

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92105480.7

[51] Int.Cl⁵

C08F297 / 04

[43] 公开日 1993 年 1 月 27 日

[22]申请日 92.7.7

[30]优先权

[32]91.7.9 [33]US [31]727174

[71]申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 D·J·圣克莱尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 樊卫民

C08F287 / 00 C09D153 / 02

C09J153 / 02 C09K 3 / 10

说明书页数: 37 附图页数:

[54]发明名称 用异氰酸酯固化的官能化嵌段共聚物

[57]摘要

本发明描述了由异氰酸酯固化的且由羟基、羧基、氨基官能化的乙烯基芳烃和共轭二烯选择性氢化嵌段共聚物。本发明也描述了由此制备的涂料、粘合剂、密封剂以及改性沥青。

<21>

权 利 要 求 书

1. 异氰酸酯固化的由羟基,羧基或氨基官能化的乙烯基芳烃和共轭二烯的选择性氢化嵌段共聚物。

2. 异氰酸酯固化的羟基官能化的乙烯基芳烃和共轭二烯的选择性氢化嵌段共聚物。

3. 异氰酸酯固化的氨基官能化的乙烯基芳烃和共轭二烯的选择性氢化嵌段共聚物。

4. 异氰酸酯固化的羧基官能化的乙烯基芳烃和共轭二烯的选择性氢化嵌段共聚物。

5. 权利要求 1—4 的嵌段共聚物,其中乙烯基芳烃是苯乙烯且共轭二烯选自丁二烯和异戊二烯。

6. 权利要求 1—5 的嵌段共聚物制得的涂料组合物。

7. 权利要求 1—5 的嵌段共聚物制得的粘合剂组合物。

8. 权利要求 1—5 的嵌段共聚物制得的密封剂组合物。

9. 可湿气固化的异氰酸酯封闭的、羟基、氨基或羧基官能化的乙烯基芳烃和共轭二烯的选择性氢化嵌段共聚物。

10. 生产涂覆的底基的方法,包括用异氰酸酯固化的且用选自羟基、羧基和氨基的官能团官能化的乙烯基芳烃和共轭二烯的选择性氢化的嵌段共聚物涂覆所述底基。

11. 改性的沥青组合物,包含沥青组份和由异氰酸酯固化的且用羟基、羧基或氨基官能化的乙烯基芳烃 和共轭二烯烃组成的选择性氢化嵌段共聚物。

用异氰酸酯固化的官能化嵌段共聚物

本发明涉及用异氰酸酯固化的嵌段共聚物。本发明进一步涉及由这种嵌段共聚物制备的涂料、密封材料、粘合剂和改性沥青。

众所周知,传统的 $A-B-A$ 型嵌段共聚物在涂料、密封材料、粘合剂和改性沥青领域具有广泛的应用。但是,如果该聚合物的某些物理性能如抗蠕变性和抗溶剂性较差,他们在上述产品上的实际应用则没有预期的那么大,例如,美国专利 3,792,005 中涉及了可由 $A-B-A$ 型嵌段共聚物制备的涂料,其中 A 为单乙烯基芳族聚合物嵌段,一般为聚苯乙烯(S); B 是橡胶嵌段,一般为氢化聚丁二烯(EB)或氢化聚异戊二烯。由于这类聚合物能够被调制成具有良好的柔韧性(覆盖涂料的一项重要要求),因而在例如热循环,或金属成型时(随金属被弯曲,涂料被拉伸)等场合不产生龟裂,所以这类聚合物在弹性涂料领域具有特殊的用途。然而,由于涂料缺乏强的粘附性以及在与如汽油一类的有机液体接触的应用场合下,涂层将从底基上被溶解掉,因而以传统的 $A-B-A$ 型嵌段共聚物为基础的涂料无法满足需要。

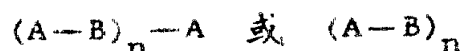
因此,提供一种抗蠕变和抗溶剂性都提高了的嵌段共聚物将是有益的。通过官能化这些传统嵌段共聚物,使其交联而产生具有良好耐高温性能的聚氨酯和聚脲结构,因而在涂料、密封材料、粘合剂和改性沥青应用领域它们较传统嵌段共聚物更有效。

本发明提供了由异氰酸酯固化的、由羟基、羧基或氨基官能化的乙烯基芳烃和共轭二烯选择性氢化嵌段共聚物。通过选择性氢化嵌段共聚物,在其上接枝带有羟基、羧基或氨基官能化单体,然后用异氰酸酯通过官能化作用固化可制备该聚合物,这种聚合物可用于涂料、粘合剂、密封材料和改性沥青以及其它领域。

本发明证明,在涂料、粘合剂、密封材料和改性沥青中,使用这种交联型官能化聚合物,在保持传统嵌段共聚物的很多优良性能的同时,抗蠕变和抗溶剂性的局限性可被克服,特别是聚合物中固化的官能度改善了这些性能。

本发明提供了一种涂覆底基的方法及其相应产品,包括用由异氰酸酯固化的选择性氢化的官能化乙烯基芳烃和共轭二烯嵌段共聚物涂覆底基的至少一个表面。羟基、羧基或氨基官能团以0.1—10%(重量百分比)的量接枝到聚合物上,然后用异氰酸酯固化以改善共聚物的物理性能。

已生产出主要含有下列一般结构的嵌段共聚物:



—其中嵌段A是乙烯基芳烃热塑性聚合物嵌段如聚苯乙烯,嵌段B

是选择性氢化共轭二烯聚合物嵌段, n 大于等于 1。使终端的热塑性嵌段和中间的弹性聚合物嵌段的比例以及相对分子量处于平衡以获得具有最佳综合性能的橡胶体, 使其性能类似于硫化橡胶而不需要真正的硫化过程。此外, 这种嵌段共聚物不但可以设计得具有这种重要优点, 而且可用热塑性加工设备处理, 并可溶在很多较廉价的溶剂中。

该嵌段共聚物的制备过程不是本发明的关键。嵌段共聚物的制备可采用熟知的嵌段聚合成共聚合法, 包括: 单体顺序加入工艺、单体增量加入工艺和偶合工艺。如美国专利 3,251,905; 3,390,207; 3,598,887 和 4,219,627 所述。如在众所周知的嵌段共聚技术中所述的那样, 在共聚二烯烃和乙烯基芳烃单体的混合物时, 利用其共聚反应速率的不同可将标记共聚物嵌段引入多嵌段共聚物之中。不同的专利描述了含有标记共聚物嵌段的多嵌段共聚物的制备, 如美国专利 3,251,905; 3,265,765; 3,693,521 及 4,208,356 所示。

可用来制备聚合物和共聚物的是那些含有 4 到 8 个碳原子的共轭二烯烃, 包括 1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯以及 1,3-己二烯等等。也可用这类共轭烯烃的混合物进行制备。最好的共轭二烯烃是 1,3-丁二烯。

可用来制备选择性氢化嵌段共聚物的乙烯基芳烃包括: 苯乙

烯、邻-甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对-叔丁基苯乙烯、1,3-二甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基蒽等等。最好的乙烯基芳烃是苯乙烯。

