



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101821332 A

(43) 申请公布日 2010. 09. 01

(21) 申请号 200880111061. 8

(22) 申请日 2008. 10. 08

(30) 优先权数据

60/978, 484 2007. 10. 09 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 04. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/079225 2008. 10. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02009/048968 EN 2009. 04. 16

(71) 申请人 科腾聚合物美国有限责任公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 D·A·杜波伊斯 D·J·圣克莱尔

R·格雷

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

C08L 53/00 (2006. 01)

权利要求书 4 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

由一些嵌段共聚物制备的最终使用用途

(57) 摘要

本发明涉及由一些嵌段共聚物制备的各种最终用途应用。该嵌段共聚物包括一个或多个 A 或 A[′] 嵌段或 B 嵌段和一个或多个末端 M 嵌段。每一 A 和 A[′] 是主要含聚合的烯基芳族化合物的嵌段或链段, 每一 B 是主要含聚合的共轭二烯烃的嵌段或链段, 和每一 M 是六元酸酐环和 / 或酸基。通过热分解相邻单元 (1- 甲基 -1- 烷基) 烷基丙烯酸酯, 例如甲基丙烯酸叔丁酯来制备酸酐环。公开了在聚合物主链内具有稳定的酸酐环的宽泛的各种聚合物。本发明具体地涉及由这种嵌段共聚物与各种反应性树脂、反应性单体和金属衍生物的反应产物制备的各种最终用途。

1. 一种接触粘合剂组合物,它包括混杂嵌段共聚物,树脂和溶剂,其中所述混杂嵌段共聚物包括 (a) 和 (b) 的反应产物,其中 (a) 是具有聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环基和酸基的至少一个末端嵌段的基础嵌段共聚物,(b) 是与所述末端嵌段中的酸酐和 / 或酸基反应的反应性单体或反应性树脂或金属衍生物。

2. 权利要求 1 的接触粘合剂组合物,其中在加热形成酸酐环并与所述反应性单体或反应性树脂或金属衍生物反应之前,所述基础嵌段共聚物包括 (a) 至少 80mol% 聚合的苯乙烯的嵌段,(b) 具有至少一些 1,2- 连接的聚合的氢化丁二烯嵌段,或者聚合的氢化异戊二烯嵌段,或者聚合的氢化异戊二烯和丁二烯的嵌段,和 (c) 通过其烯键式不饱和度聚合的聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段,其中该嵌段共聚物的化学式为 :A-M, B-M, B-A-M, A-B-M 或 A-B-A`-M, 其中 A 和 A` 是聚合的芳族苯乙烯的嵌段, B 是氢化的聚合的丁二烯、异戊二烯或丁二烯与异戊二烯的混合物的嵌段,和 M 是聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段,和其中聚合的苯乙烯的每一嵌段的数均分子量为约 2000- 约 50,000, 氢化的聚合的二烯烃嵌段的数均分子量为约 20,000- 约 500,000, 和末端嵌段 M 的数均分子量为 500- 约 100,000。

3. 权利要求 2 的接触粘合剂组合物,其中所述反应性单体选自异氰酸酯单体,具有羟基的单体,具有缩水甘油基的单体,及其混合物;和所述反应性树脂选自酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂和聚氨酯。

4. 权利要求 3 的接触粘合剂组合物,其中在与所述反应性单体或反应性树脂或金属衍生物反应之前,所述混杂嵌段共聚物中的所述嵌段 M 含有 0-20wt% 酯基,0-100wt% 酸酐基,和 0-50wt% 酸基,基于 M 嵌段的重量,其中所述酯基、酸酐基和酸基的总量等于嵌段 M 的 100wt%。

5. 权利要求 4 的接触粘合剂组合物,它包括 100 重量份所述基础嵌段共聚物,20-500 重量份热反应性酚醛树脂,1-10 重量份金属氧化物和溶剂。

6. 一种粘合剂组合物,它包括 100 重量份至少一种混杂嵌段共聚物,25-300 重量份至少一种增粘树脂,0-200 重量份增量油,其中所述混杂嵌段共聚物包括 (a) 和 (b) 的反应产物,其中 (a) 是聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃以及含六元酸酐环基和酸基的至少一个末端嵌段的至少一种基础嵌段共聚物,(b) 是与所述末端嵌段中的酸酐和 / 或酸基反应的反应性单体或反应性树脂。

