



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101218271 B

(45) 授权公告日 2011. 02. 16

(21) 申请号 200680025155. 4

(22) 申请日 2006. 08. 30

(30) 优先权数据

102005045458. 5 2005. 09. 22 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 01. 10

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/065790 2006. 08. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02007/033887 DE 2007. 03. 29

(73) 专利权人 赢创罗姆有限责任公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 G·洛登 S·巴尔克 M·马尔兹

C·特罗莫尔

(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 刘明海

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2003-277572 A, 2003. 10. 02, 第

[0006] 段至第 [0069] 段.

US 2005/0113543 A1, 2005. 05. 26, 第

[0012] 段至第 [0081] 段.

CN 1422291 A, 2003. 06. 04, 说明书第 2 页第
7 段至第 30 页第 5 段.

EP 1153942 A1, 2001. 11. 14, 第 [0014] 段至
第 [0193] 段.

Dotsevi Y. Sogah, et al. Group
Transfer Polymerization. Polymerization
of Acrylic Monomers. Macromolecules 20
7. 1987, 20 (7), 1473-1488.

Liwei Zhang, et al. Allyl functionalized
telechelic linear polymer and star
polymers via RAFT polymerization. Polymer 47
15. 2006, 47 (15), 5259-5266.

审查员 梁振方

权利要求书 4 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

制备基于 (甲基) 丙烯酸酯的 ABA 三嵌段共
聚物的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备基于 (甲基) 丙烯酸酯的 ABA
三嵌段共聚物的方法, 所述共聚物具有 A 嵌段的
烯属官能化。

1. 组成为 ABA 的嵌段共聚物,其在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团,其特征在于,将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,

嵌段 A 是包含烯属官能化的 (甲基)丙烯酸酯和选自 (甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,

嵌段 B 包含 (甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团。

2. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物,其特征在于该嵌段共聚物在嵌段 A 和 / 或嵌段 B 中包含可借助 ATRP 聚合的单体,该单体不包括在所述 (甲基)丙烯酸酯组中。

3. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物,其特征在于该嵌段共聚物在嵌段 A 和 / 或嵌段 B 中包含数量为 0-50wt% 的可借助 ATRP 聚合的单体,该单体不包括在所述 (甲基)丙烯酸酯组中。

4. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物,其特征在于所述 ABA 嵌段共聚物的单个 A 嵌段的组成具有 ≤ 2 个烯属基团。

5. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物,其特征在于所述单个 A 嵌段占所述 ABA 嵌段共聚物的总重的小于 20%。

6. 如权利要求 5 所述的嵌段共聚物,其特征在于所述单个 A 嵌段占所述 ABA 嵌段共聚物的总重的小于 10%。

7. 如权利要求 6 所述的嵌段共聚物,其特征在于所述单个 A 嵌段占所述 ABA 嵌段共聚物的总重的小于 5%。

8. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物,其特征在于所述单个 A 嵌段自身具有 AC 二嵌段结构,并因此导致形成 ACBCA 五嵌段共聚物。

9. 如权利要求 8 所述的嵌段共聚物,其特征在于所述 C 嵌段的组成对应于在所述 A 嵌段中非烯属官能化的部分的组成。

10. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物,其特征在于用于官能化所述 A 链段的单体包含两个不饱和的、可自由基聚合的基团。

11. 如权利要求 10 所述的嵌段共聚物,其特征在于用于官能化的单体的所述两个可自由基聚合的基团是不同的,并具有不同的聚合活性。

12. 如权利要求 11 所述的嵌段共聚物,其特征在于用于官能化的单体选自带有另外的烯属官能团的 (甲基)丙烯酸酯。

13. 如权利要求 12 所述的嵌段共聚物,其特征在于用于官能化的单体是甲基丙烯酸烯丙酯或丙烯酸烯丙酯。

14. 如权利要求 1 所述的嵌段共聚物,其特征在于所述聚合物不含硫。

15. 如权利要求 2 所述的嵌段共聚物,其特征在于所述嵌段 A 和 / 或 B 包含乙烯基酯、乙烯基醚、富马酸酯、马来酸酯、苯乙烯类、丙烯腈类或其它可借助 ATRP 聚合的单体。

16. 制备在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物的方法,其特征在于,利用原子转移自由基聚合 (ATRP),在引发剂和催化剂的存在下,在不含卤素的溶剂中制备嵌段 A 和一种嵌段 B,其中

嵌段 A 是包含烯属官能化的 (甲基)丙烯酸酯和选自 (甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,

嵌段 B 包含 (甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团。

17. 如权利要求 16 所述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。

18. 如权利要求 17 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于作为双官能引发剂使用 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。

19. 如权利要求 16 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于利用序列聚合制备组成为 ABA 的嵌段共聚物。

20. 如权利要求 16 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于过渡金属化合物用作催化剂。

21. 如权利要求 20 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于铜、铁、铈、铂、钨或镍的化合物用作催化剂。

22. 如权利要求 21 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于铜化合物用作催化剂。

23. 如权利要求 20 所述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。

24. 如权利要求 23 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于含 N 的螯合配体用作配体。

25. 如权利要求 24 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于作为配体使用 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。

26. 如权利要求 16 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于将用于官能化的单体在不发生交联反应的情况下进行聚合。

27. 如权利要求 16 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于所述嵌段共聚物的数均分子量为 5000g/mol 至 100000g/mol。

28. 如权利要求 16 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于所述嵌段共聚物的数均分子量优选为 7500g/mol 至 25000g/mol。

29. 如权利要求 16 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于所述嵌段共聚物的分子量分布为小于 1.6。

30. 如权利要求 16 所述的制备嵌段共聚物的方法,其特征在于所述嵌段共聚物的分子量分布为小于 1.4。

31. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于反应性热熔体粘合剂或胶接组合物中的用途,其特征在于

将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,其中

嵌段 A 是包含烯属官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,

嵌段 B 包含(甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团。

32. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 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,其中

嵌段 A 是包含烯属官能化的 (甲基)丙烯酸酯和选自 (甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,