尽管这些嵌段共聚物具有一系列显著的技术优点,但其主要局限性之一是对氧化敏感。该局限性主要由共聚物中的不饱和特性所致,可通过氢化共聚物,特别是含有聚二烯烃嵌段的中间部分,使局限性降低到最低程度。可按美国专利 *Re. 27,145* 所公开的,选择性地进行氢化。在氢化前,这些嵌段共聚物具有 $(A-B)_n-A$ 或 $(A-B)_n$ 的构型,其中 A 是链烯基取代的芳烃聚合物嵌段, B 是在丁二烯聚合物嵌段中 30—55% (摩尔) 缩合丁二烯单元具有 1,2 位构型的聚丁二烯嵌段,或是 1,4-构型占优势的聚异戊二烯嵌段。也可用其它二烯烃。

这些聚合物和共聚物的氢化可以采用已经成熟的各种方法实施,包括在阮内镍催化剂、贵金属(如铂、钯等)、可溶性过渡金属催化剂和钛催化剂存在下进行氢化。适宜的氢化方法之一是:将含有二烯烃的聚合物或共聚物溶解在惰性烃类稀释剂如环己烷中。然后在可溶性氢化催化剂存在下与氢反应。这些方法公开在美国专利 3,113,986; 4,226,952 中。聚合物和共聚物用这种方式氢化,以便得在聚二烯嵌段中残余不饱和量为氢化前原不饱和含量的 0.05 至 20% 以及在链烯基取代的芳烃嵌段中残余不饱和量为原不饱和含量的约 50% 以上的氢化的聚合物和共聚物。

由于烃的特性,选择性氢化的 $(A-B)_n-A$ 或 $(A-B)_n$ 嵌段共聚物在需要粘合的许多应用场合有缺点。然而将羟基、羧基或氨基官能团链接在嵌段共聚物中可提高粘合性。另外,这样可使得聚合物能用异氰酸酯固化,以生产具有更好的粘合性、抗蠕变性和抗溶剂性的聚合物,因而扩大了这些聚合物的应用领域。

用于官能化选择性氢化嵌段共聚物的特殊方法不是本发明的关键。然而,羧基和羟基官能化聚合物可按美国专利4,578,429所述方法制备。该专利描述了在嵌段共聚物的氢化二烯烃组分上仲和叔碳原子上接枝单体的方法。

这些官能团也可引入到苯乙烯嵌段上,如美国专利4,145,298,所述,该专利公开了选择性氢化嵌段共聚物的羧化,其方法是依次进行金属取代、羧化以及酸化将羧酸官能团引入嵌段聚合物分子的芳烃部分。

用于金属取代及选择性氢化嵌段聚合物的羧化方法亦是一种众所周知的工艺。采用使二氧化碳通过于隋性反应稀释剂中的金属取代聚合物的溶液(该稀释剂最好是用用于制备这种金属取代聚合物的稀释剂)的方法使金属取代的聚合物与气态二氧化碳接触,该过程在美国专利No. 4,145,490及No. 3,976,628中以及出版的欧洲专利申请215,501中有更详尽的描述。金属取代的聚合物和二氧化碳反应产生羧酸化的选择性氢化嵌段共聚物和金属盐通常是一种碱金属盐,这样就把羧酸盐官能团引入了聚合物。这种金属盐通过

和烯的无机酸如盐酸或有机酸如醋酸接触而酸化,产生的羧酸官能化聚合物通过传统的方法如选择性萃取或过滤而回收,如有必要,可用非溶剂沉淀回收。

本发明所的羟基官能化嵌段共聚物最好是通过使含羟基的不饱和化合物(如烯丙醇,丙烯酸 2-羟基乙酯,丙烯酸 3-羟基丙酯,丙烯酸 4-羟基丁酯或相应的甲基丙烯酸酯等)与选择性氢化嵌段供聚物 $A-B-A$ (其中 A 组份主要是聚合的乙烯基芳烃, B 组份氢化前主要是聚合的共轭二烯)进行接枝的反应而制备。 A 组份最好是聚苯乙烯,且应氢化至最终不饱和度大于初始不饱和度的 50%。 B 组份最好是聚 1,3-丁二烯或聚异戊二烯,且应氢化至不饱和度小于初始不饱和度的 10%,最好小于 5%可采用的单体包括含羟基的化合物,最好是丙烯酸羟基 C_1-C_{20} 烷基酯或甲基丙烯酸羟基 C_1-C_{20} 烷基酯,如丙烯酸 2-羟基乙酯。当然,也可采用混合单体以便得到接枝链中至少含两种不同单体的接枝共聚物(除原料聚合物链单体外)。

本发明所用的羧基官能化嵌段共聚物最好是通过将选择性氢化的 $A-B-A$ 型嵌段共聚物与不饱和一元羧酸或多元羧酸化合物(例如马来酸或其衍生物如马来酸酐)反应而制备。用来接枝的羧酸化合物是含最好至少一个烯属不饱和键的不饱和的一元羧酸和多元羧酸 (C_3-C_{10}) 和其酐、盐、酯、醚或其它取代衍生物。这类物质包括:马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、丙烯酸、丙烯酸多元醚、丙烯

酸酐、甲基丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、甲基富马酸、当归酸、马来酸酐、衣康酸酐及宁康酸酐。按照本发明,接枝到嵌段共聚物的优选单体是马来酸酐,马来酸,富马酸及其衍生物。

接枝反应由自由基引发剂引发,优选的引发剂是有机过氧化物。特别优选的过氧化物是2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧环乙烷)(*Lupersol* 101),二叔丁基过氧化物,2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化-3-己烷(*Lupersol* 130), α,α' -双叔丁基过氧化-二异丙基苯(*Valcup R*),或任何一种在主聚合物处理条件下半衰期短的自由基引发剂。这类化合物的完整目录是 *Modern Plastics* 1971,11月,P66-67。

接枝聚合物可含0.1-10% (优选0.2-5%(wt))的接枝单体以改善嵌段共聚物的粘合性并赋予其与异氰酸酯的反应性。下面的实施例表明,当含2%(wt)的羟基或羧基官能团时效果较好。所列数据表明了惊人的结果,即以马来酐官能化的聚合物比以丙烯酸2-羟基乙酯官能化的聚合物反应得更快。而常规化学将导致相反的结论。

本发明的氨基官能化嵌段共聚物的制备是首先形成上述羧基改性嵌段共聚物,然后使这个聚合物再和氨反应。这个反应是在和接枝反应相同的一类挤压装置上进行的。

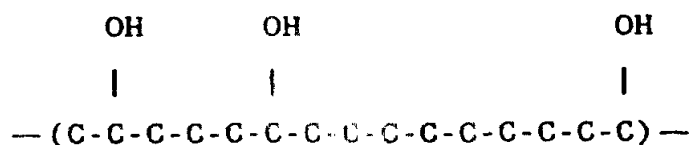
在其上欲加入氨基官能团的羧酸官能化的嵌段共聚物(苯乙烯嵌段)可通过与在极性反应稀释剂或极性反应稀释剂与惰性有机溶

