一旦制得树脂混合物)中的合适的其它单体包括,但不限于,丙烯酸酯、卤代丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、卤素取代的烯烃、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙烯基砜、乙烯基酮、乙烯基亚砜、乙烯基醛、乙烯基腈、苯乙烯以及任何其他含吸电子取代基的活化和非活化单体。这些单体可以是取代的。可以使用单体的组合。单体混合物可以使用本发明的实施方式聚合。单体可以在反应容器内混合。作为实例,本发明的方法可以使用(甲基)丙烯酸酯单体的混合物,由于某些(甲基)丙烯酸酯呈现相似的反应性,因此最终产物可以具有更大的预期性。可以根据需要混合最终聚合物产物的混合物,作为两种共聚物的混合物,两种均聚物的混合物、和至少一种共聚物和至少一种均聚物的组合。另外,可以将混合的聚合物制成最终产物。混合的聚合物产物比其它优选是由于可以提供混合共聚物并在密封垫应用中促进应好的耐油性。特别是,其它单体可以是以下物质中的一种或多种,例如(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯;(甲基)丙烯腈;偏二氯乙烯;苯乙烯类单体;富马酸烷基酯和富马酸烷氧基烷基酯和马来酸烷基酯和马来酸烷氧基烷基酯和它们的半酯;肉桂酸酯;和丙烯酰胺;N-烷基和芳基马来酰亚胺;(甲基)丙烯酸;富马酸;马来酸;肉桂酸以及它们的组合。更特别地,用于用本发明的实施方案以生成聚合物的单体不限于任何特定种类,但包括各种单体,例如:(甲基)丙烯酸单体例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(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)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸2-氨基乙酯、-(甲基)丙烯酰氧基(甲基)三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸-氧化乙烯加合物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸2-全氟甲基-2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸2-全氟癸基乙酯和(甲基)丙烯酸2-全氟十六烷基乙酯;苯乙烯类单体例如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸及其盐;含氟乙烯基单体例如全氟乙烯、全氟丙烯和偏二氟乙烯;含硅乙烯基单体例如乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷;马来酸酐、马来酸、马来酸的单烷基酯和二烷基酯;富马酸和富马酸的单烷基酯和二烷基酯;马来酰亚胺单体例如马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、

丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺；含腈的乙烯基单体例如丙烯腈和甲基丙烯腈；含酰胺的乙烯基单体例如丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺；乙烯基酯类例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯和肉桂酸乙烯酯；烯类例如乙烯和丙烯；共轭二烯类例如丁二烯和异戊二烯；乙烯基化合物例如乙烯基卤化物，例如氯乙烯、偏二氯乙烯、烯丙基卤，烯丙醇等。上述单体可以单独、依次或组合使用。从产物的物理性能的需求性出发，可以优选一类或多类单体。

[0136] 固化体系

[0137] 本发明的树脂混合物可以与各种固化体系配制，包括但不限于自由基固化、湿气固化、热固化和经氧化还原反应固化。其中自由基固化体系包括室温和热固化机理、以及光固化机理。用于固化的氧化还原反应包括厌氧固化体系。也考虑通过氢化硅烷化基团的热固化。固化体系的选择受到存在的官能团的类型以及组合物的特定应用或最终用途的很大限制。

[0138] 如果需要的化可以使用多个固化体系。例如，光固化和湿气固化组合物可以由本发明的树脂混合物制得。有用的组合的其它实例是厌氧固化和湿气固化，或光固化和厌氧固化。

[0139] 用于配制这种组合物的有用的光引发剂包括，但不限于，用于紫外线和可见光谱的那些，例如二苯基膦基(2,4,6-三甲基苯基)甲酮(diphenylphosphinyl(2,4,6-trimethylphenyl)methanone, TPO)、苯偶姻和取代的苯偶姻，例如苯偶姻乙醚、苯偶姻乙醚和苯偶姻异丙醚、二苯甲酮、米歇酮和二烷氧基苯乙酮例如二乙氧基苯乙酮。光引发剂可以有种地获得所需固化的任意量使用。优选地，它们占组合物总重量的约0.001重量%-约10重量%，更优选约0.1重量%-约5重量%。