嵌段 B 包含 (甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团,

所述密封剂用于如下领域:汽车构造、船舶构造、容器构造、机器构造和飞机构造,以及用于电子工业和用于构造家用电器。

33. 在单个的 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于建筑应用领域用的密封剂中的用途,其特征在于,

将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,其中

嵌段 A 是包含烯属官能化的 (甲基)丙烯酸酯和选自 (甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,

嵌段 B 包含 (甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团。

34. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于热密封应用中的用途,其特征在于,

将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,其中

嵌段 A 是包含烯属官能化的 (甲基)丙烯酸酯和选自 (甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,

嵌段 B 包含 (甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团。

35. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于烯属基团的进一步反应的用途,其特征在于,

将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,其中

嵌段 A 是包含烯属官能化的 (甲基)丙烯酸酯和选自 (甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,

嵌段 B 包含 (甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团。

36. 如权利要求 35 所述的在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物的用途,其特征在于在所述聚合后直接或在所述烯属官能化的嵌段共聚物的纯化后,将在所述 A 嵌段中的烯属官能团利用加成反应或氧化反应转化成其它的官能团。

37. 如权利要求 36 所述的在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物的用途,其特征在于所述后续反应是氧化成 OH 基团的氧化反应。

38. 如权利要求 36 所述的在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物的用途,其特征在于所述后续反应是环氧化反应。

39. 如权利要求 36 所述的在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物的用途,其特征在于所述后续反应是氢化硅烷化反应。

40. 如权利要求 39 所述的在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物的用途,其特征在于,所述后续反应是用下式的化合物进行的氢化硅烷化反应:



其中有机基团 R^1 和 R^2 各自彼此相同或不同并选自含有 1 至 20 个碳原子的脂肪族烃基,其为直链、支链或环状的,在此 R^1 还可以全部是氢,

X 选自除烷氧基和羟基以外的可水解基团,

a、b 和 c 各自是 0 至 3 的整数,并且 a、b 和 c 的总和等于 3。

41. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于反应性热熔体粘合剂或胶接组合物中的用途,其特征在于,将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,其中嵌段 A 是包含烯属官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,嵌段 B 包含(甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团,在所述聚合后直接或在所述烯属官能化的嵌段共聚物的纯化后,在所述 A 嵌段中的烯属官能团利用加成反应或氧化反应转化成其它官能团。

42. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 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,其中嵌段 A 是包含烯属官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,嵌段 B 包含(甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团,在所述聚合后直接或在所述烯属官能化的嵌段共聚物的纯化后,在所述 A 嵌段中的烯属官能团利用加成反应或氧化反应转化成其它官能团,所述密封剂用于如下领域:汽车构造、船舶构造、容器构造、机器构造和飞机构造,以及用于电子工业和用于构造家用电器。

43. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于建筑应用领域用的密封剂中的用途,其特征在于,将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,其中嵌段 A 是包含烯属官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,嵌段 B 包含(甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团,在所述聚合后直接或在所述烯属官能化的嵌段共聚物的纯化后,在所述 A 嵌段中的烯属官能团利用加成反应或氧化反应转化成其它官能团。

44. 在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物用于热密封应用中的用途,其特征在于,将嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,其中嵌段 A 是包含烯属官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,嵌段 B 包含(甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有另外的烯属官能团,在所述聚合后直接或在所述烯属官能化的嵌段共聚物的纯化后,在所述 A 嵌段中的烯属官能团利用加成反应或氧化反应转化成其它官能团。

制备基于（甲基）丙烯酸酯的 ABA 三嵌段共聚物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备基于（甲基）丙烯酸酯的 ABA 三嵌段共聚物的方法，所述三嵌段共聚物具有 A 嵌段的烯属官能化，并涉及它们例如作为用于聚合物相似转变 (polymeranaloge) 反应的预聚物或作为密封剂中的粘结剂的用途。

背景技术

[0002] 具有确定的组成、链长、摩尔质量分布等的特制的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有多种应用。下文中将简要说明其中的一些。

[0003] 嵌段聚合物在聚合物链中具有在单体之间的急剧转变，该急剧转变被定义为在单个嵌段之间的边界。AB 嵌段聚合物的通常合成方法是单体 A 的受控聚合，和在之后的时间点单体 B 的添加。除了通过分批加入到反应容器中的序列聚合外，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，急剧改变它们的组成而获得。

[0004] 作为合适的活性或受控聚合方法，除了阴离子聚合或基团转移聚合以外，还有受控自由基聚合，例如 RAFT 聚合的现代方法。RAFT 聚合的机理更详细地描述于 WO 98/01478 或 EP 0 910 587 中。应用实例见 EP 1 205492。

[0005] 采用新型的聚合，在很大程度上更接近于特制聚合物的目标。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被调控。另外，作为活性聚合，它允许聚合物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。

[0006] 受控的自由基方法还特别适合于乙烯基聚合物按目标方式的官能化 - 例如封端。在此特别感兴趣的尤其是烯属官能团。

[0007] 具有末端官能团的乙烯基聚合物的一个特别重要的应用领域是可交联配制剂，它们可能包括多种多样的应用领域。这些应用不仅包括产品的直接使用，如例如在 Moeller 等人 (Polymer Preprints; 46, 第 341 页及后几页; 2005) 中对于非末端烯属官能化的聚甲基丙烯酸酯所述的那样，而且包括聚合物相似转变加成为例如甲硅烷基、羟基或环氧官能团，所述官能团通过相应的反应可用于可交联配制剂中。氢甲硅烷基官能化的化合物可与水级分（例如，源自空气湿气）进行交联。羟基官能团例如可在所述配制剂中与含异氰酸酯基团的聚合物反应和利用非常多样的发生开环的已知反应与含环氧基团的化合物进行反应。作为在这种配制剂中的第二组分，可以使用例如聚氨酯，聚酰胺，聚醚，例如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷，聚烯烃，如聚丁二烯或聚异戊二烯，或聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚

己内酯。然而,关于在建筑应用中的密封剂方面,最广泛的是有机硅,其通过相应的氢甲硅烷基被交联。

[0008] 所述的所有这些聚合物通过离子加成聚合方法或通过缩聚和 / 或聚加成进行制备。在这些方法中,端基官能化的产物的制备是没有问题的。与此相反,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用于建筑工业的密封剂配制剂组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性已经随着受控自由基加成聚合方法的开发,例如 ATRP 的开发而补充进来。因此,这些单体现在也可用于构建相应的聚合物结构。

[0009] 对于烯属封端的聚合物的其它可能的应用是在合适的配制剂中形成例如水凝胶的目标。该应用更详细地描述于 US 2005/0113543 中。然而,这种封端聚合物方面的问题是,凝胶化过程由于仅低浓度的反应性基团而花费的时间长。另外缺点是,在自由基聚合产品的情况下,在凝胶化之前的粘度可能相当高并因此可能导致该过程另外的延缓。

[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性描述于 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,不可避免的该方法的多阶段特性,毒理学上有利的锡化合物的应用,和单官能引发,其排除了本发明对称的 ABA 三嵌段共聚物的合成。

[0011] 具有双官能引发剂的对称构造的、封端的聚(甲基)丙烯酸酯的合成,随后发生末端卤素原子被不饱和醇盐取代,这样的合成描述于 EP 0976 766 或 EP 1 179 567 以及 US 6,274,688 中。在此同样可见明显的缺点是该方法的两阶段特性。另外,嵌段共聚物和尤其是三嵌段共聚物的按目标方式的合成不是本发明的组成部分。相反,所引用的专利针对性地描述了均聚物或具有无规分布的共聚物的制备。

[0012] 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。该方法更详细地描述于 EP 1 024 153 和 EP 1 153 942 中。这些公开文献还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。关于该产物的氢化硅烷化以及关于在随后交联的条件下用于密封剂的配制剂,更详细的描述见 EP 1 153 942- 并且该方法的最近的描述在 EP 1 498 433 中要求保护。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。

[0013] 与具有多重官能化的、短的外嵌段的聚合物相比,这些产物的缺点是,更有可能获得在一侧没有官能化的产物。另外的缺点在后续反应例如氢化硅烷化方面不完全的反应中可见。在这两种情况下,为了进一步的后续反应,例如在密封剂配制剂的固化过程中,获得较低交联度,其阻碍了机械稳定性和化学稳定性。

[0014] 本发明的嵌段共聚物优于所述封端产物的另一个优点是,在密封剂配制剂中的改进的可交联性。这通过在末端链段中官能度的分布而改进。然而,另外,过度细网眼的交联通过反应性基团分布到所述末端链段上而被排除。所述末端链段是指在每种情况下占整个聚合物链的最大 20 质量%,优选最大 10 质量%和非常优选最大 5 质量%的链片段。自由基方式制备的这种粘结剂的缺点是,在聚合物链中官能团的无规分布。这导致细网眼的交联和因此导致密封剂的弹性降低。另外,还可能导致对底材结合变差。

[0015] 尽管其在采用纯封端试剂反应的情况下是不大可能的,但 EP 1 024 153 报道官能化度为 ≥ 2 。如果这样的产物通过该合成途径可获得,则它仅可能是在链端具有两个或更多个二烯结构单元的聚合物。然而这两个结构单元直接的空间上接近不能被认为是对于上述缺点的足够的弥补。

[0016] EP 1 179 545 中为了制备尤其包含(甲基)丙烯酸酯基粘结剂的密封剂,提出了聚合物的多种封端。例如,不饱和的链端通过采用离子试剂对卤化末端的取代而被进攻,并且它们在交联反应之前被氢化硅烷化或者自身采用在共配制剂剂上的丙烯酸酯基团交联。还描述了 OH 封端产物的取代,所述 OH 封端产物与二异氰酸酯共配制。然而,公知的是,这种带有 OH 的多数是芳族的端基经常是不稳定的。另外,在此公开文献中描述的产物也具有上述的缺点,即完全封端和必需的在第二步中具有聚合物相似转变反应的两阶段合成。

[0017] 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,没有看到聚合物结构的扩展。另一方面,描述了所述聚合物相似转变反应的补充-例如上述氢化硅烷化-以包括加成反应以得到 OH- 或胺-封端的聚合物和包括环氧化。这些反应自身不是新的。相应地,这些反应也与在本文中描述的官能化的 ABA 三嵌段共聚物类似地进行。

[0018] 通过自由基加成聚合方法获得的聚合物通常显示出的分子性指数为明显高于 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和极其长链的聚合物。短链副产物可负面影响产物的化学稳定性。相反,长链副产物导致聚合物熔体或聚合物溶液的粘度比例多大的增加。这种效果决不会由宽分布的低分子量链补偿,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,通过使用受控聚合方法,以原子转移自由基聚合的形式,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。这些成分在聚合物混合物中,特别导致粘度的增加。

[0019] 除了 ATRP 以外,还可以使用其它方法合成烯属官能化的聚合物结构。下文将简短描述这两个所述的相关方法。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:

[0020] DE 38 32 466 中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。一方面,GTP 现在已经证明在工业规模上是较不令人感兴趣的,这是因为该方法易于污染,和由于与该方法相关的高成本。另一方面,所述专利说明书中仅仅描述了包含 AMA 均聚物嵌段的嵌段共聚物。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被稳定化下也不能在储存时稳定。

[0021] 非常类似于在本发明中描述的产物在 EP 1 268 591 中阐述。其中涉及各种嵌段共聚物结构,其在一个嵌段中可以尤其包含甲基丙烯酸烯丙酯作为反应性结构单元,通过中间形成胶束而用于进一步反应形成微凝胶。然而,所述结构的主要部分包括 AB 二嵌段共聚物,该二嵌段共聚物中这两个嵌段在围绕所述材料的溶剂中的溶解度差别很大。对于任何本领域技术人员,显而易见的是 AB 二嵌段结构对于形成这样的微凝胶是特别重要的。因此,ABA 三嵌段结构的列举看起来不是如本发明那样。所引述的发明与本发明的不同还在