剂(即不与反应中任何物质反应的溶剂)的混合液与液氨反应,接着加热使初始形成的铵盐基团转化成氨基甲酰基团的方法转化成含有氨基的甲酰胺官能化聚合物,正如 1990 年 3 月 30 日递交的悬而未决的共同转让的专利申请序列号 503,412 所述,该申请在这里作为参考并入本发明。在一个典型的过程中,羧酸官能化的嵌段共聚物被溶解在极性反应稀释剂中并与无水氨接触。氨宜以气体状态提供,在高达 10 巴(150 $psig$),最好高达 7 巴(100 $psig$)的压力通过聚合物溶液。氨一般在 10—60℃下加入并且在环境温度下以鼓泡的方式方便地加到聚合物溶液中。如果需要,可通过已知的技术如溶剂分离法或形成沉淀来分离在开始接触时产生的铵盐。然而,最好是不分离而在原地使该铵盐进一步反应成氨基甲酰基官能化的聚合物。这种转换可通过将该铵盐中间体加热至高温和高压而完成。然后,通过常规方法如选择性萃取或用甲醇或异丙醇等非溶剂沉淀,从反应混合物中分离出氨基甲酰基官能化聚合物。

本发明的氨基甲酰基官能化聚合物是平均具有大量的氨基甲酰基即 $-CONH_2$ 基作为聚合物分子的芳烃部分的芳环碳原子取代基的选择性氢化嵌段聚合物。可是,在与氨反应的条件下,相当大一部分羧基(一般大于 60%,经常大于 80%)将被转化成氨基甲酰基,从而使氨基甲酰基官能化的聚合物在每个大分子中平均含 5 至 16 个,通常为 8 至 15 个甲酰胺基,它们无规地分布于分子中的芳烃部分。

异氰酸酯交联:

异氰酸酯可通过与聚合物中的官能团反应来交联官能化的选择性氢化嵌段聚合物,羟基、羧基或氨基等官能团随机分布有聚合物中且优选分布在共轭二烯烃嵌段上。当约2%(wt)的丙烯酸羟乙酯被接枝到分子量为50,000的嵌段共聚物上时,每个分子上一般平均约含8个官能团。例如,官能化聚合物可用下式表示:

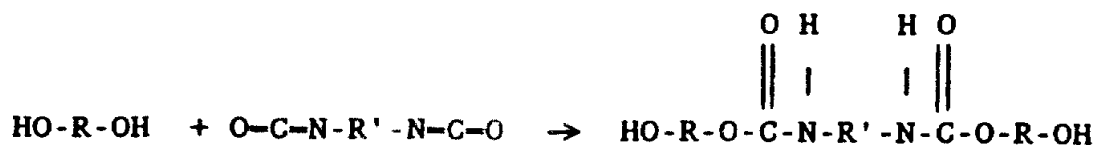


用例如下式表示的异氰酸酯

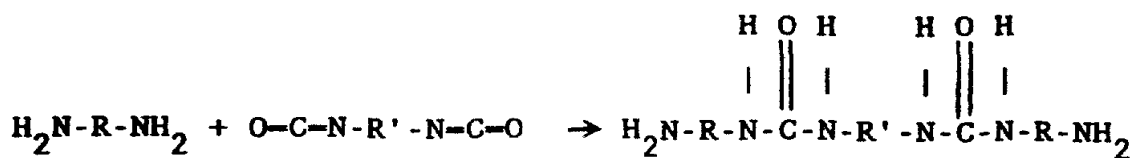


与官能化聚合物反应产生交联聚合物,反应可表示如下:

聚氨酯:



聚脲:



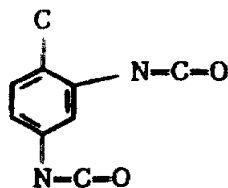
式中 R 为选择性氢化的嵌段共聚物。官能化聚合物和异氰酸酯的反应利用了标准聚氨酯和/或聚脲的化学理论。例如,见 *Journal of Coatings Technology*, Volume 59, number 749, 1987. 6. P63—72, T. A. Potter 和 J. L. Williams 等人的文章 “Coatings Based on Polyurethane Chemistry: An Overview and Recent Developments”。

单体异氰酸酯可用来交联官能化聚合物。常用以及商品化的单体异氰酸酯例举如下:

单体异氰酸酯

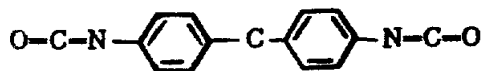
甲苯二异氰酸酯(TDI)

(MONDUR TD)

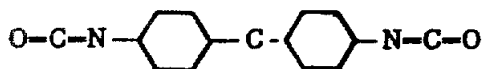


二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)

(MONDUR M)

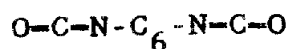


二环己烷甲烷二异氰酸酯



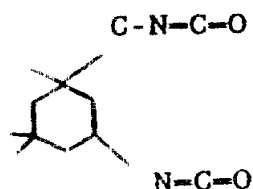
(HMDI)(DESMODUR W)

己烷二异氰酸酯(HDI)



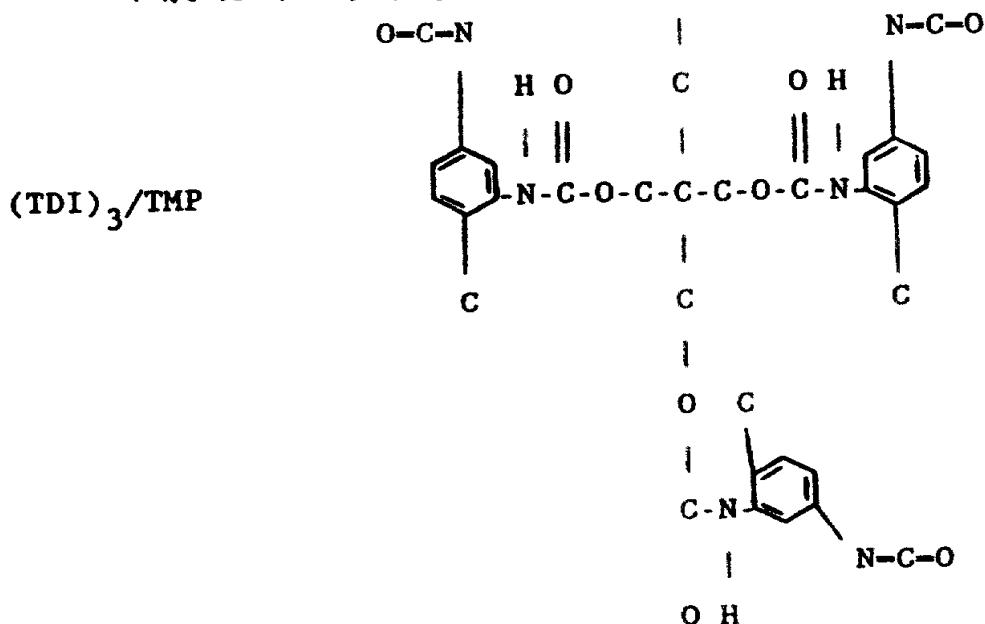
(DESMODUR H)

