

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 8/14



[12] 发明专利说明书

C08F 12/08 C08F 20/10

C08F290/04 C08L 25/06

C08L 31/02 C08F 2/48

C09D125/06 C09D131/02

C09J125/06 C09J131/02

[21] ZL 专利号 99803414.2

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152061C

[22] 申请日 1999.3.1 [21] 申请号 99803414.2

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 27 [33] JP [31] 47304/1998

[32] 1998. 6. 19 [33] JP [31] 172958/1998

[32] 1998. 7. 23 [33] JP [31] 207324/1998

[32] 1998. 8. 27 [33] JP [31] 242101/1998

[32] 1998. 8. 27 [33] JP [31] 242102/1998

[32] 1998. 10. 15 [33] JP [31] 292673/1998

[86] 国际申请 PCT/JP1999/000979 1999.3.1

[87] 国际公布 WO1999/043719 日 1999.9.2

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.28

[71] 专利权人 钟渊化学工业株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 中川佳树 藤田雅幸 北野健一

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 顾 敏

权利要求书 3 页 说明书 37 页

[54] 发明名称 丙烯酰基或甲基丙烯酰基封端的乙烯基聚合物及其用途

[57] 摘要

一种乙烯基聚合物，它在每个分子的分子末端含有至少一个通式(1)表示的基团，(1)： $-OC(O)C(R)=CH_2$ ；包含该聚合物的可固化的组合物；包含该聚合物或可固化组合物的水乳液；分别包含该可固化组合物或水乳液的压敏粘合剂组合物和压敏粘合剂。（在上式中，R代表氢或C₁₋₂₀的有机基团）。

ISSN 1008-4274

1. 一种乙烯基聚合物，它在每个分子中含有至少一个通式(1)表示的末端基团，



其中 R 代表 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 或 $-CN$ ，其中 $n=2-19$ 的整数，所述乙烯基聚合物是丙烯酸类聚合物或甲基丙烯酸类聚合物。

2. 如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物，其中 R 是氢或甲基。

3. 如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物，它是丙烯酸酯聚合物。

10 4. 如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物，它经活性自由基聚合制得。

5. 如权利要求 4 所述的乙烯基聚合物，其中所述活性自由基聚合是原子转移自由基聚合。

6. 如权利要求 5 所述的乙烯基聚合物，其中用于所述原子转移自由基聚合的过渡金属配合物催化剂选自铜、镍、钨或铁的配合物。

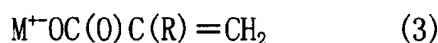
15 7. 如权利要求 6 所述的乙烯基聚合物，其中所述过渡金属配合物是铜配合物。

8. 如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物，它可通过使用链转移剂聚合丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体制得。

20 9. 如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物，它可通过下述方法制得，将具有通式(2)表示的末端结构的烯烃聚合物与通式(3)表示的化合物反应，

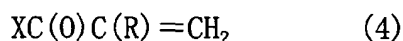


其中 R^1 和 R^2 分别代表连接到丙烯酸类或甲基丙烯酸类单体的烯属不饱和基团上的基团；X 代表氯、溴或碘，



25 其中 R 代表 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 或 $-CN$ ，其中 $n=2-19$ 的整数； M^+ 代表碱金属或季铵离子。

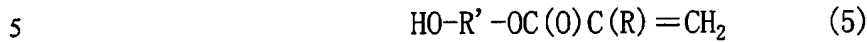
10. 如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物，它可通过下述方法制得，将羟基封端的丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物与通式(4)表示的化合物反应，



30 其中 R 代表 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_nCH_3$ 、 $-C_6H_5$ 、 $-CH_2OH$ 或 $-CN$ ，其中

$n=2-19$ 的整数；X 代表氯、溴或羟基。

11. 如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物，它可通过下述方法制得，将羟基封端的丙烯酸类或甲基丙烯酸类聚合物与二异氰酸酯化合物反应，再将剩余的异氰酸酯基与通式 (5) 表示的化合物反应，



其中 R 代表 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $-\text{CN}$ ，其中 $n=2-19$ 的整数；R' 代表含 2-20 个碳原子的亚烷基。

12. 如权利要求 9、10 或 11 所述的乙烯基聚合物，其中 R 是氢或甲基。

13. 如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物，其数均分子量为 3000-40000。

10 14. 如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物，其中由凝胶渗透色谱法测定的重均分子量 M_w 与数均分子量 M_n 之比 M_w/M_n 为小于 1.8。

15. 一种可固化的组合物，它包含如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物。

16. 如权利要求 15 所述的可固化的组合物，它包含含可自由基聚合基团的单体和/或低聚物。

15 17. 如权利要求 15 所述的可固化的组合物，它包含含可阴离子聚合基团的单体和/或低聚物。

18. 如权利要求 16 所述的可固化的组合物，它包含含丙烯酰基或甲基丙烯酰基的单体和/或低聚物。

19. 如权利要求 18 所述的可固化的组合物，它包含含丙烯酰基或甲基丙烯酰基并且数均分子量不大于 2000 的单体和/或低聚物。

20. 如权利要求 15 所述的可固化的组合物，它可通过光化射线固化。

21. 如权利要求 20 所述的可固化的组合物，它包含光聚合引发剂。

22. 如权利要求 21 所述的可固化的组合物，其中所述光聚合引发剂是光自由基引发剂。

25 23. 如权利要求 21 所述的可固化的组合物，其中所述光聚合引发剂是光阴离子引发剂。

24. 如权利要求 15 所述的可固化的组合物，它是通过加热固化的。

25. 如权利要求 24 所述的可固化的组合物，其中热聚合引发剂选自偶氮引发剂、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂。

30 26. 一种水乳液，它包含如权利要求 1 所述的乙烯基聚合物。

27. 一种水乳液，它包含如权利要求 15 所述的可固化的组合物。

♦ 28. 一种保护基材的方法，它包括用权利要求 27 所述的水乳液覆盖基材，而后就地固化乳液。

29. 一种压敏粘合剂组合物，它包含如权利要求 15 所述的可固化的组合物或权利要求 27 所述的水乳液。

5 30. 一种压敏粘合剂，它是从权利要求 29 所述的压敏粘合剂组合物获得的。

丙烯酸酯基或甲基丙烯酸酯基封端的乙烯基聚合物及其用途

5 技术领域

本发明涉及一种(甲基)丙烯酸酯基封端的乙烯基聚合物,包含所述聚合物的可固化的组合物和其用途。

背景技术

10 已知含有末端链烯基的聚合物本身会发生交联或在固化剂如含氢化甲硅烷基(hydrosilyl)的化合物存在下进行交联,从而获得高度耐热并耐用的固化产物。作为这种聚合物的主链,其中可以述及的有聚醚聚合物如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚四氢呋喃等;烃聚合物如聚丁二烯、聚异戊二烯、聚氯乙烯、聚异丁烯等,和它们的氢化产物;聚酯聚合物如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁
15 二醇酯、聚己内酯等;或聚硅氧烷如聚二甲基硅氧烷等,这些聚合物视其各自骨架结构的特征已用在各种应用中。

乙烯基聚合物具有上述聚合物所不曾具有的特性,如高的耐天候老化性、高的耐热性、耐油性、透明性等,曾提出将那些含有链烯基侧链的乙烯基聚合物用作超耐天候的涂层材料(例如日本专利公开公报平-3-277645;日本专利公开公报
20 平-7-70399)。

另一方面,链烯基封端的乙烯基聚合物几乎不能合成,它的商业前景仍不乐观。

日本专利公开公报平-1-247403 披露了一种使用含链烯基的二硫代氨基甲酸酯或二烯丙基二硫醚作为链转移剂来制备在两端含有链烯基的丙烯酸类聚合物的
25 方法。

另外,日本专利公开公报平-6-211922 披露了一种制备链烯基封端的丙烯酸类聚合物的方法,它包括首先使用含羟基的多硫化物或醇化合物作为链转移剂制备羟基封端的丙烯酸类聚合物,而后使用末端羟基的反应性合成链烯基封端的丙
烯酸类聚合物。

30 但是难以将链烯基引入聚合物分子的末端位置,在此方面采用这种已有技术无一例外都是失败的。而且,由于这些方法都取决于标准自由基聚合反应,故产

物聚合物的分子量分布（重均分子量与数均分子量之比）通常宽达 2 或更大，这样就产生了粘度高的问题。粘度高又可能引起下述问题，即当该聚合物用作密封剂或粘合剂时，不仅在处置上有困难而且必然是无法加入适量的增强填料。

而且，不易在经自由基聚合制得的乙烯基聚合物中加入本身具有自由基聚合活性的（甲基）丙烯酰基。特别是，至今几乎没有成功地合成（甲基）丙烯酰基封端的低聚物。

同时，迄今为止可固化的弹性体组合物广泛地用作粘合剂、密封剂和缓冲材料。按固化类型分类，这些组合物大致上可分为所谓的湿固化组合物和例如通过氢化硅烷化反应加热固化的组合物，所述湿固化组合物在紧密密封的条件下是稳定的但在室温下与大气湿气接触时在湿气的作用下开始固化形成弹性体。

在使用包括紫外光和电子束在内的光化射线的可固化组合物以及在热固性可固化组合物中，在许多场合下都使用含有（甲基）丙烯酰基的低分子量化合物。在这种情况下，在固化过程中或之后由于未反应的低沸点组分蒸发产生的臭气业已成为严重关注的问题。为了克服这个缺点，曾使用含（甲基）丙烯酰基的低聚物。然而，主要从合成的角度考虑，这种低聚物的使用局限于环氧丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯和聚酯丙烯酸酯体系，而且可以利用的高分子量低聚物很少。结果，它们在固化时往往会获得比较硬的产物，无法获得具有令人满意的橡胶弹性的产物。

环境因素导致对涂覆技术进行改变。从涂层释放到大气中的挥发性有机化合物（VOC）的量是一个关注的问题。在水基涂料中，挥发性溶剂用于促进胶乳颗粒的粘合并有助于成膜。这通常是通过下述步骤进行的，制备玻璃化转变温度（ T_g ）不低于室温的聚合物或共聚物分散体，用挥发性溶剂增塑该聚合物以有效降低其 T_g ，然后在室温下使聚合物成膜。在成膜之后，蒸发除去溶剂，留下在不高于其特性 T_g 的温度下成功施加的聚合物。在此过程中，不需要外部加热来成膜。此方法操作良好，但由于近年来全世界范围内严格控制涂料中 VOC 的含量，故其长期地位丧失。

作为一种避免使用溶剂的手段，可利用这样一种方法，即在除去水分后使乳液聚合物进行交联。此交联法改进了聚合物膜的机械性能，并在合适的条件下减少对有助于所述粘合和成膜的溶剂的需求。然而，能使用除去水分后的交联水基涂料的领域是有限的。含可自由基聚合基团的化合物可与光引发剂混合，然后在紫外光照射下固化。在合适的条件下会发生这种交联，而不管组合物是在含水状

态下还是在干燥状态下施涂。所得的膜可用作涂层、涂料或密封剂。

丙烯酸类压敏粘合剂即使在不加入增粘树脂的情况下也具有良好平衡的粘合性，它曾大量地与天然橡胶型压敏粘合剂一起制得。丙烯酸类压敏粘合剂由于分子量和分子量分布特性尤其缺乏粘合力，此缺点通常通过交联而加以克服。对于这种交联，业已开发了许多方法；例如包括加入各种交联剂如多异氰酸酯化合物、环氧化合物、聚羧酸、多胺化合物、酚醛树脂和硫化合物的方法。

通常丙烯酸类压敏粘合剂经下述方法制得，所述方法包括将主要由丙烯酸类单体组成的乙烯基单体体系在有机溶剂中经溶液聚合制得的压敏粘合剂溶液或这种单体体系在含水介质中经乳液聚合获得的乳液通过涂覆或浸渍施涂到基材上而后加热干燥。

然而，业已发现使用压敏粘合剂溶液的缺点不仅在于干燥溶液时需要相当大的能量，而且必然带来环境污染且有溶剂着火的危险。当使用乳液时，蒸发水所需的能量也仍然比蒸发溶剂所需的大，而且就性能而言，相容单体的种类也受到限制，使得这种方法缺乏满足各种压敏粘合剂所需的通用性。

作为消除上述缺点的手段，曾提出可光聚合的压敏粘合剂。在许多这种类型的可光聚合的组合物中，使用含有(甲基)丙烯酰基的低分子量化合物。然而，在固化过程中和之后由于未反应的低沸点组分蒸发产生的气味成为一个严重关注的问题。而且，为了将含有单体作为主要组分的组合物均匀地涂覆在基材上，组合物需要具有一定的粘度，因此必须设法增稠。

