



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104254552 B

(45)授权公告日 2018.12.11

(21)申请号 201380022172.2

(22)申请日 2013.03.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104254552 A

(43)申请公布日 2014.12.31

(30)优先权数据
61/639,485 2012.04.27 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.10.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/033637 2013.03.25

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/162804 EN 2013.10.31

(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 L·斯里哈 S·沙阿

A·D·梅萨纳 A·F·雅各比尼

(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.
C08F 255/10(2006.01)
C08F 265/10(2006.01)
C08F 220/10(2006.01)
C08L 51/06(2006.01)

(56)对比文件
US 4533723 A, 1985.08.06,
W0 2011062851 A1, 2011.05.26,
US 4108749 A, 1978.08.22,
US 4599384 A, 1986.07.08,

审查员 谢思远

权利要求书3页 说明书17页

(54)发明名称

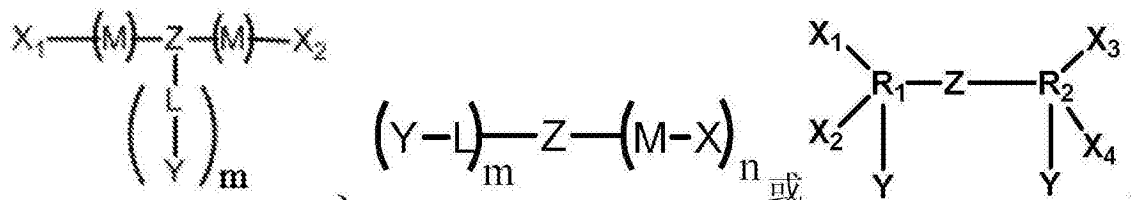
具有反应性官能团的接枝遥爪聚异丁烯、其制备方法和包含其的可固化组合物

(57)摘要

本发明公开了一种具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物,所述聚合物具有一个或多个聚异丁烯侧基部分接枝到有机主链上的结构,其中所述主链不是聚异丁烯并且含有至少一个遥爪反应性官能团。还公开了制备所述具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物的方法以及包含所述具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物的可固化组合物。

1. 具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物,其包含:有机主链Z,所述主链包含一个或多个脂族基团、一个或多个芳族基团、一个或多个杂原子或它们的任何组合,其中所述主链Z不是聚异丁烯;至少一个位于所述主链端部的反应性官能团;和至少两个侧挂于所述有机主链Z的聚异丁烯基团Y。

2. 根据权利要求1所述的聚合物,其由下式中的一个表示:



其中,有机主链Z具有含有1个到50个原子的线性的链结构;

各M独立地选自共价键或具有1个到20个原子的有机结构;

X、X₁、X₂、X₃和X₄各自独立地为H或选自丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、烯丙基、苯乙烯基、乙烯基醚基团、马来酰亚胺基团和N-乙烯基酰胺基团的反应性官能团,但任何式中的X、X₁、X₂、X₃和X₄中的至少一个必须是反应性官能团;

Y是聚异丁烯基团;

L将一个聚异丁烯基团连接到所述Z有机主链的一个原子或所述M部分的一个原子,并且各L独立地选自共价键或具有1个到30个原子的有机结构;

R₁和R₂各自是独立选择的具有1个到30个原子的有机链段;

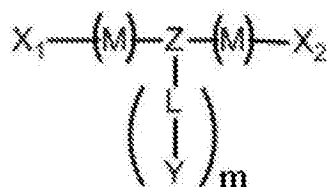
m是2到10的整数;并且

n是1到10的整数。

3. 根据权利要求1所述的聚合物,其具有1,000到30,000的分子量M_w。

4. 根据权利要求1所述的聚合物,其在室温下呈液体形式。

5. 根据权利要求1所述的聚合物,其由下式表示:



其中,有机主链Z具有含有1个到50个原子的线性的链结构;

各M独立地选自共价键或具有1个到20个原子的有机结构;

X₁和X₂各自独立地为H或选自丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、烯丙基、苯乙烯基、乙烯基醚基团、马来酰亚胺基团和N-乙烯基酰胺基团的反应性官能团,但X₁和X₂中的至少一个必须是反应性官能团;

Y是聚异丁烯基团;

L将一个聚异丁烯基团连接到所述Z有机主链的一个原子或所述M部分的一个原子,并且各L独立地选自共价键或具有1个到30个原子的有机结构;并且

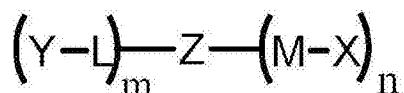
m是2到10的整数。

6. 根据权利要求5所述的聚合物,其中X₁和X₂均包含独立选择的反应性官能团。

7. 根据权利要求5所述的聚合物,其中X₁和X₂各自独立地是选自丙烯酸酯基团或甲基丙

烯酸酯基团的反应性官能团。

8. 根据权利要求1所述的聚合物,其由下式表示:



其中,有机主链Z具有含有1个到50个原子的线性的链结构;

各M独立地选自共价键或具有1个到20个原子的有机结构;

各X独立地为H或选自丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、烯丙基、苯乙烯基、乙烯基醚基团、马来酰亚胺基团和N-乙烯基酰胺基团的反应性官能团,但至少一个X必须是反应性官能团;

Y是聚异丁烯基团;

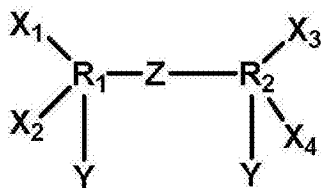
L将所述聚异丁烯基团Y连接到所述Z有机主链的一个原子,并且各L独立地选自共价键或具有1个到30个原子的结构;

m为2到10的整数;并且

n为1到10的整数。

9. 根据权利要求8所述的聚合物,其中L选自共价键、C₁₋₅烷基、杂原子、酯、硫酯、酰胺、酰亚胺、环状酰亚胺、酮、氨基甲酸酯、碳酸酯、脲和它们的组合。

10. 根据权利要求1所述的聚合物,其由下式表示:



其中,有机主链Z具有含有1个到50个原子的线性的链结构;

X₁、X₂、X₃和X₄各自独立地为H或选自丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团、丙烯酰胺基团、烯丙基、苯乙烯基、乙烯基醚基团、马来酰亚胺基团和N-乙烯基酰胺基团的反应性官能团,但X₁、X₂、X₃和X₄中的至少一个必须是反应性官能团;

各Y是聚异丁烯基团;并且

R₁和R₂各自是独立选择的具有1个到30个原子的有机链段。

11. 根据权利要求10所述的聚合物,其中X₁、X₂、X₃和X₄均包含独立选择的反应性官能团。

12. 根据权利要求10所述的聚合物,其中X₁、X₂、X₃和X₄均包含独立选择的丙烯酸酯基团反应性官能团或甲基丙烯酸酯基团反应性官能团。

13. 根据权利要求10所述的聚合物,其中R₁和R₂是相同的。

14. 根据权利要求1所述的聚合物,其不含羧酸基团。

15. 根据权利要求1所述的聚合物,其中每个反应性官能团选自丙烯酰胺基团、烯丙基、苯乙烯基、乙烯基醚基团、马来酰亚胺基团和N-乙烯基酰胺基团。

16. 可固化组合物,其包含根据权利要求1所述的聚合物。

17. 根据权利要求16所述的可固化组合物,其进一步包含诱导固化的组分和共反应剂组分。

18. 根据权利要求16所述的可固化组合物的固化反应产物。

19. 制备根据权利要求2所述的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物的方法,所述方法包括:

提供聚异丁烯琥珀酸酐;

提供至少一种选自二丙烯酸酯、单甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、氨基醇、经烯丙基取代的单体和乙烯基醚的化合物;

任选地提供溶剂、路易斯酸和路易斯碱中的一种或多种;和

使所述聚异丁烯琥珀酸酐与所述至少一种选自二丙烯酸酯、单甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、氨基醇和经烯丙基取代的单体的化合物反应。

20. 根据权利要求19所述的方法,其中使所述具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物与乙烯基醚反应。

具有反应性官能团的接枝遥爪聚异丁烯、其制备方法和包含其的可固化组合物

技术领域

[0001] 一般来说,本发明涉及具有一个或多个聚异丁烯侧基部分接枝到有机主链上的结构的低聚物和聚合物,其中,所述主链含有至少一个反应性官能团。

背景技术

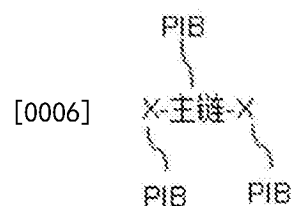
[0002] 传统的制备具有反应性官能团的遥爪聚异丁烯(PIBs)的方法涉及低温阳离子聚合,然后进行后聚合官能化。例如,烯丙基封端的遥爪聚异丁烯是通过阳离子聚合然后用烯丙基三甲基硅烷封端来制备。含有多官能丙烯酸酯的遥爪聚异丁烯通常是通过相应的多官能羟基封端的聚异丁烯与丙烯酰氯或丙烯酸的酯化反应而制得。这些方法提供在一端或两端官能化的线性聚异丁烯主链,例如:

[0003] X-聚异丁烯主链-X,

[0004] 其中,X是反应性官能团,例如丙烯酸酯、乙烯基醚或烯丙基部分。所述方法中所用的官能化的类型和步骤数使得此类反应性聚异丁烯材料很昂贵。

发明内容

[0005] 本发明提供官能化的低聚物或聚合物,所述低聚物或聚合物具有一个或多个聚异丁烯侧基部分接枝到含有至少一个可聚合的反应性官能团的主链上的接枝结构。为了方便起见,所公开的具有反应性并且官能化的PIB接枝低聚物和聚合物将被称为具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物。这些具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物可以示意性地看作具有以下结构:



[0007] 其中,主链不是聚异丁烯;X是位于主链端部的反应性官能团,例如(甲基)丙烯酸酯、乙烯基醚、烯丙基或马来酰亚胺部分;并且PIB是接枝到主链的聚异丁烯部分。在一些优选的实施方案中,反应性官能团是(甲基)丙烯酸酯。如本文中所使用,(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。

[0008] 所公开的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物在结构上不同于已知的聚异丁烯低聚物和聚合物,并且提供具有不同的新性质的不同的新固化网状结构。所公开聚合物的固化产物具有潜在的优点,例如优良的阻气性和防潮性以及改善的对低表面能基材的粘合性。

[0009] 本发明还提供可用于制备所公开的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物的方法,所述方法采用容易获得的聚异丁烯琥珀酸酐作为原料,来将存在于单官能或多官能(甲

基) 丙烯酸酯、乙烯基醚、烯丙基醚等上的羟基或氨基官能化。具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物终产物的官能度由存在于羟基或氨基官能化的(甲基) 丙烯酸酯、乙烯基醚或烯丙基醚起始材料中的官能度决定。

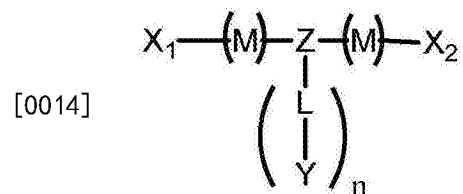
[0010] 本发明还提供可固化组合物,其包含所公开的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物。可固化组合物的固化产物的性质有利于用作粘合剂或密封剂。

[0011] 所公开的化合物包括任何和所有的同分异构体和立体异构体。通常,除非另有明确说明,否则所公开的材料和方法可以替代地配制,以包含本文中所公开的任何合适的组分、部分或步骤、由这些组分、部分或步骤组成或主要由这些组分、部分或步骤组成。所公开的材料和方法可以另外或替代地配制,以使其不含或基本上不含先前技术的组合物中所使用或对于实现本发明的功能和/或目标并非必需的任何组分、材料、成分、辅料、部分、物质和步骤。

[0012] 当在本文中使用词语“约”时,它是指其所修饰的量或条件可以有一些变化而超出所述量,只要本发明的功能和/或目标得以实现。本领域的技术人员应理解,很少有时间来充分发掘任何领域的范围,并且预期,所公开的结果至少在某种程度上可扩展到所公开的一项或多项限制之外。以后,受益于本发明并理解本文中所公开的概念和实施方案,所属领域的普通技术人员可以无需创造性的努力发掘超出所公开的限制,并且当实施方案被认为是没有任何意想不到的特征时,这些实施方案在如本文中所使用的术语“约”的含义内。

具体实施方式

[0013] 一个具体实施方案描述由下式表示的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物,其具有接枝到含有末端反应性官能团的主链上的聚异丁烯:



[0015] Z是具有大致线性的链结构的有机主链,所述链结构具有1个到约50个原子,有利地1个到约20个原子,更有利地1个到约10个原子。Z结构可以包含一个或多个脂族基团、一个或多个芳族基团、一个或多个杂原子或它们的任何组合。Z结构可以包含一个或多个支化的脂族侧基、芳族侧基和侧挂杂原子。Z不是聚异丁烯。

[0016] 各M将X₁和X₂中的一个连接到Z有机主链的一个原子。各M独立地选自共价键或具有1个到约20个原子、有利地1个到约10个原子的有机结构。示例性M结构包括共价键、杂原子、C₁₋₁₀烷基、C₆₋₁₀芳基、酰胺、氨基甲酸酯、脲、C₃₋₆脂环族基团、C₆₋₁₀环芳基和聚醚。M可在其结构内包含一个或多个线性、支化或环状部分;一个或多个饱和、不饱和或芳族部分;一个或多个选自羰基、酰胺、烷基、C₃₋₆环烷基、C₆₋₁₀环芳基的取代基;一个或多个杂原子,例如N、O或S原子;或它们的任何组合。

[0017] X₁和X₂独立地选自H或反应性官能团,但X₁和X₂中的至少一个必须是反应性官能团。示例性的反应性官能团包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、烯丙基、苯乙烯基(styrenic)、乙烯基醚、马来酰亚胺和N-乙烯基酰胺。优选地,X₁和X₂均包含独立选择的反应性官能团。更优选地,X₁和X₂均包含独立选择的丙烯酸酯反应性官能团或甲基丙烯酸酯反应

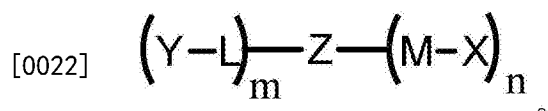
性官能团。

[0018] Y是聚异丁烯基团。

[0019] L将聚异丁烯基团连接到Z有机主链的一个原子或M部分的一个原子。聚异丁烯基团并非必需位于L连接体的末端置。L选自共价键或具有1个到约30个原子、有利地1个到约20个原子、更有利地1个到约10个原子的有机结构。L可在其结构内包含一个或多个线性、支化或环状部分；一个或多个饱和、不饱和或芳族部分；一个或多个杂原子，例如N、O或S原子；或它们的任何组合。一些示例性的L结构包括C₁₋₅烷基、杂原子、酯、硫酯、酰胺、酰亚胺、环状酰亚胺、酮、羧基、氨基甲酸酯、碳酸酯、脲和它们的组合。如果L是共价键，那么聚异丁烯基团直接连接到Z有机主链的原子。如果存在多个L连接体，那么独立地选择各L连接体并且各L连接体可以与其它L连接体不同或相同。

[0020] n是1到10的整数。

[0021] 一个具体实施方案描述由下式表示的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物，其具有接枝到含有末端反应性官能团的主链上的聚异丁烯：



[0023] Z是具有大致线性的链结构的有机主链，所述链结构具有1个到约50个原子，有利地1个到约20个原子，更有利地1个到约10个原子。Z结构可以包含一个或多个脂族基团、一个或多个芳族基团、一个或多个杂原子或它们的任何组合。Z结构可以包含一个或多个支化的脂族侧基、芳族侧基和侧挂杂原子。Z不是聚异丁烯。

[0024] 各M将一个X连接到Z有机主链的一个原子。各M独立地选自共价键或具有1个到约20个原子、有利地1个到约10个原子的有机结构。示例性M结构包括共价键、杂原子、C₁₋₁₀烷基、C₆₋₁₀芳基、酰胺、氨基甲酸酯、脲、C₃₋₆脂环族基团、C₆₋₁₀环芳基和聚醚。M可在其结构内包含一个或多个线性、支化或环状部分；一个或多个饱和、不饱和或芳族部分；一个或多个选自羰基、酰胺、烷基、C₃₋₆环烷基、C₆₋₁₀环芳基的取代基；一个或多个杂原子，例如N、O或S原子；或它们的任何组合。

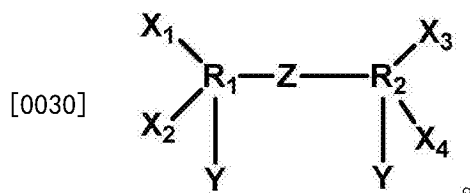
[0025] 各X独立地为H或反应性官能团，但至少一个X必须是反应性官能团。示例性的反应性官能团包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、烯丙基、苯乙烯基、乙烯基醚、马来酰亚胺和N-乙烯基酰胺。优选地，X是丙烯酸酯反应性官能团或甲基丙烯酸酯反应性官能团。更优选地，各X是独立选择的丙烯酸酯反应性官能团或甲基丙烯酸酯反应性官能团。

[0026] Y是聚异丁烯基团。

[0027] L将聚异丁烯基团Y连接到Z有机主链的一个原子。聚异丁烯基团并非必需位于L连接体的末端位置。L选自共价键或具有1个到约30个原子、有利地1个到约20个原子、更有利地1个到约10个原子的结构。L可包含一个或多个线性、支化或环状部分；一个或多个饱和、不饱和或芳族部分；一个或多个杂原子，例如N、O或S原子；或它们的任何组合。一些示例性的L部分包括C₁₋₅烷基、杂原子、酯、硫酯、酰胺、酰亚胺、环状酰亚胺、酮、羧基、氨基甲酸酯、碳酸酯、脲和它们的组合。如果L是共价键，那么聚异丁烯基团直接连接到Z有机主链。如果存在多个L连接体，那么独立地选择各L连接体并且各L连接体可以与其它L连接体不同或相同。

[0028] m和n各自独立地为1到10的整数。

[0029] 一个具体实施方案描述由下式表示的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物，其具有接枝到含有末端反应性官能团的主链上的遥爪聚异丁烯：



[0031] Z是具有大致线性的链结构的有机主链，所述链结构具有1个到约50个原子，有利地1个到约20个原子，更有利地1个到约10个原子。Z可以是饱和的或不饱和的。Z结构可以包含一个或多个脂族基团、一个或多个芳族基团、一个或多个杂原子或它们的任何组合。Z结构可以包含一个或多个支化的脂族侧基、芳族侧基和侧挂杂原子。Z不是聚异丁烯。