7. 权利要求 6 的粘合剂组合物,其中在加热形成酸酐环并与所述反应性单体或反应性树脂反应之前,所述基础嵌段共聚物包括 (a) 至少 80mol% 聚合的苯乙烯的嵌段,(b) 具有至少一些 1,2- 连接的聚合的氢化丁二烯嵌段,或者聚合的氢化异戊二烯嵌段,或者聚合的氢化异戊二烯和丁二烯的嵌段,和 (c) 通过其烯键式不饱和度聚合的聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段,其中该嵌段共聚物的化学式为 :A-M, B-M, B-A-M, A-B-M 或 A-B-A`-M, 其中 A 和 A` 是聚合的芳族苯乙烯的嵌段, B 是氢化的聚合的丁二烯、异戊二烯或丁二烯与异戊二烯的混合物的嵌段,和 M 是聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段,和其中聚合的苯乙烯的每一嵌段的数均分子量为约 2000- 约 50,000, 氢化的聚合的二烯烃嵌段的数均分子量为约 20,000- 约 500,000, 和末端嵌段 M 的数均分子量为 500- 约 100,000。

8. 权利要求 7 的粘合剂组合物,其中在与所述反应性单体或反应性树脂反应之前,所述混杂嵌段共聚物中的所述嵌段 M 含有 0-20wt% 酯基,0-100wt% 酸酐基,和 0-50wt% 酸

基,基于M嵌段的重量,其中所述酯基、酸酐基和酸基的总量等于嵌段M的100wt%。

9. 权利要求8的粘合剂组合物,其中所述反应性单体选自异氰酸酯单体,具有羟基的单体,具有缩水甘油基的单体,及其混合物;所述反应性树脂选自酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂和聚氨酯;所述增粘树脂选自烃树脂、松香酯、松香衍生物及其混合物;所述增量油选自链烷属烃和环烷油,且包括选自芳烃、脂族烃、极性含氧溶剂及其混合物中的溶剂。

10. 一种增韧的组合物,它包括混杂的嵌段共聚物,其中所述混杂的嵌段共聚物包括(a)和(b)的反应产物,其中(a)是具有聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环基和酸基的至少一个末端嵌段的基础嵌段共聚物,(b)是选自环氧树脂、多异氰酸酯和氨基树脂中的反应性树脂。

11. 权利要求10的增韧组合物,其中在加热形成酸酐环并与所述反应性树脂反应之前,所述基础嵌段共聚物包括(a)至少80mol%聚合的苯乙烯的嵌段,(b)具有至少一些1,2-连接的聚合的氢化丁二烯嵌段,或者聚合的氢化异戊二烯嵌段,或者聚合的氢化异戊二烯和丁二烯的嵌段,和(c)通过其烯键式不饱和度聚合的聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段,其中该嵌段共聚物的化学式为:A-M,B-M,B-A-M,A-B-M或A-B-A`-M,其中A和A`是聚合的芳族苯乙烯的嵌段,B是氢化的聚合的丁二烯、异戊二烯或丁二烯与异戊二烯的混合物的嵌段,和M是聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段,和其中聚合的苯乙烯的每一嵌段的数均分子量为约2000-约50,000,氢化的聚合的二烯烃嵌段的数均分子量为约20,000-约500,000,和末端嵌段M的数均分子量为500-约100,000。

12. 权利要求11的增韧的组合物,其中所述反应性树脂是环氧树脂,所述增韧组合物包括(a)约25-50wt%所述反应性环氧树脂,(b)约1-10wt%含具有聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环基和酸基的至少一个末端嵌段的基础嵌段共聚物的嵌段共聚物,和(c)约40-约70wt%用于环氧树脂的反应性固化剂。