于,在本文中描述的聚合物方面,在所述嵌段之间溶解度的大的差异是不希望的并且实际上是有利的。胶凝作用,如在 EP 1 268 591 中针对性引入的那样,在使用本发明的三嵌段共聚物的方面明显是不希望的。与 EP 1 268 591 的第三个关键不同之处在于所用的方法。所引述的文献中仅仅描述了利用可逆加成-碎裂链转移(RAFT)聚合的产物。这种同样是受控自由基聚合的方法与在本发明中使用的 ATRP 截然不同。在所述 RAFT 中引发剂完全是含硫化合物,其在链端,和/或在多官能引发剂的情况下,在链的中间被并入。该方法的缺点是强烈的有气味的引发剂,其如果不完全转化就必须被烦琐地除去,并且硫碎片被引入到所述链中。在某些情况下,该碎片可能降低聚合物的热耐久性。然而,当采用 ATRP 时,引发剂碎片,与所用的单体相似,完全由元素碳、氢和氧组成,被引入到所述聚合物链中。

[0022] 与 EP 1 268 591 的进一步区分通过所述官能化的嵌段的组成。在本发明的聚合物中,力求反应性基团的仅尽可能低的比例,而在 EP1268 591 中没有更准确的数据。然而可以推测,用于形成微凝胶的这些基团的数目可能是或甚至应当是更大的。这方面特别也清楚解释了 EP 1 268 591 和本发明的显著不同的出发点。

[0023] 开发中的新阶段是下述的三嵌段共聚物。区分为 ABC 和 ABA 三嵌段共聚物。

[0024] ABA 三嵌段共聚物又与组成为 ACBCA 的 5-嵌段共聚物是等同的。

发明内容

[0025] 本发明的目的是制备结构为 ABA 的三嵌段聚合物。特别地,需要烯属封端的聚(甲基)丙烯酸酯和/或在其性质方面与烯属封端物质相应或非常接近于烯属封端物质的聚(甲基)丙烯酸酯。这可以例如通过结合入一个至几个在链端具有烯属基团的结构单元而获得,所述结构单元不是聚合活性的或仅为低聚合活性的。链端是指聚合物末端链段,该链段占所述聚合物总重量的比例最大为 1-20 重量%。

[0026] 带有不饱和链端的聚(甲基)丙烯酸酯,或不饱和封端的聚(甲基)丙烯酸酯,适合作为用于交联的预聚物,适合用于链端的进一步反应,其中目的是连接迄今为止不能获得的官能团,或者例如用于特定的生物反应。

[0027] 本发明的另一个目的是以一定方式提供包含反应性烯属官能团的聚合物作为粘结剂,使得在聚合物中的这些基团的数目,在可有效用于所述固化反应的同时,保持尽可能小。在所述粘结剂中的极性基团的相对高的比例导致可能凝胶化或至少导致溶液或熔体粘度的额外增加。该目的可通过所述官能团在链端或其附近的按目标方式的连接而实现。

[0028] 本发明另外提供,通过在序列聚合的最后阶段过程中引入合适的二重不饱和单体而在 ABA 三嵌段共聚物中进行短 A 嵌段的官能化。该方法的成功的关键在于,所述单体的这两个烯属基团具有不同的聚合活性。

[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。以此方式,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对溶液或熔体粘度的不希望地增加作出贡献,所述低分子量成分可引起所述粘结剂的耐溶剂性劣化。

[0030] 考虑到认定的和讨论的现有技术,本发明的目的尤其是基于提供用于具有大的初始强度而不出现过早的凝胶化的密封剂的配制剂成分。另外,希望达到粘度的降低,和/或在预定加工温度下所述粘结剂的熔体或溶液的粘度稳定性的降低,以改进加工性能。本发

明目的进一步尤其涉及在固化的密封剂中仅小比例的可提取组分,和涉及对于大量的不同材料非常好的粘合性能。

[0031] 因此,本发明的目的尤其是提供用于密封剂的粘结剂,该粘结剂是烯属封端的或在链端附近具有少量的游离不饱和基团。当配制成密封剂时,这些材料具有较高的弹性。这还导致对基材的粘合性的改进。

[0032] 所述目的通过提供在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物而完成,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 是包含烯属官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物的共聚物,和嵌段 B 包含(甲基)丙烯酸酯或其混合物,其没有另外的烯属官能团。

[0033] 已经发现,也可以制备在单个 A 嵌段中具有 ≤ 2 个不饱和基团的 ABA 嵌段共聚物。

[0034] 向嵌段 A 的共聚物和向嵌段 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,该单体不包括在所述(甲基)丙烯酸酯组中。

[0035] 一个优选的实施方案为嵌段共聚物,其在 ABA 组成的情况下,在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团,并且其中该嵌段 A 和一个嵌段 B 聚合为 ABA 嵌段共聚物,所述嵌段 A 是包含烯属官能化的(甲基)丙烯酸酯和选自(甲基)丙烯酸酯组的单体或其混合物和任选另外的可借助 ATRP 聚合的单体的共聚物,所述可借助 ATRP 聚合的单体不包括在所述(甲基)丙烯酸酯组中,所述嵌段 B 包含(甲基)丙烯酸酯或其混合物,其不具有烯属官能团,和任选包含另外的可借助 ATRP 聚合的单体,所述可借助 ATRP 聚合的单体不包括在所述(甲基)丙烯酸酯组中,其中所述可借助 ATRP 聚合的单体还可能仅被共聚在嵌段 A 中或仅被共聚在嵌段 B 中。

[0036] 本发明进一步的贡献在于,与其平行地描述具有总计明显较低的 AMA 比例的嵌段共聚物,以及描述了该单体第一次作为非交联共聚物的成分,所述非交联共聚物可在后续反应中用于在聚合物链的末端制备其它官能团。

[0037] 与在现有技术中描述的在配制剂中具有烯属封端的粘结剂的配制剂相比,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。由于在链端链段中较大量的反应性基团导致,不饱和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度下进行。