[0140] 有用的可见光光引发剂包括，但不限于，樟脑醌过氧化酯引发剂、9-芴(non-fluorene)羧酸过氧化酯引发剂和烷基噻吨酮，例如异丙基噻吨酮烷(isopropyl thioxanthane)、7,7-二甲基-2,3-二氧代双环[2.2.1]庚烷-1-羧酸、7,7-二甲基-2,3-二氧代[2.2.1]庚烷-1-羧基-2-溴乙基酯、7,7-二甲基-2,3-二氧代[2.2.1]庚烷-1-羧基甲基酯和7,7-二甲基-2,3-二氧代双环[2.2.1]庚烷-1-羧酰氯及它们的组合。可以使用二乙氧基苯乙酮(DEAP)、二乙氧基咕吨酮、氯代噻吨酮、偶氮-双异丁腈、N-甲基二乙醇胺苯并苯酚(N-methyldiethanolaminebenzophenol)及它们的组合。

[0141] 可热固化组合物在本发明的各种实施方式中。有用的热固化催化剂包括，但不限于，氢化硅烷化催化剂例如铂、铑及它们各自的有机烃络合物。这些热固化催化剂可以占总组合物的约0.01重量%-约10重量%，更优选约0.1重量%-约5重量%。

[0142] 可用于本发明组合物的湿气固化催化剂包括，但不限于，有机金属络合物，例如有机钛酸盐(例如四异丙基原钛酸盐、四丁氧基原钛酸盐)、金属羧酸盐例如二月桂酸二丁基锡和二辛酸二丁基锡及它们的组合。湿气固化催化剂可以有种地获得所需固化的任意量存在。优选，它们以总组合物重量的约0.1重量%-约5重量%的量加入。

[0143] 可用于配制本发明的可聚合组合物的自由基引发剂包括但不限于过氧化物和过酸酯化合物例如过氧化苯甲酰、2,4-二氯苯甲酰基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、氢过氧化枯烯(CHP)、过氧化二叔丁基和过氧化二枯基、2,5-双(叔丁基过氧基)2,5-二甲基己烷。自由

基引发剂可以可用于获得所需反应或固化的任意量加入。优选地,它们占总组合物的约0.01重量%-约10重量%。自由基引发剂的组合也是有用的。

[0144] 适当的话,用于提高贮存期并防止过早反应的抑制剂以及各种螯合剂可以加入到各个实施方式中。例如,可以使用各种醌,例如氢醌、苯醌、萘醌、菲醌、蒽醌及它们的取代物,以及各种酚,例如2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚。可以使用螯合剂例如乙二胺四乙酸(EDTA)。所用物质的范围和具体选择和量取决于所选实施方式。

[0145] 热固化催化剂包括如本文所述的过氧化物和偶氮化合物如:1,1'-偶氮双(环己烷腈)(ACHN);2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)二盐酸盐(2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine),AAPH);2,2'-偶氮双(2-甲基丙腈)(AIBN);4,4'-偶氮双(4-氰戊酸)(ACVA)。热固化催化剂的用量可以为总组合物的约0.1重量%-约10重量%。

[0146] 在设计为厌氧固化的配方中,可以使用如本文所述的合适的厌氧引发剂、促进剂组分和抑制剂或螯合组分。

[0147] 用于由本发明组合物制成的可厌氧固化组合物的催化剂和促进剂包括任意已知的催化剂和促进剂。例如可以使用砷类例如双(苯基砷甲基)胺、N-甲基-双(苯基砷甲基)胺、双(对甲苯基砷甲基)胺、N-甲基-双(对甲苯基砷甲基)胺、N-乙基-双(对甲苯基砷甲基)胺、N-乙醇-双(对甲苯基砷甲基)胺、N-苯基-对甲苯基砷甲基-胺、N-苯基-N-甲基-对甲苯基砷甲基-胺、N-苯基-N-乙基-对甲苯基砷甲基-胺、N-对甲苯基-N-甲基-对甲苯基砷甲基-胺、双-(对甲苯基砷甲基)乙二胺、四-(对甲苯基砷甲基)乙二胺、双-(对甲苯基砷甲基)肼、N-(对氯苯基)-对甲苯基砷甲基-胺、和N-(对乙氧羰基苯基)-(对甲苯基砷甲基)胺(N-(p-carboethoxyphenyl)-(p-tolylsulfonemethyl)amine)。对大多数应用而言,该催化剂的用量为总组合物的约0.05-10.0重量%,优选约0.1-2重量%。