为了克服所述气味问题，曾使用含有(甲基)丙烯酰基的低聚物。然而，主要出于合成的原因，这种低聚物局限于环氧丙烯酸酯、氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯等，而且可以利用的高分子量低聚物很少。

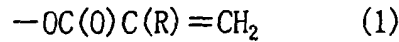
日本专利公开公报平-2-60981 描述了一种增稠组合物的方法，该方法包括加入丙烯酰基橡胶或表氯醇橡胶，但由于这样加入的橡胶在压敏粘合剂中保持不交联，所以不可避免地会牺牲压敏粘合剂的性能。

鉴于已有技术的上述状况，本发明的目的是提供一种含有高比例末端(甲基)丙烯酰基的乙烯基聚合物，含有该聚合物的可固化组合物，其水乳液，和作为最终产物的粘合剂组合物和含有该组合物的压敏粘合剂。

发明的概述

因此本发明涉及一种每个分子中含有至少一个下述通式(1)表示的末端(甲基)

丙烯酰基的乙烯基聚合物,



其中 R 代表氢或含 1—20 个碳原子的有机基团。

本发明还涉及一种含有所述聚合物的可固化组合物。

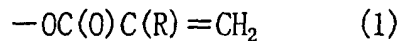
5 本发明还涉及一种包含所述聚合物或所述可固化组合物水乳液。

本发明还涉及一种各自包含所述可固化组合物或水乳液的压敏粘合剂组合物和压敏粘合剂。

现在将详细描述本发明。

10 发明的详细描述

本发明涉及一种每个分子中含有至少一个由下述通式(1)表示的末端基团的乙烯基聚合物,



对通式(1)基团的数目并无特别的限制,但若每摩尔乙烯基聚合物中此数目
15 小于 1,则固化性不能令人满意。因此,每个分子中上述通式(1)基团的数目较好不小于 1。对通式(1)基团的数目并无特别的限制,但其较好为 1.2—4。

参看通式(1),R 代表氢或含 1—20 个碳原子的有机基团。R 较好为氢或含 1—20 个碳原子的烃基,这样它包括下述这些基团,如—H、—CH₃、—CH₂CH₃、—(CH₂)_nCH₃ (n=2—19 的整数)、—C₆H₅、—CH₂OH 和—CN。更好是—H 和—CH₃。

20

〈聚合物主链〉

本发明乙烯基聚合物的主链较好由(甲基)丙烯酸类聚合物组成,更好由丙烯酸酯聚合物组成。除上述聚合物外,苯乙烯类聚合物也是有用的。

对用于形成本发明乙烯基聚合物主链的单体并无特别的限制,但各种单体都
25 可以选择性地使用。可以述及的例如有(甲基)丙烯酸类单体如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸
30 酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲

基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-甲氧基丁酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸 2-氨基乙酯、 γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸-环氧乙烷加合物、(甲基)丙烯酸三氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-三氟甲基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙基-2-全氟丁基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟乙酯、(甲基)丙烯酸全氟甲酯、(甲基)丙烯酸二全氟甲基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟甲基-2-全氟乙基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟己基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟癸基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-全氟十六烷基乙酯等；苯乙烯类单体如苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯、苯乙烯磺酸和其盐；含氟乙烯基单体如全氟乙烯、全氟丙烯、1,1-二氟乙烯等；含硅乙烯基单体如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等；马来酐、马来酸、马来酸的一烷基酯和二烷基酯；富马酸和富马酸的一烷基酯和二烷基酯；马来酰亚胺单体如马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等；含腈的乙烯基单体如丙烯腈、甲基丙烯腈等；含酰胺的乙烯基单体如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等；乙烯基酯如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、肉桂酸乙烯酯等；烯烃如乙烯、丙烯等；共轭二烯如丁二烯、异戊二烯等；氯乙烯、1,1-二氯乙烯、烯丙基氯和烯丙醇。这些单体可以分别单独使用或它们中的多种可以共聚合。其中从产物的物理性能来说，苯乙烯类单体和(甲基)丙烯酸类单体是较好的。更好的是丙烯酸酯单体和甲基丙烯酸酯单体。再好的是丙烯酸丁酯。在本发明中，这些较好的单体可与其它单体共聚合，但在这种情况下，所述较好单体的量应占整个组合物的 40 重量%。

本发明乙烯基聚合物的分子量分布（即由凝胶渗透色谱法测定的重均分子量与数均分子量之比）宜小于 1.8，较好为不大于 1.7，更好为不大于 1.6，再好为不大于 1.5，特别好为不大于 1.4，最好为不大于 1.3。本发明文本中的 GPC 测定通常是使用氯仿、四氢呋喃等作为流动相并使用聚苯乙烯凝胶进行的，分子量值算作聚苯乙烯的等值分子量。

本发明乙烯基聚合物的数均分子量较好为 500—100000，更好为 3000—40000。若分子量值不大于 500，则无法充分地表达乙烯基聚合物的固有特征。另一方面，若该值不小于 100000，则会遇到处置困难的问题。

〈聚合〉

对制备本发明乙烯基聚合物的方法并无特别的限制。

参照聚合物主链，尽管乙烯基聚合物通常经阴离子聚合或自由基聚合制得，但本发明的聚合物较好是经活性自由基聚合或使用链转移剂的自由基聚合制得。

5 特别好的是前一聚合反应。

可以将合成本发明乙烯基聚合物所用的自由基聚合法分成“标准自由基聚合法”和“受控自由基聚合法”，前一聚合法包括在使用偶氮化合物、过氧化物等作为聚合引发剂的情况下将含有限定官能团的单体与乙烯基单体共聚合，而通过后一聚合法可以将限定的官能团引入受控的位置如分子末端上。

10 “标准自由基聚合法”是一种适宜的方法，但由于采用这种方法只可能随机地将含有限定官能团的单体引入聚合物中，所以为了获得高官能度的聚合物，该单体的用量必须相当大；换句话说，在只使用少量单体的情况下，不含引入限定官能团的聚合物分子的百分数是高的。而且，由于它是一种自由基聚合法，所以不可避免的缺点是只能获得分子量分布宽并且粘度高的聚合物。

15 “受控自由基聚合法”可以进一步分成“链转移法”和“活性自由基聚合法”，在前一方法中使用含有限定官能团的链转移剂进行聚合反应，获得在末端含有该官能团的乙烯基聚合物，在后一方法中在不停止其末端基团反应的情况下使聚合物链增长，直到获得分子量基本上如设计的那样的聚合物。

“链转移法”能制备高官能度的聚合物，但它需要使用相当大量的含有限定官能团的链转移剂，这种需求连同后处理中的缺点使该方法在经济上是不利的。另一个缺点是由于所涉及的反应是一种象所述“标准自由基聚合”一样的自由基聚合，所以只可能获得分子量分布宽并且粘度高的聚合物。

与上述聚合法不同的是，“活性自由基聚合法”的优点在于，尽管这种反应属于自由基聚合的范畴，即通常认为它具有高的聚合反应速度并且由于自由基等的偶合而易于发生链终止反应，故几乎无法控制，但链终止反应并不容易发生，25 这样就可以获得分子量分布窄 ($M_w/M_n = \text{约 } 1.1-1.5$) 的聚合物，并且可以通过适当地选择单体与引发剂的进料比就能随意地控制聚合物的分子量。

这样，“活性自由基聚合法”不仅能获得分子量分布窄且粘度低的聚合物，而且能将含有限定官能团的单体或多或少地引入预定位置，从这个意义上讲，它30 是一种更好的制备本发明乙烯基聚合物的方法。

应明白的是尽管术语“活性聚合”严格地说是指一种分子链末端始终有活性

的链增长的聚合反应，但该术语通常甚至是指一种假活性聚合反应，其中在末端失活部分和末端活性部分保持平衡的状态下使分子增长。本说明书所用的该术语也包括后一含义。

近年来许多研究小组积极地研究了“活性自由基聚合法”。例如，可以述及的有在美国化学学会杂志（*J. Am. Chem. Soc.*, 116, 7943(1994)）中所述的使用钴卟啉配合物的方法，在《大分子》，27, 7228(1994)中所述的使用自由基捕获剂如氮氧化合物（nitroxide compound）的方法，和使用有机卤化合物作为引发剂和过渡金属配合物作为催化剂的方法，此方法称为原子转移自由基聚合（ATRP）。

10 在各类“活性自由基聚合法”中，使用有机卤化合物或卤磺酰基化合物作为引发剂和过渡金属配合物作为催化剂的“原子转移自由基聚合法”对乙烯基单体的聚合来说除了能提供上述“活性自由基聚合法”通常所具有的优良特征外，还能提供下述优点，所包括的末端基团是卤素，它对官能团的交换比较有利，并能在引发剂和催化剂的设计上提供较大的自由度，因此，这种方法是一种更好的制备本发明乙烯基聚合物的方法。原子转移自由基聚合法的具体步骤描述于 *inter alia* Matyjaszewski 等的“美国化学学会杂志”（*J. Am. Chem. Soc.*, 117, 5614(1995)），“大分子”，28, 7901(1995)，“科学”，272, 866(1996)，W0 96/30421，W0 97/18247 和 Sawamoto 等的“大分子”，28, 1721(1995)。

对采用哪一种方法用于本发明的实践并无特别的限制，基本上应采用受控自由基聚合法，由于易于控制反应，故活性自由基聚合法较好，而原子转移自由基聚合法则特别好。

首先描述使用链转移剂的聚合法，它是所述受控自由基聚合法中的一种。对使用链转移剂（调聚物）的自由基聚合法并无特别的限制，可以提及下述两种方法用于制备具有允许衍生成本发明乙烯基聚合物的末端结构的乙烯基聚合物。

其中的一种是在日本专利公开公报平-4-132706 中所述的使用卤代烃作为链转移剂来制备卤素封端的聚合物的方法，和在日本专利公开公报昭-61-271306、JP 2594402 和日本专利公开公报昭-54-47782 中所述的包括使用含羟基的硫醇化合物或含羟基的多硫化物作为链转移剂来制备羟基封端的聚合物的方法。

30 现在描述活性自由基聚合法。

首先描述使用自由基捕获剂如氮氧化合物的方法。对于这种聚合反应，通

常使用稳定的氮氧基 (nitroxy) 自由基 ($=N-O \cdot$) 作为自由基封端剂。对这种化合物并无特别的限制, 它较好地包括来自环状羟胺的氮氧基自由基如 2, 2, 6, 6-取代的-1-哌啶氧基自由基和 2, 2, 5, 5,-取代的-1-吡咯烷氧基自由基。合适的取代基是含不多于 4 个碳原子的烷基如甲基、乙基等。对特定的氮氧基自由基化合物

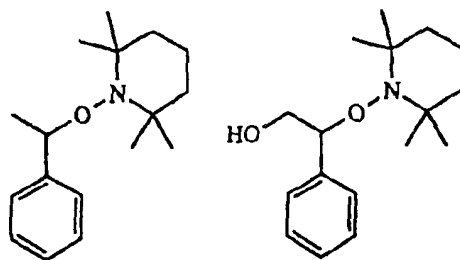
5 并无特别的限制, 它包括 2, 2, 6, 6-四甲基-1-哌啶氧基自由基 (TEMPO)、2, 2, 6, 6-四乙基-1-哌啶氧基自由基、2, 2, 6, 6-四甲基-4-氧代-1-哌啶氧基自由基、2, 2, 5, 5-四甲基-1-吡咯烷氧基自由基、1, 1, 3, 3-四甲基-2-异二氢吲哚氧基 (isoindolinyloxy) 自由基和 N,N-二叔丁基氨氧基自由基。也可以使用其它稳定的自由基 (如 galvinoxyl 自由基) 来代替氮氧基自由基。

10 上述自由基封端剂可以与自由基给体 (radical donor) 结合起来使用。认为这种自由基封端剂与自由基给体的反应产物用作聚合引发剂并使可加聚的单体进行聚合。对这两种试剂的相对量并无特别的限制, 自由基封端剂与自由基给体的摩尔比较好为 1:0.1-10。

作为自由基给体, 可以使用各种化合物, 但宜使用在聚合温度下能产生自由基的过氧化物。对过氧化物并无特别的限制, 它包括二酰基过氧化物如过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰等, 二烷基过氧化物如过氧化二枯基、过氧化二叔丁基等, 过氧碳酸酯如过氧二碳酸二异丙酯、过氧二碳酸二(4-叔丁基环己)酯等, 和烷基过酸酯如过氧辛酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯等。特别好的过氧化物是过氧化苯甲酰。任选地可以使用能产生自由基的偶氮化合物 (如偶氮二异丁腈) 来代替所述过氧化物。

