



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103172787 A

(43) 申请公布日 2013.06.26

(21) 申请号 201210557001.7

(22) 申请日 2012.12.20

(30) 优先权数据

102011089367.9 2011.12.21 DE

(71) 申请人 德莎欧洲公司

地址 德国汉堡

(72) 发明人 A. 普伦泽尔

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 王国祥

(51) Int. Cl.

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

C09J 133/08 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

具有高的摩尔质量和窄的摩尔质量分布的压敏粘合剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及制备具有高的摩尔质量与窄的摩尔质量分布的组的压敏粘合剂 (PSA) 的方法, 还涉及因此制备的 PSA, 具体是基于聚丙烯酸酯的 PSA。已经出乎预料地发现, 具有高的摩尔质量和窄的摩尔质量分布的聚合物 (更具体而言具有高的摩尔质量和窄的摩尔质量分布的聚丙烯酸酯) 可具体在双自由基引发剂的存在下通过 RAFT 工艺杰出地制备, 所述引发剂经历热环化形成双自由基, 这些聚合物适用于用作高剪切强度的 PSA。

1. 制备压敏粘合剂的方法, 通过以下步骤进行

将包含一种或多种单体的初始反应进料在至少一种自由基引发剂的存在下进行受控的自由基聚合反应, 制备至少一种聚合物,

其特征在于

使用至少一种环状 1, 4- 双自由基作为自由基引发剂, 该环状 1, 4- 双自由基通过含有至少两个不饱和的 C-C 键的化合物 (“形成双自由基的化合物”) 的环化反应产生,

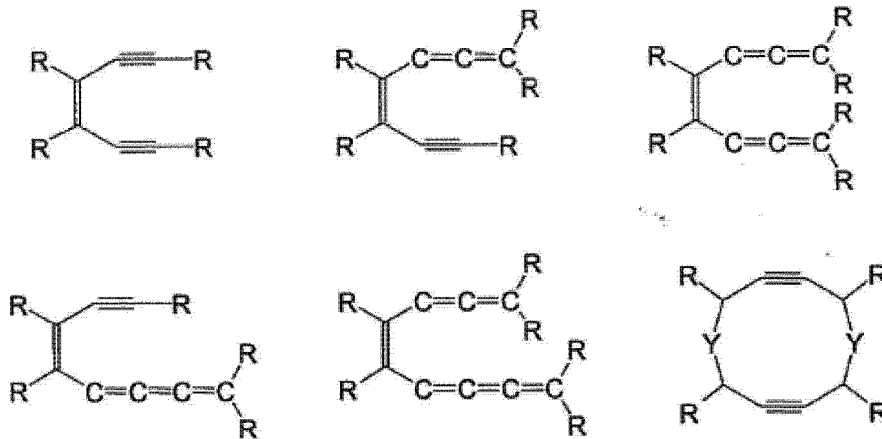
该聚合反应在至少一种链转移剂 (“聚合调节剂”) 的存在下进行。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于

产生环状 1, 4- 双自由基的化合物选自烯二炔、烯炔丙二烯、烯二丙二烯、烯炔累积多烯、烯丙二烯累积多烯和环状二炔。

3. 权利要求 2 的方法, 其特征在于

产生双自由基的化合物选自:



其中基团 R 各自彼此独立地选自氢、烷基、烷氧基、硫代烷基、磺基烷氧基、烷氧羰基、羰基氨基烷基, 其中 Y 彼此独立地选自氧、硫、氮、烷基胺、含硫基团、含磷基团。

4. 前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于

使用至少一种含有至少一个官能团 S-C=X 的化合物作为链转移剂, 其中 X=S、O 或 N。

5. 权利要求 4 的方法, 其特征在于

所述链转移剂选自二硫代羧酸酯、二硫代碳酸酯、二硫代氨基甲酸酯、三硫代碳酸酯、亚氨基二硫代碳酸酯和黄原酸酯 (“RAFT 链转移剂”)。

6. 前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于所述初始反应进料包含至少一种基于丙烯酸酯的单体, 更具体而言, 丙烯酸、甲基丙烯酸、一种或多种丙烯酸酯和 / 或一种或多种甲基丙烯酸酯。

7. 前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于

形成双自由基的化合物的物质的量 n_1 与链转移剂 (“聚合调节剂”) 的物质的量 n_R 之比 V 在 $2 \leq V \leq 64$ 范围内, 优选 $3 \leq V \leq 32$, 非常优选 $4 \leq V \leq 16$ 。

8. 前述权利要求中任一项的方法, 其特征在于

所得到的基于丙烯酸酯聚合物用作粘合剂或者进一步加工成粘合剂。

9. 权利要求 8 的方法, 其特征在于

所述粘合剂是压敏粘合剂。

10. 包含基础聚合物组分的压敏粘合剂,所述基础聚合物组分进而包含至少一种聚合物,所述至少一种聚合物的重均摩尔质量 $M_w \geq 450000\text{g/mol}$,多分散性 $PD \leq 5$,其特征在于所述聚合物在聚合物主链中包括环状结构要素。

11. 权利要求 10 的压敏粘合剂,其特征在于
所述环状结构要素选自

-5 元环、

-6 元芳环、

- 稠合的芳香性系统,

- 具有延伸越过桥键的共轭 π 系统的杂元素取代的二环 [4. 4. 0] 癸二烯,更具体而言 4, 9- 杂元素取代的二环 [4. 4. 0] 癸 -1, 6- 二烯。

12. 权利要求 10 或 11 的压敏粘合剂,其特征在于在聚合物链中包括环状结构要素的至少一种聚合物还具有至少一个基团 $S-C=X$,其中 $X=S, O$ 和 / 或 N 。

13. 权利要求 10-12 中任一项的压敏粘合剂,其可根据权利要求 1-9 中任一项的方法制备。

具有高的摩尔质量和窄的摩尔质量分布的压敏粘合剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备具有高的摩尔质量与窄的摩尔质量分布的组的压敏粘合剂 (PSA) 的方法, 还涉及由此制备的 PSA, 具体基于聚丙烯酸酯的 PSA。

背景技术

[0002] 对于高端工业应用, 更具体地, 包括作为粘合剂、压敏粘合剂或热封组合物的应用, 所使用的系统包括聚丙烯酸酯, 后者发现非常适合于这些应用领域中日益增长的需要。

[0003] 因此, 要求粘合剂组合物具有良好的粘性 (tack), 但是还必须满足剪切强度方面的苛刻要求。同时, 还必须具有良好的加工性能, 所述加工性能具体地包括将这些组合物涂覆到载体材料上的高度适用性。具体地, 这通过具有高摩尔质量、高极性并随后有效交联的聚丙烯酸酯而实现。而且, 能够制备透明的且具有天候老化稳定性 (weathering stability) 的聚丙烯酸酯。

[0004] 聚合物的内聚性以及因此由其制备的 PSA 的剪切强度主要由摩尔质量决定并且可通过产生物理或化学网络得到提高。然而如此聚合物在制备压敏胶粘带期间保持可从溶液或从熔体中涂覆, 它必须首先在非交联状态下涂覆, 交联仅仅发生在后续步骤中。使用化学交联剂可进而导致在加工过程中的使用寿命问题, 或者交联 (尤其在低温时) 在某些情形中是非常缓慢的, 由于这些原因, 一开始就使用具有高摩尔质量的聚合物是有利的, 从而最小程度地使用所需交联剂量。

[0005] 摩尔质量分布的宽度也对聚合物的加工和性质产生影响。例如, 窄的摩尔质量分布的一个效果是由于链的较好的均匀性有相对窄的热软化范围的优点, 这在熔融加工中是尤其令人期望的。此外, 对于给定的摩尔质量, 窄的分布限制了低分子质量链的份额, 从而使其可能提高内聚性以及拉伸强度。

[0006] 对于可熔融加工的 PSA, 因此尤其期望产生一方面具有高的平均摩尔质量另一方面又具有窄的摩尔质量分布 (多分散性) 的聚合物。

[0007] 聚丙烯酸酯 PSA 通常通过自由基聚合制备。存在广泛多种能够实现高的摩尔质量的方式, 其中低反应温度、高单体浓度和低的引发剂浓度是最经常提及的, 例如如 US5, 100, 980A 中所述。由于高单体浓度难以在强放热反应中操纵, 以及由于反应温度仅可借助于强烈冷却来降低, 因此, 低的引发剂浓度是制备具有高的摩尔质量的聚合物的最容易实施的方法。

[0008] 乙烯基单体的自由基聚合通常通过过氧化物或者偶氮引发剂引发, 如 D. B. Priddy 等人在 Adv Polym. Sci. 1994, 111, 67 中所述。对于过氧化物, 通常已知的是, 出于安全操作考虑, 由于其引起的潜在危险, 它们用惰性化合物诸如减敏剂 (phlegmatizer) 稀释, 如 US5, 347, 055 中所述。这些减敏剂在一些情形中可影响自由基聚合进而构成聚合物成品中的杂质。另一方面, 偶氮引发剂不是非常有效的, 并且由于与过氧化物相比增大的接枝效率因而导致摩尔质量分布变宽。

[0009] 双自由基引发剂早在 Borsig 等人在 Collect. Czech. Chem. Commun. 1973, 38, 1343 就用于自由基聚合, 从而制备具有高的摩尔质量的聚合物。基于甲基丙烯酸甲酯的聚合的实例, 已经显示与单自由基相比, 双自由基针对给定的单体转化可实现显著较高的摩尔质量。然而, 还描述了这样的事实, 使用双自由基引发剂导致聚合速率的降低。

[0010] Crivello 等人在 US4, 675, 426 中描述了使用环状频哪醇醚作为双自由基引发剂的其它自由基聚合。然而, 使用这些引发剂的聚合也显示较低的反应速率。

[0011] 双自由基引发剂也可由供体-受体-取代的环丙烯衍生物形成, 如 Hall 等人的 Polym. Bull. 1991, 25, 537 和 Macromolecules 1991, 24, 2485 中所示。然而, 用该引发剂合成的聚苯乙烯具有含有低摩尔质量分数的双峰分子量分布, 该事实归因于双自由基的自终止。

[0012] 过氧化物也已经用作双自由基引发剂或多官能引发剂。但是出现效率随着多官能过氧化物引发剂中的过氧化物官能度的数目增大而下降, 如 D. B. Priddy 的 Adv. Pol. Sci. 1994, 111, 67, "Recent Advances in Styrene Polymerisation" 中所示。

[0013] US5, 618, 900 描述了使用烯二炔 (endiyne)、烯炔丙二烯 (ene-yne allene)、烯二丙二烯 (enediallene)、烯炔累积多烯 (ene-yne cumulene)、环状二炔 (cyclic diyne) 和其它系统, 所有这些在暴露于热量时借助 Bergman 环化形成双自由基。这些双自由基进而适用于用作自由基聚合的引发剂, 如采用丙烯酸正丁酯的自体聚合时具有优良的反应速率所示。然而该方法具有以下缺点: 仅仅低的转化率, 在此由于自终止反应和标准终止反应而产生具有较宽的摩尔质量分布的聚合物。由于两端均在生长的链的两个自由基端的重新结合, 所述自终止可具体在链仍然较短的情形下发生, 换言之, 在低的转化率的情形下发生。