13. 权利要求11的增韧的组合物,其中所述反应性树脂是芳族多异氰酸酯、脂族多异氰酸酯或其混合物,所述增韧组合物包括(a)约50-90wt%含具有聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环基和酸基的至少一个末端嵌段的基础嵌段共聚物的嵌段共聚物,和(b)约10-50wt%所述反应性树脂。

14. 权利要求11的增韧的组合物,其中所述反应性树脂是选自三聚氰胺-甲醛树脂、甘脲-甲醛树脂和脲-甲醛树脂中的氨基树脂,所述增韧组合物包括(a)约60-90wt%含具有聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环基和酸基的至少一个末端嵌段的基础聚合物的嵌段共聚物,(b)约10-40wt%氨基树脂,和(c)约0.01-3wt%酸催化剂。

15. 一种丙烯酸类组合物,它包括与嵌段共聚物反应的丙烯酸类共聚物,其中所述丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度低于0°C且含有带侧挂的反应性基团的至少一种共聚单体单元,所述侧挂的反应性基团能与所述嵌段共聚物反应,和其中所述嵌段共聚物包括聚合的共轭二烯烃和/或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和/或酸的至少一个末端嵌段。

16. 权利要求15的丙烯酸类组合物,其中所述丙烯酸类组合物进一步与选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸甲酯及其混合物中的丙烯酸类单体反应。

17. 权利要求16的丙烯酸类组合物,其中所述丙烯酸类共聚物选自(甲基)丙烯酸酯

/ 羟基(甲基)烷酯共聚物, (甲基)丙烯酸酯/缩水甘油基(甲基)烷酯共聚物, (甲基)丙烯酸酯/(甲基)丙烯酸共聚物和(甲基)丙烯酸酯/丙烯酰胺共聚物。

18. 权利要求 15 的丙烯酸类组合物, 其中在加热形成酸酐环并与所述反应性单体或反应性树脂或金属衍生物反应之前, 所述基础嵌段共聚物包括 (a) 至少 80mol% 聚合的苯乙烯的嵌段, (b) 具有至少一些 1,2- 连接的聚合的氢化丁二烯嵌段, 或者聚合的氢化异戊二烯嵌段, 或者聚合的氢化异戊二烯和丁二烯的嵌段, 和 (c) 通过其烯键式不饱和度聚合的聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段, 其中该嵌段共聚物的化学式为 :A-M, B-M, B-A-M, A-B-M 或 A-B-A`-M, 其中 A 和 A` 是聚合的芳族苯乙烯的嵌段, B 是氢化的聚合的丁二烯、异戊二烯或丁二烯与异戊二烯的混合物的嵌段, 和 M 是聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段, 和其中聚合的苯乙烯的每一嵌段的数均分子量为约 2000- 约 50,000, 氢化的聚合的二烯烃嵌段的数均分子量为约 20,000- 约 500,000, 和末端嵌段 M 的数均分子量为 500- 约 100,000。

19. 权利要求 15 的丙烯酸类组合物, 其中所述丙烯酸类共聚物包括 (a) 在烷基中含有约 4- 约 18 个碳原子的至少一种丙烯酸烷酯单体, 和 (b) 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯及其混合物中的至少一种单体, 和其中所述官能化嵌段共聚物包括 (i) 和 (ii) 的反应产物, 其中 (i) 是含聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和 / 或酸的至少一个末端嵌段的嵌段共聚物, (ii) 是至少一种反应性单体。

20. 权利要求 19 的丙烯酸类组合物, 其中所述反应性单体选自羟基官能的单体, 羧基官能的单体, 缩水甘油基官能的单体, 丙烯酰胺官能的单体, 胺官能的单体, 环氧基官能的单体, 异氰酸酯官能的单体及其混合物。

21. 权利要求 20 的丙烯酸类组合物, 其中所述丙烯酸酯单体选自丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸甲酯和丙烯酸羟乙酯。