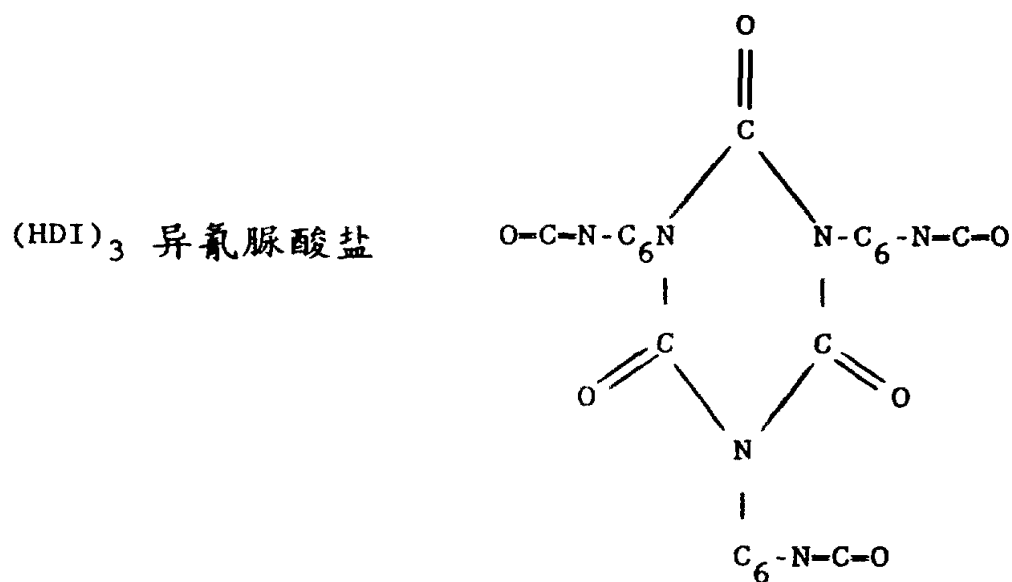
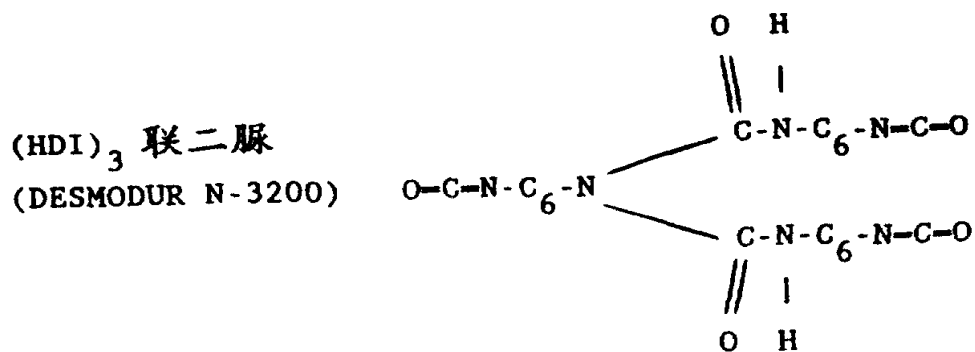
异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)



单体异氰酸酯具有剧毒的缺点。为了降低使用这类物质带来的问题,通常用异氰酸酯加合物代替单体异氰酸酯。这两种异氰酸酯都具有在室温下即可反应的优点。一般脂肪族异氰酸酯需用锡催化剂以加速反应。常用及商品化的异氰酸酯加合物例举如下:

异氰酸酯加合物:

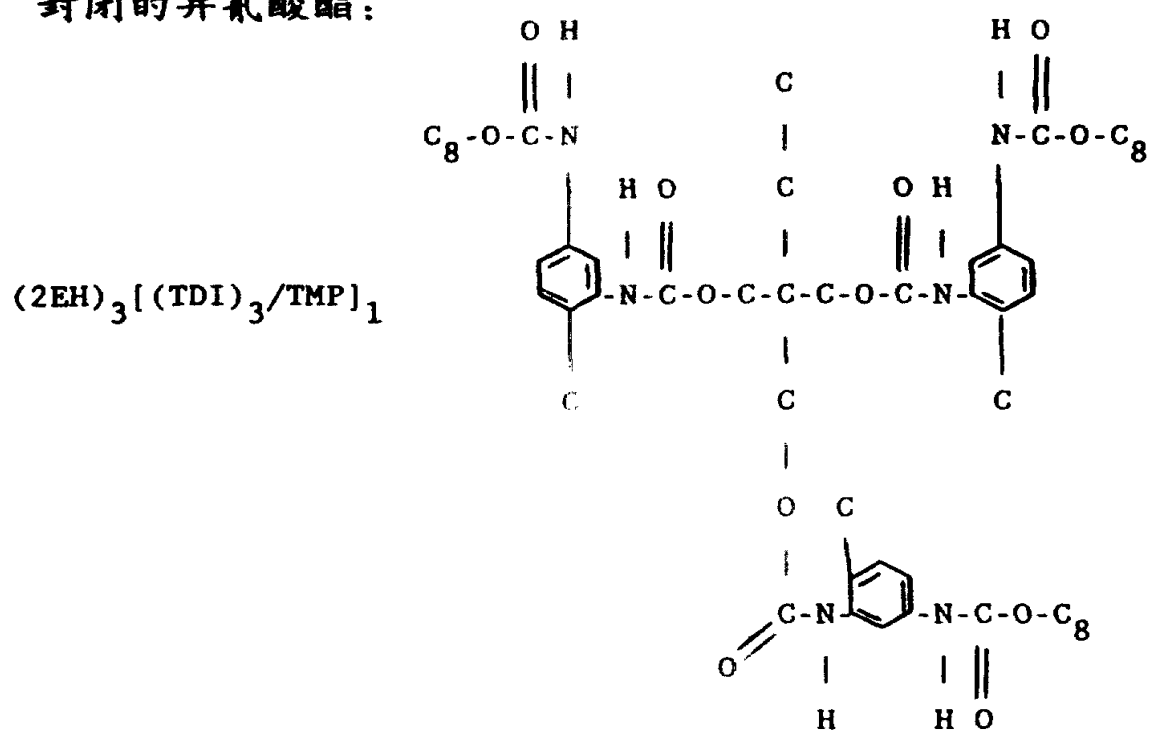




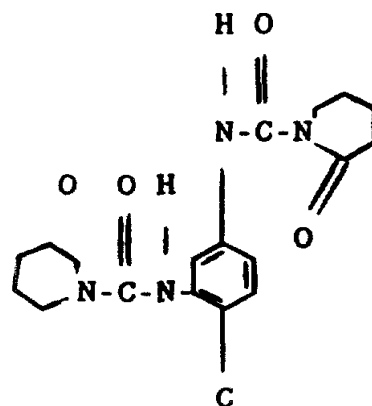
也可使用封闭的异氰酸酯。通过与挥发性的含羟基物质反应使异氰酸酯封闭以使其无法与官能化嵌段共聚物反应。加热时,异氰酸酯再生,这种方法在上述文章中有描述。这类封闭的异氰酸酯在如烘

烤涂料中有用。将涂料涂于将要被加热的底基上,受热的影响,封闭剂将离开涂层从而使官能化嵌段共聚物交联。常用及商品化的封闭的异氰酸酯例举如下:

封闭的异氰酸酯:

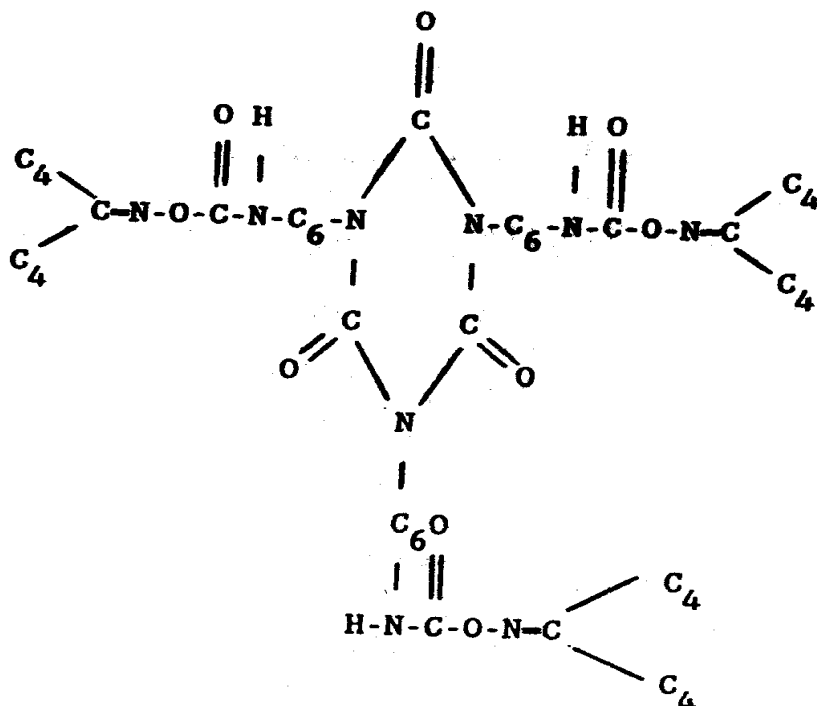


E-己内酰胺 /TDI
(DESMODUR BL1260)

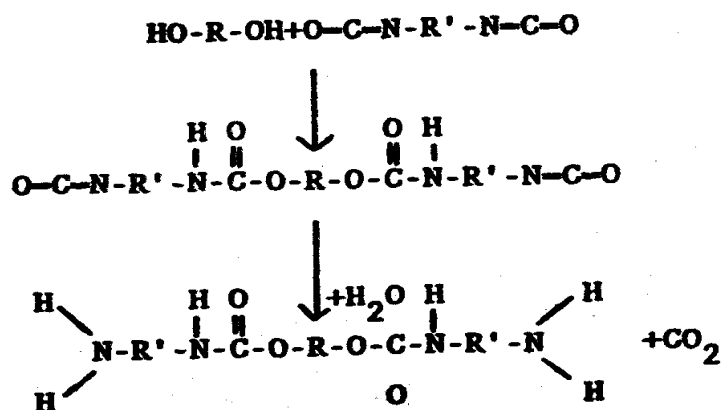


丁酮肟
异氰脲

/HDI



本发明的另一个具体实施方案是湿气固化的组合物。这种组合物对要求单一组份产品的涂料特别有用。应用时,在一定时间内。水将使其固化。官能化共聚物和大量过量的异氰酸酯反应,并不是象前面所述的那样使组合物的交联而是将其封闭。在这种湿气固化组合物中,必须采用单异氰酸酯,因为它不易交联。然后,组合物可在制成涂料或其他产品之前或之后,甚至制成之后很久与水接触,和水的接触可以简单地是与大气中的水接触。该组合物可固化而产生所需要的交联组合物。例如,反应可按下列方式进行:



本发明的交联物质可用于粘合剂(包括压敏粘合剂、压合式粘合剂,层压粘合剂以及装配粘合剂)、密封剂、涂料、薄膜(例如那些要求耐热和耐溶剂性的)及改性沥青等等。要想调配成满足特殊应用的操作需要的产品,除了官能化聚合物和异氰酸酯外,还要包括下列各类组分的组合物。

树脂:

在很多应用领域,特别是粘合剂和密封剂中常常需要加入与聚合物的橡胶状中间嵌段相配伍的粘合促进或增粘树脂。常用的增粘剂是 间戊二烯和 2-甲基-2-丁烯的二烯-链烯烃共聚物,其软化点为 95℃。该树脂可在市场上以 商品名 *Wingtack* 购买到,由 60%的戊间二烯、10%的异戊二烯、5%环戊二烯、15%2-甲基-2-丁烯和约 10%的二聚物通过阳离子聚合制备,见美国专利 3,577,398。其它增粘树脂可以是含 20—80%(wt)戊间二烯和 80—20%(wt)2-甲基-2-丁烯的树脂状共聚物。该树脂的环球软化点一般在 80—115℃之间。

本发明可采用的其它粘合促进树脂包括:氢化松香、松香酯、多萜烯、萜酚树脂和聚混合烯烃、低软化点树脂和液体树脂。液体树

脂的实例之一是 *Hercules* 公司生产的 *Adtac LV* 树脂, 为了获得良好的热—氧化及颜色稳定性, 优选的增粘树脂应是饱和树脂, 如氢化环戊二烯树脂, 如 *Exxon* 公司生产的 *Escorez* 5000 系列树脂 (*Escorez* 为其商标), 或氢化的聚苯乙烯树脂或聚 α -甲基苯乙烯树脂, 如 *Hercules* 公司制造的 *Regalrez* 树脂 (*Regalrez* 为其商标)。粘合促进树脂的用量为每 100 份橡胶 (*phr*) 中加 10—400 份 (*wt*), 优选 20—350 份 (*wt*)。特殊增粘剂的选择在很大程度上依赖于在相应粘合组合物中适用的特殊聚合物。

一般可采用芳香族嵌段可配伍的树脂。配伍性的判断方法见美国专利 3,917,607。通常, 该树脂应具有 (用环球仪按照 *ASTM E—28* 法测定的) 高于 100°C 的软化点。也可采用具有高、低软化点的芳位嵌段可配伍的树脂的混合物。有用的树脂包括苯并咪唑—茛树脂、聚苯乙烯树脂, 乙烯基甲基— α -甲基苯乙烯共聚物及聚茛树脂。最佳者为苯并咪唑—茛树脂。芳烃嵌段可配伍的树脂的用量为 0—200 *phr*。

增塑剂:

本发明的粘合剂组合物可以含增塑剂, 如橡胶填充增塑剂或复合油。在这一技术中, 橡胶复油是熟知的一类, 包括高度饱和油和高芳烃含量的油。优选的增塑剂是高度饱和油, 如 *Arco* 公司生产的 *Tufflo* 6056 和 6204 油 (*Tufflo* 为其商标) 和操作油如 *shell* 公司生产的 *shellflox* 371 油 (*Shellflox* 为其商标)。加入到本发明组

合物中的橡胶复合油的量为 0—约 500 phr , 优选的为 0—100 phr , 最优选 0—60 phr 。

填料

涂料配方中可含有各种填料和颜料。特别对于室外涂料, 填料的加入不但产生所需的效果, 还可提高涂料的性能如耐气候性。可以采用多种填料。适当的填料包括碳酸钙, 粘土, 滑石粉, 氧化锌, 二氧化钛等。填料的用量通常是除去溶剂部分的涂料的 0—65%, 其用量依赖于填料的类型和涂料的用途。特别优选的填料是二氧化钛。

溶剂:

如果以溶液状态应用涂料, 那么涂料中的有机部分应溶解在某一溶剂或混合溶剂中, 可选用的芳香烃溶剂如甲苯, 二甲苯或 *Shell Cyclo Sol* 53。如果需要, 可使用芳香烃溶剂和极性溶剂组成的混合溶剂以获得低粘度。适合的极性溶剂包括酯类如醋酸异丙酯, 酮类如甲基异丁基酮和醇类如异丙醇。极性溶剂的用量取决于所选择的极性溶剂和选择性氢化嵌段共聚物上官能团的含量。一般选用的极性溶剂的量占混合溶剂量量的 0—50% (wt)。

稳定剂:

配方中可加入抗氧化剂和紫外线抑制剂以防止制备及使用过程中由于氧化和暴露于日光下产生的降解。由于不同的聚合物具有不同的降解机理, 因此采用混合型稳定剂经常更有效。

上述稳定剂中抗氧化部分的主要组分为受阻酚类抗氧化剂。这类商品化的抗氧化剂的例子有 *ETHANOX 330* (*Ethyl Corporation* 生产), *CYANOX 2246* (*American Cyanamid* 生产) 以及 *IRGANOX 1010* (*Ciba-Geigy* 生产)。配方中也可包括各种辅助抗氧化剂和协同剂, 例如, 二烷基二硫代氨基甲酸锌如 *BUTYL ZIMATE* (*Vanderbilf* 公司生产), 亚磷酸盐类如 *WESTIN 618* (*General Electric* 生产), 和含硫化合物如二硫代二月桂基二丙酸酯, *CYANOX LTDP* (*Amamican Cyanamid* 生产)。配方中抗氧化剂的含量一般为 0.05%—5% (wt)。

上述稳定剂中的紫外线抑制剂通常由紫外线吸收类型的化合物和受阻胺光稳定剂的混合物组成。典型的吸收类型紫外线抑制剂包括苯基酮类如 *CYASORB UV531* (*Amamican Cyanamid* 生产) 以及苯并三唑类如 *TINUVIN P* 和 *TINUVIN328* (均由 *Ciba Geigy* 生产)。典型的受阻胺是稳定剂包括 *TINUVN770* (*Ciba Geigy* 生产) 和 *SANDUVOR3056* (*Amamican Cyanamid* 生产)。也可采用含有金属的紫外线抑制剂, 如含镍的紫外线抑制剂 *CYASORB UV 1084* (*Amamican Cyanamid* 生产)。这些紫外线抑制剂在配方中一般含 0.05%—10% (wt)。

保护性颜料和填料也可改善其抗日光降解的性能, 其例子包括碳黑、氧化锌和二氧化钛。

沥青被广泛用于生产铺路材料或其它用途。尽管这种材料用途

广泛,但其物理性能方面的某些根本缺陷是亟待改进的。用苯乙烯—橡胶嵌段共聚物可以显著改善沥青的热和机械性能。

已经发现,本发明的官能化嵌段聚合物通过将其用异氰酸酯交联及与沥青混合能够改善沥青材料的物理性能。地沥青中可能含有天然存在的或由矿物油衍生的地沥青组分。裂解过程产生的石油衍生物,沥青和低温焦油可用作沥青组分,以及各种沥青的共混物。适当的组合物实例包括蒸馏或直馏沥青,沉淀沥青即丙烷沥青,氧化沥青及混合物。其它适当的沥青组合物包括一种或几种沥青和填充剂如石油提取液的混合物,例如芳烃提取物,馏分或残余物或油。这里优先选用可配伍的沥青,可配伍的沥青是那些能混合而在放置时不产生相分离的沥青。交联的官能化嵌段共聚物占全部沥青/聚合物组合物的 1—35% (wt)。

下面实施例说明采用本发明的方法制备的交联组合物,但本发明不局限于所描述的特定的化合物和加工步骤。

制备及评价程序

正如在聚氨酯工艺中熟知的那样,必须小心地使反应物与水隔绝,因为水可以和异氰酸酯反应,从而改变异氰酸酯与羟基、羧基或氨基官能化聚合物的 NCO/OH 的化学计量比。所以,本文实施例中,官能化聚合物先在真空烘箱中于 120℃ 干燥 2 小时。然后将聚合物溶解在溶剂中,再向溶液中加入 *MOL SIEVE 4A* (*UOP* 出品),将溶液搅拌过夜后除去分子筛。按配方比例加入异氰酸酯,迅速制

备测试样品。

当在粘合剂,涂料或密封剂中使用这些交联型组合物时,应用的方法,涂层的厚度及所用底基的类型、干燥/固化过程和用于评价产品的性能测试等与其应用的场合密切相关。本制备中仅使用通常适用的筛选试验来评价这些组合物效用而不着眼于特殊目的的应用。

官能化的 *SEBS* 聚合物以 15—25% 的固含量溶解在溶剂中,按不同的羟基/异氰酸酯摩尔比向等分溶液中加入适当的异氰酸酯。用刮刀将组合物涂在适当的底基上。本制备中,所有涂层都在 25℃ 下干燥。

透明性—以约 2 密耳(*mil*)的干膜厚度(*DFT*)将涂料涂在钢板上(*QD412* 板,*Q-Panel Corp.* 制造)。在 25℃ 下干燥/固化两周后,通过目测检查判断薄膜的混浊性和透明性,良好的透明性表明该特定的异氰酸酯和官能化 *SEBS* 聚合物之间具有良好的配伍性。在很多应用场合下,不需要透明性这一指标,因此,这时也可参考考虑那些产生混浊或不透明薄膜的异氰酸酯。这可以着着色产品或与沥青的共混物。然而在有些应用场合,需要高的透明性,这时,只有配伍的异氰酸酯才能予以考虑。对透明性有要求的应用场合的例子有:透明面漆、透明密封剂和嵌缝胶,以及用于印刷薄膜或薄片的粘合剂。

零—*T* 弯曲—以 2 ml 涂层干膜厚度将涂料涂在 25 ml 厚的

QD412 钢板上。于 25℃ 下干燥/固化两周后,将涂层金属在金属面朝金属面,而涂层面朝外的状况下弯曲。放大观察被弯曲部分的涂层,检查其龟裂程度及粘附性损失。该法是涂层柔韧性及粘附性的量度。

抗溶剂性—将涂料以 2mil 干膜厚度涂于铝板(A412 板,2—*Panel Corp* 制造)上,于 25℃ 下干燥/固化两周。然后,将涂有涂料的铝条浸在甲苯中,浸泡一夜后,取出铝条,评价在甲苯中溶胀的涂层的凝胶结构。“差”评价表示涂层不耐溶剂,仅在溶剂中溶解;“一般”的评价表示涂层仅具有松散的凝胶结构但在甲苯中仅以较差的粘合性粘附于铝片上。“好”的评价表示涂层仍具有相当紧密的凝胶结构且浸泡在甲苯中能很好地粘附在铝片上。这种试验模拟了当粘合剂或涂料暴露于烃类溶剂如汽油中时其保持完整和粘附性的能力。

固化速率—将涂料 2mil 的干燥厚度涂于 1mil 的聚酯薄膜上(MYLAR 薄膜,*DuPont* 生产)。于 25℃ 测定凝胶含量随干燥/固化时间的变化。凝胶含量是经干燥/固化一定时间后,涂层物质中不溶于甲苯的分数(表示为 %wt)。为确定凝胶含量,称取 2×3 英寸的涂层聚酯薄膜,在甲苯中提取出不固化的物质,干燥再称重,在校正了未涂覆聚酯薄膜和非官能化材料的重量后,计算凝胶含量。

实施例 1:羟基官能化 SEBS 聚合物的制备

本实施例中,采用商品化的选择性氢化嵌段共聚物,KRA-

TON G1652 橡胶 (KRATON 为其商标, Shell Chemical Company 销售的一种 S-EB-S 嵌段共聚物) 来制备官能化嵌段共聚物。羟基官能化嵌段共聚物的制备是按照美国专利 4,578,429 所述的过程, 采用双螺杆挤出机, 在 0.2% (wt) 2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧环己烷 (LUPERSOL 101, Pennwalt Corp. 生产) 存在下, 使 KRATON G1652 与 3.0% (wt) 的丙烯酸羟基乙酯 (HEA) 熔融反应。