[0014] 与之相比, 窄的摩尔质量分布可借助受控的自由基聚合实现, 例如借助原子转移自由基聚合 (ATRP, 参见 US5, 945, 491A、US5, 854, 364A 和 US5, 789, 487A) 和 RAFT 工艺 (自由基加成断裂终止, US6, 765, 078B2 和 US6, 720, 399B2), 但是摩尔质量分布的精准控制通常导致在可达到的摩尔质量方面受到限制。当目标是高剪切强度 PSA 所需要的高摩尔质量时, 可使用的链转移剂 (例如 Raft 试剂) 的量是非常低的, 进而导致未受控的链增长 (Macromol. Theory Simul. 2002, 11, 823)。Rzayev 等人已经说明精选的单体 RAFT-受控的高压聚合导致窄的摩尔质量分布和高的摩尔质量, 但是该工艺不是通用的, 并且仅仅在高水平工艺工程成本和复杂度下才能实现 (Angew. Chem., Int. Ed. 2004, 43, 1691)。

[0015] 借助双自由基进行受控的自由基聚合的最初尝试目前导致高的转化率同时聚合物部分过高的多分散性 (摩尔质量分布), 或者导致低转化率同时低分散性 (J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 12992)。

[0016] 可通过双自由基引发的聚合得到的相应的聚合物因此预期不适宜用作 PSA。高转化率和低分散性的组合以及高的聚合物摩尔质量迄今未有报道。

发明内容

[0017] 本发明的目的是使聚合工艺能够制备具有高摩尔质量和窄摩尔质量分布的聚合物 (更具体而言是聚丙烯酸酯), 并因此使得能够得到高剪切强度粘合剂 (更具体而言是 PSA)。若可能, 聚合工艺能够适用于标准工业聚合操作, 并且显示高的单体转化率并且不要额外的工艺工程成本和复杂度。此外, 反应速率与常规的自由基聚合相当, 同时反应具有

高的转化率,因为空间/时间产出和效率同样是重要的经济因素。因为上述原因,不能推测双自由基引发的聚合与使用链转移剂的组合会是可组合的并会导致具有期望的聚合物性质中的优良聚合速率。

[0018] 根据本发明,已经发现可用作 PSA 的并且具有高摩尔质量和窄摩尔质量分布的聚合物可借助下面的聚合而杰出地获得:用双自由基引发剂进行引发以及使用链转移剂优选使用 RAFT 链转移剂调节聚合。该工艺尤其适合于制备聚丙烯酸酯。可根据本发明获得的聚合物(更具体而言聚丙烯酸酯)尤其适合用作高剪切强度 PSA。

[0019] 本发明因此涉及聚合一种或多种单体的方法,所述单体可通过自由基聚合反应,更具体而言(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸酯,所述方法包括使单体与双自由基引发剂在链转移剂(在本文中也称为“聚合调节剂”)的存在下接触,其中能量供应足以引发自由基聚合。用于引发的引发剂是那些具有 C-C 多重键的分子(“形成双自由基的引发剂”),其在自由基聚合的选定热条件下和/或在借助高能束诸如 UV 射线进行辐照下经历环化从而形成双自由基。通常但不是强制的,所述多重键通过在引发剂分子中的其它官能的、活化环化的结构单元(诸如至少一个其它多重键和/或杂原子和/或类似物)的存在得到活化。

[0020] 对于制备 PSA 而言,本发明方法是非常有利的,其中包含一种或多种单体更具体而言至少一种基于丙烯酸酯单体的初始反应进料的受控的自由基聚合反应在至少一种自由基引发剂的存在下以及在至少一种链转移剂的存在下进行,用于制备聚合物更具体而言基于丙烯酸酯的聚合物。在本发明方法中,聚合通过至少一种环状 1,4-双自由基(关于 1,4-双自由基的指认参见稍后的下文)引发,更具体而言由于热量的供应,含有至少 2 个 C-C 多重键的化合物的环化反应产生环状 1,4-双自由基。

[0021] 尤其优选的,使用至少一种含有至少一个官能团 S-C=X 的化合物作为链转移剂,其中 X=S、O 或 N,更优选的是链转移剂选自二硫代羧酸酯(dithioester)、二硫代碳酸酯(dithiocarbonate)、二硫代氨基甲酸酯(dithiocarbamate)、三硫代碳酸酯(trithiocarbonate)、亚氨基二硫代碳酸酯(imidodithiocarbonate)和黄原酸酯。在本申请中,含有至少一个官能团 S-C=X 的链转移剂也称为“RAFT 链转移剂”。

[0022] 在本申请中,C-C 多重键是那些包含至少一个 π 键的键,更具体而言双键和/或三键。这些双键和三键可以是隔离的(即,其位置与单键最紧相邻和次最紧相邻)或者与其它(另外)双键或三键共轭;双键也可与其它(另外)双键累积。

[0023] 由其环化产生 1,4-双自由基的并且因此代表实际上的聚合引发剂的前体的化合物在本申请中也称为“形成双自由基的引发剂”。

[0024] 术语“初始反应进料”在本申请中是指作为用于聚合的初始进料引入的原料;该初始进料依情况可以是单体(用于制备均聚物)或者单体混合物(用于制备共聚物)。对于该聚合,也可任选地存在其它添加剂(诸如引发剂、链转移剂等),以及在溶液聚合或分散聚合情形中也可分别存在一种或多种溶剂或者一种或多种分散介质。

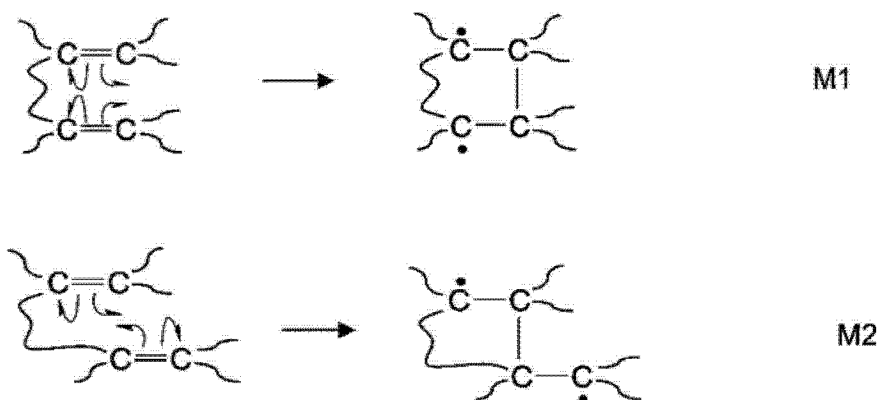
[0025] 当作为本申请的一部分提及“化合物”或“化学物质”(例如,单体、链转移剂、引发剂等)时,并非提及单独的分子,而是提及该化合物或物质的性质,换言之,提及相同分子的各自的组。若提及单独的分子时,所用的词语将涉及所述化学物质的分子(换言之,例如单体分子、链转移剂分子或引发剂分子)。因此,表述“两种或更多种化合物”(包括例

如,两种或更多种单体、两种或更多种链转移剂,等等)表示各相同分子的多个组(例如,“两种或更多种单体”表示多组单体分子,其在各组中在每一情形中是相同的,在各组之间单体分子不同;“两种或更多种链转移剂”表示多组链转移剂分子,其在各组中链转移剂分子是相同的,在各组之间链转移剂分子不同;等等)。

[0026] 本发明的自由基聚合方法使用形成双自由基的引发剂,其由于使用安全无需进行稀释,并且其高效率和高聚合速率地引发自由和受控的自由基聚合。形成双自由基的引发剂也适合溶液聚合和本体聚合。

[0027] 适合于本发明方法的形成双自由基的引发剂包含至少 2 个 C-C 多重键,因此活化时(更具体而言,由于热能,优选通过相应地供热)借助 2 个多重键发生环化,形成双自由基。例如,假定如下所示的具有多重键参与的机制(机制 M1 和 M2),在本申请的上下文中并不希望确认该机制的正确性:

[0028]

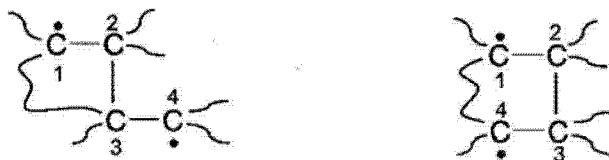


[0029] 如上所示,闭环(依赖于反应条件和取代基的性质)可如此进行使得携带自由基电子的两个 C 原子均为所述环的一部分(机制 M1);仅一个携带自由基电子的碳原子是环的一部分而另一个携带自由基的 C 原子与该环相邻(机制 M2);或者携带自由基的两个 C 原子均与该环相邻(未单独示出)。然而至少新生成的 C-C 键是所得的环的一部分。

[0030] 在上面机制中,多重键显示为双键,但是不希望受到该示例说明的限制。涉及三键的机制是类似的,其中保留在产物中的双键代替之前的三键。具体而言,如此可能获得具有共轭或芳香电子系统的化合物。

[0031] 指认为 1,4- 双自由基并不意在描述在该分子中携带自由基的 C 原子的绝对位置,而是指自由基相对于彼此的位置(第二个自由基电子位于其中第一个 C 原子上坐落有第一个自由基电子的排列的第 4 个 C 原子上),例如,参见下文:

[0032]

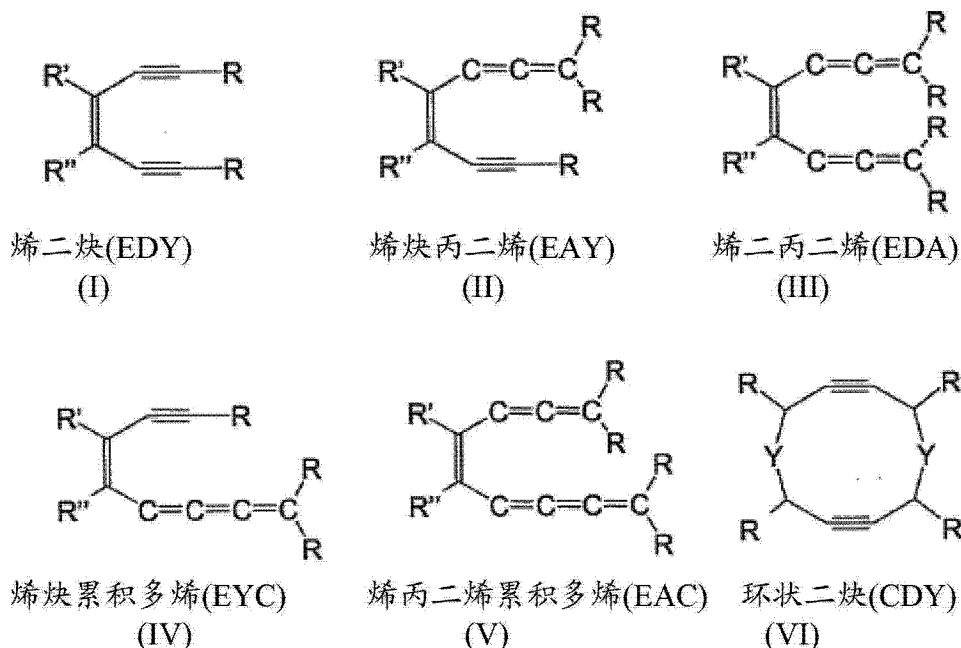


[0033] 在烯二炔作为形成双自由基的化合物的情形中,上述机制也称为 Bergman 环化或 Bergman 反应,类似的过程也发生在 Myers 反应和在 Moore 反应中,参见相应的相关文献。