20

如“大分子”, 28, 2993(1995)中所报道, 可以使用烷氧基胺化合物如下述结构式表示的化合物来代替混合使用的自由基封端剂和自由基给体。



25 在使用烷氧基胺作为引发剂的聚合反应中, 使用含有官能团 (典型地如上例举的羟基) 的化合物能获得末端含有所述官能团的聚合物。从该聚合物可以合成本发明的乙烯基聚合物。

对使用自由基捕获剂 (如所述氮氧基化合物) 进行聚合反应的单体、溶剂、

温度和其它条件并无特别的限制，它们可以与下述原子转移自由基聚合所用的条件相类似。

这样，现在描述原子转移自由基聚合法，它是一种更好的本发明活性自由基聚合的方式。

- 5 在原子转移自由基聚合法中，使用有机卤化合物，尤其是含有高反应性碳-卤键的有机卤化合物（如在 α -位上含有卤原子的羰基化合物或在苄基上含有卤原子的化合物）或卤磺酰基化合物作为引发剂。

10 作为述及的具体例子可以是 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、 $C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ （在上述各式中， C_6H_5 代表苯基；X 代表氯、溴或碘）、 $R^3-C(H)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-CO_2R^4$ 、 $R^3-C(H)(X)-C(O)R^4$ 、 $R^3-C(CH_3)(X)-C(O)R^4$ （在上述各式中， R^3 和 R^4 各自代表氢或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基；X 代表氯、溴或碘）、 $R^3-C_6H_4-SO_2X$ （其中 R^3 代表氢或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基；X 代表氯、溴或碘）等。

15 作为原子转移自由基聚合的引发剂，也可以使用包含除了聚合引发官能团外的官能团的有机卤化合物或卤磺酰基化合物。在这种情况下，产物是一种在主链的一端含有官能团而在另一端含有所述通式(2)结构的乙烯基聚合物。上述官能团包括链烯基、可交联的甲硅烷基、羟基、环氧、氨基和酰氨基等。

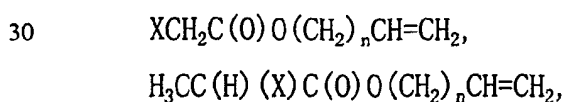
对含有链烯基的有机卤化合物并无特别的限制，它包括具有通式(6)表示的结构化合物：

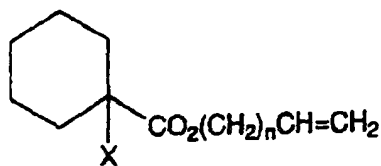
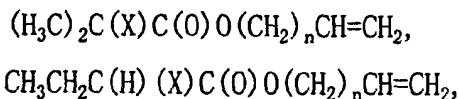


（其中 R^5 代表氢或甲基； R^6 和 R^7 各自代表氢或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基，或它们连接起来代表在自由端相互连接形成的环； R^8 代表 $-C(O)O-$ （酯基）， $-C(O)-$ （酮基）或邻、间或对亚苯基； R^9 代表直接键合或含 1-20 个碳原子并任选地含一个或多个醚键的二价有机基团；X 代表氯、溴或碘）。

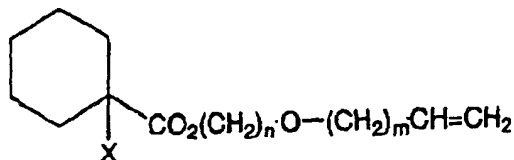
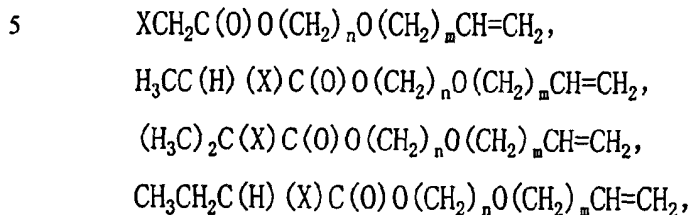
- 25 取代基 R^6 和 R^7 各自可以选自下述这些特定的基团如氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、丁基、戊基和己基等。 R^6 和 R^7 可以任选地在自由端相互连接起来形成环状骨架。

作为通式(6)表示的含有链烯基的有机卤化合物的具体例子，可以述及的有下述化合物：

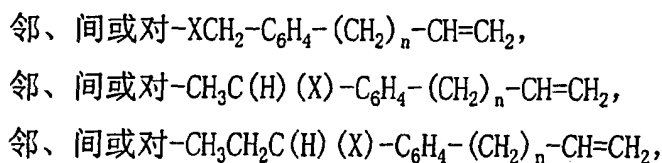




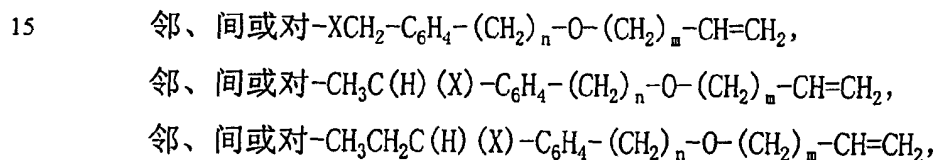
(在上述各式中, X 代表氯、溴或碘; n 代表 0-20 的整数),



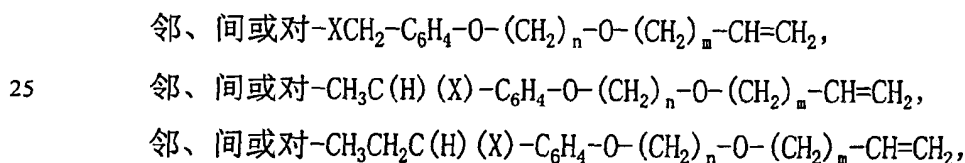
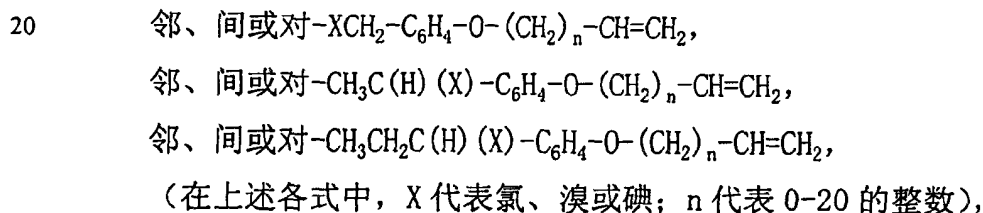
10 (在上述各式中, X 代表氯、溴或碘; n 代表 1-20 的整数, m 代表 0-20 的整数),



(在上述各式中, X 代表氯、溴或碘; n 代表 0-20 的整数),

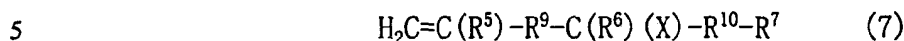


(在上述各式中, X 代表氯、溴或碘; n 代表 1-20 的整数, m 代表 0-20 的整数),



(在上述各式中, X 代表氯、溴或碘; n 代表 1-20 的整数, m 代表 0-20 的整数)。

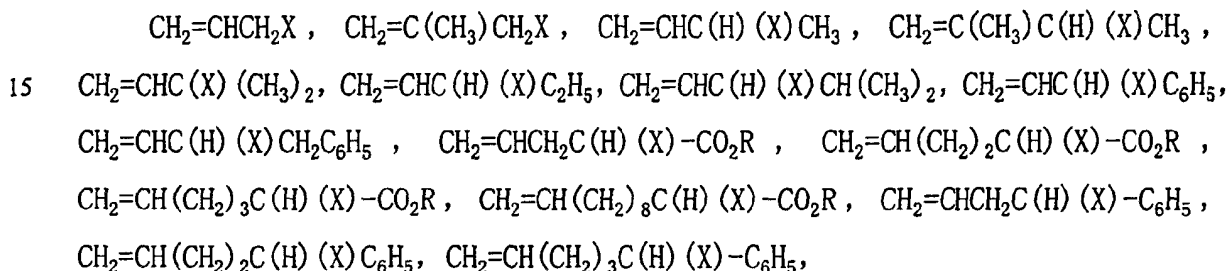
作为含有链烯基的有机卤化物的另一个例子, 可以述及的有通式(7)表示的化合物:



(其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 和 X 的定义分别如上所述; R^{10} 代表直接键合, $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (酯基), $-\text{C}(\text{O})-$ (酮基) 或邻、间或对亚苯基)。

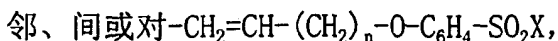
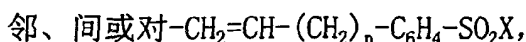
R^9 是直接键合或含 1-20 个碳原子的二价有机基团 (它任选地包含一个或多个醚键)。当它是直接键合时, 乙烯基连接到带有卤素的碳原子上, 从而形成烯丙基卤化合物。在这种情况下, 碳-卤键被相邻的乙烯基所活化, 因而 R^{10} 需要是 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基或亚苯基。在 R^9 不是直接键合的情况下, R^{10} 较好为 $\text{C}(\text{O})\text{O}$ 基、 $\text{C}(\text{O})$ 基或亚苯基, 从而使碳-卤键可以被活化。

下述化合物是通式(7)化合物部分种类的列举。



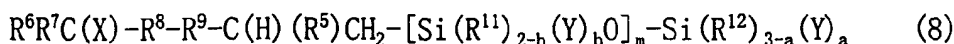
(在上述各式中, X 代表氯、溴或碘; R 代表含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基)。

含有链烯基的卤磺酰基化合物包括:



(在上述各式中, X 代表氯、溴或碘; n 代表 0-20 的整数)。

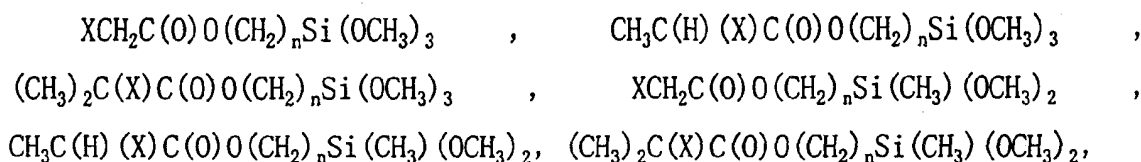
25 对含有可交联甲硅烷基的有机卤化合物并无特别的限制, 它包括具有通式(8)表示的结构的化合物:



(其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 和 X 的定义如上所述; R^{11} 和 R^{12} 分别代表含 1-20 个碳原子的烷基、芳基和芳烷基或式 $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ 表示的三有机甲硅烷氧基 (其中 R' 代表含 1-20 个碳原子的一价烃基, 三个 R' 基团可以相同或不同); 当 R^{11} 或 R^{12} 的数目

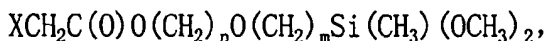
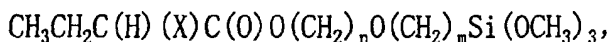
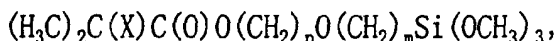
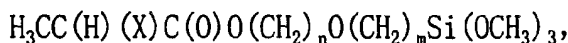
为两个或更多个时，由它们所代表的基团可以相同或不同；Y 代表羟基或可水解的基团，当 Y 的数目为两个或更多个时，由它所代表的基团可以相同或不同；a 代表 0、1、2 或 3；b 代表 0、1 或 2；m 代表 0-19 的整数；但条件是满足 $a+mb \geq 1$ 的关系式)。

5 下述化合物是通式(8)化合物部分种类的列举：

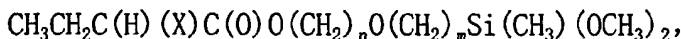
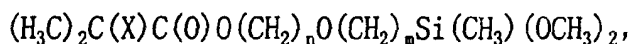


(在上述各式中，X 代表氯、溴或碘；n 代表 0-20 的整数)

10 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3,$

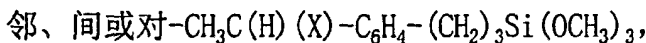
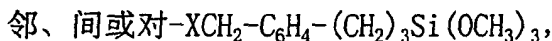
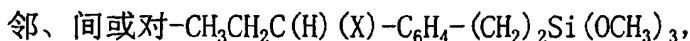
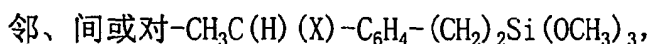