[0032] X₁、X₂、X₃和X₄各自独立地选自H或反应性官能团，但X₁、X₂、X₃和X₄中的至少一个必须是反应性官能团。示例性的反应性官能团包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、烯丙基、苯乙烯基、乙烯基醚、马来酰亚胺和N-乙烯基酰胺。优选地，所有的X₁、X₂、X₃和X₄都包含独立选择的反应性官能团。更优选地，所有的X₁、X₂、X₃和X₄都包含独立选择的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯反应性官能团。

[0033] 各Y是聚异丁烯基团。

[0034] R₁和R₂是将反应性官能团X₁、X₂、X₃和X₄以及PIB基团Y连接到主链Z的链段。R₁和R₂各自是独立选择的具有1个到约30个原子、有利地1个到约20个原子、更有利地1个到约10个原子的有机结构。R₁和R₂各自可独立地在其结构内包含一个或多个线性、支化或环状部分；一个或多个饱和、不饱和或芳族部分；一个或多个杂原子，例如N、O或S原子；或它们的任何组合。示例性的R₁和R₂部分包括杂原子、C₁₋₁₀烷基、C₆₋₁₀芳基。

[0035] 任何公开的实施方案中的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物可用作适于用作粘合剂或密封剂的可热固化或可光固化的组合物的一部分。

[0036] 任何公开的实施方案中的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物的最大分子量为约30000、优选分子量为约10,000或更小，更优选分子量为1000到10,000。除非另有说明，否则所有分子量都基于重量平均值(M_w)。

[0037] 具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物可以是液体、糊剂或固体。如果是固体，遥爪聚合物可以形成为方便的形状，例如膜。优选地，遥爪聚合物是粘性液体或糊剂。液体或糊剂遥爪聚合物的粘度可以为10,000cPs到约5,000,000cPs，所述粘度由布氏粘度计(DV-11型号)或ARES-M流变仪测定。如本文中所使用，液体在重力下在室温(约70°F)下会流动；糊剂在重力下在室温下可流动或不可流动，但能够泵送；并且固体在重力下在室温下不流动，并且在室温下不能泵送。

[0038] 具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物的合成。

[0039] 聚异丁烯接枝的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺的合成

[0040] 一种合成聚异丁烯接枝的多官能(甲基)丙烯酸酯聚合物的方法涉及使含有羟基、氨基或硫醇基团的二丙烯酸酯与市售的聚异丁烯琥珀酸酐(PIBSA)任选地在溶剂和催化量的碱或路易斯酸的存在下反应。较低分子量(小于约2300Mn)的PIBSA可从供应商例如BASF和Texas Petrochemicals集团购得。用于制造较高分子量(约2300Mw)的PIBSA的合成程序

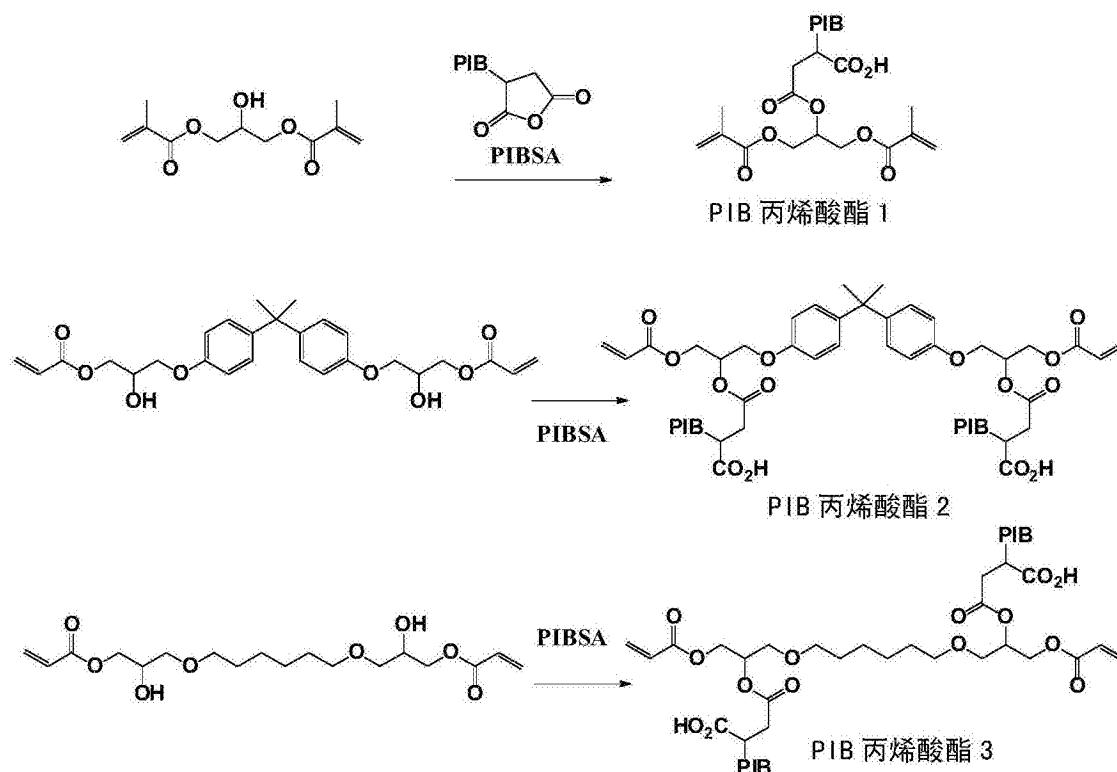
已知。参见例如美国专利第4169836号,其全部内容并入本文中。

[0041] 使用这种方法,从相应的单羟基或二羟基二丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,如图1中所示制备若干种聚异丁烯接枝的二丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如PIB丙烯酸酯1、PIB丙烯酸酯2和PIB丙烯酸酯3。

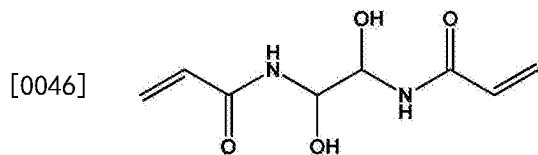
[0042] 相应的羟基丙烯酸酯起始材料可从Sigma-Aldrich购得。该反应可在较高的温度下以纯态(neat)进行,或可任选地使用溶剂,例如THF、二氯甲烷、1,2-二氯甲烷和脂族或芳族烃,例如己烷和甲苯。路易斯碱和路易斯酸可以任选地用作催化剂以加速反应。路易斯碱的一些实例包括叔胺例如三乙胺、DMAP。路易斯酸催化剂的一些实例包括高氯酸锌、三氟甲磺酸铋、三甲基甲硅烷基三氟甲磺酸盐,它们全部可从Sigma-Aldrich购得。

[0043] 图1:PIB接枝的多官能丙烯酸酯的合成。

[0044]



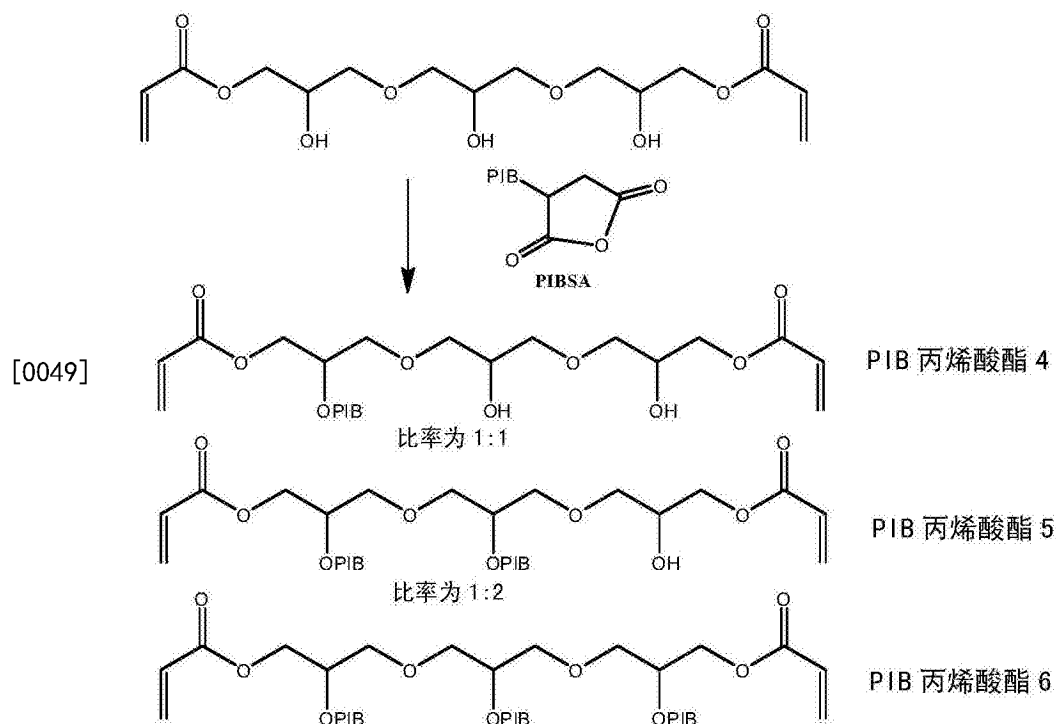
[0045] 类似地,相应的PIB接枝的丙烯酰胺可以通过使下文所示的市售(Sigma-Aldrich)二羟基双丙烯酰胺与PIBSA反应来制备。