[0034] 适于闭环的形成双自由基的引发剂的实例包括但不限于烯二炔、烯炔丙二烯、烯二丙二烯、烯炔累积多烯、烯丙二烯累积多烯、环状二炔和其它不饱和化合物。烯二炔化合

物包含至少一个 C-C 双键和至少 2 个 C-C 三键。烯炔丙二烯化合物包含至少一个 C-C 双键、至少一个 C-C 三键和至少一个丙二烯基团（即，两个直接相邻的 C-C 双键）。烯二丙二烯化合物包含至少一个 C-C 双键和至少 2 个丙二烯基团。烯炔累积多烯化合物包含至少一个 C-C 双键、至少一个 C-C 三键和至少一个累积多烯链，累积多烯链定义为至少 3 个相邻双键的链（Römpp Online, Georg Thieme Verlag, 文献编号 RD-11-02373, 最后更新于 2009 年 12 月）。烯丙二烯累积多烯化合物包含至少一个 C-C 双键、至少一个丙二烯基团和至少一个累积多烯链。环状二炔化合物在环结构中包含至少 2 个 C-C 三键。这些化合物也可具有其它不饱和基团、吸电子基团、烷基、其它官能团或环结构，条件是不饱和键位于该分子中使得加热至足够的温度时发生环化形成双自由基。典型的形成双自由基的引发剂例如下式的化合物：

[0035]

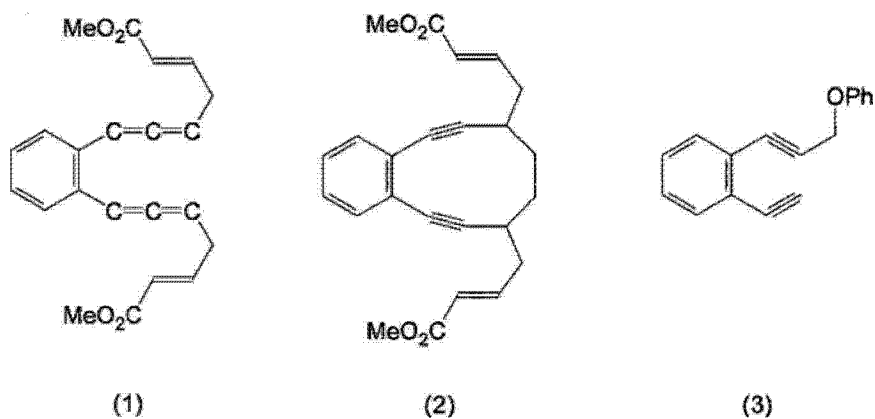


[0036] 其中基团 R（包括 R' 和 R''）彼此相互独立地选择，更具体而言选自 H，烷基、烷氧基、硫代烷基、磺基烷氧基、烷氧羰基、羰基氨基烷基以及其它不破坏环化和形成双自由基的取代基；Y 选自 O、S、经 S 或 N 集成至环中的结构基团、烷基胺、含硫基团和含磷基团。任选地，可能两个或更多个基团 R 组合使得各分子包含一个或多个亚芳基和 / 或亚烷基环；尤其有利的是，在化合物 I 至 V 中，所述环可经在各自左手侧引出的两个基团 R' 和 R'' 形成。基团 R（包括 R' 和 R''）优选为具有 1~6 个碳原子的烷基或烷基链。

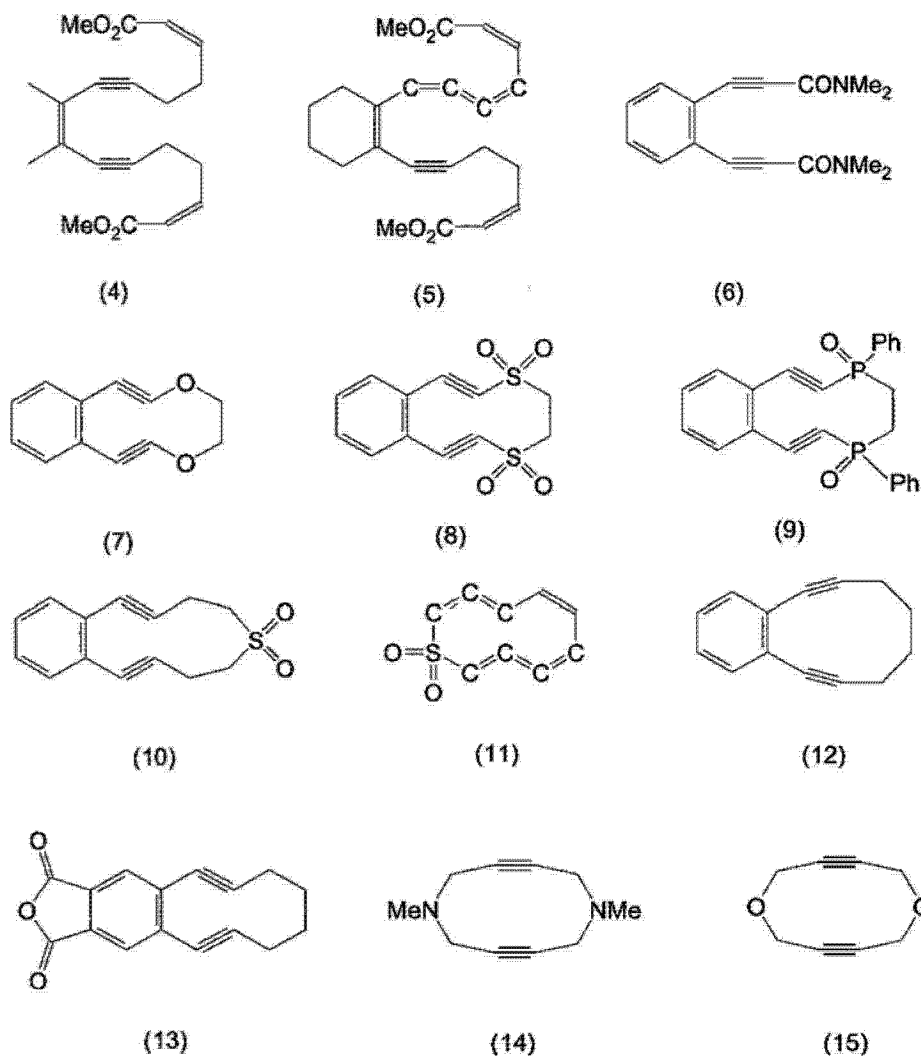
[0037] 通过热能环化形成双自由基的所述化合物的合成例如描述在 US5, 618, 900A 中。

[0038] 适合于本发明方法的形成双自由基的化合物的具体实例包括但不限于下面结构：

[0039]



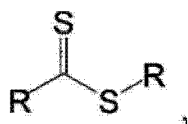
[0040]



[0041] 在引发剂分子的两个自由基上的链增长产生大分子,其聚合物骨架(即主链)包含环状结构要素(因此,所述环状结构要素的至少一个键是聚合物骨架的一部分)。取决于所用的形成双自由基的引发剂,环状结构要素更具体而言选自5元环(更具体而言杂元素取代的5元环)、6元芳环、稠合的芳族系统、具有延伸越过桥键的共轭 π 系统的杂元素取代的二环[4.4.0]癸二烯(更具体而言4,9-杂元素取代的二环[4.4.0]癸-1,6-二烯)。

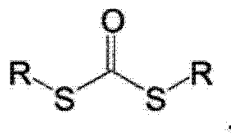
[0042] 在本发明方法的上下文中,优选使用至少一种具有官能团 $S-C=X$ 的链转移剂,其中 $X=S, O$ 或 N 。链转移剂优选选自二硫代羧酸酯,即,下面通式的化合物

[0043]



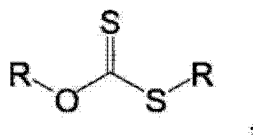
[0044] 二硫代碳酸酯,其不但包括 S, S'-取代的二硫代碳酸酯(换言之下面通式结构的化合物)

[0045]



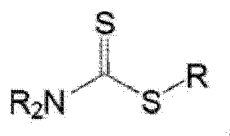
[0046] 而且还包括黄原酸酯(O, S-取代的二硫代碳酸酯,换言之下面通式结构的化合物)

[0047]

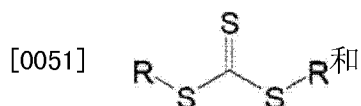


[0048] 二硫代氨基甲酸酯,换言之下面通式结构的化合物

[0049]

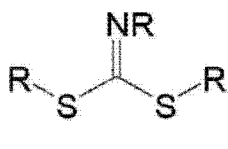


[0050] 三硫代碳酸酯,换言之下面通式结构的化合物



[0052] 亚氨基二硫代碳酸酯,换言之下面通式结构的化合物

[0053]



[0054] 此处、上面的 R 通常每次出现时独立地选择,其代表有机基团或者任选的无机基团(所述链转移剂组的成员在本申请中也称之为“RAFT 链转移剂”或者“聚合调节剂”)。

[0055] 将链转移剂分子的大部分更具体而言几乎所有的链转移剂分子引入至所得的聚合物链中,从而所述聚合物链包含引入其中的链转移剂的至少一个官能团。如此调节的聚合物具有相应 RAFT 链转移剂的结构要素(更具体而言基团 S-C=X,其中 X=S、O 或 N)作为聚合物链中的结构单元。

[0056] 在本发明方法的一种有利实施方案中,聚合(尤其通过至少一种自由基引发剂进行引发)使用至少一种二硫代羧酸酯或一种三硫代碳酸酯作为链转移剂进行。在本发明方法的一种优选的实施方案中,所用的 RAFT 链转移剂是下面通式结构的化合物

[0057]



[0058] 其中 Q 和 R^I 彼此相互独立地选择, Q 优选是 a) 组至 n) 组中的一个基团, R^I 优选是 a) 组、c) 至 f) 组或者 h) 组中的一个基团:

[0059] a) 支化和未支化的 C1 至 C18 烷基、支化和未支化的 C3 至 C18 烯基、支化和未支化的 C3 至 C18 炔基

[0060] b) 乙烯基和乙炔基

[0061] c) 非稠合和稠合的芳基, 具体是 C6 至 C18 芳基, 更具体而言未取代的或取代的苯基, 未取代的或取代的苄基

[0062] d) 脂族杂环基, 更具体而言 C3 至 C12 环烷基

[0063] e) 芳族杂环基

[0064] f) a) 组的取代基团, 更具体而言

[0065] f1) 各自取代有至少一个 OH 基团、至少一个卤素原子或者至少一个甲硅烷基醚的 a) 组基团,

[0066] f2) 各自取代有至少一个酯基团、胺基团、碳酸酯基团、氰基、异氰基和 / 或环氧基和 / 或取代有硫的 a) 组基团,

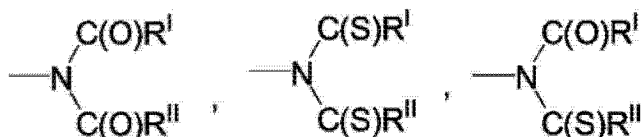
[0067] g) b) 组的取代基团, 更具体而言

[0068] g1) 各自取代有至少一个 OH 基团、至少一个卤素原子或者至少一个甲硅烷基醚的 b) 组基团,

[0069] g2) 各自取代有至少一个酯基团、胺基团、碳酸酯基团、氰基、异氰基和 / 或环氧基和 / 或取代有硫的 b) 组基团,

[0070] h) -NH₂、-NHR^I、-NR^IR^{II}、-NH-C(O)-R^I、-NR^I-C(O)-R^{II}、-NH-C(S)-R^I、-NR^I-C(S)-R^{II},

[0071]



[0072] 其中 R^I 和 R^{II} 是彼此相互独立地选自 a) 组至 g) 组的基团,

[0073] i) -S-R^I、-S-C(S)-R^I, 其中 R^I 是选自 a) 组至 g) 组的基团,

[0074] k) -O-R^I、-O-C(O)-R^I, 其中 R^I 是选自 a) 组至 g) 组的基团,

[0075] l) 含磷酸酯基的基团, 更具体而言 -P(O)(OR^{III})(OR^{IV}), 其中 R^{III} 和 R^{IV} 是相同地或者彼此独立地选自 a) 组至 g) 组的基团,

[0076] m) 在碳链中具有至少一个 O 原子和 / 或至少一个 NR^I 基团的 C2 至 C18 杂烷基, 其中 R^I 是选自 a) 组至 g) 组的基团,

[0077] n) 氢。

[0078] 上述取代基列表仅仅是各化合物基团的示例, 并不受限于此。

[0079] 其它也适用作链转移剂是具有下面类型的化合物

[0080]



[0081] 其中 R^2 、 R^3 和 R^4 彼此独立地选自 a) 组至 m) 组。

[0082] 本发明的另一方面涉及聚合物（更具体而言聚丙烯酸酯类）作为粘合剂，更具体而言作为压敏粘合剂的用途，其中双自由基（借助热环化形成的）作为引发剂以及链转移剂（更具体而言 RAFT 链转移剂诸如二硫代羧酸酯或三硫代碳酸酯）的组合，例如，由于高摩尔质量与窄摩尔质量分布的组合导致高剪切强度的组合物。

[0083] 本发明方法因此能够制备定义明确的聚合物，更具体而言丙烯酸酯类聚合物，其可杰出地用作粘合剂（更具体而言用作 PSA），或者可进一步加工成所述的 PSA。

[0084] 术语“压敏粘合剂”（PSA）如往常那样是指那些粘弹性聚合物组合物（任选地借助适宜地添加其它组分诸如增粘剂树脂）在施用温度（在室温，除非另外指出）时是持久粘性和永久粘着的并且与多种表面接触时粘附，显示出更具体而言瞬间粘着（该性质称为“粘性”）。即使在施用温度并且未通过溶剂或通过加热活化，尽管任选地在或大或小的压力的影响下，它们能够湿润待粘结的基底足够的程度，从而相互作用足以使组合物和基底之间发展出粘附力。

[0085] 本申请方法尤其适合于制备基于丙烯酸酯的聚合物，换言之那些聚合物，其部分地、更具体而言主要地（换言之超过 50wt% 的程度）源于丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯作为单体（下文中统称为“丙烯酸类单体”）（在本申请中通常提及“丙烯酸”或“丙烯酸酯”时，意在包括相应的甲基取代的衍生物（换言之甲基丙烯酸类化合物），除非另外单独地指出）。同样，表述“(甲基)丙烯酸类”涵盖相应的丙烯酸类化合物和相应的甲基丙烯酸类化合物。

[0086] 可根据本发明获得的聚丙烯酸酯例如可以是 100% 丙烯酸酯系统，换言之 100% 源自丙烯酸类单体，或者可以是包括丙烯酸类单体之外的其它可共聚的单体作为共聚单体的系统。

[0087] 本申请方法尤其适合于制备丙烯酸酯 PSA。PSA 通常由聚合物组分（也称之为基础聚合物组分）构成，其可以是均聚物、共聚物或者聚合物（均聚物和 / 或共聚物）的混合物。聚合物组分的组成根据 PSA 的期望性质进行选择。通常向基础聚合物组分中加入其它添加剂，在某些情形中加入相当程度的，从而获得终端产品（PSA）的期望性质。PSA 常常进行交联从而得到足够的内聚性。

[0088] 为了制备聚丙烯酸酯（并不具体专用作 PSA），根据本发明优选始于初始反应进料（更具体而言单体混合物），其中存在烯键式不饱和化合物，更具体而言包含（甲基）丙烯酸和 / 或其衍生物，并且该初始的进料借助于双自由基化合物作为引发剂（更具体而言经 RAFT 操作，使用链转移剂更具体而言 RAFT 链转移剂）进行自由基聚合。

[0089] 一种或多种聚丙烯酸酯可构成 PSA 的基础聚合物组分，或者可与其它聚合物（丙烯酸酯聚合物或者其它聚合物）共混形成基础聚合物组分。

[0090] 尤其优选基础聚合物组分使得总的丙烯酸酯单体含量是 40% 至 100wt%，更优选 50% 至 100wt%。

[0091] 根据本发明尤其适合的并且可具体用作聚丙烯酸酯类的单体或共聚单体的单体

例如是丙烯酸、具有至多 30 个 C 原子的丙烯酸酯和 / 或甲基丙烯酸酯、包含至多 20 个 C 原子的羧酸乙烯酯、具有至多 20 个 C 原子的乙烯基芳族化合物、烯键式不饱和腈、乙烯基卤、包含 1 至 10 个 C 原子的醇的乙烯基醚、具有 2 至 8 个 C 原子和 1 或 2 个双键的脂族烃、或者这些单体的混合物。

[0092] 对于聚合,选择单体使得所得的聚合物可用作可热交联的 PSA,更具体而言使得所得的聚合物根据 Donatas Satas 的 "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" (van Nostrand, New York 1989) 具有压敏粘合性。也可选择单体从而获得热熔粘合剂,换言之仅由于热活化才进入应用状态的粘合剂。

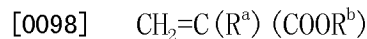
[0093] 为了制备用作 PSA 的聚合物,选择共聚单体使得聚合物的玻璃化转变温度 $T_{g,A}$ (在本申请中玻璃化转变温度是静态玻璃化转变温度,其可根据 DIN53765 通过动态扫描量热 (DSC) 测定;玻璃化转变温度 T_g 的数字在本申请的上下文中涉及根据 DIN53765:1994-03 的玻璃化转变温度 T_g ,除非在给定的情形中另外指出) 低于施用温度,优选 $T_{g,A} \leq 15^\circ \text{C}$ 。为了实现该目的,此外,优选单体混合物的定量组成使得根据 Fox 方程式 (E1) (参考 T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956, 1, 123), 产生聚合物的期望 $T_{g,A}$ 值。

$$[0094] \quad \frac{1}{T_g} = \sum_n \frac{W_n}{T_{g,n}} \quad (G1)$$

[0095] 该方程式中, n 表示所用单体的序号, W_n 为各单体 n 的质量分数 (wt%) 以及 $T_{g,n}$ 为各单体 n 的均聚物相应的玻璃化转变温度,其单位为 K。

[0096] 优选使用可回溯到以下单体组成的聚丙烯酸酯:

[0097] a) 下式的丙烯酸酯类和 / 或甲基丙烯酸酯类



[0099] 其中 $\text{R}^a=\text{H}$ 或者 CH_3 , R^b 为具有 4 至 14 个 C 原子的烷基,

[0100] b) 具有适于化学或物理交联聚合物的官能团的烯属不饱和单体,

[0101] c) 任选的另外的丙烯酸酯类和 / 或甲基丙烯酸酯类和 / 或可与组分 (a) 共聚的烯键式不饱和单体。

[0102] 对于聚丙烯酸酯作为 PSA 的用途,选择相应的组分 (a)、(b) 和 (c) 的含量,使得聚合产物更具体地具有 $\leq 15^\circ \text{C}$ 的玻璃化转变温度 (DMA, 在低频下)。

[0103] 对于制备 PSA, 非常有利的是,选择组分 (a) 单体的含量为 45 重量% 至 99 重量%, 组分 (b) 单体的含量为 1 重量% 至 15 重量%, 以及组分 (c) 单体的含量为 0 重量% 至 40 重量% (这些数字是基于“基础聚合物”的单体混合物,即,未向完成的聚合物如树脂等添加任何添加剂)。

[0104] 对于该粘合剂作为热熔粘合剂 (换句话说,一种仅在加热后才获得压敏粘性的物质) 的用途,选择相应的组分 (a)、(b) 和 (c) 的含量,特别是使得共聚物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 15°C 至 100°C , 优选为 30°C 至 80°C , 更优选为 40°C 至 60°C 。相应地选择组分 (a)、(b) 和 (c) 的含量。

[0105] 粘弹性材料 (例如,该粘弹性材料通常可以在两面上均层压有粘合剂层) 的玻璃化转变温度 (T_g) 具体地为 -50°C 至 $+100^\circ \text{C}$, 优选为 -20°C 至 $+60^\circ \text{C}$, 更优选为 0°C 至 40°C 。这里,应相应地选择组分 (a)、(b) 和 (c) 的含量。

[0106] 组分 (a) 单体更尤其为增塑性和 / 或非极性单体。

[0107] 对于单体 (a), 优选的是使用丙烯酸类单体, 所述丙烯酸类单体包括烷基具有 4 至 14 个碳原子, 更优选具有 4 至 9 个碳原子的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。这种单体的实例是丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸正戊酯 (n-pentyl acrylate)、甲基丙烯酸正戊酯、丙烯酸正戊酯 (n-amyl acrylate)、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸己酯、丙烯酸正庚酯、丙烯酸正辛酯、甲基丙烯酸正辛酯、丙烯酸正壬酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸异辛酯和它们的支化异构体 (例如, 丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯)。