[0148] 用于本发明的厌氧组合物的催化剂可以单独用于厌氧体系,或者可以使用促进剂例如原磺基苯甲亚胺(orthosulfobenzimide,糖精),其量为单体的约0.05-5.0重量%。

[0149] 在厌氧组合物中,也可以优选使用抗氧化剂、热稳定剂或自由基抑制剂例如叔胺、氢醌等以便进一步延长组合物的贮存期。具体地说,可以优选加入空间位阻酚,例如丁基化羟基甲苯(BHT)、丁基化羟基茴香醚(BHA),或者可以商品名Irganox220(Shell)、Santox R(Monsanto)、Irganox1010和Irganox1076(Ciba-Geigy)等商购获得的这些稳定剂。

[0150] 尽管本发明的厌氧组合物在任意设定的厌氧条件下将令人满意地固化,但是所选金属在待粘合的部件表面的存在将明显增加固化速度。对这些厌氧组合物有合适金属包括铁、种、锡、铝、银及它们的合金。金属、合金和它们的镀层提供的并可用于加速这些组合物固化的表面,为方便起见,归成术语“活性金属”表面,并且理解为包括但不限于上述所有金属实体(entities)。还应注意在粘合不含这些活性金属的部件(例如塑料、玻璃、非活性金属表面)时可以优选通过用易溶于单体-催化剂混合物中的活性金属化合物如氯化铁和钴、锰、铅、种和铁“皂”例如2-乙基己酸钴、丁酸钴、环烷酸钴、月桂酸钴、2-乙基己酸锰、丁酸锰、环烷酸锰、月桂酸锰、2-乙基己酸铅、丁酸铅、环烷酸铅、月桂酸铅等及它们的混合物预处理这些表面来加速固化。这些活性金属化合物可以容易地施加到这些表面,例如通过用金属化合物在挥发性溶剂例如三氯乙烯中的稀溶液湿润表面,然后让溶剂挥发。以这种方式处理的非活性表面可以和活性金属表面一样快地被本发明的密封剂粘合在一起。

[0151] 本发明的树脂混合物的组合物可以包括一种或多种选自下面的组分:反应性稀释

剂、非反应性稀释剂、填料、增塑剂、稳定剂、抗氧化剂、固化剂、交联剂、催化剂、颜料、弹性体、及它们的组合。

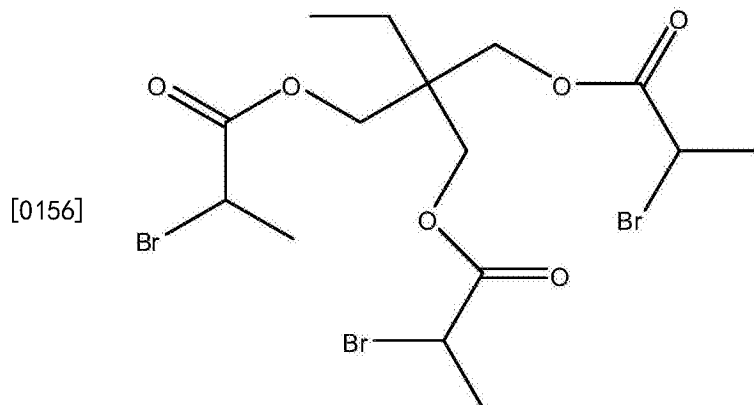
实施例

[0152] 实施例1

[0153] 通过单电子转移活性自由基聚合 (SET-LRP) 制备三臂聚合物

[0154] 该实施例证实使用SET-LRP制得具有三臂的多臂(星形)聚合物。臂的数量可以通过所用的引发剂控制。在该情况下,制得三臂聚合物。所用具体引发剂具有以下结构:

[0155] 三官能引发剂



[0157] 在该实施例中,通过制备240.7g丙烯酸乙酯、80.17g丙烯酸甲氧基乙酯、1184.29g丙烯酸正丁酯、394.3g二甲亚砜、283.5g丙酮、0.45g溴化种(II)、21.56g的三官能引发剂(上面所示)和0.922g六甲基二乙三胺的反应混合物来制备三官能、三臂丙烯酸酯三聚物。反应混合物用氩气冲洗,然后将1.5g的活化种(0)筛浸没在溶液中。反应在氩气冲洗(sparge)下进行。通过加入氧气在85%的转化率下使反应混合物淬灭,并且通过加入2000ppm羟乙磷酸并搅拌一(1)小时来处理反应混合物。所得溴封端的三聚物经过铁铝酸四钙石和矾土(分别为40g和250g)的床。滤液的GPC显示Mn为约30,800并且多分散度(PDI)为约1.06。