15 $\text{H}_3\text{CC}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2,$

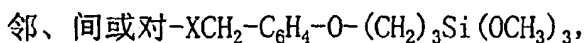
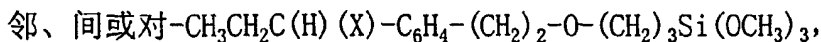
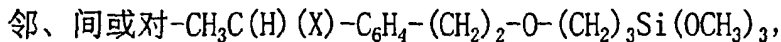
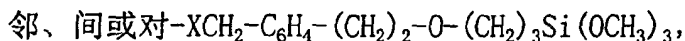


(在上述各式中，X 代表氯、溴或碘，n 代表 1-20 的整数；m 代表 0-20 的整数)

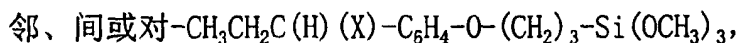
20 邻、间或对- $\text{XCH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3,$



25 邻、间或对- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3,$



30 邻、间或对- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O-(CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3,$



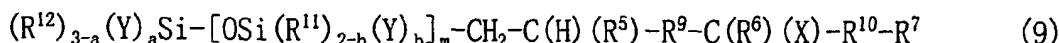
邻、间或对- $XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$,

邻、间或对- $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$,

邻、间或对- $CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$,

(在上述各式中, X 代表氯、溴或碘)。

- 5 含有可交联甲硅烷基的有机卤化合物还包括具有通式(9)表示的结构的化合物:



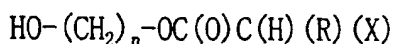
(其中 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 a 、 b 、 m 、 X 和 Y 的定义分别如上所述)。

下述化合物是这种化合物的部分列举:

- 10 $(CH_3O)_3SiCH_2CH_2C(H)(X)-C_6H_5$, $(CH_3O)_2(CH_3)SiCH_2CH_2C(H)(X)-C_6H_5$,
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$,
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$,
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-CO_2R$,
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_9C(H)(X)-CO_2R$,
 15 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_3C(H)(X)-C_6H_5$,
 $(CH_3O)_3Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$, $(CH_3O)_2(CH_3)Si(CH_2)_4C(H)(X)-C_6H_5$,

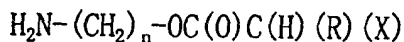
(在上述各式中, X 代表氯、溴或碘; R 代表含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基)。

- 20 对上述含羟基的有机卤化合物或卤磺酰基化合物并无特别的限制, 它包括下述化合物:



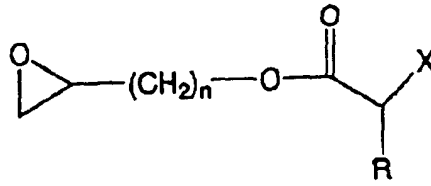
(其中 X 代表氯、溴或碘; R 代表氢或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基; n 代表 1-20 的整数)。

- 25 对上述含氨基的有机卤化合物或卤磺酰基化合物并无特别的限制, 它包括下述化合物:



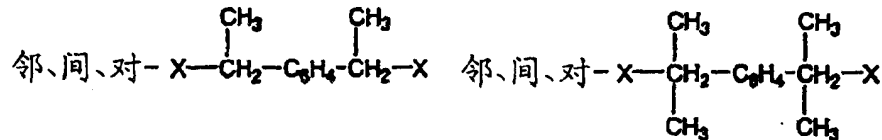
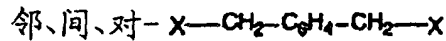
(其中 X 代表氯、溴或碘; R 代表氢或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基; n 代表 1-20 的整数)。

- 30 对上述含环氧基的有机卤化物或卤磺酰基化合物并无特别的限制, 它包括下述化合物:

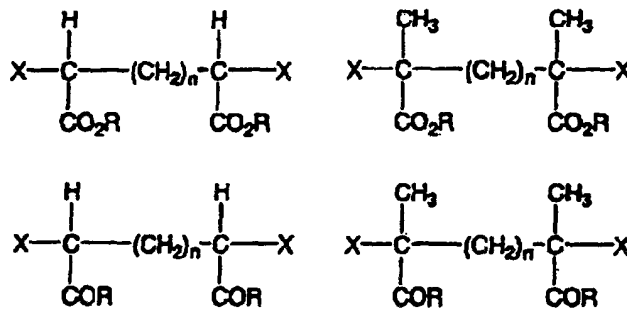


(其中 X 代表氯、溴或碘；R 代表氢或含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基；n 代表 1-20 的整数)。

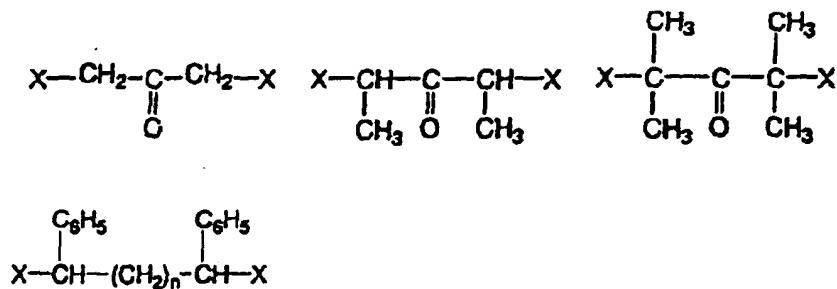
5 为了获得本发明含有两个或多个末端结构单元的聚合物，宜使用含有两个或多个引发点的有机卤化合物或卤磺酰基化合物。更具体是可以述及下述化合物作为例子。



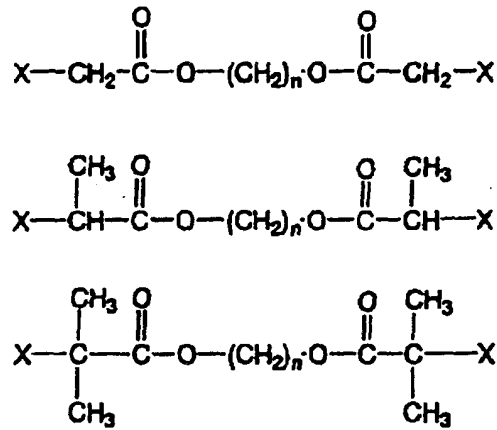
(其中 C_6H_4 代表亚苯基；X 代表氯、溴或碘)



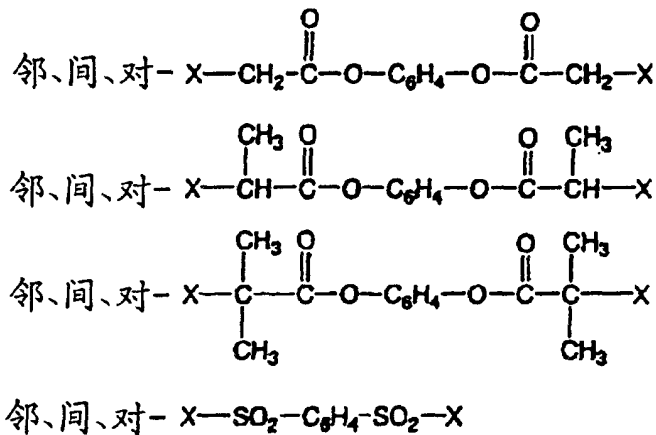
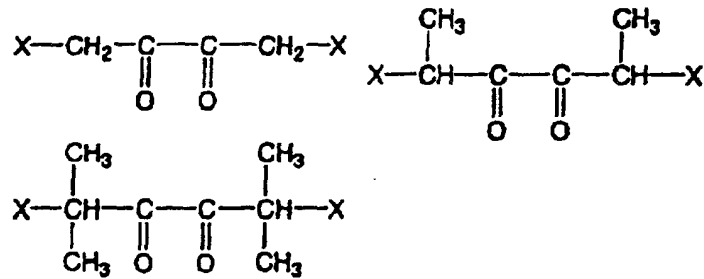
10 (其中 R 代表含 1-20 个碳原子的烷基、芳基或芳烷基；n 代表 0-20 的整数；X 代表氯、溴或碘)



(其中 X 代表氯、溴或碘；n 代表 0-20 的整数)



(其中 n 代表 0—20 的整数; X 代表氯、溴或碘)



5 (其中 X 代表氯、溴或碘)。

对原子转移自由基聚合中所用的乙烯基单体并无特别的限制, 它较好地包括本文上述所有的单体。

对在原子转移自由基聚合中用作聚合催化剂的过渡金属配合物并无特别的限制, 它较好包括这样一种金属配合物, 其中心金属选自属于元素周期表第 7、8、9、10 或 11 族的元素。可以述及的更好的有零价铜、一价铜、二价钕、二价铁和二价镍的配合物。其中铜配合物是特别好的。一价铜化合物包括这样一些种类如

氯化亚铜、溴化亚铜、碘化亚铜、氰化亚铜、氧化亚铜和高氯酸亚铜。当使用铜化合物时，加入配位体如 2,2'-联吡啶或其衍生物，1,10-菲并磷 (phenanthrophosphorus) 或其衍生物，或多胺如四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺、六甲基三(2-氨基乙基)胺等，以用于提高催化活性。氯化钌(II)的三(三苯基膦)配合物 (RuCl₂(PPh₃)₃) 也是常用的催化剂。当使用钌化合物作为催化剂时，加入烷氧基铝作为活化剂。另外，氯化二(三苯基膦)合铁(II)配合物 (FeCl₂(PPh₃)₂)、二(三苯基膦)合镍(II)配合物 (NiCl₂(PPh₃)₂) 和二(三丁基膦)合镍(II)配合物 (NiBr₂(PBu₃)₂) 也是合适的催化剂。

聚合可以在不存在或存在溶剂的情况下进行，所述溶剂包括各种类型的溶剂。可以使用的溶剂包括烃系列溶剂如苯、甲苯等；醚系列溶剂如乙醚、四氢呋喃等；卤代烃系列溶剂如二氯甲烷、氯仿等；酮系列溶剂如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等；醇系列溶剂如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、叔丁醇等；腈系列溶剂如乙腈、丙腈、苄腈等；酯系列溶剂如乙酸乙酯、乙酸丁酯等；和碳酸酯系列溶剂如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等。这些溶剂可以各自单独或以它们中的两种或多种的混合物的形式使用。

聚合反应可以在室温至 200℃，较好 50—150℃ 的温度范围内进行。

〈引入官能团的方法〉

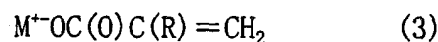
现在描述在聚合物中引入末端官能团的方法。

对在上述获得的聚合物的末端位置上引入通式(1)基团的方法本文无特别的限制，它包括下述方法。

①将具有下述通式(2)的末端结构的烯烃聚合物与下述通式(3)表示的化合物反应的方法，



(其中 R¹ 和 R² 分别代表连接到乙烯基单体的烯属不饱和基团上的基团；X 代表氯、溴或碘)



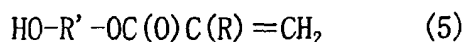
(其中 R 代表氢或含 1—20 个碳原子的有机基团；M⁺代表碱金属或季铵离子)。

②将羟基封端的乙烯基聚合物与通式(4)表示的化合物反应的方法，



(其中 R 代表氢或含 1—20 个碳原子的有机基团; X 代表氯、溴或羟基)。

③将羟基封端的乙烯基聚合物与二异氰酸酯化合物反应, 再将剩余的异氰酸酯基与通式(5)表示的化合物反应的方法,



- 5 (其中 R 代表氢或含 1—20 个碳原子的有机基团; R' 代表含 2—20 个碳原子的二价有机基团)。

现在将详细描述这些方法中的每一种方法。

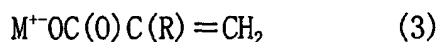
〈引入官能团的方法①〉

- 10 现在描述上述方法(1)。

①包括将具有通式(2)的末端结构的烯烃聚合物与通式(3)表示的化合物反应的方法,



- 15 (其中 R¹ 和 R² 分别代表连接到乙烯基单体的烯属不饱和基团上的基团; X 代表氯、溴或碘)



(其中 R 代表氢或含 1—20 个碳原子的有机基团; M⁺代表碱金属或季铵离子)。

- 20 具有通式(2)的末端结构的乙烯基聚合物可通过上述方法制得, 该方法包括使用所述有机卤或卤磺酰基化合物作为引发剂和所述过渡金属配合物作为催化剂来聚合乙烯基单体, 或者通过包括使用卤素化合物作为链转移剂来聚合乙烯基单体的方法制得。较好的是前一种方法。