22. 权利要求 21 的丙烯酸类组合物, 其中使用钛交联剂, 交联所述丙烯酸类共聚物。

23. 一种官能化嵌段共聚物, 它包括 (i) 和 (ii) 的反应产物, 其中 (i) 是含聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和 / 或由这一环与水反应形成的酸的至少一个末端嵌段的嵌段共聚物, (ii) 是选自官能单体, 含侧挂的反应性基团的丙烯酸类共聚物和反应性树脂中的至少一种反应性组分。

24. 权利要求 23 的官能化嵌段共聚物, 其中 (i) 所述官能单体选自羟基官能的单体, 羧基官能的单体, 缩水甘油基官能的单体, 丙烯酰胺官能的单体, 胺官能的单体, 环氧基官能的单体, 异氰酸酯官能的单体, 及其混合物; (ii) 含有侧挂的反应性基团的所述丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度低于 10°C; 和 (iii) 所述反应性树脂选自酚醛树脂、氨基树脂和环氧树脂。

25. 权利要求 23 的官能化嵌段共聚物, 其中在加热形成酸酐环并与所述反应性组分反应之前, 所述基础嵌段共聚物包括 (a) 至少 80mol% 聚合的苯乙烯的嵌段, (b) 具有至少一些 1,2- 连接的聚合的氢化丁二烯嵌段, 或者聚合的氢化异戊二烯嵌段, 或者聚合的氢化异戊二烯和丁二烯的嵌段, 和 (c) 通过其烯键式不饱和度聚合的聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段, 其中该嵌段共聚物的化学式为 :A-M, B-M, B-A-M, A-B-M 或 A-B-A`-M, 其中 A 和 A` 是聚合的芳族苯乙烯的嵌段, B 是氢化的聚合的丁二烯、异戊二烯或丁二烯与异戊二

烯的混合物的嵌段,和 M 是聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段,和其中聚合的苯乙烯的每一嵌段的数均分子量为约 2000-约 50,000,氢化的聚合的二烯烃嵌段的数均分子量为约 20,000-约 500,000,和末端嵌段 M 的数均分子量为 500-约 100,000,和其中在与所述官能单体或丙烯酸类共聚物或反应性树脂反应之前,所述嵌段共聚物中的所述嵌段 M 含有 0-20wt%酯基,0-100wt%酸酐基和 0-50wt%酸基,基于 M 嵌段的重量。

由一些嵌段共聚物制备的最终使用用途

技术领域

[0001] 本发明涉及由具有酸酐和 / 或酸基的一些嵌段共聚物制备的各种最终使用用途。本发明具体地涉及由这种嵌段共聚物与各种反应性树脂、反应性单体和金属衍生物制备的各种最终使用用途。部分地, 本发明涉及配方, 所述配方包括用由具有酸酐和 / 或酸基的一些嵌段共聚物制备的特定官能化嵌段共聚物接枝的丙烯酸类聚合物。

背景技术

[0002] 弹性体聚合物 (均聚物和多于一种单体的聚合物) 是本领域众所周知的。尤其有用的一组合成弹性体是一组热塑性弹性体, 证明它在环境温度下具有弹性性能, 但在稍微升高的温度下通过对于非弹性的热塑性树脂而言更加常规地使用的方法是可加工的。这些热塑性弹性体由许多类型的嵌段聚合物得到例证, 其中包括例如烯基芳族化合物和共轭二烯烃的嵌段聚合物。例举的是苯乙烯与丁二烯的嵌段聚合物。这一特定类型的嵌段聚合物是本领域众所周知的且包括**KRATON®**嵌段共聚物。

[0003] 甚至含有相同或类似单体的嵌段聚合物的性能将随嵌段聚合物内单体嵌段的排列以及随每一嵌段的相对分子量而明显变化。还已知通过选择氢化在聚二烯烃或该分子的脂族部分内的一些或所有的碳-碳不饱和度, 和有时通过氢化基本上所有碳-碳不饱和度, 其中包括在聚(烯基芳族化合物)或该分子的芳族部分内的不饱和度, 来改进这组嵌段聚合物的一些性能, 例如抗氧化性。许多选择氢化的嵌段聚合物也是众所周知和商业化的, 例如**KRATON® G**嵌段共聚物。