[0108] 具体地, 组分 (b) 单体是具有官能团 (具体地, 具有能够与环氧基团进行反应的官能团) 的烯属不饱和单体 (b)。

[0109] 对于组分 (b), 优选的是使用具有选自以下的官能团的单体: 羟基、羧基、磺酸基团或膦酸基团、酸酐基团、环氧基团、胺基团。

[0110] 组分 (b) 单体的特别优选的实例是丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、富马酸、巴豆酸、乌头酸、二甲基丙烯酸、 β -丙烯酰氧基丙酸、三氯丙烯酸、乙烯基乙酸、乙烯基膦酸、马来酸酐、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸 6-羟基己酯、烯丙醇、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0111] 对于组分 (c), 原则上可以使用可与组分 (a) 和 / 或组分 (b) 共聚且还能够用于调节所得 PSA 的性质的所有乙烯基官能化的化合物。

[0112] 组分 (c) 的示例性单体如下:

[0113] 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸苄基酯、丙烯酸仲丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸叔丁基苯酯、甲基丙烯酸叔丁基苯酯、甲基丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸异癸基酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正十一烷基酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸十三烷基酯、丙烯酸山萮酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸环戊酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、丙烯酸 2-丁氧基乙酯、丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸 3,5-二甲基金刚烷基酯、甲基丙烯酸 4-枯基苯酯、丙烯酸氰基乙酯、甲基丙烯酸氰基乙酯、丙烯酸 4-联苯基酯、甲基丙烯酸 4-联苯基酯、丙烯酸 2-萘基酯、甲基丙烯酸 2-萘基酯、丙烯酸四氢糠醇酯、丙烯酸二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯、丙烯酸二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯、丙烯酸 2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-丁氧基乙酯、3-甲氧基丙烯酸甲酯、丙烯酸 3-甲氧基丁酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸丁基二甘醇酯 (butyldiglycol methacrylate)、丙烯酸乙二醇酯、单甲基丙烯酸乙二醇酯、甲氧基-聚甲基丙烯酸乙二醇酯 350 (methoxy-polyethylene glycol methacrylate 350)、甲氧基-聚甲基丙烯酸乙二醇酯 500 (methoxy-polyethylene glycol methacrylate 500)、单甲基丙烯酸丙二醇酯、甲基丙烯酸丁氧基二甘醇酯 (butoxydiethylene glycol methacrylate)、甲基丙烯酸乙氧基三甘醇酯 (ethoxytriethylene glycol methacrylate)、丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸八氟戊酯、甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯、甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟异丙酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,3-五氟丙酯、甲基丙烯酸 2,2,3,4,4,4-六氟丁酯、丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,4-七氟丁酯、甲基丙烯酸 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十五氟辛酯、二甲基氨基丙基丙烯酸酰胺、二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺、N-(1-甲基-十一烷基) 丙烯酰胺、N-(正丁氧基甲

基) 丙烯酰胺、N-(丁氧基甲基) 甲基丙烯酰胺、N-(乙氧基甲基) 丙烯酰胺、N-(正十八烷基) 丙烯酰胺以及 N, N-二烷基-取代的酰胺(例如, N, N-二甲基丙烯酰胺、N, N-二甲基甲基丙烯酰胺)、N-苄基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N-叔辛基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-羟甲基甲基丙烯酰胺、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙烯基醚(例如, 乙烯基甲基醚、乙基乙烯基醚、乙烯基异丁醚)、乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯)、氯乙烯、乙烯基卤化物、偏二氯乙烯、偏二卤乙烯、乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺、N-乙烯基内酰胺、N-乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯(α -andp-methylstyrene)、 α -丁基苯乙烯(α -butylstyrene)、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯、3, 4-二甲氧基苯乙烯、大分子单体如 2-聚苯乙烯-甲基丙烯酸乙酯(2-polystyrene-ethyl methacrylate)(分子量 M_w 为 4000 至 13000g/mol)、聚(甲基丙烯酸甲酯)甲基丙烯酸乙酯(poly(methyl methacrylate)ethylmethacrylate) (M_w 为 2000 至 8000g/mol)。

[0114] 也可以有利地选择组分 (c) 单体, 使得它们含有促进随后的辐射-化学交联(例如, 利用电子束、UV) 的官能团。适合的可共聚光引发剂的实例包括丙烯酸安息香酯和丙烯酸酯官能化的二苯甲酮衍生物。对使用电子束的交联起促进作用的单体例如为丙烯酸四氢糠醇酯、N-叔丁基丙烯酰胺和丙烯酸烯丙酯, 该列举不是穷尽性的。

[0115] 根据本发明的单体还包括其它的可自由基聚合的单体诸如二烯混合物, 例如丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯和对-二乙烯基苯, 以及其它不饱和单体诸如乙烯、四氟乙烯和三氟一氯乙烯。

[0116] 此外, 聚合也可在预溶解的弹性体的存在下进行, 因此允许制备抗冲改性和接枝橡胶的聚合物。

[0117] 作为备选, 聚合之后, 聚丙烯酸酯也可与其它聚合物混合或者共混。适合于该目的的聚合物包括基于天然橡胶的聚合物、合成橡胶、EVA、有机硅橡胶、丙烯酸橡胶、聚乙烯基醚。聚合物共混物或者以溶液形式制备, 或者在挤出机优选多螺杆挤出机或行星式辊筒混合机中以熔体形式制备。

[0118] 聚合物的制备

[0119] 聚丙烯酸酯通过受控的自由基聚合(更具体而言借助 RAFT 工艺)与形成双自由基的引发剂(其通过能量供应(通过更具体而言热能)环化形成双自由基并且其能够引发单体的聚会)的创造性组合制备。该方法也可补充使用其它常规的聚合引发剂和/或任选的其它链转移剂。聚合在本领域技术人员已知的常规温度下在溶液中或者在本体中进行。

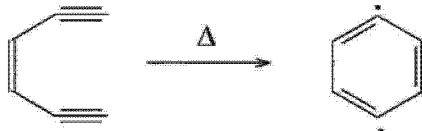
[0120] 形成双自由基的引发剂通常溶于一种或多种单体中, 然后该溶液加热至形成双自由基的温度。作为选择, 根据本发明也可能的是这样的方法, 其中引发剂和单体溶于溶剂中, 选择溶剂的沸点优选高于形成双自由基的温度。合适的溶剂包括具体地, 非质子溶剂诸如烃, 如甲苯和更具体而言沸程为 60~120° C 的汽油, 酮诸如优选丙酮、甲基乙基酮和甲基异丁基酮, 以及酯诸如乙酸乙酯。

[0121] 聚合理想地进行的温度进而取决于双自由基引发剂的结构, 这通常对于本领域技术人员来说是从偶氮引发剂和过氧化物引发剂得知的。通常, 温度选择为 50~150° C, 优选 60~120° C。

[0122] 假定聚合始于引发剂经历环化形成双自由基的温度。形成双自由基已经在很多出

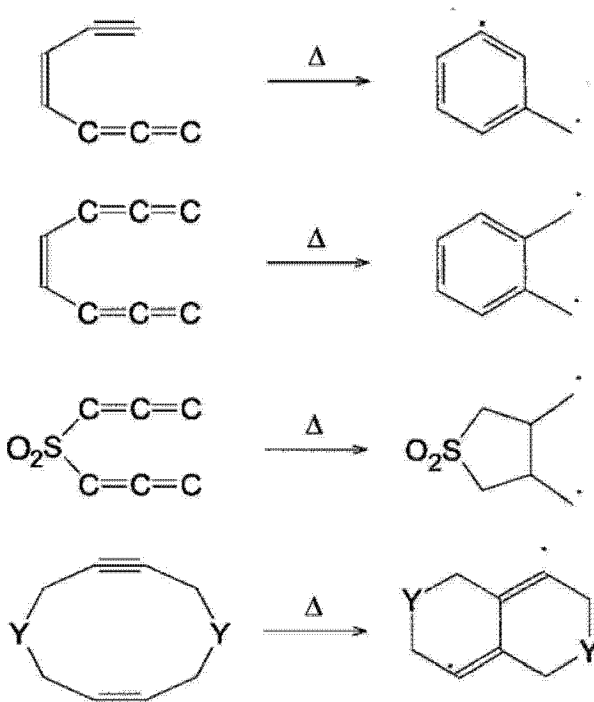
出版物中进行了讨论,其中作为代表可提及的是 Nicolaou 等人 *Angew. Chem.*, 1991, 103, 1453 和 Moore 等人 *Macromolecules* 2005, 38, 7266。因此多种系统加热时表现环化反应,形成双自由基(及其共振结构),其中就本发明而言尤其优选的“经典”的 Bergman 环化由于容易获得的前体分子而最经常得到描述。

[0123]



[0124] 就本发明而言,然而还可能使用类似的环化反应来形成双自由基,更具体而言根据下面一种方案,其中 Y 表示连接基团例如 MeN 或 O (参见上面形成双自由基的引发剂的结构式 14 和 15)。

[0125]



[0126] 根据本发明,也可能使用这样的形成双自由基的引发剂,其通过暴露于电磁辐射优选通过 UV 辐经历环化形成双自由基,所述引发剂例如相应的烯二炔化合物(如 Turro 等人 *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 1835 中所述方式)。

[0127] 双自由基在一种或多种单体的存在下引发聚合,其中链增长从双自由基内的两个自由基上进行。

[0128] 为了优化本发明,必须根据一种或多种单体的性质选择形成双自由基的引发剂。具有负“e”值的单体例如芳族乙烯基单体优选通过亲电子双自由基引发。亲电子双自由基引发剂定义为优先进攻富电子双键的引发剂,并且例如,以式 1、2、4-6、8-9、11 和 13 的形成双自由基的引发剂的形式使用。具有正“e”值的单体例如丙烯酸酯最好通过亲核自由基引发。亲核双自由基引发剂定义为优先进攻缺电子的双键的引发剂。相应的形成双自由基的引发剂例如式 3、7、10、12、14 和 15。

[0129] 当基团 R (包括 R' 和 R'') 或者式 I-VI 的形成双自由基的引发剂中的一些 R 基团

代表具有 +1 效果的基团（换言之非吸电子基团）时，则双自由基通常是亲核性。然而，若这些化合物包括吸电子基团诸如氰基、羧基、硝基、磺基或者类似官能团时，亲核性可能降低，因而该基团倾向于亲电性。

[0130] 在确定亲电性或亲核性时，吸电子基团相对于自由基的位置是重要的。如结构 8 所示，与自由基共轭的吸电子基团往往导致亲电引发剂。相反，若吸电子基团的位置与自由基相分离，则引发剂通常具有亲核的特性，如结构 10 所示。术语“亲核”和“亲电”是本领域中众所周知的，使得本领域技术人员能够选择适当的引发剂。

[0131] 在本发明方法中所需的形成双自由基的引发剂的量通常不是重要的参数，条件是其选择以及聚合温度使得聚合以可接受的反应速率进行并达到所期望的聚合物摩尔质量 M_w 。一般而言，提高引发剂的量有利于反应速率，尽管同时这降低了聚合物的摩尔质量。一般而言，引发剂的用量为约 $10 \sim 2000$ ppm，优选约 $100 \sim 1000$ ppm，最有效约 $200 \sim 600$ ppm。