参看通式(2), R¹ 和 R² 分别代表连接到用作乙烯基聚合物的原料的乙烯基单体的烯属不饱和基团上的基团。

- 25 对通式(3)化合物本文特别的限制; 但是 R 为氢或含 1—20 个碳原子的有机基团。R 较好为氢或含 1—20 个碳原子的烷基。它更好可为 -H、-CH₃、-CH₂CH₃、-(CH₂)_nCH₃ (n 代表 2—19 的整数)、-C₆H₅、-CH₂OH、-CN 等, 以 -H 和 -CH₃ 为最好。

- 30 M⁺代表与氧阴离子 (oxy anion) 形成离子对的阳离子。关于 M⁺的种类, 可以述及的有碱金属离子如锂离子、钠离子和钾离子, 以及季铵离子。季铵离子包括, 但不局限于四甲基铵离子、四乙基铵离子、四苄基铵离子、三甲基十二烷基铵离子、四丁基铵离子和二甲基哌啶鎓离子。以钠离子或钾离子为佳。

以通式(2)的末端结构中卤素计, 通式(3)的氧阴离子的用量较好为 1—5 当量, 更好为 1.0—1.2 当量。

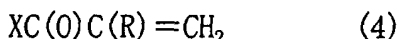
对此反应所用的溶剂并无特别的限制, 但由于这是一种亲核取代反应, 故宜采用极性溶剂。这样, 较好地可以使用四氢呋喃、二噁烷、乙醚、丙酮、二甲亚
5 砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、六甲基磷酰三胺和乙腈等。

对反应温度并无特别的限制, 它通常在 0—70℃的范围内。为了使可聚合的末端基团保持完整, 反应较好在不高于 50℃的温度, 更好在室温下进行。

(引入末端官能团的方法②)

10 现在描述方法②。

②包括将羟基封端的乙烯基聚合物与通式(4)表示的化合物反应的方法,

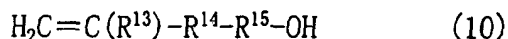


(其中 R 代表氢或含 1—20 个碳原子的有机基团; X 代表氯、溴或羟基)。

对通式(4)表示的化合物并无特别的限制, 只要 R 是氢或含 1—20 个碳原子的有机基团。R 较好为氢或含 1—20 个碳原子的烃基。它特别好可为—H、—CH₃、—CH₂CH₃、—(CH₂)_nCH₃ (n 代表 2—19 的整数)、—C₆H₅、—CH₂OH、—CN 等。以—H 和—CH₃ 为更好。

羟基封端的乙烯基聚合物可通过包括使用所述有机卤或卤磺酰基化合物作为引发剂和所述过渡金属配合物作为催化剂来聚合乙烯基单体的方法制得, 或通过
20 包括使用含羟基的化合物作为链转移剂来聚合乙烯基单体的方法制得, 尽管以前一种方法为宜。对以上述方式来制备羟基封端的乙烯基单体的步骤并无限制, 但它包括下述方案。

(a) 经活性自由基聚合来合成乙烯基聚合物的方案, 其中将由下述通式(10)表示的在每个分子中含有可聚合链烯基和羟基的化合物作为第二种单体进行反
25 应,

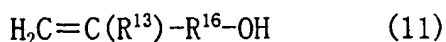


(其中 R¹³ 代表氢或含 1—20 个碳原子的有机基团, 它较好为甲基, 它可以相同或不同; R¹⁴ 代表—C(O)O—(酯基)或邻、间或对亚苯基; R¹⁵ 代表直接键合或含 1—20 个碳原子并任选地包含一个或多个醚键的二价有机基团。R¹⁴ 为酯基的化合物是(甲
30 基)丙烯酸酯单体, R¹⁴ 为亚苯基的化合物是苯乙烯类单体)。

对这种在每个分子中含有可聚合链烯基和羟基的化合物的反应时间并无特别的限制，但当尤其希望获得橡胶状的性能时，该化合物宜在聚合的结束阶段或确定单体反应完全时作为第二种单体参与反应。

(b) 经活性自由基聚合来合成乙烯基聚合物的方案，其中在聚合的结束阶段或确定单体反应完全后将在每个分子中含有不大能聚合的链烯基和羟基的化合物作为第二种单体参与反应。

对上述化合物并无特别的限制，它例如可为下述通式(11)的化合物，

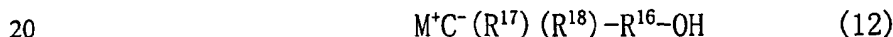


(其中 R^{13} 的定义如上所述； R^{16} 代表含 1—20 个碳原子并且任选地包含一个或多个醚键的二价有机基团)。

对上述通式(11)的化合物并无特别的限制，但从可获得的角度来看，链烯醇如 10-十一烯醇、5-己烯醇和烯丙醇是较好的。

(c) 经下述方法将羟基引入乙烯基聚合物的末端位置的方案，所述方法典型地如在日本专利公开公报平-4-132706 中所述，它是将经原子转移自由基聚合获得的含至少一个通式(2)的碳-卤键末端结构的乙烯基聚合物进行水解或与含羟基的化合物反应，从而引入羟基代替卤原子。

(d) 将经原子转移自由基聚合获得的含有至少一个通式(2)碳-卤键结构的乙烯基聚合物与一般如通式(12)表示的含有羟基的稳定的碳负离子反应以用其来取代卤素的方案，



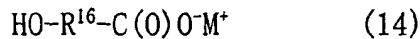
(其中 R^{16} 的定义如上所述； R^{17} 和 R^{18} 各自代表稳定碳负离子 C^- 的吸电子基团，或者 R^{17} 和 R^{18} 中的一个代表吸电子基团而另一个代表氢，含 1—10 个碳原子的烷基或苯基。 R^{17} 和 R^{18} 所述的吸电子基团包括 $-\text{CO}_2\text{R}$ (酯基)、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ (酮基)、 $-\text{CON}(\text{R}_2)$ (酰氨基)、 $-\text{COSR}$ (硫代酯基)、 $-\text{CN}$ (腈基) 和 $-\text{NO}_2$ (硝基) 等。上述取代基 R 是含 1—20 个碳原子的烷基、含 6—20 个碳原子的芳基或含 7—20 个碳原子的芳烷基，以含 1—10 个碳原子的烷基或苯基为宜。 R^{17} 和 R^{18} 中特别好的基团可以述及的有 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 和 $-\text{CN}$)。

(e) 将经原子转移自由基聚合获得的含有至少一个通式(2)的碳-卤键末端结构的乙烯基聚合物与元素金属(如锌)或有机金属化合物反应来制备烯醇化物阴离子，而后再与醛或酮反应的方案。

(f) 将含有至少一个末端卤原子（较好是通式(2)表示的那一种）的乙烯基聚合物与典型地如下述通式(13)表示的含羟基的氧阴离子或与典型地如下述通式(14)表示的含羟基的羧酸根阴离子反应，用含羟基的基团取代所述卤素的方案，



5 (其中 R^{16} 和 M^+ 的定义如上所述)，



(其中 R^{16} 和 M^+ 的定义如上所述)。

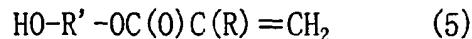
在卤素与上述方案(a)和(b)中引入羟基没有直接关系的情况下，从可控制性的角度来看方案(b)用于本发明实践是适宜的。

10 在羟基是通过方案(c)至(f)中转换含至少一个碳-卤键的乙烯基聚合物中的卤素而引入的情况下，从可控制性的角度来看方案(f)是适宜的。

(引入末端官能团的方法③)

现在描述方法③。

15 ③将羟基封端的乙烯基聚合物与二异氰酸酯化合物反应，再将剩余的异氰酸酯基与通式(5)表示的化合物反应的方法，



(其中 R 代表氢或含 1—20 个碳原子的有机基团； R' 代表含 2—20 个碳原子的二价有机基团)。

20 对通式(5)的化合物并无特别的限制，其例子包括甲基丙烯酸 2-羟基丙酯。这样，R 是氢或含 1—20 个碳原子的有机基团。R 较好为氢或含 1—20 个碳原子的烃基。它特别好可为 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n 代表 2—19 的整数)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 等。以 $-\text{H}$ 和 $-\text{CH}_3$ 为更好。

羟基封端的乙烯基单体与上述定义的相同。

25 对二异氰酸酯化合物并无特别的限制，但它可以是迄今为止已知的任何一种二异氰酸酯化合物，如甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯 (hexamethyl diisocyanate)、苯二亚甲基二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯等。这些二异氰酸酯可以
30 以分别单独或它们中的两种或多种结合起来使用。也可以使用封端的异氰酸酯。

为了达到更好的耐天候老化性，二异氰酸酯化合物较好是不含芳环结构的二异氰酸酯，如1,6-己二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等。

〈可固化的组合物〉

5 可以将本发明的乙烯基聚合物配制成可固化的组合物。

〈单体/低聚物〉

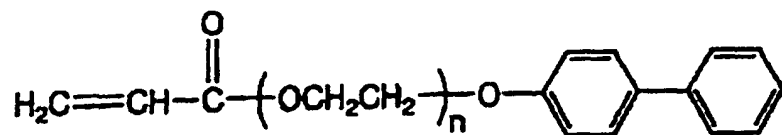
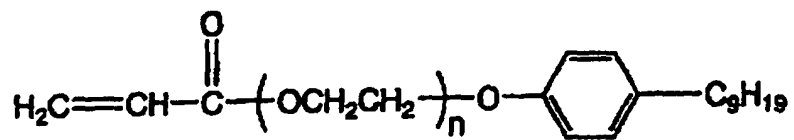
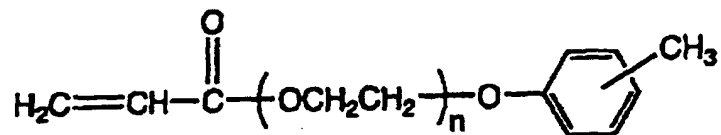
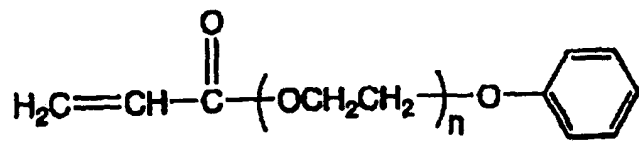
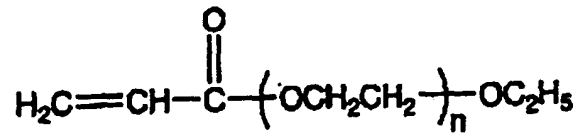
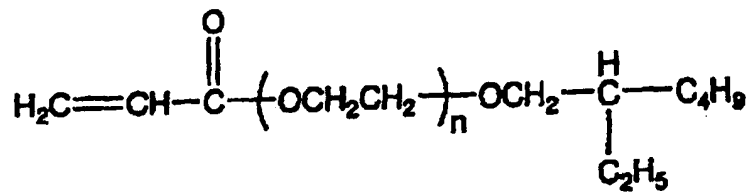
对本发明可固化的组合物并无特别的限制，尽管为了真正的应用可以将某些可聚合的单体和/或低聚物与各种添加剂配制在一起，但它主要由本发明的乙烯基
10 聚合物组成，并且较好是不含其它单体，以防放出与未反应单体有关的气味。可聚合的单体和/或低聚物较好是含可自由基聚合的基团的单体/低聚物或含可阴离子聚合的基团的单体/低聚物。

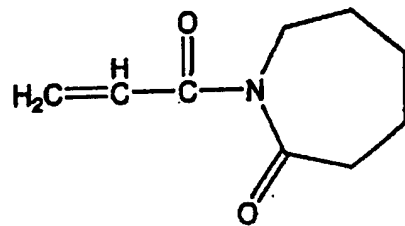
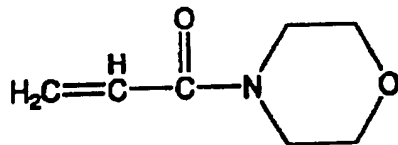
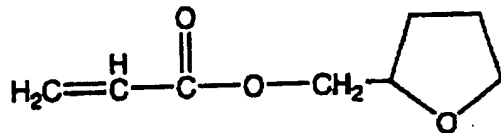
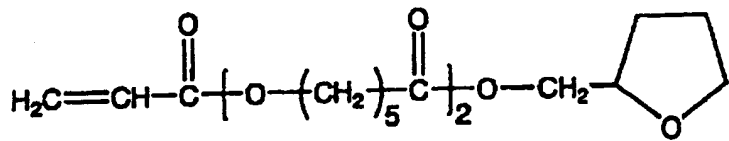
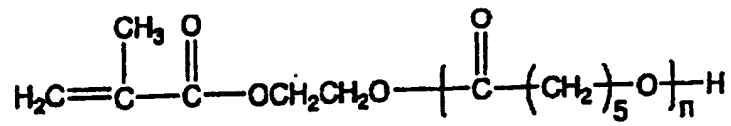
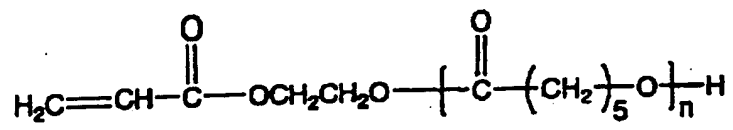
上述可自由基聚合的基团包括(甲基)丙烯酸酯和其它丙烯酸类官能团，苯乙烯基团，丙烯腈基团，乙烯基酯基团，N-乙烯基吡咯烷酮基团，丙烯酰胺基团，
15 共轭二烯基团，乙烯基酮基团或氯乙烯基团。特别好的是含有与本发明聚合物中的基团相类似的(甲基)丙烯酸酯基团的单体/低聚物。