生成的羟基官能化 SEBS 聚合物的结构尚未能明确地表征。可能每个位置可加一个羟基或一个位置可加几个。然而。资料表明, 确有约 2% (wt) 的 HEA 接枝到了聚合物的橡胶嵌段上。在橡胶上进行接枝反应的位置及在每一位置上反应的 HEA 链节数目都未确定。尽管还缺乏这种聚合物确切结构描述, 但已经得出这种聚合物中羟基的当量是 5800g 羟基官能化 SEBS 聚合物/每摩尔羟基。

实施例 2. 羟基官能化 SEBS 聚合物的制备

羟基官能化 SEBS 聚合物的制备是按照美国专利 4,578,429 所述过程, 采用双螺杆挤出机, 在 0.2% (wt) 的 LUPERSOL

101 存在下, 使熔融状态的 KRATON G1652 与 3% 的马来酸酐反应而进行的。生成的马来酸聚合物含 2% (wt) 的接枝到 SEBS 聚合物上的马来酸酐。当暴露于空气中时, 水使酐环打开, 产生羧基官能化 SEBS 聚合物。目前仍然无法确定这种聚合物的确切结构。然而测得了聚合物的羧基当量为 2500g 羧酸官能化 SEBS 聚合

物/每摩尔羧基。

实施例 3. 用三官能度异氰酸酯固化官能化 *SEBS* 聚合物

将三官能度芳族异氰酸酯 *MONDUR CB-60* (*Mobay* 生产), 或三官能度脂族异氰酸酯 *DESMODUR N-3200* (*Mobay* 生产) 和实施例 1 中的羟基官能化 *SEBS* 聚合物或实施例 2 中的羧基官能化 *SEBS* 聚合物混合制备两组份涂料, 室温固化。其性能见表 1—4。

表 1 和表 3 的透明性结果表明, 芳族异氰酸酯和羟基官能化 *SEBS* 只有有限的配伍性, 的羧基官能化 *SEBS* 有较差的配伍性, 特别是在高 $-NCO$ 浓度下。因此芳族异氰酸酯只可用于不要求透明的产品上。零(*Zero*)—*T* 弯曲试验表明芳族异氰酸酯与两种聚合物得到的涂料都具有极好的柔韧性和粘附性; 同羟基官能化的 *SEBS* 组成的涂料的抗溶剂性良好, 而同羧基官能化 *SEBS* 组成的涂料的抗溶剂性刚一般。

表 2 和表 4 透明性的结果表明: 与芳族异氰酸酯相比, 脂肪异氰酸酯与羟基官能化 *SEBS* 具有极好的配伍性, 且同羧基官能化 *SEBS* 的配伍性则更好。含脂肪族异氰酸酯和羟基官能化 *SEBS* 的涂料, 具有极好的透明性, 特别适合要求透明的应用场合。零—*T* 弯曲试验结果表明脂肪族异氰酸酯也使涂层具有极好的柔韧性和粘附性。同羧基官能化的 *SEBS* 组成的涂料在所研究的全部的 $OH/-NCO$ 范围内, 都具有良好的抗溶剂性。然而同羟基官能化

SEBS 组成的涂料, 只在高 $-NCO/-OH$ 此时抗溶剂性提高。

实施例 4. 用三官能度异氰酸酯固化的 **EB** 二醇的现有技术

在专利文献中已经知道羟基官能化氢化聚丁二烯 ($-OH$ 官能化 **EB**) 二醇以及在聚氨酯中其与异氰酸酯的使用。为区别本发明中的用异氰酸酯固化的官能化 **SEBS** 嵌段共聚物和现有技术的异氰酸酯固化官能化 **EB** 均聚物, 我们试验了每端带有一个伯羟基的分子量为 2000 的商品氢化聚丁二烯。所用 $-OH$ 官能化 **EB** 二醇为 **POLYTAIL HA** (**Mitsubishi** 生产)。通过和实施 3 中采用的两种三官能度异氰酸酯混合可得两种组份涂料, 在室温下固化测试, 结果见表 5 及表 6。

表 5 所列透明性结果表明在全部 $-OH/-NCO$ 范围内, $-OH$ 官能化 **EB** 二醇和三官能度芳族异氰酸酯 **MONDUR CB-60** 配伍性较差。固化涂层良好的抗溶剂性说明 **MONDUR CB-60** 确实和二醇中的羟基反应, 从而固化形成良好的凝胶网络结构。然而, 不象实施例 3 的涂层那样基本无粘性, 即使经过两周固化, 用 **EB** 二醇制备的涂层仍然保持很粘。这一涂层的离粘性表明, 它不适合作为涂料, 因此, 没有测成这些样品的零 $-T$ 弯曲性能。

表 6 的透明结果表明: **EB** 二醇同脂肪族三官能度的异氰酸酯 **DESMODUR N-3200** 具有相当好的配伍性, 涂层固化两周后良好的耐溶剂性表明, 脂肪族异氰酸酯在 **EB** 二醇固化形成交联网状结构时确实很有效。然而, 涂层也是太软且发粘, 不适合作为涂料,

所以没有测这些样品的零— T 弯曲性能。

实施例 5—固化速度

由羟基官能化 *SEBS* (实施例 1) 或羧基官能化 *SEBS* (实施例 2) 同三官能度脂肪族异氰酸酯 (*DESMODUR N-3200*) 以 1/1 的 $-OH/-NCO$ 比分别制得两组分涂料, 室温下固化, 官能化 *SEBS* 聚合物和异氰酸酯混合后, 在不加催化剂和加 0.1% (wt) 的二月桂酸二丁基锡 (*BAYSILONE 162*, *Mobay* 生产) 的情况下, 通过定时测定涂层中凝胶的含量来确定固化速度。

表 7 的结果表明, 在无催化剂的情况下, 含羟基官能化 *SEBS* 的涂层固化很慢, 涂料在底基上七天后, 约有一半的羟基官能化 *SEBS* 分子仍未固化。令人惊奇的是, 羧基官能化的 *SEBS* 在无催化剂时固化得非常快。涂层涂覆一天后, 一半以上的羧基已经固化。结果表明, 在催化剂存在下, 羟基官能化和羧基官能化的 *SEBS* 固化都很快。涂覆 1 天后一半以上的 *SEBS* 分子均已固化且七天后凝胶含量很高。

实施例 6. 用双官能度异氰酸酯固化的羟基官能化 *SEBS*

用实施例 1 的羟基官能化 *SEBS* 聚合物同三种不同的双官能度异氰酸酯在不同的 $-OH/-NCO$ 比下反应以制备两组份涂料, 室温固化, 所用异氰酸酯是一种芳族异氰酸酯 (*MONDUR M*), 两种脂肪族异氰酸酯 (*DESMODUR W* 和异佛尔酮二异氰酸酯)。 *MONDUR M* 是 *Mobay* 生产的二苯甲烷二异氰酸酯。

(MDI)。DESMODUR W 是二环己烷甲烷二异氰酸酯(HMDI), 亦为该公司生产。异佛尔酮二异氰酸酯由 Huls 生产。脂肪族二异氰酸酯中, 加入用量为异氰酸酯量 0.05%(wt)的二月桂酸二丁基锡催化剂。比较了涂料的透明性, 固化时间以及获得从一般到良好的抗溶剂性的固化时间。结果见表 8—10。