[0047] 对于在主链上具有多个羟基的二丙烯酸酯,可以改变二丙烯酸酯与PIBSA的比率,以获得一个、两个或三个接枝在二丙烯酸酯主链上的PIB单元,如图2中所示。因此,PIB丙烯酸酯4、5和6是通过使市售(Sigma-Aldrich)的三羟基二丙烯酸酯与合适的化学计量量的PIBSA反应而获得。使用GPC作为证实多个聚异丁烯单元接枝在三羟基二丙烯酸酯化合物上的分析技术。与在低温阳离子聚合期间控制聚异丁烯的分子量的常规方法相比,这种方法提供了在接枝方法期间控制PIB接枝的丙烯酸酯聚合物的分子量的机会。PIB的这种受控接

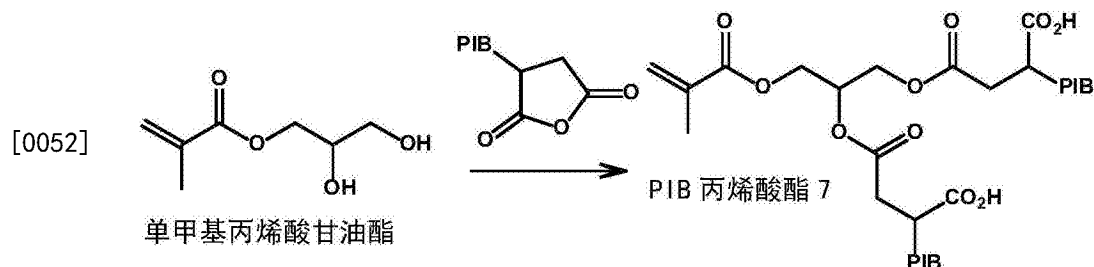
枝还提供了调节聚合物的PIB加载量以有利地增强低表面能粘合性的机会。

[0048] 图2:聚异丁烯接枝的二丙烯酸酯的合成



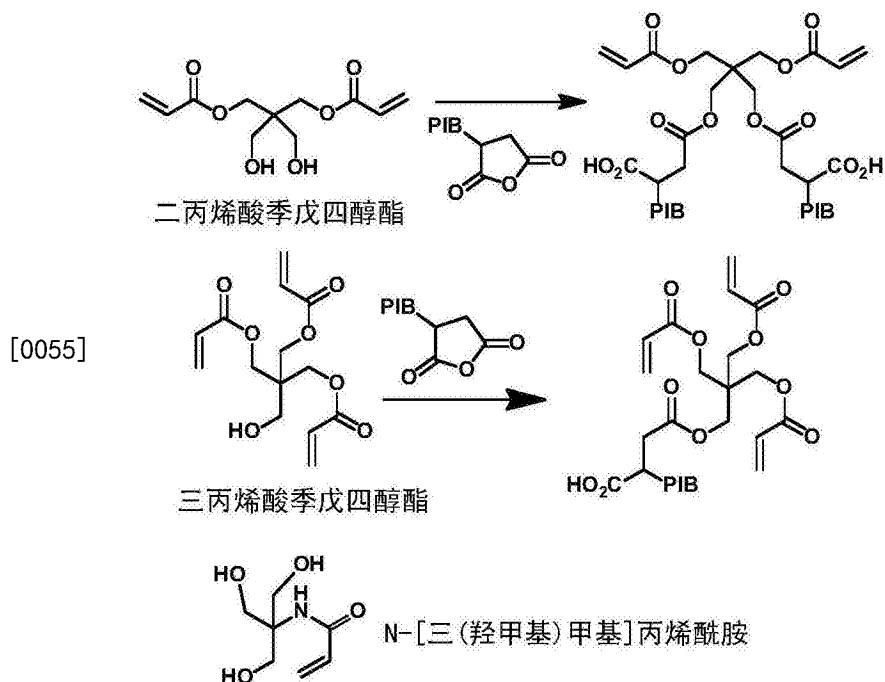
[0050] 也可以如图3中所示对二羟基单甲基丙烯酸酯进行类似的受控接枝。使用这种方法,通过将PIBSA接枝到单甲基丙烯酸甘油酯上合成了PIB丙烯酸酯7。

[0051] 图3:PIBSA受控接枝到单甲基丙烯酸甘油酯上



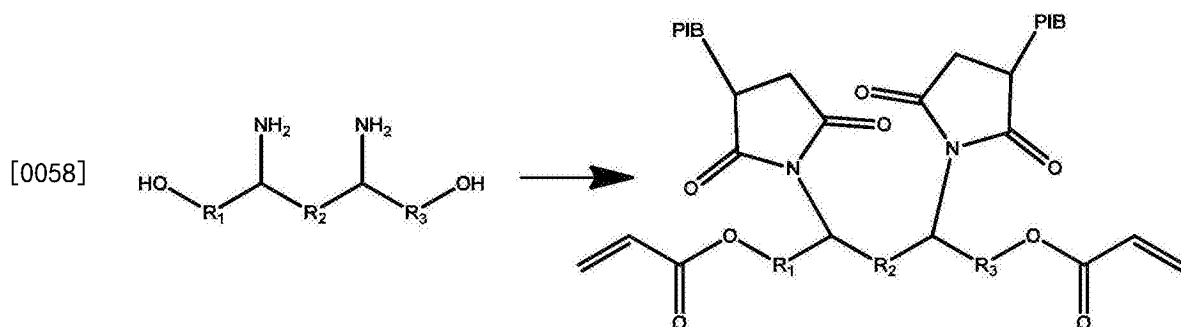
[0053] 与图1、图2和图3中所示的若干个聚异丁烯单元沿着主链在不同点连接到丙烯酸酯主链的PIB二丙烯酸酯相比,多个聚异丁烯单元也可以在单个点连接到主链。一些实例包括在图4中所示的那些,其可通过使PIBSA与市售(Sigma-Aldrich)的多羟基丙烯酸酯和丙烯酰胺起始材料反应获得。

[0054] 图4:在主链上的单个点连接到主链的PIB接枝的丙烯酸酯/丙烯酰胺的合成



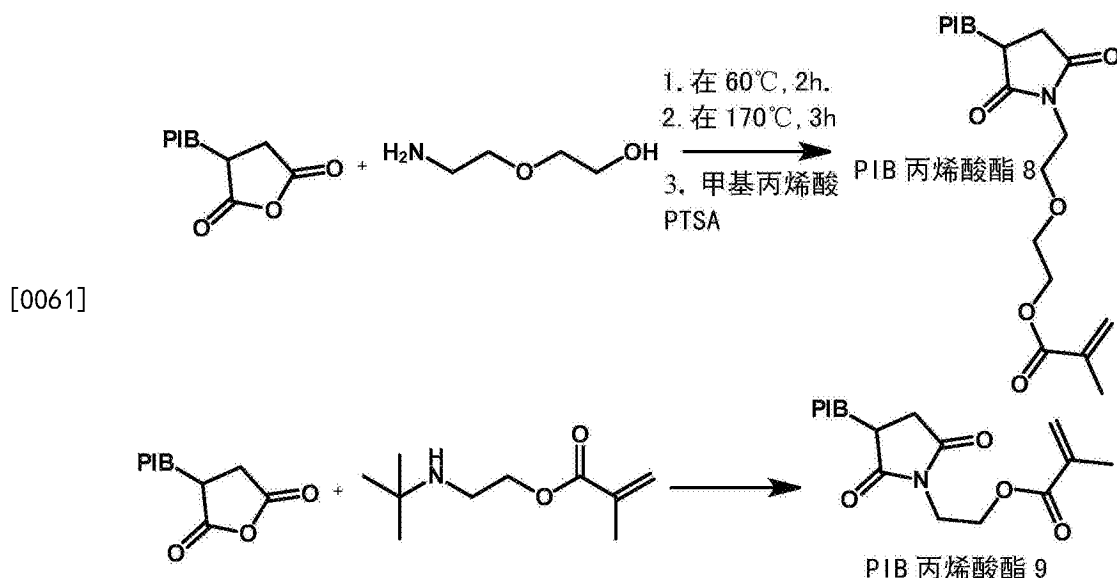
[0056] 在上文图1、图2、图3和图4中所述的全部合成中,在接枝方法期间对应于每个聚异丁烯基团生成一个羧酸基团。在一些可热固化和可光固化的组合物中,尤其是含有环氧丙烯酸酯的组合物,不希望连同环氧官能团一起具有游离的羧酸基团。对于此类可固化组合物,研发了如图5中示意性地示出的从氨基醇开始的无羧酸接枝方法。这涉及用PIBSA使氨基醇酰亚胺化,以得到中间体酰亚胺醇,可以用丙烯酸将其酯化,以获得PIB接枝的丙烯酸酯。