[0004] 改性嵌段聚合物的选择性能的替代方法是, 通过在分子内引入官能团作为取代基, 或者通过在具有极性特征的聚合物结构内提供一个或多个额外的嵌段, 在嵌段聚合物内提供极性或官能度。这种聚合物包括马来酸化的嵌段共聚物, 例如**KRATON® FG**嵌段共聚物。

[0005] 许多现有技术的嵌段共聚物的问题是, 它们不具有极性、反应性, 也不亲水。美国专利 No. 5218053 公开了含有酸酐环的新型聚合物。通过热分解 (1-甲基-1-烷基) 烷酯, 例如聚(甲基丙烯酸叔丁酯)嵌段中的相邻单元, 制备酸酐环。这一热反应除了形成一些羧酸基以外, 主要还形成六元戊二酸酐环。在低反应转化率的情况下, 还可存在未反应的酯基。另外, 酸酐环当与水接触时, 形成至少一些羧酸基。因此, 所得聚合物可含有酯基、酸酐基和酸基。在美国专利 No. 5218053 专利中公开了许多在聚合物主链内具有酸酐环的聚合物。

[0006] 粘合剂、密封剂和涂层

[0007] 正如 US5403658 和 US SIR H1251 中所公开的, 这种含酸酐的嵌段共聚物已用于制备各种粘合剂、密封剂和涂层。US5403658 公开了具有干粘性的粘合剂 (压敏粘合剂), 它很好地粘合到牛皮纸上。US SIRH1251 公开了很好地粘合到极性基底, 其中包括钢和玻璃上的热熔粘合剂。这两篇专利公开了含氢化酸酐的嵌段共聚物。然而, 该现有技术没有公开接触粘合剂和涂层且没有公开含酸酐的嵌段共聚物与反应性树脂、反应性单体和反应性金

属衍生物的反应产物。

[0008] 丙烯酸类压敏粘合剂

[0009] 典型的丙烯酸类压敏粘合剂配方是烷酯单体、功能单体，例如丙烯酸的共聚物，且可例如使用铝螯合剂交联。这些粘合剂通常对低能表面的粘合性不足。尽管采用松香酯增粘粘合剂改进低表面能的粘合性，但增粘导致耐热性的损失且老化性能差。尽管牺牲了良好的老化性能，但增粘的丙烯酸类分散体对一些应用，例如大多数纸标签用途来说是足够的，且确实成为了主要的纸标签技术。然而，这些增粘的丙烯酸类粘合剂对常规地使用了丙烯酸类溶液的大多数图形和工业胶带应用的抗降解性不足。

[0010] 橡胶-树脂配方常常用于粘合到聚烯烃和其他低能基底上。典型组成是天然橡胶或用松香酯增粘的苯乙烯嵌段共聚物。这些配方提供优良的粘性和内聚强度，但老化时，由于氧化和紫外光诱导的降解导致变色且丧失粘性。完全氢化的橡胶和树脂配方除了成本更大以外，通常还不具有所要求的粘合剂性能。

[0011] US5625005 公开了橡胶-丙烯酸类压敏粘合剂，正如所述的，具有良好的抗 UV 性和老化特征，以及对非极性表面具有高的粘合性。US6642298 和 6670417 公开了改进的丙烯酸类压敏粘合剂，它含有用氢化橡胶大分子接枝的丙烯酸类聚合物。尽管现有技术具有这些进展，但对于例如工业胶带和转移膜之类的应用和在低能的难以粘合到表面上的外部图形应用来说，仍需要改进的聚合物组合物，它可用于制备具有充足的粘合性和耐化学性性能的压敏粘合剂。