[0038] 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 描述了涂料组合物,其尤其由丙烯酸酯颗粒和聚氨酯组成。在相应配制剂中的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制剂。

[0039] 聚合物相似转变的后续反应的可能应用的范围是非常广的,并意于借助 US 8,866,742 作为例子而被解释说明。该文献描述了 MMA 和甲基丙烯酸烯丙酯的无规和自由基共聚。这样的产物的缺点已经在其它处探讨。然而,随后,将这些产物氢化硅烷化,其中甲硅烷基具有很高的空间位阻。给出的应用是在牙科医药中的填料。所述聚合物的这种随后的官能化与本发明不同之处在于,仅仅连接由最少 12 个硅原子组成的甲硅烷基。存在的低聚甲硅烷基的目的也与本发明的聚合物明显不同,本发明的聚合物在随后的用只包含一个 Si 原子的硅烷进行氢化硅烷化后,用作在可交联配制剂中反应性组分。

[0040] 用于所述氢化硅烷化的组分的特征在于如下通式:

[0041] $\text{HSi}(\text{OR}^1)_b\text{R}^2_a\text{X}_c$

[0042] 在该式中,有机基团 R^1 和 R^2 可各自彼此相同或不同。另外,有机基团 R^1 和 R^2 选自包含 1 至 20 个碳原子的脂肪族烃基。这些基团可以是线性、支化或环状的。这里, R^1 还可以完全是氢。

[0043] X 选自除烷氧基或羟基以外的可水解基团。该基团尤其包括卤素、酰氧基、氨基、酰氨基、巯基、烯氧基和类似的可水解基团。

[0044] 可以提及的例子包括 HSiCl_3 、 HSiMeCl_2 、 HSiMe_2Cl 、 $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ 、 $\text{HSiMe}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{HSiMe}_2(\text{OMe})$ 、 $\text{HSi}(\text{OPh})_3$ 、 $\text{HSiMe}(\text{OPh})_2$ 、 $\text{HSiMe}_2(\text{OPh})$ 、 $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{HSiMe}(\text{OEt})_2$ 、 $\text{HSiMe}_2(\text{OEt})$ 、 $\text{HSi}(\text{OPr})_3$ 、 $\text{HSiMe}(\text{OPr})_2$ 、 $\text{HSiMe}_2(\text{OPr})$ 、 $\text{HSiEt}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{HSiEtMe}(\text{OMe})$ 、 $\text{HSiEt}_2(\text{OMe})$ 、 $\text{HSiPh}(\text{OMe})_2$ 、 $\text{HSiPhMe}(\text{OMe})$ 、 $\text{HSiPh}_2(\text{OMe})$ 、 $\text{HSiMe}(\text{OC}(\text{O})\text{Me})_2$ 、 $\text{HSiMe}_2(\text{OC}(\text{O})\text{Me})$ 、 $\text{HSiMe}(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)_2$ 或 $\text{HSiMe}_2(\text{O}-\text{N}=\text{CMe}_2)$ 。在此,缩写 Me 是甲基,Ph 是苯基,Et 是乙基,和 Pr 是异丙基或正丙基。

[0045] 另外,a、b 和 c 各自是 0 至 3 的整数。a+b+c 的总和是 3。

[0046] 双键的氢化硅烷化很长时间以来就已经是现有技术。连接于聚合物上的双键的氢化硅烷化也已经在许多情况中被描述。较新数据的例子参见 DE 28 51 456,EP 0 994 172 或 EP 1 024 153。所述氢化硅烷化由于加入合适的催化剂的而实现。根据本发明,可以单独地或在与其它合适催化剂的混合物中使用任何适用于该目的的催化剂。该催化可均相进行或利用结合至载体材料,例如 AlOx 或二氧化硅上的催化剂而非均相进行。

[0047] 适合于氢化硅烷化的催化剂的一些例子是细分的铂、氯铂酸及其醇、醛或酮配位化合物,烯属铂配合物,铂-二乙烯基四甲基二异硅氧烷,三氯化铈,三氯化铟,三氯化钪,或三氯化铁,二氯化钪或四氯化钛,或在所述化合物和醇、酮或醛之间形成为中间体的配位化合物。一个特别优选的例子是所谓的 Karstedt 催化剂,铂-二乙烯基四甲基二异硅氧烷。这可作为溶液形式使用或者通过还原和由六氯铂酸和二乙烯基四甲基-二硅氧烷形成的配位而原位形成。

[0048] 基于待反应的烯属基团,所述催化剂的用量为 10^{-2} 至 $10^{-7}\text{mol}\%$ —优选 10^{-4} 至 10^{-6} 。

[0049] 组成为 ABA 的嵌段共聚物的总重的小于 20%,优选小于 10%是由 A 嵌段组成的。

[0050] ABA 三嵌段共聚物又可与组成为 ACBCA 的 5-嵌段共聚物等同。这些嵌段共聚物的特征在于 C 嵌段的组成对应于在 A 嵌段中非烯属官能化的部分的组成。

[0051] 嵌段 A 由最多 4 种烯属官能化单体组成,所述单体选自烯属官能化的所述(甲基)丙烯酸酯组。嵌段 B 不包含另外的烯属官能化的(甲基)丙烯酸酯。

[0052] 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。

[0053] 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、结构和确定的官能团引入到聚合物中。

[0054] 已经发现,通过使用双官能引发剂,可以按目标方式构建 ABA 或 ACBCA 结构。

[0055] 用于外部链段的官能化而被引入的共聚单体的突出之处在于它们包含两个不饱和的可自由基聚合基团。另外,它们的突出之处在于这两个自由基可聚合基团是不同的并

具有不同的聚合活性。优选带有另外的烯属官能团的(甲基)丙烯酸酯。特别优选它们选自脂肪族不饱和醇的(甲基)丙烯酸酯。这些醇可以是直链的、支链的或脂环族的,并可以经从具有 2-36 个碳原子的不饱和醇开始制备。非常尤其优选的例子是甲基丙烯酸烯丙酯和丙烯酸烯丙酯。