[0158] 多官能聚合物的封端

[0159] 然后用(甲基)丙烯酸酯官能度分别封端上面制得的三臂聚合物的末端。将1092.07g的上面制得的三臂三聚物加入到配备有热电偶、搅拌器和混合叶片的250ml三颈烧瓶中的968溶剂(DMSO/丙酮,~1.4/1)中。将烧瓶加热至70℃并抽真空(<1torr)。在约4小时内除去尽可能多的溶剂。使用漏粉斗(powder funnel)加入23.225g碳酸钾和0.218g Irganox1010(抗氧化剂)。使反应混合物混合10分钟,然后加入24.218g丙烯酸。该反应混合物在70℃搅拌六(6)小时。该时间结束时,用甲苯将溶液以2:1稀释并用盐水洗涤2次。分离有机相,在硫酸镁上干燥,然后经1微米过滤器过滤。将该淡黄色产物在真空(<500m Torr)下去挥发物,获得粘性、黄色丙烯酸酯-官能化的聚丙烯酸酯(聚合物2)。经¹H NMR末端基团分析显示官能度为约2.9。

[0160] 实施例2(对比)

[0161] 本实施例使用未混合的常规约二官能的聚丙烯酸酯聚合物(实际官能度1.7,这里称之为聚合物1),与实施例1中所述的≥3官能的聚(甲基)丙烯酸酯聚合物相对。

[0162] 如下制备对比聚合物组合物(总组合物的重量%)：

[0163] 将1g (1%) 的Irganox3052 (抗氧化剂) 溶解在20g (20%) 的N,N-二甲基丙烯酰胺中,然后加入到73g (73%) 二官能、3000g/mol聚丙烯酸酯聚合物(“聚合物1”)、1g (1%) Darocure1173 (光引发剂) 和5g (5%) Aerosil380 (二氧化硅填料) 中。组合物在快速混合器中混合,制得5X5X0.075英寸测试片并以约120mW/cm²的辐照度用紫外线照射每面30秒(总共60秒)来固化。固化膜用于制备“狗骨头”样本,1.25”直径的盘状物用于压缩变形测量,和~2X0.25”矩形条用于动态力学分析。

[0164] 实施例3(本发明)

[0165] 本实施例提供本发明的聚合物组合物,包含三官能聚合物(聚合物2)与另外的二官能聚合物(聚合物1)的混合物。

[0166] 将34.93重量二官能30,000g/mol聚丙烯酸酯聚合物(“聚合物1”)与38.07重量三官能、30,000g/mol聚丙烯酸酯聚合物(“聚合物2”)混合。向该混合物中加入1重量Irganox3052在20重量N,N-二甲基丙烯酰胺(共反应性组分)、5重量Aerosil R380和1wt.% Darocure1173的溶液。将组合物在快速混合器中混合,并如实施例2所述制得测试样品。

[0167] 实施例4

[0168] 如下进行压缩变形测量:将6-层盘状物的堆叠压缩25%并在对流炉中于70℃加热70小时。压缩变形以除去压力并使样品冷却至室温(优选较低值)之后最初25%压缩保持的百分数来表示。拉伸强度和断裂伸长率是根据常规方法在Instron上测量的;T_g是通过动态力学分析测量的并且规定为tanδ取最高值时的温度。下表含有上面实施例2和3所述的组合物的结果:

[0169]		对照 仅二官能聚合物 实施例 2	二官能聚合物 1 与本发明 聚合物 2 的混合物 实施例 3 (本发明树脂混合物)
	压缩变形 (%)	38	25
	断裂拉伸强度(psi)	430	930
	断裂伸长率 (%)	190	220
	T _g (°C)	-25	-23