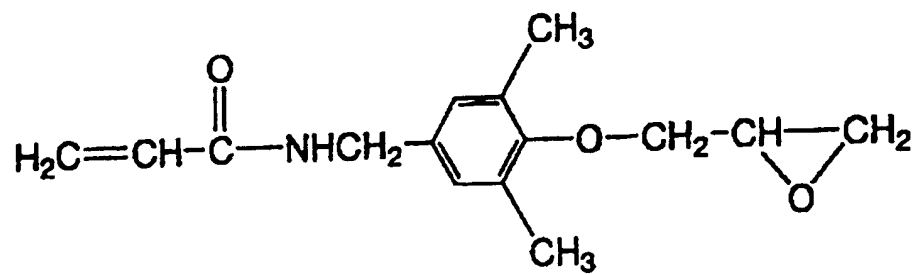
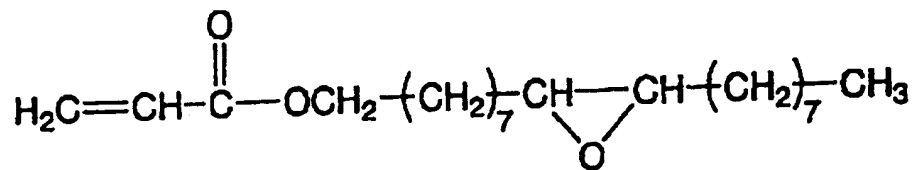
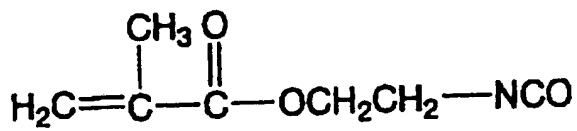
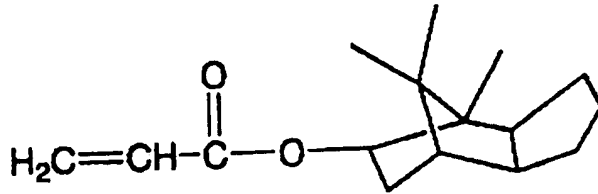
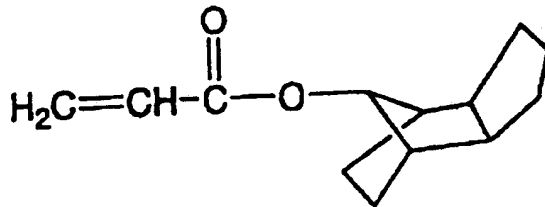
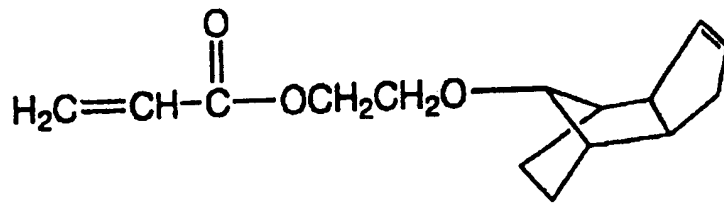
可阴离子聚合的基团包括(甲基)丙烯酸酯基团，苯乙烯基团，丙烯腈基团，N-乙烯基吡咯烷酮基团，丙烯酰胺基团，共轭二烯基团和乙烯基酮基团等。其中较好的是含有与本发明聚合物中的基团相类似的丙烯酸类官能团的单体/低聚物。

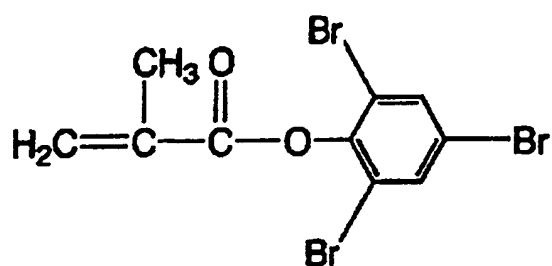
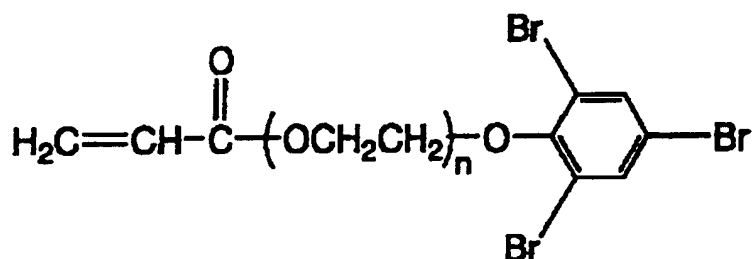
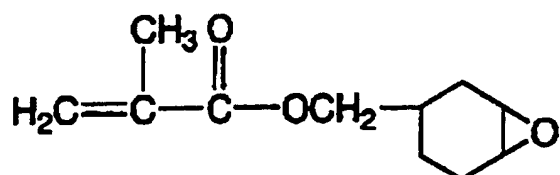
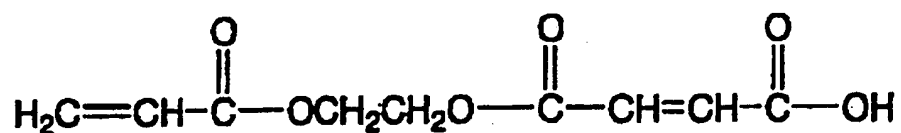
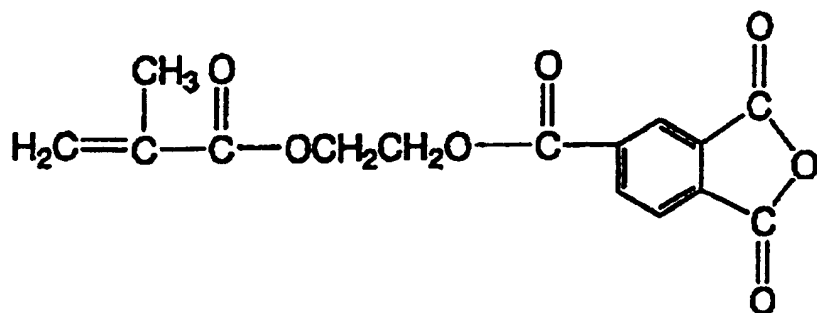
20 作为含有这种基团的具体单体，可以述及的有(甲基)丙烯酸酯单体，环状丙烯酸酯单体，N-乙烯基吡咯烷酮，苯乙烯类单体，丙烯腈，N-乙烯基吡咯烷酮，丙烯酰胺单体，共轭二烯单体和乙烯基酮单体。

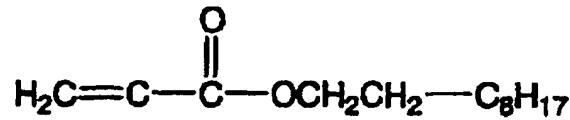
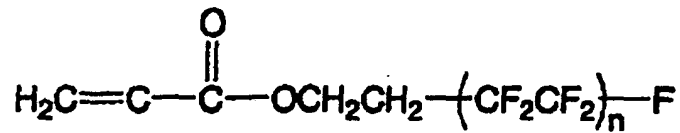
(甲基)丙烯酸酯单体包括(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯，和下式表示的化合物，











苯乙烯类单体包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等；丙烯酰胺单体包括丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺等；共轭二烯单体包括丁二烯、异戊二烯等；和乙烯基酮单体包括甲基乙烯基酮等。

- 5 含有多个上述基团的单体包括，但不局限于新戊二醇聚丙氧基二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基三丙烯酸酯、双酚 F 聚乙氧基二丙烯酸酯、双酚 A 聚乙氧基二丙烯酸酯、二季戊四醇聚己内酯六丙烯酸酯、三(羟乙基)异氰尿酸酯聚己内酯三丙烯酸酯、三环癸烷二羟甲基二丙烯酸酯、2-(2-丙烯酰氧基-1,1-二甲基)-5-乙基-5-丙烯酰氧基甲基-1,3-二噁烷、四溴双酚 A 二乙氧基二丙烯酸酯、4,4-二
- 10 巯基二苯基硫醚二甲基丙烯酸酯、聚四甘醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯和二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯。

作为含有上述基团的低聚物，可以述及的有环氧丙烯酸酯树脂如双酚 A 环氧丙烯酸酯树脂，苯酚线型酚醛环氧丙烯酸酯树脂，甲酚线型酚醛环氧丙烯酸酯树脂等，羧基改性的环氧丙烯酸酯树脂，聚氨酯丙烯酸酯树脂，它是将多元醇（聚

15 1,4-丁二醇、乙二醇-己二酸聚酯二醇、 ϵ -己内酯改性的聚酯二醇、聚丙二醇、聚乙二醇、聚碳酸酯二醇、羟基封端的氢化聚异戊二烯、羟基封端的聚丁二烯、羟基封端的聚异丁烯等）和有机异氰酸酯（甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯等）与含羟基的(甲基)丙烯酸酯（(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)

20 丙烯酸羟基丁酯、季戊四醇三丙烯酸酯等）反应获得的聚氨酯树脂，通过酯键合将(甲基)丙烯酰基引入所述多元醇获得的树脂，和聚酯丙烯酸酯树脂。

视所用的引发剂和固化条件可以选择性地使用这些单体和低聚物。

从相容性的角度来看，所述含有丙烯酸类官能团的单体和/或低聚物的数均分子量较好为不大于 2000，更好为不大于 1000。

〈可光化射线固化的组合物〉

宜采用诸如紫外线和电子束之类的光化射线来固化本发明的可固化组合物。

可光化射线固化的组合物宜包含光聚合引发剂。

对本发明所用的光聚合引发剂并无特别的限制，但它较好是光自由基引发剂
5 或光阴离子引发剂，更好是光自由基引发剂。例如苯乙酮、苯基·乙基甲酮、二
苯甲酮、xanthol、苈、苯甲醛、蒽醌、三苯胺、咪唑、3-甲基苯乙酮、4-甲基苯
乙酮、3-戊基苯乙酮、4-甲氧基苯乙酮、3-溴苯乙酮、4-烯丙基苯乙酮、对二乙
酰基苯、3-甲氧基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4-氯二苯甲酮、4,4'-二甲氧基二
苯甲酮、4-氯-4'-苄基二苯甲酮、3-氯咕吨酮、3,9-二氯咕吨酮、3-氯-8-壬基咕
10 吨酮、苯甲酰基、苯偶姻甲醚、苯偶姻丁醚、二(4-二甲基氨基苯基)酮、苄基甲
氧基缩酮、2-氯噻吨酮等。这些引发剂可以分别单独或与其它化合物结合起来使用。
所述结合包括与各种胺类如二乙醇甲胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺等结合，
任选地还可以与碘鎓(indonium)盐如二苯基氯化碘鎓结合，还可以与染料如亚
甲蓝和胺结合。

15 另外，作为近红外光聚合引发剂，可以使用近红外光吸收阳离子型染料。近
红外光吸收阳离子型染料是一种被 650—1500 纳米的光能激发的染料，它较好是
披露于日本专利公开公报平-3-111402 和日本专利公开公报平-5-194619 和其它文
献中的近红外光吸收阳离子型染料-硼酸根阴离子配合物。其与硼系列敏化剂结合
起来使用则更好。

20 光聚合引发剂的用量可以仅为足以制造略微光功能化的体系即可，对此并无
特别的限制。然而，组合物中每 100 重量份聚合物，该量宜为 0.001—10 重量份。

对固化本发明可光化射线固化的组合物的方法并无特别的限制，但视光聚合
引发剂的特性，合适的方法可以适当地选自各种技术如使用高压汞灯、低压汞灯、
电子束辐照器、卤素蒸气灯、发光二极管或半导体激光器的光照射。