[0056] 有利的是,用于官能化的单体在不发生交联反应的情况下进行聚合。

[0057] 因此,本发明的嵌段共聚物的制备通过如下单体的共聚合实现,所述单体为其中一个不饱和基团更确切是(甲基)丙烯酸类性质的和第二个更确切是烯属性质的。这样的单体的一个例子是甲基丙烯酸烯丙酯(AMA),其也在实施例中描述。类似于许多这类的单体,甲基丙烯酸烯丙酯被几乎完全被描述和用作交联剂。对于利用 ATRP 的聚合,这也是适用的。AMA 的 ATRP 本体聚合的描述例如可以在 Paris, dela Fuente(J. of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry ;43,第 2395-2406 页;2004) 中查阅到。该经常描述的自由基乳液聚合并利用 AMA 的引入而同时发生交联的综述可在 Matsumoto 等人;European Polymer J. ;35,第 1509-1517 页;1999 中查阅到。

[0058] 只有 H ö cker 和 Keul 在两篇论文中研究了甲基丙烯酸烯丙酯在与苯乙烯(Macromolecules ;37,第 8923-8932 页;2004) 或与甲基丙烯酸甲酯(MMA,关于这一点参见:Macromol. Chem. and Phys. ;205,第 2429-2437 页;2004) 的混合物中的临界最大比例。他们对于与 MMA 的共聚的情况下明确描述了在只有相对小的 AMA 比例,例如高于 20%的情况下,该体系的高的交联敏感性。在 Moeller 等人(Polymer Preprints ;46,第 341 页及后几页;2005) 中,相同的研究组描述了对应的应用,用于 ATRP 合成的含 AMA 的甲基丙烯酸酯共聚物,其具有无规的分布。所述烯属取代的聚合物用于涂覆金属表面和随后通过活化,例如利用光致聚合进行局部交联。与本发明的聚合物相比的缺点是细网眼的交联,其尽管对于所述涂层体系完全有利,然而可能导致在密封剂的配制剂的情况下最终产物的脆化。

[0059] 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 1 至 4 重取代的芳基;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。

[0060] 除了上述(甲基)丙烯酸酯外,所述待聚合的组合物还可以具有其它不饱和单体,该单体可与上述(甲基)丙烯酸酯并利用 ATRP 进行共聚。这些尤其包括: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,取代的苯乙烯类,其在乙

烯基上具有烷基取代基,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,例如乙基苯和对甲基苯乙烯,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-乙基吡啶、3-乙基吡啶、2-甲基-5-乙基吡啶、3-乙基-4-乙基吡啶、2,3-二甲基-5-乙基吡啶、乙基嘧啶、9-乙基咪唑、3-乙基咪唑、4-乙基咪唑、2-甲基-1-乙基咪唑、乙基氧杂环戊烷 (oxolan)、乙基呋喃、乙基噻吩、乙基硫杂环戊烷 (thiolan)、乙基噻唑、乙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,例如二乙基苯,以及在 A 嵌段中,各自羟基官能化的和/或氨基官能化的和/或巯基官能化的化合物。另外,这些共聚物还可以被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。这些单体的例子包括乙基吡啶、1-乙基咪唑、N-乙基吡咯烷酮、2-乙基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷、3-乙基吡咯烷、N-乙基己内酰胺、N-乙基丁内酰胺、氢化的乙基噻唑和氢化的乙基噁唑。特别优选共聚乙基酯、乙基醚、富马酸酯、马来酸酯、苯乙烯类或丙烯腈类,其具有 A 嵌段和/或 B 嵌段。

[0061] 该方法可在任何需要的不含卤素的溶剂中进行。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;脂肪族化合物,优选戊烷、己烷,以及增塑剂,例如低分子量聚丙二醇或邻苯二甲酸酯。

[0062] 组成为 ABA 的嵌段共聚物利用序列聚合制备

[0063] 除了溶液聚合外, ATRP 还可以作为乳液、微粒乳液、微乳液、悬浮液或本体聚合进行。

[0064] 所述聚合可以在常压下、低于大气压下或超大气压下进行。聚合温度也不是关键的。然而通常,所述温度为 -20°C 至 200°C , 优选 0°C 至 130°C , 以及特别优选 50°C 至 120°C 。

[0065] 本发明的聚合物优选具有的数均分子量为 5000g/mol 至 100000g/mol , 特别优选 $\leq 50000\text{g/mol}$, 和非常特别优选 7500g/mol 至 25000g/mol 。

[0066] 已经发现,分子量分布低于 1.6, 优选低于 1.4, 并且理想的是低于 1.3。

[0067] 作为双官能引发剂,可以有

[0068] $\text{RO}_2\text{C}-\text{CHX}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHX}-\text{CO}_2\text{R}$ 、

[0069] $\text{RO}_2\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-\text{CO}_2\text{R}$ 、

[0070] $\text{RO}_2\text{C}-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{CO}_2\text{R}$ 、

[0071] $\text{RC}(\text{O})-\text{CHX}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHX}-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、

[0072] $\text{RC}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{CH}_3)\text{X}-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、

[0073] $\text{RC}(\text{O})-\text{CX}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{CX}_2-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、

[0074] $\text{XCH}_2-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{X}$ 、

[0075] $\text{CH}_3\text{CHX}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CHXCH}_3$ 、

[0076] $(\text{CH}_3)_2\text{CX}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CX}(\text{CH}_3)_2$ 、

[0077] $\text{X}_2\text{CH}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CHX}_2$ 、

[0078] $\text{CH}_3\text{CX}_2-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{OC}(\text{O})\text{CX}_2\text{CH}_3$ 、

[0079] $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{X}$ 、

[0080] $\text{CH}_3\text{CHXC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CHXCH}_3$ 、

[0081] $\text{XC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CX}(\text{CH}_3)_2$ 、