[0170] 数据显示三官能和二官能聚合物的混合物具有比仅常规二官能聚合物好得多的压缩变形、伸长和拉伸强度。

[0171] 实施例5

[0172] 本实施例是显示本发明树脂混合物的不同比例对力学性能的影响的另一个本发明实施例。按照实施例3的常规配方制备大量具有不同聚合物1和聚合物2的比例的组合物；填料、单体、光引发剂和抗氧化剂浓度保持固定，而仅聚合物1和2的相对比例发生改变。参数“混合物的平均官能度”如下规定：

[0173] $AFB = (\text{聚合物1的官能度}) \times (\text{混合物中聚合物1的重量}\%) + (\text{聚合物2的官能度}) \times (\text{聚合物2的重量}\%) + \dots + (\text{聚合物n的官能度}) \times (\text{聚合物n的重量}\%)$

[0174] 下表显示了制得的组合物范围的测定结果；注意AFB=2.3相应于实施例3，AFB=2.9代表不含聚合物1的组合物（即，它含有73wt%聚合物2，没有混合任意较低官能度的聚合物）。

[0175] (重量%)

[0176]

组成	A 本发明	B 本发明	C 本发明	D 对比
聚合物 1	53.94	34.93	15.87	-
聚合物 2	19.06	38.07	57.13	73.0
Irganox 3052*	1.0	1.0	1.0	1.0
N,N-二甲基丙烯酰胺	20.0	20.0	20.0	20.0
二氧化硅气凝胶**	5.0	5.0	5.0	5.0
Darocure 1173***	1.0	1.0	1.0	1.0
AFB	2.1	2.3	2.6	2.9
压缩变形 (%)	28	25	23	22
破裂拉伸强度(psi)	900	930	750	610
断裂伸长率(%)	240	220	175	190
Tg (°C)	-24	-23	-23	-23

[0177] *抗氧化剂

[0178] **二氧化硅填料

[0179] ***光引发剂

[0180] 由该数据可以看出，基于聚合物1和2的混合物的组合物在用于密封垫应用时比仅基于三官能聚合物的组合物D具有更理想的物理性能的组合。特别是，组合物A和B具有可接受的压缩变形并且拉伸强度和伸长率明显高于组合物D。

[0181] 实施例6

[0182] 使用单官能引发剂经实施例1所述的SET-LRP制得30,000分子量、单官能聚丙烯酸酯聚合物（聚合物3）。以各种比例制备聚合物1+聚合物3、聚合物2+聚合物3、和聚合物1+聚合物2的混合物，得到密封垫性能相对于AFB的图。下表显示了所得测定数据并绘成后面的

图。

[0183]

化合物	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R
聚合物1 (二官能)	12.17	18.25	36.5	54.75	73	53.94	34.92	15.87	0	0	0	0	0	0
聚合物2 (三官能)	0	0	0	0	0	19.06	38.08	57.13	73	10.43	20.86	27.81	31.23	38.42
聚合物3 (单官能)	60.83	54.75	36.5	18.25	0	0	0	0	0	62.57	52.14	45.19	41.77	34.58
Irganox 3052	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
N,N-二甲基丙烯酰胺	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
二氧化硅气凝胶	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Darocure 1173	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
AFB	0.95	1.03	1.25	1.48	1.70	2.01	2.33	2.64	2.90	1.10	1.40	1.60	1.70	1.91
压缩变形 (%)	65	50	42	44	36	28	25	23	22	63	54	43	42	37
拉伸强度 (psi)	360	410	550	510	435	899	928	754	610	247	508	624	696	682
断裂伸长率 (%)	290	250	240	250	190	240	220	175	190	150	180	175	190	180

[0184] 由上表注意到某些出人意料的结果并且更容易地描绘于图3-5: 首先, 压缩变形似乎仅取决于AFB。无论混合物是由二官能+三官能聚合物或单官能+三官能聚合物制成; 所得压缩变形仅取决于平均官能度。其次, 由拉伸数据 (图4) 显而易见, 在约2.1-2.5存在拉伸强度的最佳官能度范围。该AFB范围内的组合物对密封垫应用而言具有所有性能的最好平衡 (拉伸强度、伸长率、压缩变形、Tg)。