[0057] 图5:从氨基醇开始合成PIB丙烯酸酯



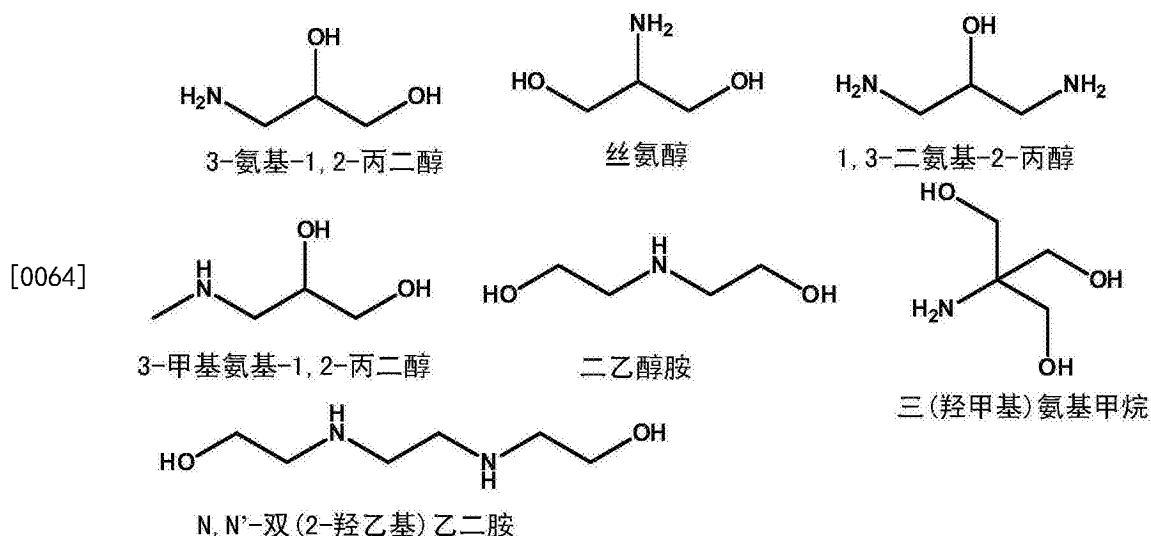
[0059] 参照图6,使市售的氨基醇与PIBSA反应,然后酰亚胺化,以得到中间体酰亚胺醇。在费歇尔(Fischer)酯化条件下,用甲基丙烯酸将酰亚胺醇酯化,以得到PIB丙烯酸酯8。相反,可以将含有胺的甲基丙烯酸酯例如甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯用于PIBSA的酸酐的开环,然后环化而获得PIB丙烯酸酯9。

[0060] 图6:无羧酸的PIB接枝的甲基丙烯酸酯的合成



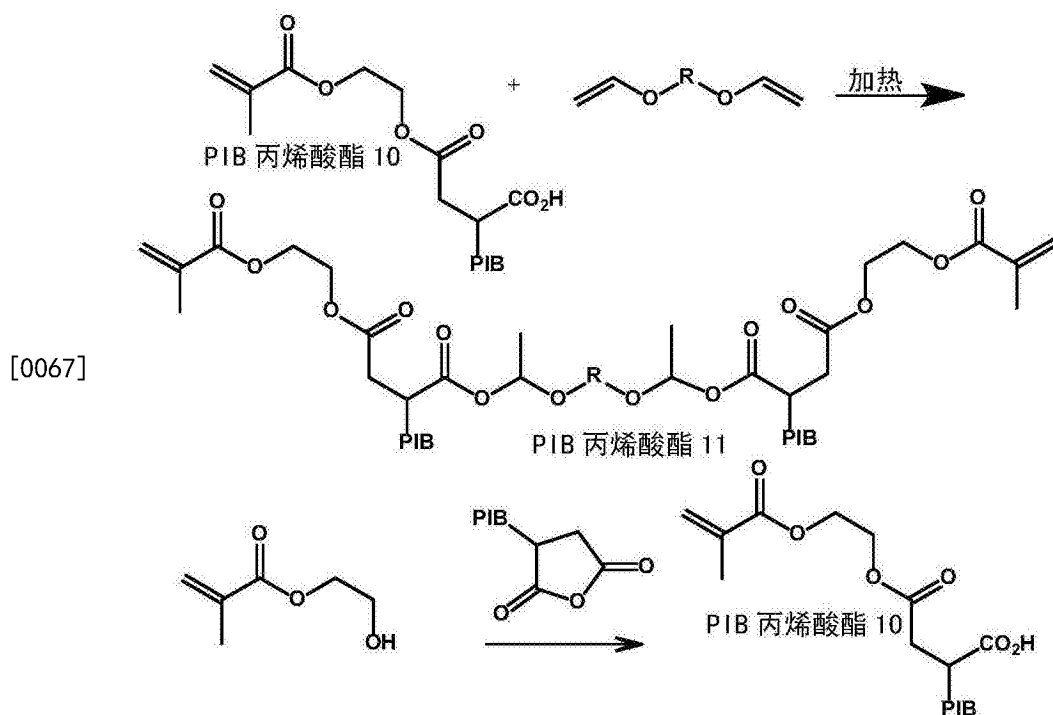
[0062] 可用于上述接枝和酯化程序的氨基醇的一些实例示于图7中。这些包括但不限于3-氨基-1,2-丙二醇、丝氨酸、1,3-二氨基-2-丙醇和三(羟甲基)氨基甲烷,所有这些都可从Sigma-Aldrich购得。仲氨基醇可用于提供相应的酰胺丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。仲氨基醇的一些实例包括但不限于图7中所示的3-甲基氨基-1,2-丙二醇、二乙醇胺和N,N'-双(2-羟乙基)乙二胺。

[0063] 图7:可用于接枝和然后的与丙烯酸或甲基丙烯酸的酯化的氨基醇的实例



[0065] 另一种获得PIB丙烯酸酯接枝结构的方法示意性地图8中给出。在这种方法中,可以使PIB丙烯酸酯10与多官能乙烯基醚反应,以通过羧酸-乙烯基醚加成反应获得PIB丙烯酸酯11,所述PIB丙烯酸酯10可以通过使PIBSA与甲基丙烯酸羟乙酯反应而获得。PIB丙烯酸酯11具有沿二丙烯酸酯主链的PIB接枝结构。

[0066] 图8:通过羧酸-乙烯基醚加成反应制备PIB接枝的丙烯酸酯。

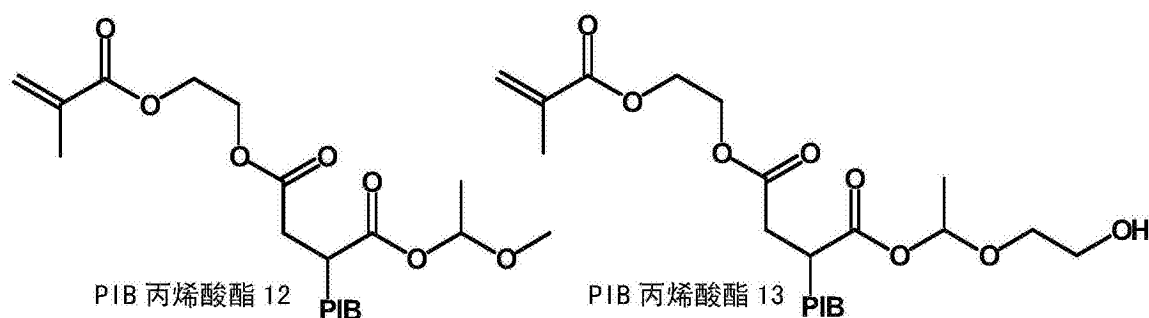


[0068] 可以使PIB丙烯酸酯10与多官能乙烯基醚反应,以通过羧酸-乙烯基醚加成反应获得PIB丙烯酸酯聚合物。该PIB丙烯酸酯聚合物具有沿二丙烯酸酯主链的PIB接枝结构。

[0069] 使PIB丙烯酸酯10与两种乙烯基醚(乙基乙烯基醚和2-羟基乙基乙烯基醚)在热和微波条件下反应,以通过羧酸-乙烯基醚加成反应获得PIB丙烯酸酯12和13(图9)。将这种方法扩展到其它的乙烯基醚,例如1,4-二醇二乙烯基醚、乙烯基醚乙基甲基丙烯酸酯,以获得相应的PIB接枝二丙烯酸酯。可用于该加成反应的乙烯基醚的其它实例包括但不限于属于VECTOMER系列的乙烯基醚、1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚、双[4-(乙烯基氧基)丁基](4-甲基-1,3-亚苯基)双氨基甲酸酯、双[4-(乙烯基氧基)丁基](亚甲基二-4,1-亚苯基)双氨基甲酸酯、双[4-(乙烯基氧基)丁基]1,6-己烷二基双氨基甲酸酯、双[4-(乙烯基氧基)丁基]间苯二甲酸酯、双[4-(乙烯基氧基)丁基]琥珀酸酯、双[4-(乙烯基氧基)丁基]对苯二甲酸酯、双[4-(乙烯基氧基甲基)环己基甲基]戊二酸酯、二(乙二醇)二乙烯基醚和三[4-(乙烯基氧基)丁基]偏苯三酸酯(trimellitate)。