- [0082] $X_2CHC(O)C(O)CHX_2$ 、
- [0083] $CH_3CX_2C(O)C(O)CX_2CH_3$ 、
- [0084] $XCH_2-C(O)-CH_2X$ 、
- [0085] $CH_3-CHX-C(O)-CHX-CH_3$ 、
- [0086] $CX(CH_3)_2-C(O)-CX(CH_3)_2$ 、
- [0087] $X_2CH-C(O)-CHX_2$ 、
- [0088] $C_6H_5-CHX-(CH_2)_n-CHX-C_6H_5$ 、
- [0089] $C_6H_5-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-C_6H_5$ 、
- [0090] $C_6H_5-CX_2-(CH_2)_n-CX_2-C_6H_5$ 、
- [0091] 邻-、间-或对- $XCH_2-Ph-CH_2X$ 、
- [0092] 邻-、间-或对- $CH_3CHX-Ph-CHXCH_3$ 、
- [0093] 邻-、间-或对- $(CH_3)_2CX-Ph-CX(CH_3)_2$ 、
- [0094] 邻-、间-或对- $CH_3CX_2-Ph-CX_2CH_3$ 、
- [0095] 邻-、间-或对- $X_2CH-Ph-CHX_2$ 、
- [0096] 邻-、间-或对- $XCH_2-CO_2-Ph-OC(O)CH_2X$ 、
- [0097] 邻-、间-或对- $CH_3CHX-CO_2-Ph-OC(O)CHXCH_3$ 、
- [0098] 邻-、间-或对- $(CH_3)_2CX-CO_2-Ph-OC(O)CX(CH_3)_2$ 、
- [0099] $CH_3CX_2-CO_2-Ph-OC(O)CX_2CH_3$ 、
- [0100] 邻-、间-或对- $X_2CH-CO_2-Ph-OC(O)CHX_2$ 或
- [0101] 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 1 至 20 个碳原子的脂肪族基团, 其可以是直链的、支链的或环状的结构, 可以是饱和的或者单或多不饱和的, 和可以包含一个或多个芳香族部分, 或者是不含芳香族部分的, 和 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, 只要所有的单体都被反应。
- [0102] 用于 ATRP 的催化剂阐述于 Chem. Rev. 2001, 101, 2921 中。所描述的主要是铜配合物 - 然而特别可采用铁、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可以形成氧化还原循环。为此, 可以例如从 Cu_2O , $CuBr$, $CuCl$, CuI , CuN_3 , $CuSCN$, $CuCN$, $CuNO_2$, $CuNO_3$, $CuBF_4$, $Cu(CH_3COO)$ 或 $Cu(CF_3COO)$ 开始向所述体系提供铜。
- [0103] 对所述的 ATRP 的一个可选择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, 所述反应可利用经典自由基产生剂引发, 所述自由基产生剂例如为 AIBN。在这种情况下, 首先将过渡金属化合物还原, 因为它们与从所述经典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。
- [0104] 反向 ATRP 的一个变体是另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 (Komproportionierung), 导致反应速度的加速。该方法更详细地描述于 WO 98/40415 中。

[0105] 过渡金属与双官能引发剂的摩尔比例通常为 0.02 : 1 至 20 : 1, 优选为 0.02 : 1 至 6 : 1, 和特别优选为 0.2 : 1 至 4 : 1, 在此不意于进行任何限制。

[0106] 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形成聚合非活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。已知配体的列表例如参见 WO 97/18247、WO 97/47661 或 WO 98/40415。作为配位成分, 用作配体的化合物通常包含一个或多个氮、氧、磷和 / 或硫原子。关于这一点特别优选含氮化合物。非常特别优选含氮螯合配体。可以列出的例子包括 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 WO98/40415 中找到关于所述单个组分的选择和组合的有价值指示。

[0107] 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。

[0108] 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) 的配位数而定。通常该摩尔比例为 100 : 1 至 0.1 : 1, 优选 6 : 1 至 0.1 : 1, 和特别优选 3 : 1 至 1 : 1, 在此不意于进行任何限制。

[0109] 对于这些产物得到很宽的应用领域。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 的嵌段共聚物优选用于所述烯属基团的进一步反应 - 例如氢化硅烷化或加氢配制 (Hydroformulierung) 的预聚物。所述预聚物可采用任何需要的聚合物交联。

[0110] 另外的未进一步描述的可能的应用尤其是用于构建高分子量嵌段结构或弹性体的预聚物。用于组成为 ABA 的在单个 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的本发明的嵌段共聚物的优选的应用在于反应性热熔体粘合剂或在于胶接组合物。另外提供的用途在于用于汽车构造、船舶构造、容器构造、机器构造和飞机构造领域, 以及在于电子工业中和在家用电器的构造中的密封剂。另外的应用领域是用于建筑应用或热密封应用的密封剂。

[0111] 所述嵌段共聚物的其它优点是所制备的产物是无色和无味的。

[0112] 采用新的粘结剂, 可以制备单组分和双组分弹性体, 例如用于在建筑领域中的密封剂配制剂。配制剂的常用成分是粘结剂、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。

[0113] 为了减低粘度, 可以使用溶剂, 例子是芳族烃 (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)。溶剂可在自由基聚合过程中就已经加入。

[0114] 在例如具有相应聚氨酯的配制剂中用于氢化硅烷化粘结剂的交联催化剂是常用的有机锡、铅、汞和铋催化剂, 例如二月桂酸二丁基锡 (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 DYNASILA 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。在所述配制剂中交联催化剂的比例优选为每 100 份粘结剂

0.01-20 份,特别优选 0.01-10 份。

[0115] 在单个的 A 嵌段中具有 ≤ 4 个烯属基团的组成为 ABA 的嵌段共聚物可为了烯属基团的进一步反应,利用加成反应或氧化反应而转化成另外的官能团。例如,可以进行氢化硅烷化。通过烯属基团的进一步反应而获得的反应产物具有宽的应用领域。优选的应用是反应性热熔体粘合剂或胶接组合物。此外还提供在用于汽车构造、船舶构造、容器构造、机器构造和飞机构造领域的密封剂中,以及在电子工业中和在家用电器的构造中的用途。另一个应用领域是用于建筑应用或热密封应用的密封剂。