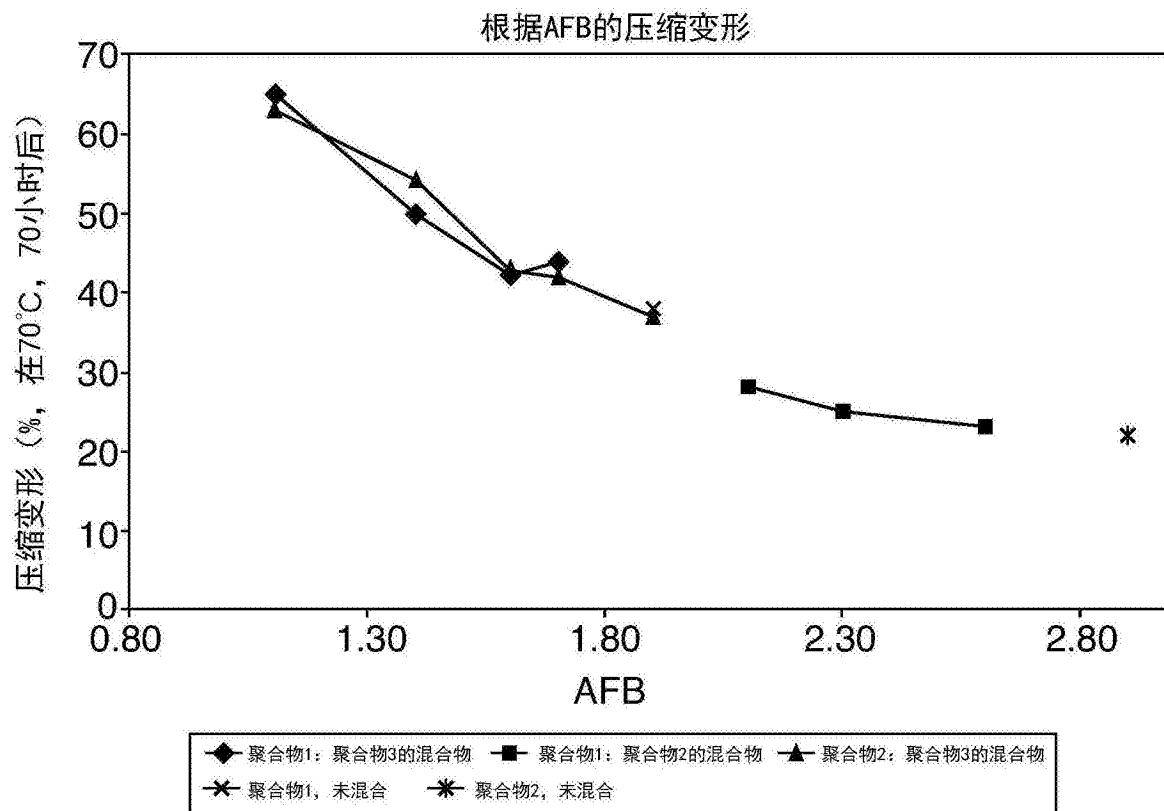


图3

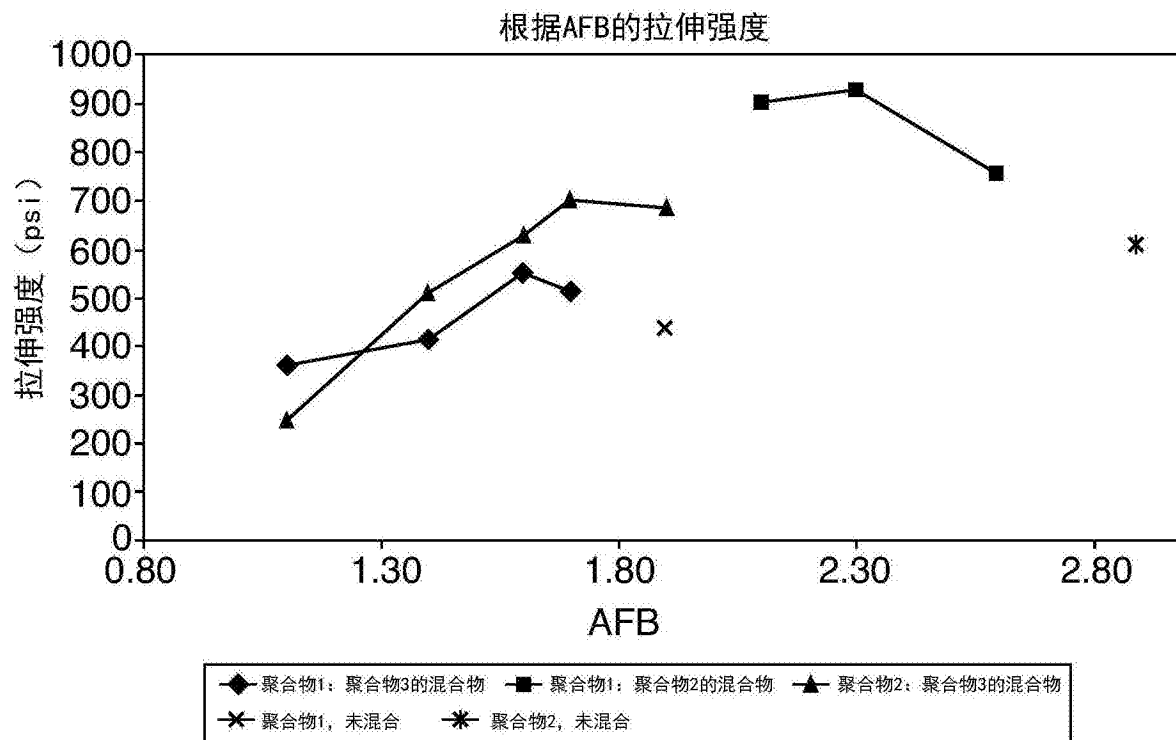