[0132] 在本发明方法中使用的形成双自由基的引发剂也可与其它形成双自由基的引发剂或者其它用于自由基聚合工艺的引发剂（例如过氧化物和偶氮化合物）组合。其它引发剂可与形成双自由基的引发剂同时加入，或者在聚合的任何阶段加入。根据本发明的聚合同样可以在第一步中通过常规引发剂例如过氧化物或者偶氮引发剂引发，而后可另外加入形成双自由基的引发剂。原则上，本领域技术人员熟悉的所有用于丙烯酸酯的常规引发剂均是适合的。自由基源的实例是过氧化物、氢过氧化物和偶氮化合物，例如过氧化二苯甲酰、氢过氧化异丙苯、过氧化环己酮（cyclohexanone peroxide）、二叔丁基过氧化物、环己基磺酰基乙酰基过氧化物（cyclohexyl sulphonyl acetylperoxide）、过碳酸二异丙酯、过辛酸叔丁酯、苯频哪醇。在一种非常优选的方案中，所使用的自由基引发剂是常规的自由基引发剂 2, 2'-偶氮双(2-甲基丁腈) (DuPont 的 Vazo® 67™) 或 2, 2'-偶氮双(2-甲基丙腈) (2, 2'-偶氮二异丁腈; AIBN; DuPont 的 Vazo® 64™)。可与形成双自由基的引发剂组合的聚合引发剂的常规用量是 $10 \text{ ppm} \sim 5000 \text{ ppm}$ ，更具体而言 $100 \text{ ppm} \sim 2000 \text{ ppm}$ 。

[0133] 为了获得由本发明的这些聚合物制备的高剪切强度 PSA，除了聚合物（更具体而言聚丙烯酸酯）的高摩尔质量之外，窄的摩尔质量分布以及因而低的多分散性 PD 也是有利的。尤其有利的是多分散性 ≤ 5 ，优选 ≤ 3.5 的聚丙烯酸酯，因为这些组合物在交联后显示尤其优良的剪切强度。此外，窄的摩尔质量分布在聚合物进行熔体加工时允许更容易的加工，因为流动粘度相对于较宽分布的聚丙烯酸酯得到降低，而性能大致相同。

[0134] 出乎预料地发现，若根据本发明使用的链转移剂（更具体而言 RAFT 链转移剂）的浓度与本发明的形成双自由基的引发剂的浓度相适应，则可尤其有利地获得高的转化率以及具有高摩尔质量和窄摩尔质量分布的组合物（更具体而言聚丙烯酸酯）。在此上下文中显现出来，若引发剂的物质的量 n_I （若使用两种或更多种形成双自由基的引发剂，则引发剂的总物质的量）与链转移剂的物质的量 n_R （若使用两种或更多种链转移剂，则链转移剂的总物质的量）之比 V ，即 $V = n_I / n_R$ ，在 $2 \leq V \leq 64$ 范围内，更优选若 V 为 $3 \sim 32$ ，还更优选 $4 \sim 16$ ，则制得具体在上面参数上具有尤其有利的性质的聚合物。若该比超出时，聚合物具有显著较宽的摩尔质量分布，这可用于制造所述聚合物，但是也常常是不期望的。与之成对比的是，在较小的引发剂：链转移剂之比时通常仅能获得低的产率。作为选择，若未使用链转移剂诸如本发明的 RAFT 链转移剂，则转化率又显著下降，因为再次能够增大程度地发生形成环系统的分子内终止。此外，这发生伴随着失去对自由基聚合的控制，从而增大了多

分散性。

[0135] 因此,出乎预料地发现,在双自由基引发情形中(换言之在引发剂的两侧进行链增长的情形中)足够的链转移剂量位于单自由基引发的常规量的范围内,或者在一些情形中实际上比单自由基引发的这些量低得多。但是它仍然可能实现出乎预料地好的聚合速率。基于此,使用链转移剂更具体而言所述优选的 RAFT 链转移剂是尤其有用的。

[0136] 根据本发明可获得的聚丙烯酸酯的重均摩尔质量 M_w 优选位于 20000 至 2000000g/mol 范围内,非常优选在 100000 至 1000000g/mol 范围内,极其优选在 150000 至 750000g/mol 范围内 [平均摩尔质量 M_w 和 M_n 以及多分散性 PD 通过尺寸排阻色谱(凝胶渗透色谱 GPC)测定;校准:PMMA 标准物(聚甲基丙烯酸甲酯校准);参见测量方法 A2;实验部分]。

[0137] 根据本发明可获得的聚丙烯酸酯的多分散性 $PD=M_w/M_n$ (M_w =重均摩尔质量, M_n =数均摩尔质量)优选低于 5,非常优选低于 3.5。具体而言,可能有利地制备具有窄的多分散性 (≤ 5 , 优选 ≤ 3.5)、重均摩尔质量为至少 450000g/mol 的聚合物。

[0138] 聚丙烯酸酯的 K 值优选为 30 至 90,更优选为 40 至 80,如在甲苯中所测量(1% 强度溶液, 21°C)。根据 Fikentscher 的 K 值是聚合物的分子量和粘度的量度(参见测量方法 A1;实验部分)。

[0139] 本发明还提供通过本发明方法制备的聚合物,更具体而言粘合剂,优选压敏粘合剂。为了用作 PSA,具体可将基础聚合物组分(或者已经部分共混的 PSA)与起到获得和/或提高压敏粘合剂性质的常规辅料混合,或者与起到获得和/或改善其它性质的添加剂混合。

[0140] 借助本发明方法,可出乎预料地且杰出地获得具有窄的摩尔质量分布的基于长链聚合物的 PSA。根据本发明尤其有利的是具体那些 PSA,其基础聚合物组分包含重均摩尔质量 $M_w \geq 450000g/mol$ 和多分散性 $PD \leq 5$ 优选 ≤ 3.5 的至少一种聚合物。所述聚合物在其聚合物骨架中包括环状结构要素,该类型的环状结构要素通过本发明方法引入。

[0141] 当采用早先在上面所述的形成双自由基的引发剂时,所述环状结构要素是选自下组的要素

[0142] 5 元环,

[0143] 6 元芳环,

[0144] 稠合芳族系统,

[0145] 具有延伸越过桥键的共轭 π 系统的杂元素取代的二环 [4.4.0] 癸二烯,更具体而言 4,9-杂元素取代的二环 [4.4.0] 癸-1,6-二烯。

[0146] 若还使用至少一种上述的 RAFT 链转移剂来调节聚合,则获得的聚合物(更具体而言粘合剂或 PSA)在聚合物链中具有相应的 RAFT 链转移剂的结构要素(更具体而言基团 $S-C=X$, 其中 $X=S, O$ 或 N)。

[0147] 因此,本发明还提供基于丙烯酸酯的聚合物,更具体而言呈粘合剂的形式,优选呈压敏粘合剂的形式,其在聚合物链中包含基团 $S-C=X$, 其中 $X=S, O$ 或 N ,更具体而言那些可通过本发明方法制备的这种聚合物。

[0148] 非常有利的是,尤其是可通过本发明获得的聚合物用作 PSA 时,若在基础聚合物组分中存在超过一种聚合物时,总共所有大分子的多分散性(换言之,所有聚合物一起的多分散性)不超过 5,优选不超过 3.5,尤其优选的是所有的聚合物的重均摩尔质量总共至

少 450000g/mol。

[0149] 为了基础聚合物组分的共混（更具体为了实现用作 PSA 时的性质），尤其可混入树脂，具体地混入增粘树脂。可使用的增粘树脂的实例是已知的并且描述于文献中的增粘剂树脂。一般可使用与所讨论的粘合剂可相容（可溶）的所有树脂。具体可以提及的是所有的脂族烃类树脂、芳族烃类树脂、烷基芳族烃类树脂、基于纯单体的烃类树脂、氢化的烃类树脂、官能烃类树脂和天然树脂。实例包括蒽烯树脂、茛树脂和松香、它们的歧化的、氢化的、聚合的和酯化的衍生物和盐、脂族烃类树脂、芳族烃类树脂、萘烯树脂和萘烯-酚醛树脂以及 C5 树脂、C9 树脂和其它烃类树脂。也可以有目的地使用这些树脂和其它树脂的组合，以便根据需要调节所得粘合剂的性质。特别优选地，可以使用与所讨论的聚丙烯酸酯可相容（可溶）的所有树脂。一种特别优选的方案添加萘烯-酚醛树脂和 / 或松香酯。

[0150] 此外，还可任选地使用填料，具体是粉末和颗粒形式的填料（例如纤维、实心或空心玻璃球、由其它材料制成的微球、硅石、硅酸盐）、染料和颜料，包括更具体地研磨剂和补强剂实例，诸如 Aerosils（蒸气沉积二氧化硅）、白垩（CaCO₃）、二氧化钛、氧化锌和炭黑，尤其在熔融加工情形中，它们也可按 0.5wt%~50wt% 的高份额使用（基于总的配制物）。非常优选可以使用 Aerosils 和不同形式的白垩作为填料，尤其优选使用 Mikrosöhl 白垩。优选份额至多 30wt%，加入添加剂使得工业粘合性性质（室温剪切强度、对钢和 PE 的瞬时粘结强度（instantaneous bond strength to steel and PE））基本上不变化。

[0151] 此外，尤其在本体聚合以及聚合物熔体的进一步加工情形中，也可以添加或通过配混而混入低可燃性填料（例如多磷酸铵），以及导电性填料（例如，导电炭黑、碳纤维和 / 或镀银珠），以及导热材料（例如氮化硼、氧化铝和碳化硅），以及铁磁性添加剂（例如，氧化铁（III）），以及增大体积的添加剂，更具体产生泡沫层或合成泡沫体的添加剂（例如膨胀剂、实心玻璃珠、空心玻璃珠、碳化微珠、中空酚类微珠以及其它材料制成的微珠、可膨胀微球（来自 AkzoNobel 的 Expancel®）、二氧化硅、硅酸盐、有机可再生的原料诸如木粉，例如有机和 / 或无机纳米颗粒、纤维），以及老化抑制剂，光稳定剂，臭氧抑制剂，配混剂和 / 或膨胀剂。可用的老化抑制剂不但优选是主抑制剂例如 4-甲氧基苯酚或 Irganox® 1076，而且优选是辅助老化抑制剂例如来自 BASF 的 Irgafos® TNPP 或 Irgafos® 168，以及与另一老化抑制剂的组合。在此仅进一步提及相应的来自 BASF 的 Irganox® 产品或者来自 Clariant 的 Hostanox®。可使用的其它杰出的抗老化试剂包括吩噻嗪（C 自由基清除剂）以及在氧气存在下的氢醌甲基醚，以及氧气本身。

[0152] 任选地，可加入常规的增塑剂（塑化剂），更具体而言浓度至多 5wt%。可使用的增塑剂例如，低分子量聚丙烯酸酯、苯二甲酸酯（盐）、水溶性增塑剂、增塑树脂、磷酸酯（盐）、多磷酸酯（盐）、己二酸酯（盐）和 / 或柠檬酸酯（盐）。