具体实施方式

[0116] 下文中给出的实施例用于更好地阐述本发明,但不适于将本发明限制于在此所公开的特征。

[0117] 实施例

[0118] 实施例 1

[0119] 在 N_2 气氛下向装备有搅拌器、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(在表 1 中准确的标记和用量数据)、乙酸丁酯、氧化铜 (I) 和 N, N', N'', N'''-五甲基二亚乙基三胺 (PMDETA)。将该溶液在 60°C 下搅拌 15 分钟。随后,在相同的温度下,滴加在乙酸丁酯中溶解的引发剂 1,4-丁二醇二(2-溴-2-甲基丙酸酯)(BDBIB)。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 2a 和单体 3a 的混合物(在表 1 中准确标记和用量数据)。将该混合物聚合直至至少 98% 的预期转化率并通过暴露于空气氧中和任选加入二氯甲烷而终止。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 测量确定平均分子量。引入的单体 3a 的比例利用 1H -NMR 测量进行定量。

[0120] 实施例 2

[0121] 以如实施例 1 中相同的方式,使用单体 1b、2b 和 3b(在表 1 中准确标记和用量数据)。

[0122] 实施例 3

[0123] 以如实施例 1 中相同的方式,使用单体 1c、2c 和 3c(在表 1 中准确标记和用量数据)。

[0124] 实施例 4

[0125] 以如实施例 1 中相同的方式,使用单体 1d、2d 和 3d(在表 1 中准确标记和用量数据)。

[0126] 表 1

[0127]

实施例	1	2	3	4
单体 1	1a) MMA	1b) n-BA	1c) n-BA	1d) MMA
用量	81.07g	85.09g	81.99g	78.06g
单体 2	2a) MMA	2b) MMA	2c) n-BA	2d) n-BA
用量	14.45g	11.44g	14.67g	17.87g
单体 3	3a) AMA	3b) AMA	3c) AMA	3d) AMA
用量	4.48g	3.47g	3.35g	4.08g

引发剂用量	2.95g	2.42g	2.33g	1.84g
M_n (第一阶段)	8500	12800	11900	7400
M_n (终产物)	9000	14500	13500	8600
D	1.32	1.29	1.32	1.25

[0128] MMA = 甲基丙烯酸甲酯 ;n-BA = 丙烯酸正丁酯, AMA = 甲基丙烯酸烯丙酯

[0129] 实施例 5

[0130] 在 N_2 气氛下向装备有搅拌器、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 (在表 2 中准确标记和用量数据)、乙酸丁酯、氧化铜 (I) 和 PMDETA。将该溶液在 60℃ 下搅拌 15 分钟。随后,在相同的温度下,滴加在乙酸丁酯中溶解的引发剂 1,4-丁二醇二 (2-溴-2-甲基丙酸酯) (BDBIB)。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 IIa (在表 2 中准确标记和用量数据)。最后,在计算的 98% 转化率后,加入单体 IIa' 和单体 IIIa (在表 2 中准确标记和用量数据) 的混合物。将该混合物聚合直至至少 98% 的预期转化率,并通过暴露于空气氧中和任选加入二氯甲烷而终止。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 测量确定平均分子量。引入的单体 IIIa 的比例利用 1H -NMR 测量进行定量。

[0131] 表 2

[0132]

实施例	5
单体 I	Ia)n-BA
用量	61.05g
单体 II	IIa)MMA
用量	16.89g
单体 II'	IIa')MMA
用量	16.89g
单体 III	IIIa)AMA
用量	4.98g
引发剂用量	3.47g
M_n (第一阶段)	8800
M_n (终产物)	11200
D	1.36

[0133] MMA = 甲基丙烯酸甲酯 ;n-BA = 丙烯酸正丁酯, AMA = 甲基丙烯酸烯丙酯

[0134] 实施例 6 (对比例 1)

[0135] 未官能化的 ABA 三嵌段共聚物的合成

[0136] 利用 ATRP 合成所述的 ABA 三嵌段共聚物的一般操作规程

[0137] 在 N_2 气氛下向装备有搅拌器、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 VIa (在表 3 中准确标记和用量数据)、乙酸丁酯、氧化铜 (I)、和 PMDETA。将该溶液在 60℃ 下搅拌 15 分钟。随后,在相同的温度下,滴加在乙酸丁酯中溶解的引发剂 1,4-丁二醇二 (2-溴-2-甲基丙酸酯) (BDBIB)。在 3 小时的聚合时间 t_1 后,取出样品用于测定平均分子量 M_n (利用 SEC) 并加入单体 V2a (在表 3 中准确标记和用量数据)。将该混合物聚合直至至少 98% 的预期转化率,并通过暴露于空气氧中和任选加入二氯甲烷而终止。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 测量确定平均分子量。

[0138] 实施例 7 (对比例 2)

[0139] 以如实施例 6 中相同的方式,使用单体 V1b 和 V2b (在表 3 中准确标记和用量数据)。

[0140] 实施例 8 (对比例 3)

[0141] 以如实施例 6 中相同的方式,使用单体 V1c 和 V2c (在表 3 中准确标记和用量数据)。

[0142] 实施例 9 (对比例 4)

[0143] 以如实施例 6 中相同的方式,使用单体 V1d 和 V2d (在表 3 中准确标记和用量数据)。

[0144] 表 3

[0145]

实施例	6	7	8	9
单体 V1	V1a) MMA	V1b) n-BA	V1c) n-BA	V1d) MMA
用量	84.88g	88.15g	84.47g	74.45g
单体 V2	V2a) MMA	V2b) MMA	V2c) n-BA	V2d) n-BA
用量	15.12g	11.85g	15.13g	25.55g
引发剂用量	3.09g	2.51g	2.41g	2.72g
M_n (第一阶段)	7600	12300	12900	9200
M_n (终产物)	8100	14500	13800	8400
D	1.25	1.29	1.26	1.23

[0146] MMA = 甲基丙烯酸甲酯 ;n-BA = 丙烯酸正丁酯 ;AMA = 甲基丙烯酸烯丙酯