25 作为本发明可光化射线固化的组合物的典型具体应用，可以述及的有密封
剂、粘合剂、压敏粘合剂、弹性粘合剂、涂料、粉末涂料、泡沫体、电/电子铸封
料、膜、垫圈、抗蚀剂、各种模塑材料、光造型材料、人造大理石等。

〈热固性组合物〉

30 本发明另一个较好形式的可固化组合物可通过加热而固化。

本发明的热固性组合物宜包含热聚合引发剂。

对本发明实践中所用的热聚合引发剂并无特别的限制，它包括偶氮引发剂、过氧化物、过硫酸盐和氧化还原引发剂。

对合适的偶氮引发剂并无特别的限制，它包括 2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈) (VAZO 33)、二盐酸 2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷) (VAZO 50)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈) (VAZO 52)、2,2'-偶氮二(异丁腈) (VAZO 64)、2,2'-偶氮二-2-甲基丁腈 (VAZO 67)、1,1-偶氮二(1-环己腈) (VAZO 88) (所有这些都购自 DuPont Chemical)、2,2'-偶氮二(2-环丙基丙腈)和 2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯) (V-601) (购自 Wako Pure Chemical Industries) 等。

对合适的过氧化物系列引发剂并无特别的限制，它包括过氧化苯甲酰、过氧化乙酰基、过氧化月桂酰、过氧化癸酰基、过氧二碳酸二鲸蜡酯、过氧二碳酸二(4-叔丁基环己)酯 (Perkadox 16S) (购自 Akzo Nobel)、过氧二碳酸二(2-乙基己)酯、过氧新戊酸叔丁酯 (Lupersol 11) (购自 Elf Atochem)、过氧-2-乙基己酸叔丁酯 (Trigonox 21-C50) (购自 Akzo Nobel) 和过氧化二枯基。

对合适的过硫酸盐系列引发剂并无特别的限制，它包括过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵。

对合适的氧化还原(还原-氧化)引发剂并无特别的限制，它包括所述过硫酸盐系列引发剂与还原剂(如偏亚硫酸氢钠(sodium hydrogenmetasulfite)或亚硫酸氢钠)的组合；有机过氧化物与叔胺的组合，如以过氧化苯甲酰和二甲基苯胺为基的体系；有机氢过氧化物和过渡金属的组合，如使用氢过氧化枯烯和环烷酸钴的体系等。

对其它也可使用的引发剂并无特别的限制，可以述及的例如有频哪醇如 1,1,2,2-四苯基乙二醇。

较好的热聚合引发剂是选自偶氮系列引发剂和过氧化物系列引发剂中的一种。更好的引发剂是 2,2'-偶氮二(异丁酸甲酯)、过氧新戊酸叔丁酯或过氧二碳酸二(4-叔丁基环己)酯，或它们的混合物。

本发明中热聚合引发剂的用量应是催化有效量，这样的话，对其一般不能加以规定。然而，假定本发明聚合物和其它单体/低聚物的总量为 100 重量份，则其加入量较好约为 0.01-5 重量份，更好约为 0.025-2 重量份。当使用不同引发剂的混合物时，这种引发剂的总量可以等于使用任何一种引发剂时所需的量。

对固化本发明热固性组合物所用的技术并无特别的限制。温度取决于热聚合引发剂的特定种类、本发明聚合物和其它加入化合物的种类，但它通常较好为 50

-250℃, 更好为 70-200℃。固化时间也取决于聚合引发剂、单体和溶剂的种类、反应温度和其它因素, 但它通常在 1 分钟至 10 小时。

作为本发明热固性组合物的典型具体应用, 可以述及的有密封剂、粘合剂、压敏粘合剂、弹性粘合剂、涂料、粉末涂料、泡沫体、电/电子铸封料、膜、垫圈、
5 抗蚀剂、各种模塑材料、人造大理石等。

(水乳液)

可以分别将本发明的乙烯基聚合物和可固化组合物配制成水乳液。

本发明含至少一个末端(甲基)丙烯酰基的聚合物可以有效地分散在水相中,
10 形成水乳液(胶乳)。这样, 足量的常规非离子型、阳离子型或阴离子型表面活性剂(或其混合物)可与本发明的聚合物混合, 在均化器或 Sonolator(注册商标)中在高剪切力下在水中均化这种混合物。或者, 首先将本发明的聚合物与水和所述表面活性剂混合, 而后对此混合物施加高剪切力, 获得乳液。此乳液任选地还可以很好地与一种或多种其它乳化组分混合, 以适应某些或其它预定的用途。

15 对本发明所用的表面活性剂并无特别的限制, 可以使用任何常规的阴离子型和阳离子型表面活性剂以及它们的混合物。这种表面活性剂在已有技术中是众所周知的, 对其的详细描述可参见 MacNair-Dorland Company (New York) 出版的 J. W. McCutcheon 著的“合成洗涤剂”。

这种表面活性剂的更具体的例子是硫酸或磺酸的长链烷基酯的碱金属盐或铵盐, 以及长链醇或脂肪酸的氧化烯加合物。阴离子型表面活性剂较好, 特别好的是 Triton® X-200 (购自 Union Carbide Corporation, Danbury, Ct.), 它是一种烷基芳基聚醚磺酸钠的水溶液。对这种表面活性剂的用量并无特别的限制, 每
20 100 重量份聚合物, 其量可为 0.25-7 重量份。

这种水乳液可以涂覆在各种基材上, 并在加热、可见光或紫外光辐射下就地
25 固化。对于这种应用, 宜将合适的引发剂加到乳液中, 较好的是使用光聚合引发剂或热聚合引发剂。

光聚合引发剂应与乳液中的分散相相容。较好的光引发剂是二苯甲酮和 Darocure® 1173, 其结构式为 $C_6H_5=C(O)-C(CH_3)_2OH$ 。光引发剂的用量应足够, 以确保所需的固化速度。若该量太少, 则完成固化所需的时间将不适宜地变长。若
30 光引发剂的量太多, 则会损失水乳液或干乳液的物理和机械性能。以 100 重量份聚合物计, 光引发剂的用量较好为 0.25-0.5 重量份。

在本发明的乳液中，光引发剂在紫外光存在下发生反应，生成自由基，从而诱发聚合物中(甲基)丙烯酰基之间的相互作用。举一个例子来说，紫外光和光引发剂生成的自由基使(甲基)丙烯酰基相互作用，形成交联。这种交联反应不仅发生在水乳液中，而且也发生在干乳液中。在较好的实施方式中，首先从乳液中分离出水分，而后将所得的干乳液处于紫外光下，进行交联。含很高活性的丙烯酰氧基亚丙基的乳液暴露在环境日光下发生固化。

为了改进干乳液的性能，可以在乳液中加入附加组分。加入增韧填料可以提高干乳液的物理性能。为此，增强填料如二氧化硅和炭黑是合适的。在对本发明水乳液或干乳液的性能和贮藏稳定性没有不利影响的情况下，可以加入增量填料 (extending fillers) 如粘土和碳酸钙，颜料，染料，增稠剂等。

对固化本发明水乳液的技术并无特别的限制，可以使用所述可光化射线固化的组合物和热固性组合物所用的各种技术。

交联本发明乳液聚合物所需的紫外光的辐射剂量取决于各种可变因素，因此应以尝试法为依据选择最佳剂量。紫外光的波长、聚合物中(甲基)丙烯酰基的量和种类、光引发剂的量和种类以及反应器的设计还有其它因素都会影响乳液聚合物固化所需的紫外光剂量。

本发明的水乳液经上述方式固化后可用作表面涂料组合物。干乳液适用作涂料、粘合剂或密封剂。

这种涂料使基材能防水。典型的基材例如包括金属如铝、钢、铁和黄铜，砖石如混凝土，大理石和石头，纤维素材料如纸张、棉花、纤维板、纸板、木头、织造或非织造织物，和塑料如聚碳酸酯。

得自本发明乳液的固化产物的性能视聚合物的分子量和主链骨架可以从橡胶状产物变化到树脂状产物的全范围。因此，作为本发明可固化组合物的具体应用，可述及的有密封剂、粘合剂、压敏粘合剂、弹性粘合剂、涂料、粉末涂料、泡沫体、电/电子铸封料、膜、垫圈、抗蚀剂、各种模塑材料、人造大理石等。

(压敏粘合剂组合物和压敏粘合剂)

可以分别将本发明可固化的组合物和水乳液配制成压敏粘合剂组合物。

本发明较好形式的压敏粘合剂组合物主要由(甲基)丙烯酸类聚合物组成，这样就并不一定要加入增粘剂树脂，但若需要的话可以使用各种树脂。作为提及的某些具体例子，可以使用酚醛树脂、改性的酚醛树脂、环戊二烯-苯酚树脂、二甲

苯树脂、苯并二氢吡喃树脂、石油树脂、萜烯树脂、萜烯-苯酚树脂和松香酯树脂。

在本发明的压敏粘合剂组合物中可以添加各种用于调节其物理特性的添加剂，如抗氧化剂、增塑剂、流变改性剂、溶剂等。

(甲基)丙烯酸类聚合物本身是一种耐用的聚合物，它并不一定需要加入抗氧化剂，但若需要的话可以选择性地加入常规的抗氧化剂和紫外光吸收剂。

按调节聚合物的物理性能或调整其特性所需，增塑剂包括邻苯二甲酸酯如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二庚酯、邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯、邻苯二甲酸丁苄酯等；非芳族二元酸酯如己二酸二辛酯、癸二酸二辛酯等；聚亚烷基二醇酯如二甘醇二苯甲酸酯、三甘醇二苯甲酸酯等；磷酸酯如磷酸三甲苯酯、磷酸三丁酯等；氯化石蜡；和烃油如烷基联苯、部分氢化的三联苯等。这些增塑剂可以分别单独或两种或多种混合物的形式使用，尽管使用增塑剂并不是必需的。增塑剂可以在制备聚合物的阶段配制。

上述溶剂包括芳烃系列溶剂如甲苯、二甲苯等；酯系列溶剂如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、乙酸溶纤剂等；和酮系列溶剂如甲乙酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮等。这些溶剂可以在制备聚合物的阶段使用。

另外，在本发明的压敏粘合剂组合物中可以添加各种用于改进对各种基材（塑料膜、纸张等）的粘合性的粘合改进剂。这种改性剂是烷基烷氧基硅烷如三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷等；含有官能团的烷氧基硅烷，如烷基异丙烯氧基硅烷如二甲基二异丙烯氧基硅烷、甲基三异丙烯氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二异丙烯氧基硅烷等， γ -环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(β -氨基乙基)- γ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等；硅氧烷清漆；和聚硅氧烷。

本发明的压敏粘合剂组合物可以广泛地用在粘合剂带、片、标签、箔等领域。例如，溶液、乳液或热熔体形式的压敏粘合剂组合物可以涂覆在各种基材如合成树脂或改性天然材料的膜、纸张、所有种类的织物、金属箔、镀金属的塑料箔、石棉或玻璃布等上，并通过光化射线或加热使其就地固化。

30 实施发明的最佳方式

下述实施例和对比例用于说明本发明，但决不应将它们理解为对本发明范围

的限制。

在下述实施例和对比例中，所有的份数和%都按重量计。

在下述实施例中，使用凝胶渗透色谱法（GPC）用标样聚苯乙烯等值分子量法来计算“数均分子量”和“分子量分布”（重均分子量与数均分子量之比）。使用聚苯乙烯交联凝胶柱（Shodex GPC K-804；Showa Denko）作为 GPC 柱。使用氯仿作为 GPC 溶剂。

在下述实施例中，“末端(甲基)丙烯酰基的平均数”是指“每摩尔聚合物中引入的(甲基)丙烯酰基的数目”，它是从用 ^1H NMR 谱法和 GPC 获得的数均分子量数据计算得到。

10

（实施例 1）（合成甲基丙烯酸钾）

在烧瓶中加入冷至 0°C 的甲醇（800 毫升）。分批加入叔丁醇钾（130 克）。将此混合物保持在 0°C ，滴加入甲基丙烯酸的甲醇溶液（100 克）。滴加完毕后，将反应体系的温度从 0°C 升至室温，在减压下蒸馏除去反应混合物中的挥发性部分，回收下式的甲基丙烯酸钾（下面称为化合物(1)）， $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{K}$ 。