图4

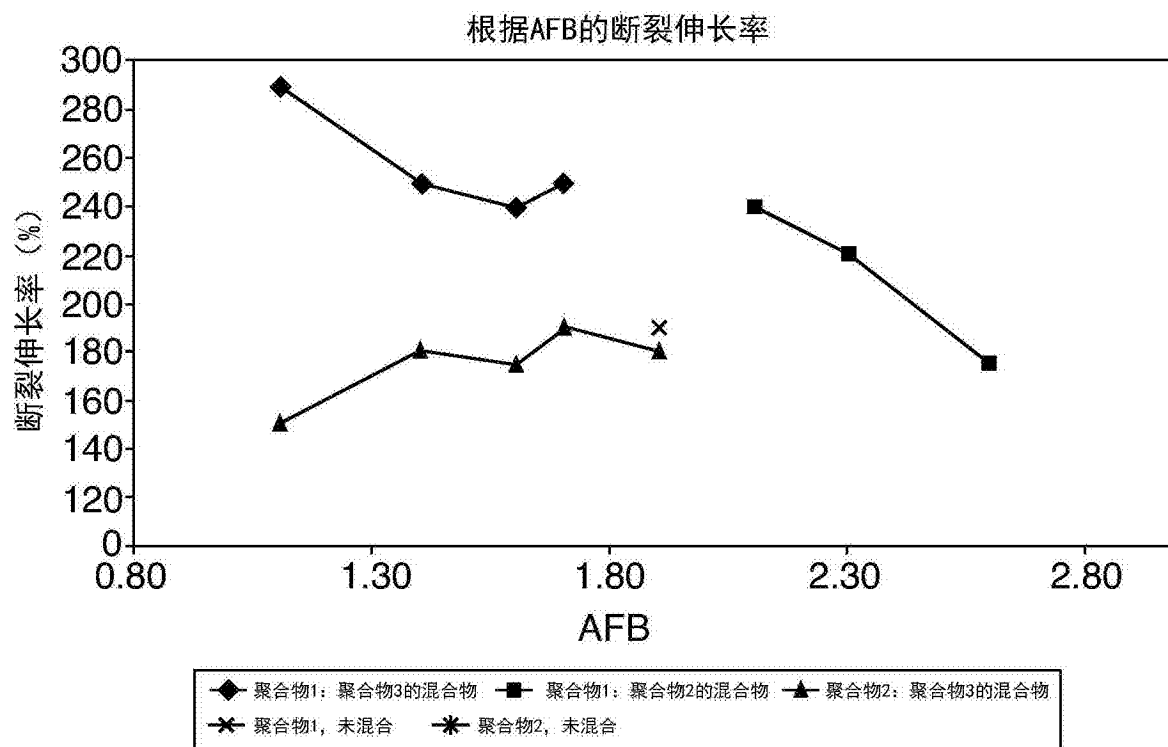


图5