[0070] 图9:通过乙烯基醚-羧酸加成反应制备PIB丙烯酸酯12和13

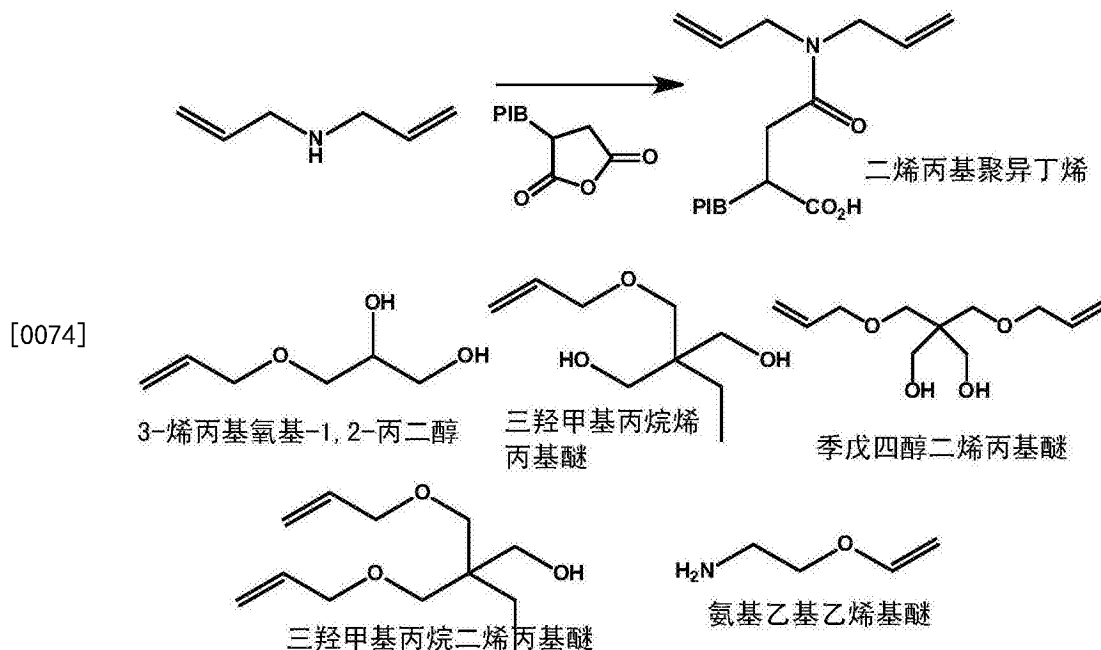
[0071]



[0072] 一种获得聚异丁烯接枝的烯丙基酰胺、烯丙基醚和乙烯基醚的方法涉及使适当的起始材料与PIBSA反应。例如,图10中所示的二烯丙基接枝的聚异丁烯是通过使市售的

二烯丙基胺 (Sigma-Aldrich) 与 PIBSA 反应制备。可用于类似的 PIBSA 接枝的烯丙基底物的其它实例包括但不限于 3-烯丙基氧基-1,2-丙二醇、三羟甲基丙烷烯丙基醚、季戊四醇二烯丙基醚、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、氨基乙基乙烯基醚,所有这些实例都可从 Sigma-Aldrich 购得。

[0073] 图10:将PIBSA接枝到烯丙基取代的单体



[0075] 包含具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物的可固化组合物。

[0076] 所公开的具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物可用作适于用作粘合剂或密封剂的可热固化或可光固化的组合物的基础。

[0077] 优选地,组合物包含可引发聚合物的自由基固化机制的诱导固化的组分。在一个具体实施方案中,引发组分是光引发剂。当使可固化组合物作为整体暴露于电磁辐射例如光化辐射时,光引发剂提高固化方法的快速性。有用的光化辐射包括紫外光、可见光和它们的组合。优选地,用于固化形成液体垫圈 (gasket) 的材料的光化辐射具有约200nm到约1,000nm的波长。有用的UV包括但不限于UVA (约320nm到约410nm)、UVB (约290nm到约320nm)、UVC (约220nm到约290nm) 和它们的组合。有用的可见光包括但不限于蓝光、绿光和它们的组合。此类有用的可见光具有约450nm到约550nm的波长。

[0078] 这里可使用的合适的光引发剂的实例包括但不限于可以商品名“IRGACURE”和“DAROCUR”从Ciba Specialty Chemicals购得的光引发剂,具体来说,“IRGACURE”184 (1-羟基环己基苯基酮)、907 (2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮)、369 (2-苄基-2-N,N-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮)、500 (1-羟基环己基苯基酮和二苯甲酮的组合)、651 (2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮)、1700 (双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基) 氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮的组合) 和819 [双(2,4,6-三甲基苯甲酰基) 苯基氧化膦],以及“DAROCUR”1173 (2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙-1-酮) 和4265 (2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基-氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮的组合);以及可见光 [蓝色] 光引发剂、d1-樟脑醌和“IRGACURE”784DC。当然,这里也可以使用这些材料的组合。

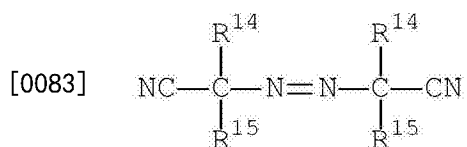
[0079] 这里可使用的其它光引发剂包括丙酮酸烷基酯,例如丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙

酮酸丙酯和丙酮酸丁酯,以及丙酮酸芳基酯,例如丙酮酸苯酯、丙酮酸苄酯,以及它们的适当取代的衍生物。特别适合在这里使用的光引发剂包括紫外光引发剂,例如2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(例如,“IRGACURE”651)和2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙烷(例如,“DAROCUR”1173)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(例如,“IRGACURE”819),以及双(2,6-二甲氧基苯甲酰基-2,4,4-三甲基戊基)氧化膦和2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮的紫外光/可见光引发剂组合(例如,“IRGACURE”1700),以及可见光引发剂双(η^5 -2,4-环戊二烯-1-基)-双[2,6-二氟-3(1H-吡咯-1-基)苯基]钛(例如,“IRGACURE”784DC)。

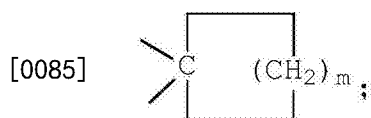
[0080] 自由基诱导固化的组分也可以是热固化引发剂(即,在期望的升温条件例如约90°C到约150°C(约194°F到约302°F)下生成自由基的成分或成分的组合)。合适的引发剂可包括过氧基物质,例如过氧化物、氢过氧化物和过酸酯,其在合适的升温条件下分解而形成过氧自由基,所述过氧自由基对于可热固化的组合物的聚合是主动(initiatingly)有效的。过氧基物质可以按组合物的重量计约0.1%到约10%、优选0.1%到3%的浓度用于自由基诱导固化的组分中。

[0081] 另一类有用的热固化引发剂包括当热分解时产生自由基的偶氮腈化合物。对可固化组合物加热,并且所得的自由基引发可固化组合物的聚合。

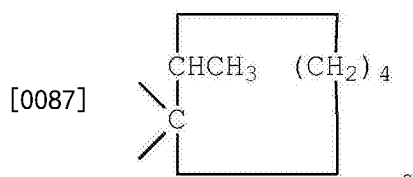
[0082] 例如,偶氮腈可以是下式的化合物:



[0084] 其中,各 R^{14} 独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基或正戊基,并且各 R^{15} 独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、环丙基、羧基-正丙基、异丁基、环丁基、正戊基、新戊基、环戊基、环己基、苯基、苄基、对氯苄基或对硝基苄基,或 R^{14} 和 R^{15} 与它们所连接的碳原子一起表示下式的基团:



[0086] 其中,m是3到9的整数,或下式的基团:



[0088] 上式的化合物在美国专利第4,416,921号中进行了更全面的描述,所述专利的公开内容通过引用并入本文中。

[0089] 上述式的偶氮腈引发剂容易购得,例如,可以商标VAZO从E.I. DuPont de Nemours and Company公司,Wilmington,DE购得的引发剂,包括VAZO52(R^{14} 是甲基, R^{15} 是异丁基)、VAZO 64(R^{14} 是甲基, R^{15} 是甲基)和VAZO67(R^{14} 是甲基, R^{15} 是乙基),所有此类 R^{14} 和 R^{15} 组成要素都参照上述偶氮腈通式确定。优选的偶氮腈引发剂是2,2'-偶氮双(异丁腈)或AIBN。

[0090] 偶氮腈可以约500到约10,000份/百万重量份(ppm)组合物的量级、优选约1,000到

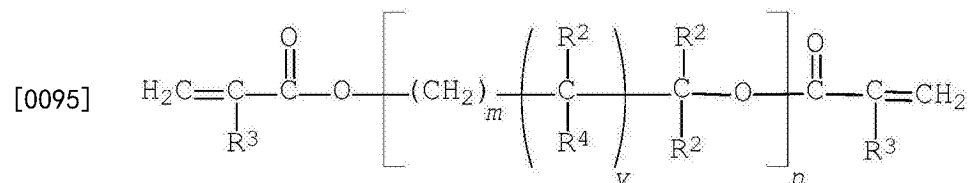
约5,000ppm的浓度用在诱导固化的组分中。

[0091] 可固化组合物可以包含可固化的共反应剂组分。一类有用的可固化的共反应剂组分包括至少一种选自多官能醇、多元胺、聚硫醇和它们的组合的化合物。其它有用的可固化的共反应剂组分包括通过使含有端胺基、伯胺基和仲胺基的多元胺或多元醇,例如烷烃多元醇、环烷烃多元醇、烯烃多元醇和环烯烃多元醇,例如甘油、乙二醇、双酚-A和4,4'-二羟基-苯基二甲基甲烷取代的双酚A等反应而获得的那些。有用的醇包括但不限于具有3-7个氧化乙烯重复单元和末端羟基的聚乙二醇醚;聚醚醇;聚酯醇;以及基于聚丁二烯的醇。一种有用的醇是1,4-丁二醇。其它有用的醇包括但不限于蓖麻油、甘油、聚乙二醇、醚二醇、乙二醇、己内酯多元醇和它们的组合。

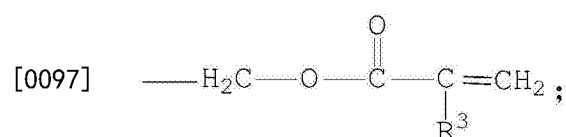
[0092] 另一类有用的可固化的共反应剂组分是丙烯酸酯,例如多官能(甲基)丙烯酸酯和单官能(甲基)丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸酯包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯两者。一些有用的(甲基)丙烯酸酯具有通式结构 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}^1$,其中,R是H、 CH_3 、 C_2H_5 或卤素,例如Cl,并且 R^1 是 C_{1-16} 单环烷基或双环烷基、杂环中最多具有两个氧原子的3-8元杂环基、H、烷基、羟烷基或氨基烷基,其中烷基部分是 C_{1-8} 直链或支化的碳原子链。