（实施例 2）（合成丙烯酸钾）

在烧瓶中加入冷至 0°C 的甲醇（500 毫升）。分批加入叔丁醇钾（78 克）。将此混合物保持在 0°C ，滴加入丙烯酸的甲醇溶液（50 克）。滴加完毕后，将反应体系的温度从 0°C 升至室温，在减压下蒸馏除去反应混合物中的挥发性部分，回收下式的丙烯酸钾（下面称为化合物(2)）， $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{K}$ 。

（实施例 3）（合成甲基丙烯酰基封端的聚(丙烯酸正丁酯)）

使用溴化铜(I)作为催化剂、五甲基二亚乙基三胺作为配位体和 2,5-二溴己二酸二乙酯作为引发剂，聚合丙烯酸正丁酯，获得数均分子量为 10900 并且分子量分布 (M_w/M_n) 之比=1.12 的溴封端的丙烯酸正丁酯聚合物（下面称为聚合物[1]）。在 N,N-二甲基乙酰胺中溶解 20.0 克上述聚合物[1]随后加入 1.46 克化合物(1)，将此混合物在室温下搅拌 2 天。用乙酸乙酯（50 毫升）稀释此反应混合物，过滤除去不溶性部分。滤液进一步用乙酸乙酯（150 毫升）稀释，用水和盐水洗涤。用 Na_2SO_4 干燥有机层，在减压下蒸馏除去挥发性部分，获得甲基丙烯酰基封端的聚(丙烯酸丁酯)（下面称为聚合物[2]）。纯聚合物[2]的末端甲基丙烯酰

25
30

基的平均数为 1.52。

(实施例 4)

在 2.0 克聚合物[2]中加入二苯甲酮 (25.2 毫克, 0.138 毫摩尔)、二乙醇甲
5 胺 (0.079 毫升, 0.691 毫摩尔) 和二苯基氯化碘鎓 (35.0 毫克, 0.111 毫摩尔),
彻底地混合。

将一部分所得的组合物涂覆在玻璃片上, 使用高压汞灯 (SHL-100UVQ-2;
Toshiba Litech) 以 50 厘米的辐照距离将其暴露在光下 5 分钟, 获得橡胶状的固
化产物。

10

(实施例 5)

在 3.0 克聚合物[2]中加入二苯甲酮 (0.207 毫摩尔, 50 重量%, 在乙酸乙
酯中) 和二乙醇甲胺 (0.119 毫升, 1.036 毫摩尔), 彻底地混合。

将所得的组合物倒入框中, 在减压下除去挥发性部分后, 使用高压汞灯
15 (SHL-100UVQ-2; Toshiba Litech) 以 50 厘米的辐照距离将其暴露在光下 10 分
钟, 获得橡胶状的固化产物。

从上述固化产物上冲压下 No.3 小型哑铃测试件, 使用 Shimadzu Autograph
对其进行拉伸试验。断裂强度为 0.34 MPa, 断裂伸长为 56% (测量条件: 23°C,
拉伸速度: 200 毫米/分钟)。

20

(对比例 1)

将聚合物[2]涂覆在玻璃片上, 使用高压汞灯以 50 厘米的辐照距离将其暴露
在光下 20 分钟。未发生固化。

25

(对比例 2)

在 2.0 克聚合物[1]中加入二苯甲酮 (25.2 毫克, 0.138 毫摩尔)、二乙醇甲
胺 (0.079 毫升, 0.691 毫摩尔) 和二苯基氯化碘鎓 (35.0 毫克, 0.111 毫摩尔),
彻底地混合。

将一部分所得的组合物涂覆在玻璃片上, 使用高压汞灯 (SHL-100UVQ-2;
30 Toshiba Litech) 以 50 厘米的辐照距离将其暴露在光下 20 分钟, 获得橡胶状的
固化产物。

(实施例 6)

使用溴化铜(I)作为催化剂、五甲基二亚乙基三胺作为配位体和 2,5-二溴己二酸二乙酯作为引发剂, 聚合丙烯酸正丁酯, 获得数均分子量为 10800 并且分子量分布 (Mw/Mn) 之比=1.15 的溴封端的聚(丙烯酸正丁酯)。

5 在 N,N-二甲基乙酰胺 (300 毫升) 中溶解 300 克此聚合物, 加入 8.3 克化合物(2)。在 70°C 的氮气气氛中搅拌此混合物 3 小时, 获得含丙烯酰基封端的聚(丙烯酸正丁酯) (下面称为聚合物[3]) 的反应混合物。在减压下从此混合物中蒸馏除去 N,N-二甲基乙酰胺。用甲苯稀释残余物, 蒸馏除去不溶性部分。在减压下从滤液中蒸馏除去甲苯, 获得纯聚合物[3]。

10 纯聚合物的末端丙烯酰基的平均数为 2.0。

(实施例 7-10)

以表 1 所列的比例将聚合物[3]与二乙氧基苯乙酮彻底地混合。将各所得的组合物倒入框中, 经降压脱气后, 用玻璃片覆盖表面, 制得样品。在用高压汞灯
15 (SHL-100UVQ-2; Toshiba Litech) 辐照样品如表 1 所列的持续时间时, 获得橡胶状固化产物。高压汞泵和样品之间的距离保持为 20 厘米。

对各固化产物, 测量胶凝部分。从固化产物中提取未固化部分之前和之后的重量值来计算胶凝部分。将样品浸在甲苯中来提取未固化部分。结果列于表 1 中。

20

表 1

实施例	7	8	9	10
聚合物[3] (份数)	100	100	100	100
二乙氧基苯乙酮 (份数)	5	1	0.2	0.04
辐照时间 (分钟)	5	5	5	15
胶凝部分 (%)	88	98	96	92

(实施例 11-13) (热固化)

按表 2 所列的比例将聚合物[3]与有机过氧化物 Perhexa 3M (1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基硅氧烷; Nippon Oils and Fat) 混合。将各所得的组
25 合物倒入框中, 降压脱气后, 在 150°C 时加热 5 分钟, 获得橡胶状固化产物。

测量各固化产物的胶凝部分, 并经拉伸试验。从固化产物中提取未固化部分

之前和之后的重量值来计算胶凝部分。将固化产物浸在甲苯中来提取未固化部分。使用从固化片上冲压下的 No. 2(1/3)哑铃测试件用 Shimadzu Autograph 进行拉伸试验（测量条件：23℃，200 毫米/分钟）。胶凝部分值和拉伸试验数据列于表 2 中。

5

表 2

实施例	11	12	13
聚合物[3]（份数）	100	100	100
Perhexa 3M（份数）	5	1	0.2
胶凝部分（%）	96	95	99
断裂强度（MPa）	—	0.30	0.36
断裂伸长（%）	—	39	58

（实施例 14）（制备可光固化的自粘合片和粘合性试验）

将 100 份聚合物[3]、1 份二乙氧基苯乙酮和 175 份 40% 的萘烯-苯酚增粘剂（YS Polyester T115; Yasuhara Chemical）在丙酮中的溶液（70 份增粘剂）彻底混合，制备压敏粘合剂组合物。

将这样获得的压敏粘合剂组合物涂覆在电晕放电处理过的 50 μ m 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜（Toray）上达干厚度约为 40 μ m，在室温下在真空中干燥。然后在氮气气氛中，用高压汞灯（SHL-100UVQ-2; Toshiba Litech）辐照固化该膜 10 分钟。对这样获得的压敏粘合剂带按 JIS Z-0237 的方法进行下述试验。

将上述制得的压敏粘合剂带切成 25 毫米宽，将粘合剂表面加压粘合到不锈钢片（SUS#304）上（其表面已用#240 防水砂纸磨光），制得测试件。让测试件放置 30 分钟，随后在下述条件下用拉伸试验机测量其粘合性：23℃，65RH，剥离速度 300 毫米/分钟，180°。结果为 8.3N/25mm。

（实施例 15）（制备可热固化的自粘合片和粘合性试验）

将 100 份聚合物[3]、1 份有机过氧化物 Perhexa 3M（1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷; Nippon Oils and Fat）和 175 份 40% 的萘烯-苯酚增粘剂（YS Polyester T115; Yasuhara Chemical）在丙酮中的溶液（70 份增粘剂）彻底混合，制备压敏粘合剂组合物。

将这样获得的压敏粘合剂组合物涂覆在电晕放电处理过的 50 μ m 厚的聚对苯

二甲酸乙二醇酯膜 (Toray) 上达干厚度约为 40 μ m, 在室温下在真空中干燥。然后在氮气气氛中, 在 150 $^{\circ}$ C 时固化该膜 10 分钟。对这样获得的压敏粘合剂带按 JIS Z-0237 的方法进行下述试验。

将上述制得的压敏粘合剂带切成 25 毫米宽, 将粘合剂表面加压粘合到不锈
5 钢片 (SUS#304) 上 (其表面已用 #240 防水砂纸磨光), 制得测试件。让测试件放置 30 分钟, 随后在下述条件下用拉伸试验机测量其粘合性: 23 $^{\circ}$ C, 65RH, 剥离速度 300 毫米/分钟, 180 $^{\circ}$ 。结果为 19.7N/25mm。

(实施例 16)

10 使用均化器将 100 份聚合物[3]、1 份二乙氧基苯乙酮、100 份去离子水和 1 份十二烷基硫酸钠彻底地混合制得乳液 (下面称为乳液[1])。

(实施例 17)

15 使用均化器将 100 份聚合物[3]、1 份二乙氧基苯乙酮、100 份去离子水和 3 份非离子型表面活性剂 (Nonion NS-210; Nippon Oils and Fat) 彻底地混合制得乳液 (下面称为乳液[2])。

(实施例 18)

20 使用均化器将 100 份聚合物[3]、1 份有机过氧化物 Perhexa 3M (1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷; Nippon Oils and Fat)、100 份去离子水和 1 份十二烷基硫酸钠彻底地混合制得乳液 (下面称为乳液[3])。

(实施例 19)

25 使用均化器将 100 份聚合物[3]、1 份有机过氧化物 Perhexa 3M (1,1-二-(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷; Nippon Oils and Fat)、100 份去离子水和 3 份非离子型表面活性剂 (Nonion NS-210; Nippon Oils and Fat) 彻底地混合制得乳液 (下面称为乳液[4])。

(实施例 20) (乳液的光固化)

30 将乳液[1]涂覆在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上, 在 120 $^{\circ}$ C 时加热干燥 1 小时。用聚对苯二甲酸乙二醇酯膜覆盖涂覆的表面, 使用高压汞灯 (SHL-100UVQ-2;

Toshiba Litech) 以 20 厘米的辐照距离辐照 5 分钟, 进行固化。

(实施例 21)

除了用乳液[2]代替乳液[1]外, 其余均重复实施例 20 的步骤, 制备固化样
5 品。

(实施例 22) (乳液的热固化)

将乳液[3]涂覆到聚对苯二甲酸乙二醇酯膜上, 在 120°C 时加热干燥 1 小时。
用聚对苯二甲酸乙二醇酯膜覆盖涂覆的表面, 在 150°C 时加热固化 10 分钟。

10

(实施例 23)

除了用乳液[4]代替乳液[3]外, 其余均重复实施例 22 的步骤, 制备固化样
品。

15 工业应用

本发明的(甲基)丙烯酰基封端的乙烯基聚合物含有高比例的引入的末端聚合
(甲基)丙烯酰基, 因而它适宜用在可固化的组合物中。而且, 由于在较好的方式
中它经原子转移自由基聚合法制得, 故该聚合物具有高末端官能度和窄分子量分
布的特性。

20 含这种聚合物的可固化组合物可通过光化射线或加热进行固化。另外, 由于
该聚合物的主链由乙烯基聚合物组成, 故可以确保高的耐天候老化性同时又由于
所述高的末端官能度可以实现弹性和其它特性。

本发明的水乳液包含含高比例末端可聚合(甲基)丙烯酰基的乙烯基聚合物,
因而它可通过加热或照光进行固化, 并适宜用在涂料应用中。另外, 固化产物具
25 有高的耐天候老化性, 这是由于它含有乙烯基聚合物主链, 同时由于高的末端官
能度而具有弹性和其它特性。而且, 由于在较好的方式中本发明的聚合物经活性
自由基聚合法, 更好经原子转移自由基聚合法制得, 故可以自由地控制所述物理
性能。

本发明的压敏粘合剂组合物的粘度低, 这是因为其主要组分, 即含(甲基)丙
30 烯酰基的乙烯基聚合物的分子量分布窄, 这样它能满足高固体的需求。

另外, 由于高比率地引入所述(甲基)丙烯酰基, 故可以在固化时间短的情况
下获得胶凝部分高的固化产物。该产物具有很好地适用于压敏粘合剂应用的物理
性能。