[0153] PSA 的内强度（内聚性）优选通过交联得到提高。为此，可任选地向包含丙烯酸酯的 PSA 中添加适宜的交联剂物质。合适的交联剂的实例包括金属螯合物、多官能异氰酸酯、多官能胺、多官能环氧化物、多官能噁唑啉和多官能碳二亚胺，其与聚合物中存在的反应性官能团反应，并且其可各自单独地使用或者彼此组合地使用。多官能丙烯酸酯也可有利地用作光化学辐照的交联剂。

[0154] 交联提高了聚合物的内聚性因此也提高了剪切强度。该连接是非常牢固的。这允许得到非常耐老化和耐热产品诸如胶粘带、粘弹性载体物质或模具。

[0155] 进一步加工的实施方案

[0156] 在借助本体聚合制备的聚丙烯酸酯的情形中,进一步加工优选从熔体中进行,如果还可能的话用于例如与待加入的任何添加剂配混。然后将聚合物转移至混料机中,在本发明方法具体的实施方式中,聚合和混料可以在同一反应器中进行。

[0157] 具体地,可以使用挤出机作为混料机。在混料机中,聚合物以熔体的形式存在:或者是以熔体状态引入,或者是在混料机中进行加热直至形成熔体。在混料机中,通过加热使聚合物维持在熔体状态,前述的树脂、填料和交联剂可进行配混和匀化。在混料机中的操作温度通常为 80 至 150° C,更尤其为 100 至 120° C。

[0158] 在将组合物配混之后,对聚合物进行进一步加工,例如 - 具体地在以胶带或者压敏胶粘带形式用作(压敏)粘合剂的情形中,涂覆到永久性或临时性的载体上(永久性载体在应用中仍与粘合剂层连接,而临时性载体在进一步的加工操作中(例如,在胶带的转变中)被除去,或者在应用粘合剂层时被除去)。

[0159] 可以使用本领域技术人员已知的热熔体涂覆喷嘴(hotmelt coatingnozzles),或者优选地,使用辊涂抹器(包括涂布压延机)涂覆自粘合组合物。所述涂布压延机可以有利地由两个、三个、四个或更多个辊组成。

[0160] 特别有利地可以根据在 W02006/027387A1 中第 12 页第 5 行至第 20 页第 13 行,更具体地,在部分“变型 A”(第 12 页)、“变型 B”(第 13 页)、“变型 C”(第 15 页)、“方法 D”(第 17 页)、“变型 E”(第 19 页)以及图 1 至 6 中阐述的涂覆技术进行涂覆。因此,将所述的 W02006/027387A1 以及 EP1978069A1 的披露段落明确地包括在本说明书的披露内容中。

[0161] 在借助溶液聚合制备的聚丙烯酸酯的情形中,本发明方法优选将聚合物(用作压敏粘合剂)从溶液中以层的形式施用于载体或者载体材料;然而,除去溶剂,如上所述的进一步以熔体形式加工也是本发明的优选实施方案。

[0162] 对于刚刚已经描述的本发明方法的变型,优选使用本领域技术人员所惯用和熟悉的那些材料作为载体材料,例如膜(聚氨酯、聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、双轴取向的 PP(BOPP)、单轴取向的 PP(MOPP)、聚氯乙烯(PVC)),无纺布,泡沫体,织造物和织造膜,以及隔离纸(玻璃纸、高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE))。上述列举是非限制性的。

[0163] 有利的应用

[0164] 本发明制备的聚丙烯酸酯可用于宽的应用范围。下面以举例的方式列举了一些特别有利的应用领域。

[0165] 更具体地,使用通过本发明方法制备的聚合物(具体地聚丙烯酸酯)作为压敏粘合剂(PSA)、优选作为用于胶带的 PSA,其中所述丙烯酸酯 PSA 呈载体片材上的单面膜或双面膜的形式。当在一个涂层中需要高的涂料重量时,这些聚丙烯酸酯是尤其适合的,因为使用这些聚合物和涂覆技术(尤其由熔体涂覆)可以得到几乎任意高的涂料重量,优选为超过 100g/m²,更优选为超过 200g/m²。有利的应用的例子(非穷尽性地)是工业胶带,尤其是用于结构的工业胶带,例如绝缘带、腐蚀控制带、粘合铝带(adhesive aluminiumtapes)、以织物增强的膜作为衬的胶带(管道带(duct tapes))、特殊用途粘合结构带(special-purpose adhesive construction tapes),例如隔汽层(vapourbarriers)、粘合组件带(adhesive

assembly tapes)、电缆包缠带、自粘片材 (self-adhesive sheets) 和 / 或纸标签。

[0166] 本发明制备的粘合剂 (更具体为 PSA) 也可以非常合适地用作无载体胶带 (呈所谓的粘合剂转移带 (adhesive transfer tape) 的形式)。这种 (压敏) 粘合剂层通常通过暂时施用于临时性载体上然后除去该载体进行使用来提高其操作性能。

[0167] 本发明制备的聚丙烯酸酯也可以以粘合剂转移带或者单面或双面胶带中的热封粘合剂的形式存在。同样在这里, 对于有载体的压敏胶带, 载体可以是本发明得到的粘弹性聚丙烯酸酯。

[0168] 也可以在至少一面上使用热熔粘合剂层或可热活化的粘合剂层, 而不是在两面上均层压压敏粘合剂层。这种不对称胶带允许高粘结强度地粘合重要基底。例如, 这种胶带可用于将 EPDM 橡胶型材 (EPDM rubber profiles) 粘附于汽车。

[0169] 实验部分

[0170] 以下示例性实验意在更具体地说明本发明, 但是所示出的实施例的选择并不意在对本发明进行任何不必要的限制。

[0171] 测量方法 (一般):

[0172] K 值 (根据 Fikentscher) (测量方法 A1):

[0173] K 值是高聚物材料中的平均分子大小的度量。它通过下面方法测量: 制备 1% 浓度 (1g/100ml) 的聚合物甲苯溶液, 使用 Vogel-Ossag 粘度计测量其运动粘度。相对于甲苯粘度标准化之后, 得到相对粘度, 通过 FIKENTSCHER (polymer8/1967, 381ff.) 方法可计算 K 值。

[0174] 凝胶渗透色谱 GPC (测量方法 A2):

[0175] 本说明书中的重均摩尔质量 M_w 和多分散性 PD 的数值涉及使用凝胶渗透色谱法的测定。对已进行了澄清过滤的 100 μ l 样品 (样品浓度 4g/l) 进行测定。所用的稀释剂是具有 0.1 体积 % 三氟乙酸的四氢呋喃。测量在 25° C 进行。所使用的预备柱是这样的柱: 型号 PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å, ID8.0mm \times 50mm。分离使用这样的柱进行: 型号 PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å 和 10^5 Å 和 10^6 Å, 均具有 ID8.0mm \times 300mm (柱得自 Polymer Standards Service; 借助于 Shodex RI71 差示折射仪检测)。流动速率为每分钟 1.0ml。与 PMMA 标准品对照进行校准 (聚甲基丙烯酸甲酯校准)。

[0176] 固体含量 ((测量方法 A3):

[0177] 固体含量是聚合物溶液中不可蒸发性成分的份额的度量。它通过重量分析测定: 称量溶液, 然后将可蒸发部分在 120° C 的干燥箱中蒸发 2 小时, 再称量残留物。

[0178] 测量方法 (具体的 PSA):

[0179] 180° 粘结强度测试 (测量方法 H1)

[0180] 将丙烯酸酯 PSA 作为层施用于聚酯所得到的 20mm 宽的试条施用至钢板, 所述钢板已经事先用丙酮洗涤两次和用异丙醇洗涤一次。施加相当于 2kg 重量的压力在基底上挤压压敏粘合剂试条两次。然后, 立即以 300mm/min 的速度和 180° 的角度将胶带从基底移除。所有测量均在室温进行。

[0181] 结果以 N/cm 记录且是三次测量的平均值。

[0182] 对聚乙烯 (PE) 的粘结强度类似地进行测定。

[0183] 保持力 (Holding power) (测量方法 H2):

[0184] 将 13mm 宽和超过 20mm 长（例如，30mm）的胶带试条施用至光滑的钢表面，所述钢表面已经用丙酮清洁三次和用异丙醇清洁一次。粘合区域为 20mm×13mm（长度×宽度），该粘合区域通过其一窄边与钢板的一边齐平。胶带在钢板的该边自由地伸出（例如伸出 10mm，对应于前述的 30mm 的长度）。随后，在粘合区域的地方，施加相当于 2kg 重量的压力在钢板上挤压胶带四次。

[0185] 然后，将该钢板悬挂起来，从而使钢板的所述边朝下和胶带的突出端向下自由地悬挂。在室温，将 1kg 的重量固定至胶带的突出端，观察胶带的分离。测量在标准条件（23° C, 55% 湿度）下和在热橱（thermal cabinet）中于 70° C 进行。测量的保持力时间是胶带从载体上落下所经历的时间（胶带与基底完全分离所花的时间；测量在 10000 分钟时终止），以分钟记录并且为三次测量的算术平均值。

[0186] 微剪切测试 (Microshear test) (测量方法 H3)：

[0187] 该测试用于在温度载荷下对胶带的剪切强度进行加速测试。

[0188] 用于微剪切测试的样品制备：

[0189] 将从相应的样品试样切割的胶带（长度约 50mm，宽度 10mm）粘着至钢试板，所述钢试板已经用丙酮清洁过，粘着方式如下：钢板向右和向左伸出胶带，并且胶带在上边缘处伸出试板 2mm。样品的粘合区域（表示为高度×宽度）=13mm×10mm。随后，用 2kg 钢辊以 10m/min 的速度在粘合位置上辊压六次。使用起到位移传感器（travel sensor）的支撑体作用的牢固粘合条平齐地加固胶带。借助于试板将样品垂直悬挂起来。

[0190] 微剪切测试：

[0191] 对用于测量的样品试样在底端加载 100g 的重量。测试温度为 40° C，测试持续时间为 30 分钟（15 分钟的负载和 15 分钟的无负载）。将在温度恒定的情况下在预定的测试持续时间之后的剪切位移以 μm 记录为最大值 [“最大值”；15 分钟的负载所导致的最大剪切位移]；和最小值 [“最小值”；在卸载 15 分钟之后的剪切位移（“残余偏移”）；在无负载时，由于弛豫，存在相反的位移]。同样地，以百分数记录了弹性部分 [“弹性”；弹性份额 = (最大值 - 最小值) × 100 / 最大值]。

具体实施方式

[0192] 所使用的可商购的化学品

[0193]