[0093] 一些示例性的单官能可聚合的(甲基)丙烯酸酯单体包括甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸2-氨基丙酯、甲基丙烯酸异冰片酯和相应的丙烯酸酯。一些示例性的多官能单体包括二甲基丙烯酸聚乙二醇酯和二丙二醇二甲基丙烯酸酯。

[0094] 一些有用的丙烯酸酯包括落在以下结构内的那些:

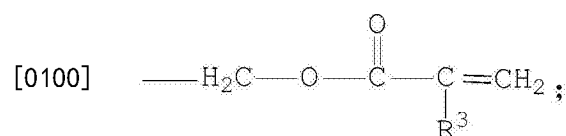


[0096] 其中, R_2 可选自氢、具有1个到约4个碳原子的烷基、具有1个到约4个碳原子的羟基烷基或



[0098] R^3 可选自氢、卤素和具有1个到约4个碳原子的烷基以及 C_{1-8} 单环烷基或双环烷基、环中最多具有两个氧原子的3-8元杂环基;

[0099] R^4 可选自氢、羟基和



[0101] m是等于至少1的整数,例如,1到约8或更高,例如1到约4;

[0102] n是等于至少1的整数,例如,1到约20或更大;并且

[0103] v是0或1。

[0104] 一些有用的丙烯酸酯是聚氨酯丙烯酸酯,其包括落在以下通式结构内的那些:

[0105] $(\text{CH}_2=\text{CR}^5.\text{CO.O.R}^6.\text{O.CO.NH})_2\text{R}^7$

[0106] 其中, R^5 是 H、 CH_3 、 C_2H_5 或卤素, 例如 Cl; R^6 是 (i) C_{1-8} 羟基亚烷基或氨基亚烷基, (ii) C_{1-6} 烷基氨基- C_{1-8} 亚烷基、羟基亚苯基、氨基亚苯基、羟基萘基或氨基萘基, 它们任选地被 C_{1-3} 烷基、 C_{1-3} 烷基氨基或二- C_{1-3} 烷基氨基取代; 并且 R^7 是 C_{2-20} 亚烷基、亚烯基或亚环烷基、 C_{6-40} 亚芳基、烷基亚芳基、芳烷基亚芳基、烷氧基亚烷基或芳氧基亚芳基, 它们任选地被 1-4 个卤素原子或 1-3 个氨基或单-或二- C_{1-3} 烷基氨基或 C_{1-3} 烷氧基取代。其它有用的氨基甲酸酯丙烯酸酯包括在以下一般结构内的那些:

[0107] $(\text{CH}_2=\text{CR}^5.\text{CO.O.R}^6.\text{O.CO.NH.R}^7.\text{NH.CO.X-})_n\text{R}^8$

[0108] 其中, R^5 、 R^6 和 R^7 如上文所给出; R^8 是分别具有至少 n 个伯或仲氨基或羟基的多元胺或多元醇的非官能残基; X 是 O 或 NR^9 , 其中 R^9 是 H 或 C_{1-7} 烷基; 并且 n 是 2 到 20 的整数。

[0109] 其它有用的丙烯酸酯可选自双酚 A 的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯的类别。尤其有用的是乙氧基化的双酚 A-二甲基丙烯酸酯 (“EBIPMA”)。

[0110] 其它有用的丙烯酸酯包括例示的那些, 但不限于下列物质: 二甲基丙烯酸二乙二醇酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯和二甲基丙烯酸四乙二醇酯、二甲基丙烯酸二丙二醇酯、二甲基丙烯酸聚乙二醇酯、二甲基丙烯酸二(戊二醇)酯、二丙烯酸四乙二醇酯、四乙二醇二(氯丙烯酸酯)、二丙烯酸双甘油酯、四甲基丙烯酸双甘油酯、二甲基丙烯酸四亚甲基酯、二甲基丙烯酸亚乙酯、二丙烯酸新戊二醇酯和三丙烯酸三羟甲基丙烷酯。

[0111] 丙烯酸酯共反应剂组分不必是纯态的, 而是可以包括包含抑制剂或稳定剂例如多元酚、醌等的商品级。这些材料用作自由基抑制剂以防止丙烯酸酯共反应剂组分的过早聚合。通过使用一种或多种单体获得固化的组合物的改进特征也在本发明的范围内, 所述单体来自上文所列的那些或为其它添加剂, 例如不饱和单体, 包括不饱和烃和不饱和酯。

[0112] 可固化组合物包含占组合物约 1 重量% 到约 99 重量% 的具有反应性并且官能化的 PIB 接枝聚合物。优选地, 可固化组合物包含按组合物的重量计约 10% 到约 50% 的具有反应性并且官能化的 PIB 接枝聚合物。

[0113] 可固化组合物可以任选地包含占组合物约 1 重量% 到约 99 重量% 的一种或多种共反应剂组分。优选地, 可固化组合物包含按组合物的重量计约 50% 到约 90% 的共反应剂组分。

[0114] 可固化组合物可以任选地包含占组合物约 0.1 重量% 到约 10 重量% 的一种或多种诱导固化的组分。优选地, 可固化组合物可以任选地包含占组合物约 0.1 重量% 到约 3 重量% 的一种或多种诱导固化的组分。

[0115] 可固化组合物可任选地包含占组合物约 0 重量% 到约 90 重量%、更典型地 10 重量% 到 30 重量% 的填料, 例如热解二氧化硅; 占组合物约 0 重量% 到约 20 重量% 的流变改性剂; 占组合物约 0 重量% 到约 20 重量% 的粘合促进剂; 占组合物约 0 重量% 到约 20 重量% 的荧光剂或颜料; 占组合物约 0 重量% 到约 20 重量% 的密封剂领域中已知的其它添加剂, 例如抗氧化剂、增稠剂、增塑剂、颜料、染料、稀释剂和溶剂, 以产生期望的功能特征, 条件是它们不显著干扰可固化组合物聚合并提供密封的能力。在某些情况下, 填料和流变改性剂可以是相同的。

[0116] 所述组合物可包含改善固化的聚合物的折射率的组分(包括树脂)或填料。实例包括过渡金属的丙烯酸盐, 例如丙烯酸锆; 含硫化合物和含芳族基团的化合物。这些改善折射

率的组分对于组合物在某些应用(例如太阳能电池板的封装)中的使用是有利的。

[0117] 出于说明的目的包括以下实施例,因此可以更容易地理解本发明,并且除非另有明确说明,否则决不意欲限制本发明的范围。

[0118] 具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物的合成。

[0119] PIB丙烯酸酯1的合成

[0120] 在装备有机械搅拌器和回流冷凝器的2L四颈烧瓶中装入分子量为2300的PIBSA (952g, 405mmol)、二甲基丙烯甘油酸酯(92.5g, 405mmol)、三乙胺(0.82g, 8.1mmol)和MeHQ (如本文中所使用, MeHQ是甲基氢醌)(2.09g, 2000ppm)的混合物。使用机械搅拌器缓慢地混合内容物。一旦成分充分混合,将混合物在搅拌下使用约110℃的油浴加热约3小时(反应温度约为104-105℃)。通过酸酐谱带的IR消失来监测转化。

[0121] 应用同样的方法来合成使用分子量为1000的PIBSA的PIB二丙烯酸酯。

[0122] PIB丙烯酸酯2的合成

[0123] 在装备有机械搅拌器和回流冷凝器的2L四颈烧瓶中装入分子量为950的PIBSA (498g, 488mmol)、双酚A-甘油醇酸二丙烯酸酯(bisphenol A-glycerolate diacrylate, 118g, 244mmol)、三乙胺(1.1g, 10.87mmol)和MeHQ (924mg, 1500ppm)的混合物。使用机械搅拌器缓慢地混合内容物。一旦成分充分混合,将混合物在搅拌下使用约100℃的油浴加热约4小时并使用110℃的油浴加热约45分钟(反应温度约为104-105℃)。通过酸酐谱带的IR消失来监测转化。

[0124] 使用同样的方法来合成基于Mw为1000的PIBSA的PIB二丙烯酸酯。相信Mw为2300的PIBSA也可用于该合成。

[0125] PIB丙烯酸酯3的合成

[0126] 在装备有机械搅拌器和回流冷凝器的2L四颈烧瓶中装入分子量为950的PIBSA (511g, 500mmol)、1,6-己烷二基双[氧基(2-羟基-3,1-丙烷二基)]双丙烯酸酯(94g, 250mmol)、三乙胺(1.13g, 11.12mmol)和MeHQ (906mg, 1500ppm)的混合物。使用机械搅拌器缓慢地混合内容物。一旦成分充分混合,将混合物在搅拌下使用约100℃的油浴加热约4小时并使用110℃的油浴加热约45分钟(反应温度约为104-105℃)。通过酸酐谱带的IR消失来监测转化。