表 8 的结果表明, 芳族异氰酸酯如 MDI, 在固化羟基官能化聚合物时非常有效。在 NCO/OH 比为 0.5 的条件下制备的涂料需用 2 天的时间充分固化以获得良好的抗溶剂性能。当 $-NCO/-OH$ 比为 1—3 的情况下制备的涂料只需 1 天即可固化以获得良好的抗溶剂性能。定性地观察到, 这些涂层在浸入甲苯后涂膜仍能良好地粘附在铝片上, 证明 MDI 固化的涂层具有良好的粘附性。但是, 随 MDI 用量的增加, 涂层的混浊性增高。因此, MDI 不适用于要求透明的粘合剂、密封剂或涂料。

用两种脂肪族异氰酸酯 HMDI 和 IPDI 研究所得的结果见表 9 和表 10。结果表明, 两种异氰酸酯和羟基功能化 SEBS 组成的涂料都能得到透明的涂层, 说明两种异氰酸酯都和聚合物有良好的相配伍, HMDI 和 IPDI 对于聚合物的固化都很有效, 尽管在相同的催化剂用量下, 与由 MDI 组成的涂料相比, 达到一般的耐溶剂性需更长的固化时间。定性地观察到, 不象由 MDI 组成的涂料, 在甲苯浸泡后仍对铝片有良好的粘结性, 由 HMDI 和 IPDI 组成的涂料固化后, 虽然能形成好的凝胶结构, 但对铝的粘附性差。因此,

***HMDI* 和 *IPDI* 特别适用于要求透明但只要求中等粘附性的粘合剂,密封剂及涂料中。**

表 1

组合物, % w	1	2	3	4	5
-OH 官能化 SEBS	25	24.7	24.6	24.5	24.4
MONDUR CB-60		1.4	1.7	2.1	2.6
甲苯	75	73.9	73.7	73.4	73
-OH/-NCO 比	-	1/.8	1/1	1/1.25	1/1.5
25°C 固化二周后钢片上涂料的性能					
透明性	透明	很混	很混	很混	很混
零-T 弯曲性	合格	合格	合格	合格	合格
耐溶剂性	差	好	好	好	好

表 2

组合物, % w	1	2	3	4	5
-OH 官能性 SEBS	25	24.8	24.8	24.8	24.7
DESMODUR N-3200		0.6	0.8	1.0	1.2
BAYSILONE 162		0.0006	0.0008	0.0010	0.0012
甲苯	75	74.5	74.4	74.3	74.1
-OH/-NCO 比	-	1/0.8	1/1	1/1.25	1/1.5
25°C固化二周后钢片上涂料					
的性能					
透明性	透明	透明	透明	透明	透明
零-T弯曲性	合格	合格	合格	合格	合格
耐溶剂性	差	一般	一般	好	好

表 3

组合物, % w	1	2	3	4	5
-COOH 官能化 SEBS	25	24.2	24.0	23.7	23.5
MONDUR CB-60		3.3	4.1	5.1	6.0
甲苯	75	72.5	71.9	71.2	70.5
-OH/-NCO 比	-	1/0.8	1/1	1/1.25	1/1.5
25°C 固化二周后钢片涂料的性能					
透明性	透明	很混	很混	不透明	不透明
零-T 弯曲性	合格	合格	合格	合格	合格
耐溶剂性	差	一般	一般	一般	一般

表 4

组合物, % w	1	2	3	4	5
-COOH 官能化 SEBS	15	14.9	14.8	14.8	14.7
DESMODUR N-3200		0.9	1.2	1.5	1.7
BAYSILONE 162		0.0009	0.0012	0.0015	0.0017
甲苯	85	84.2	84.0	83.8	83.5
-OH/-NCO 比	-	1/0.8	1/1	1/1.25	1/1.5
25℃固化二周后钢片上涂料的性质					
透明片	透明	透明	混浊	很混	很混
零-T弯曲性	合格	合格	合格	合格	合格
耐溶剂性	差	好	好	好	好

表 5

组合物, % ^w	1	2	3	4	5
-OH 官能化 EB	60	50.3	48.3	46.0	44.0
MONDUR CB-60		16.2	19.5	23.3	26.7
甲苯	40	33.5	32.2	30.7	29.3
-OH/-NCO 比	-	1/0.8	1/1	1/1.25	1/1.5
25°C固化2周后钢片上涂料的性能					
透明性	透明	不透明	不透明	不透明	不透明
零-T弯曲性			太粘未测		
耐溶剂性	差	好	好	好	好

表 6

组合物, % w	1	2	3	4	5
-OH 官能化 EB	60	55.2	54.1	52.8	51.6
DESNODUR N-3200		8.0	9.8	12.0	14.0
BAYSILONE 162		0.008	0.010	0.012	0.014
甲苯	40	36.8	36.1	35.2	34.4
-OH/-NCO 比		1/0.8	1/1	1/1.25	1/1.5
25°C 固化 2 周后钢片上涂料的性能					
透明性	透明	微混浊	微混浊	微混浊	微混浊
零-T 弯曲性			太粘未测		
耐溶剂性	差	好	好	好	好

表 7

组合物, % w	1	2	3	4
-OH 官能化 SEBS	19.88		19.88	
-COOH 官能化 SEBS		19.69		19.69
DESMODUR N-3200	0.62	1.55	0.62	1.55
BAYSILONE 162			0.0006	0.0015
甲苯	79.51	78.76	79.51	78.76
25°C 下涂覆材料的凝胶量				
1 天后	0	59	52	59
2 天后	9	63	58	63
4 天后	33	66	67	68
7 天后	41	79	79	78

表 8

组合物, % w	1	2	3	4	5
-OH 官能化 SEBS	19.94	19.94	19.88	19.83	19.77
MONDUR M (MDI)	0.28	0.43	0.66	0.87	1.28
二甲苯	79.84	79.63	79.47	79.30	79.95
摩尔比 -NCO/-OH	0.5	1	1.5	2	3
铝板表面	微混浊	微混浊	混浊	很混浊	很混浊
干涂层透明性					
25°C下涂层获很良好的耐					
溶剂性所需固化时间					
(天)	2	1	1	< 1	< 1

表 9

组合物, % w	1	2	3	4	5
-OH 官能化 SEBS	19.94	19.92	19.86	19.81	19.73
DESNODUR W (HMDI)	0.22	0.45	0.68	0.89	1.33
BAYSILONE 162	0.00012	0.00022	0.00033	0.00043	0.00067
二甲苯	79.84	79.63	79.47	79.30	78.95
摩尔 -NCO/-OH	0.5	1	1.5	2	3
铝板上干涂层的透明性	透明	透明	透明	透明	透明
25°C 达到良好耐溶剂性					
所需固化时间 (天)	7	4	2	2	2

表 10

组合物, % w	1	2	3	4	5
-OH 功能化SEBS	19.98	19.90	19.88	19.86	19.79
异佛尔酮二异氰酸酯	0.18	0.39	0.57	0.76	1.13
BAYSILONE 162	0.00010	0.00018	0.00029	0.00037	0.00056
二甲苯	79.84	79.72	79.55	79.38	79.08
摩尔 -NCO/-OH	0.5	1	1.5	2	3
铝板上干涂层透明性	透明	透明	透明	透明	透明
25 °C 下达到良好耐溶剂性					
所需固化时间 (天)	4	4	4	4	2