化合物	商品名	制造商	CAS 号
2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)	Vazo [®] 67	DuPont	13472-08-7
过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯	Perkadox [®] 16	Akzo Nobel	15520-11-3
苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯	(RAFT 链转移剂)	Sigma-Aldrich	201611-85-0
基于萜烯-酚醛树脂的增粘剂树脂 (Terpene-phenolic-based tackifier resin)(软化点为 105°C, 羟值 30-60)	Dertophene [®] T105	DRT, France	73597-48-5
乙酰丙酮铝		Sigma-Aldrich	13963-57-0

[0194] 形成双自由基引发剂的合成

[0195] 双自由基引发剂 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔(式 12)通过 J. Org. Chem. 1994, 59, 5038 中所述方法合成。

[0196] 本体聚合的一般实验指导 (AV1)

[0197] 在氮气下,在管中引入 0.05wt%(基于随后加入的单体的量)的双自由基引发剂 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔,然后加入单体和 RAFT 链转移剂苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯。密封该管并在 80°C 的油浴加热 3 小时,而后用 0.15wt% 的过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯重复引发,再过 2 小时之后,再次用 0.15wt% 的过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯进行引发。12 小时之后,终止聚合,聚合物可无需进一步后处理直接用于 PSA 制造中的进一步加工中。将聚合物溶于 THF 然后用冷的甲醇沉淀,用于分析。聚合物通过过滤分离,然后在减压下干燥。重量分析法测定转化率。

[0198] 溶液聚合的一般实验指导 (AV2)

[0199] 常规用于自由基聚合的反应器中装入单体和 RAFT 链转移剂苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯。在氮气通过反应器 45 分钟之后,搅拌下将反应器加热至 58°C,加入 0.05wt% 的双自由基引发剂 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔。然后将外部热浴加热至 75°C,恒定在该外部温度进行反应。4 小时之后,用溶剂稀释反应混合物。

[0200] 再引发在 5 小时之后和在 7 小时之后各自使用 0.15wt% 的过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯进行。22 小时的反应时间之后,终止聚合,将批料冷却至室温。在用冷甲醇沉淀、过滤分离和减压下干燥聚合物之后,重量分析法测定聚合中的转化率。

[0201] PSA 实施例

[0202] 聚合物 P1 至 P9 的制备

[0203] 基础聚合物 P1

[0204] 基础聚合物 P1 根据 AV1 通过本体聚合制备,其中使用 300g 丙烯酸 2-乙基己酯、670g 丙烯酸正丁酯、30g 丙烯酸、0.5g 的 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔(2.78mmol)和 61.4mg 的苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯(0.28mmol, 引发剂/链转移剂物质的量之比=10)。3 小时之后以及又 5 小时之后,各自使用 1.5g 过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯再引发反应。

[0205] 基础聚合物 P2

[0206] 基础聚合物 P2 根据 AV2 通过溶液聚合制备,其中使用 30kg 丙烯酸 2-乙基己酯、67kg 丙烯酸正丁酯、3kg 丙烯酸、50g 的 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔 (0.28mol) 和 15.4g 苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯 (69.4mmol, 引发剂/链转移剂物质的量之比=4)。所用的溶剂是 66kg 丙酮,在 4 小时之后使用 20kg 丙酮进行稀释。5 小时之后以及又 7 小时之后,各自使用 150g 过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯再引发反应。

[0207] 基础聚合物 P3

[0208] 基础聚合物 P3 根据 AV2 通过溶液聚合制备,其中使用 30kg 丙烯酸 2-乙基己酯、67kg 丙烯酸正丁酯、3kg 丙烯酸、50g 的 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔 (0.28mol) 和 6.2g 苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯 (28mmol, 引发剂/链转移剂物质的量之比=10)。所用的溶剂是 66kg 丙酮,在 4 小时之后使用 20kg 丙酮进行稀释。5 小时之后以及又 7 小时之后,各自使用 150g 过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯再引发反应。

[0209] 基础聚合物 P4

[0210] 基础聚合物 P4 根据 AV2 通过溶液聚合制备,其中使用 30kg 丙烯酸 2-乙基己酯、67kg 丙烯酸正丁酯、3kg 丙烯酸、50g 的 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔 (0.28mol) 和 3.87g 苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯 (17.5mmol, 引发剂/链转移剂物质的量之比=16)。所用的溶剂是 66kg 丙酮,在 4 小时之后使用 20kg 丙酮进行稀释。5 小时之后以及又 7 小时之后,各自使用 150g 过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯再引发反应。

[0211] 对比聚合物 P5(本体聚合,无 RAFT 链转移剂)

[0212] 对比聚合物 P5 根据 AV1 通过本体聚合制备,其中使用 300g 丙烯酸 2-乙基己酯、670g 丙烯酸正丁酯、30g 丙烯酸和 0.5g 的 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔 (2.78mmol)。3 小时之后以及又 5 小时之后,各自使用 1.5g 过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯再引发反应。

[0213] 对比聚合物 P6(溶液聚合,无 RAFT 链转移剂)

[0214] 对比聚合物 P6 根据 AV2 通过溶液聚合制备,其中使用 30kg 丙烯酸 2-乙基己酯、67kg 丙烯酸正丁酯、3kg 丙烯酸和 50g 的 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔 (0.28mol)。所用的溶剂是 66kg 丙酮,在 4 小时之后使用 20kg 丙酮进行稀释。5 小时之后以及又 7 小时之后,各自使用 150g 过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯再引发反应。

[0215] 对比聚合物 P7(引发剂:链转移剂之比>64)

[0216] 对比聚合物 P7 根据 AV2 通过溶液聚合制备,其中使用 30kg 丙烯酸 2-乙基己酯,67kg 丙烯酸正丁酯,3kg 丙烯酸,50g 的 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔 (0.28mol) 和 88.5mg 苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯 (4mmol, 引发剂/链转移剂物质的量之比=70)。所用的溶剂是 66kg 丙酮,在 4 小时之后使用 20kg 丙酮进行稀释。5 小时之后以及又 7 小时之后,各自使用 150g 过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯再引发反应。

[0217] 对比聚合物 P8(引发剂:链转移剂之比<2)

[0218] 对比聚合物 P8 根据 AV2 通过溶液聚合制备,其中使用 30kg 丙烯酸 2-乙基己酯,67kg 丙烯酸正丁酯,3kg 丙烯酸,50g 的 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔 (0.28mol) 和 62g 苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯 (0.28mol, 引发剂/链转移剂物质的量之比=1)。所用的溶剂是 66kg 丙酮,在 4 小时之后使用 20kg 丙酮进行稀释。5 小时之后以及又 7 小时之后,各自使用 150g 过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯再引发反应。

[0219] 对比聚合物 P9 (使用偶氮引发剂代替双自由基引发剂)

[0220] 对比聚合物 P9 根据 AV2 通过溶液聚合制备,其中使用 30kg 丙烯酸 2-乙基己酯、67kg 丙烯酸正丁酯、3kg 丙烯酸、107.7g 的 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(0.56mol) 和 6.2g 苯二硫代羧酸 1-氰基-1-甲基乙酯(28mmol, 引发剂/链转移剂物质的量之比=10)。所用的溶剂是 66kg 丙酮,在 4 小时之后使用 20kg 丙酮进行稀释。5 小时之后以及又 7 小时之后,各自使用 150g 过氧化二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯再引发反应。

[0221] 表 1:聚合物 P1 至 P9 的分析数据

聚合物	引发剂 [mol]	RAFT 链转移剂 [mmol]	引发剂: 链转移剂 之比	转化率 [%]	M _N [g/mol]	PD
P1	0.28	28	10	99.3	350 000	1.8
P2	0.28	70	4	99.4	311 000	1.2
[0222] P3	0.28	28	10	99.2	372 000	1.9
P4	0.28	17.5	16	99.1	469 000	2.4
P5	0.28	-	-	32.0	564 000	18.5
P6	0.28	-	-	33.5	583 000	12.6
P7	0.28	3.9	70	84.2	552 000	5.6
P8	0.28	280	1	64.2	292 000	1.1
P9	0.56 ¹⁾	28	10	99.2	150 000	1.8

[0223] ¹⁾ 使用单官能偶氮引发剂 2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)代替双自由基引发剂 3,4-苯并环癸-3-烯-1,5-二炔,其量加倍从而保持理论上可能的自由基官能度的数目恒定。

[0224] 从表 1 中的数据可明显看出,用双自由基引发剂引发聚合与 RAFT 链转移剂的组合导致聚合物具有高摩尔质量以及窄摩尔质量分布(低分散性),并且该聚合可以以非常好的转化率进行。若改变引发剂与链转移剂之比使得商大于某一值(根据本发明为 64),则多分散性变差并且转化率略微下降(对比例 P7)。若选择该比使其小于某一值(根据本发明为 2),则转化率显著下降(对比例 P8)。这对于本领域技术人员来说是出乎预料的。若根本未使用链转移剂,则得到的摩尔质量非常高,但是存在多分散性的变差(对比例 P5 和 P6)。使用普通的单官能偶氮引发剂产生显著低的摩尔质量(对比例 P9)。

[0225] PSAB1 至 B4 的制备

[0226] 在它们已没有呈溶液形式的范围内,将基础聚合物 P1 和 P3 以及对比聚合物 P6 和 P9 溶于丙酮中,然后与 30wt% 的 Dertophene® T105 树脂共混。这些树脂改性的丙烯酸酯类 PSA B1 至 B4 随后各自与按聚合物计 0.2wt% 的乙酰丙酮铝共混,然后用丙酮稀释至固体含量 30%(测量方法 A3),接着从溶液中涂覆至 23 μm 厚的蚀刻 PET 膜上(涂覆速度 2.5m/min,烘道 15m,温度:区 1:40° C,区 2:70° C,区 3:95° C,区 4:105° C)。涂层重量为 100g/m²。

[0227] 实施例 B1~B4 的工业粘合性数据总结在表 2 中。本发明实施例显示,可制得非常高性能的胶粘带,其在品质(包括对极性和非极性基底(钢和聚乙烯)的高粘结强度以及

甚至在温度的影响下仍然具有优良的内聚性)上是优越的。

[0228]

表 2: 粘合剂技术结果

实施例	聚合物	树脂组成	载体片材	涂层重量 [g/m ²]	对钢的粘附强度 [N/cm]	对 PE 的粘附强度 [N/cm]	保持力 10N, 23°C [min]	保持力 10N, 70°C [min]	MST 40°C/弹性份额 [µm]/[%]
B1	P1	70 份聚合物 P1 +30 份 DT 105 树脂	□ 23 µm PET 膜	100	6.5	4.2	> 10000	680	160/79
B2	P3	70 份聚合物 P3 +30 份 DT 105 树脂	□ 23 µm PET 膜	100	6.5	4.2	> 10000	630	170/78
B3	P6	70 份聚合物 P6 +30 份 DT 105 树脂	□ 23 µm PET 膜	100	4.2	0.8	> 10000	1680	98/87
B4	P9	70 份聚合物 P9 +30 份 DT 105 树脂	□ 23 µm PET 膜	100	9.8	5.8	1600	2	240/77

对钢/PE 的粘附强度=测量方法 H1

保持力 = 测量方法 H2

MST = 微剪切位移 = 测量方法 H3

DT 105 =Dertophene® T105