[0127] 使用同样的方法来合成基于Mw为1000的PIBSA的PIB二丙烯酸酯。据认为, Mw为2300的PIBSA也可用于该合成。

[0128] 用于合成PIB丙烯酸酯4的方法

[0129] 将分子量为1000的PIBSA (100.0g)、丁基化羟基甲苯(BHT, 0.27g)和甘油-1,3-二甘油醇酸二丙烯酸酯(34.84g)称入250mL圆底四颈烧瓶中,所述烧瓶装备有具有香蕉状桨片的不锈钢搅拌器、温度计、冷凝器和油浴。将混合物在搅拌的同时加热到110℃,保持6-12小时。通过FT IR针对酸酐峰的消失来监测反应。在酸酐峰消失后,将烧瓶内容物冷却到室温,并通过GPC针对分子量进行分析。

[0130] 用于合成PIB丙烯酸酯5的方法

[0131] 将分子量为1000的PIBSA (100.0g)、丁基羟基甲苯(BHT, 0.23g)和甘油-1,3-二甘油醇酸二丙烯酸酯(17.42g)称入250mL圆底四颈烧瓶中,所述烧瓶装备有具有香蕉状桨片的不锈钢搅拌器、温度计、冷凝器和油浴。将混合物在搅拌的同时加热到110℃,保持6-12小

时。通过FTIR针对酸酐峰的消失来监测反应。酸酐峰一旦消失,将烧瓶内容物冷却到室温,并通过GPC针对分子量进行分析。

[0132] 用于合成PIB丙烯酸酯6的方法

[0133] 将分子量为1000的PIBSA (100g)、丁基化羟基甲苯 (BHT, 0.22g) 和甘油-1,3-二甘油醇酸二丙烯酸酯 (11.61g) 称入250mL圆底四颈烧瓶中,所述烧瓶装备有具有香蕉状桨片的不锈钢搅拌器、温度计、冷凝器和油浴。将混合物在搅拌的同时加热到110℃,保持6-12小时。通过FTIR针对酸酐峰的消失来监测反应。酸酐峰一旦消失,将烧瓶内容物冷却到室温,并通过GPC针对分子量进行分析。

[0134] 用于合成二烯丙基聚异丁烯的方法

[0135] 在装备有机械搅拌器的500mL四颈烧瓶中装入在环己烷 (200mL) 中的分子量为2300的PIBSA (237g, 101mmol)。搅拌混合物,直到所有PIBSA溶解在环己烷中。经约30min的时间逐滴添加二烯丙基胺。将所得混合物在室温下搅拌2小时。IR显示酸酐基团的IR谱带完全消失。使用旋转蒸发器蒸发溶剂,并且在Kugelrohr蒸馏装置上除去残余的溶剂。这得到二烯丙基聚异丁烯。

[0136] 用于合成PIB丙烯酸酯7的方法

[0137] 在装备有机械搅拌器的2L四颈烧瓶中装入分子量为2300的PIBSA (635g, 270mmol) 和单甲基丙烯酸甘油酯 (21.6g, 135mmol)。将混合物缓慢搅拌15分钟,然后添加三乙胺 (0.66g, 65mmol)。添加甲基氢醌 (325mg, 500ppm),并将混合物在110℃加热3小时。IR显示酸酐谱带几乎完全消失。将混合物转移到玻璃容器中并冷却到室温。

[0138] 使用相同的方法来使用分子量为1000的PIBSA来制备对应的PIB丙烯酸酯7。

[0139] 用于合成PIB丙烯酸酯8的方法

[0140] 在装备有机械搅拌器和温度计的1L四颈烧瓶中装入分子量为2300的PIBSA (424g, 184mmol)。将烧瓶加热到约60℃,然后经约30min的时间逐滴添加2-(2-氨基乙氧基)乙醇 (19.38g, 184mmol)。将混合物在所述温度下搅拌约1小时,此时IR显示在约1645cm⁻¹处出现新的酰胺谱带。将浴温升高到约170℃。当反应温度达到约140℃时,使氮气鼓泡通过混合物以冲洗掉生成的水。鼓泡在所述温度下持续约2小时。此时,IR显示酰胺峰消失,并且在约1780cm⁻¹处出现新的酰亚胺峰。此时停止反应,并将材料用于与甲基丙烯酸的酯化。

[0141] 在装备有机械搅拌器和迪安斯达克装置 (Dean-Stark set up) 的2L四颈烧瓶中装入上文获得的在甲苯 (600mL) 中的酰亚胺醇 (400g, 163mmol)。添加甲基丙烯酸 (70g, 813mmol)、PTSA (3.1g, 16.2mmol) 和MeHQ (0.68g, 1000ppm),并将混合物在与水共沸蒸馏下回流10小时。在冷却到室温 (RT) 后,添加庚烷 (1L),并将有机层用饱和NaHCO₃水溶液和盐水洗涤若干次。在无水MgSO₄上干燥后,在旋转蒸发器上蒸发溶剂。在Kugelrohr蒸馏装置上除去最后的痕量溶剂。这得到粘性褐色液体状无羧酸的PIB丙烯酸酯8 (380g, 92%)。

[0142] 用于合成PIB丙烯酸酯10的方法

[0143] 在装备有机械搅拌器和温度计的500mL四颈烧瓶中装入在环己烷 (80%固体) 中的分子量为2300的PIBSA (147g, 62.6mmol)、HEMA (8.55g, 65.7mmol) 的混合物,其中存在200ppm MeHQ。将混合物在催化量的三乙胺存在下在105℃ (反应温度为95-96℃) 加热约2小时 (搅拌速度为250rpm)。通过IR监测反应,IR指示酸酐的羰基峰几乎消失。在反应约1小时后,额外添加5%HEMA,并将反应再搅拌1小时。IR未显示羰基强度的变化,因此此时停止反

应。使用旋转蒸发器除去溶剂(在80℃1小时),并用Kugelrohr蒸馏装置除去残余的溶剂(在65℃30分钟)。以定量产率获得PIB丙烯酸酯10。然而,一些材料在转移到容器期间损失。

[0144] 用于合成PIB丙烯酸酯12的方法

[0145] 向装备有顶置式搅拌、水冷凝器、温度控制和外来热的1L玻璃树脂釜中添加PIB丙烯酸酯10(220g)、MEHQ(100ppm)(0.022g)和环己烷(100mL)。将混合物升温到30℃,此时添加乙基乙烯基醚(11.6g,160.9mmol)。将整个混合物在30℃搅拌过夜,保持18小时,然后将其在真空中在50℃和约1托下浓缩,直到达到恒重。产率为92%。

[0146] 用于合成PIB丙烯酸酯13的方法

[0147] 向装备有顶置式搅拌、水冷凝器、温度控制和外来热的1L玻璃树脂釜中添加PIB丙烯酸酯10(220g)、MEHQ(100ppm)(0.022g)和环己烷(100mL)。将混合物升温到30℃,此时添加乙二醇乙烯基醚(14.2g,160.9mmol)。将整个混合物在30℃搅拌过夜,保持18小时,然后将其在真空中在50℃和约1托下浓缩,直到达到恒重。产率为84.3%。

[0148] PIB丙烯酸酯12的微波制备

[0149] 在装备有磁力搅拌的35mL玻璃微波反应管中添加PIB丙烯酸酯10(10.0g)和环己烷(10.0mL)。将混合物预升温到50℃,此时添加乙烯基醚,例如乙基乙烯基醚(EVE)(5g,69.3mmol)。将整个混合物预搅拌,密封,然后在微波反应器中在132℃反应10分钟。将内容物通过0.2μm PTFE微过滤器压力过滤,然后将其在真空中在50℃和约1托下浓缩,直到达到恒重。

[0150] 通过使上述方法中的PIB丙烯酸酯10与乙二醇乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚和(甲基)丙烯酸乙烯基醚乙酯反应来制备其它PIB丙烯酸酯。

[0151] 包含具有反应性并且官能化的PIB接枝聚合物的可光固化的组合物。

[0152] 下文示出包含上述的PIB二丙烯酸酯I的可固化组合物。该组合物是通过以方便的顺序添加各组分并混合以溶解组分且使配制物均匀来制备。

[0153]

组分	重量%
氨基甲酸酯二丙烯酸酯低聚物 ¹	25
PIB二丙烯酸酯I	35
IBOA ²	25
芳族单丙烯酸酯低聚物 ³	15
液体UV光引发剂混合物 ⁴ LTM	2
总计	102

[0154] 1CN9014,其可从Sartomer USA,LLC购得。

[0155] 2丙烯酸异冰片酯,其可从若干个供应商购得。

[0156] 3CN131B,其可从Sartomer USA,LLC购得。

[0157] 4GENOCURE LTM,其可从Rahn USA公司购得。

[0158] 对可固化组合物进行测试,具有下列性质。

[0159]

参数	结果
粘度(锥与板; 15s-1)	4.6-4.7 Pa.s
90°-剥离(PET-PET), 1 J/cm ² UVA固化 单官能PIB	4.0-4.5 N/cm (1.5 N/cm)
Mocon (g.mil/100in ² .天)	12.0

[0160] 使用市售的Mocon仪器测量水蒸气渗透率。详情可在<http://www.mocon.com/permeation.php>获得。

[0161] 使用市售的ARES-M流变仪测定粘度。

[0162] 使用Instron 3300仪器并且按照ASTM D3330/D3330M测定剥离粘合性。

[0163] 所述组合物的物理性质例如粘度和流动适于用作密封剂。所述组合物的固化产物的性质有利于例如在电子显示应用中用作阻挡密封剂。

[0164] 尽管已经出于说明的目的陈述优选的实施方案,但上文的描述不应被视为对本文的公开内容的限制。因此,本领域的技术人员可作出各种改进、修改和替代,这并不背离本发明的精神和范围。