[0012] 结构丙烯酸类粘合剂

[0013] 结构丙烯酸类粘合剂公知会粘结到各种各样的基底上。由于许多原因，其中包括成本、美学和噪音减少，它们用作机械连接方法的替代方案。它们典型地通过甲基丙烯酸酯类单体、聚合催化剂和数种其他的成分来制备。结构丙烯酸类粘合剂具有数个潜在的缺点，其中包括差的挠性和对非极性表面的粘合性差。US 6989416 公开了甲基丙烯酸酯结构的丙烯酸类粘合剂，所述粘合剂包括含苯乙烯、和异戊二烯或丁二烯的嵌段共聚物的弹性体材料。该弹性体材料改进粘合剂的冲击强度和挠性。使用这些嵌段共聚物，是因为它们可与甲基丙烯酸酯类单体混合，产生均匀的混合物，且可通过自由基接枝，接枝到丙烯酸类聚合物上。然而，异戊二烯和丁二烯的嵌段共聚物的缺点是，与丙烯酸类聚合物相比，抗 UV 和老化性差。

[0014] 丙烯酸类密封剂和涂层

[0015] 现有技术中公开了各种密封剂组合物。含苯乙烯类嵌段共聚物的密封剂的基本专利是 Harlan 的 US3239478，它示出了苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物与增粘树脂和类似物的结合物，以产生广谱的密封剂和粘合剂。用非氢化的苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物制备的密封剂，例如在 US4101482 中公开的那些缺少所需的氧化和 UV 稳定性。基于可商购的氢化苯乙烯-二烯烃嵌段共聚物的密封剂，例如在 US4113914 中公开的那些也具有一些缺点。这些密封剂具有良好的硬度、耐温性和抗 UV 性，但破坏机理是粘合破坏，这种破坏机理在密封剂中是不可接受的。另外，熔体粘度对于许多商业操作来说太高。在 US4296008 中公开了一种新型的密封剂组合物，它不仅得到较好的粘性和较低的熔体粘度（特别是在不含增塑剂的配方内），而且导致内聚破坏，这与粘合破坏相反。然而，含苯乙烯类嵌段共聚物的密封剂常常含有溶剂，以降低粘度。一般趋势是远离溶剂基密封剂，因为存在环境担心。尽管基

于丙烯酸类胶乳的密封剂在性能方面与有机硅和聚氨酯密封剂不匹配,但它们不那么昂贵且在 over the counter 中使用,并且自行开拓结构市场。典型地,硬的丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯和丙烯酸甲酯与得到挠性的单体,例如丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯结合使用。一般地,丙烯酸类粘合剂、密封剂和涂层显示出优良的紫外 (uv) 稳定性和抗热降解性。然而,丙烯酸基粘合剂、密封剂和涂层通常遭受对低能和低极性表面粘合性差的问题,和硬质丙烯酸类遭受挠性和冲击强度差的问题。

[0016] 辐射固化的粘合剂、密封剂、涂层和印刷板

[0017] 在压敏粘合剂 (PSA) 中广泛地使用单烯基芳烃 / 共轭二烯烃嵌段共聚物。基于这些聚合物的 PSA 在环境温度下具有高的强度和弹性,从而使得它们非常适合于在许多一般目的的应用中,和在包装与布料胶带中使用。这些 PSA 的高强度和弹性是由于公知的微相分离的网络结构所致,在所述结构内,单烯基芳烃的嵌段末端相分离,形成充当物理交联橡胶状中间嵌段相的区域。然而,在接近于末端嵌段的玻璃化转变温度的温度下或者在合适的溶剂存在下,该区域软化,从而释放物理交联点且 PSA 丧失其强度和弹性。因此,基于嵌段共聚物的 PSA 不适合于在高温或耐溶剂的胶带,例如机动车遮盖胶带中使用。在高温下或者在溶剂存在下,在基于嵌段共聚物的 PSA 内维持高内聚强度的唯一方法是化学交联聚合物,以便该聚合物不再依赖于物理交联点提供其强度。

[0018] 辐射固化的粘合剂、密封剂和涂层是本领域众所周知的且可分成紫外 (UV)、可见光可固化和电子束可固化的配方。现有技术的实例包括 US5777039、US4556464 和 US4133731。一般地,在升高的温度下,固化 (交联) 粘合剂、密封剂和涂层,改进机械性能,例如内聚强度、剪切强度和抗蠕变性。由辐射进行固化要求具有官能团的单体和聚合物。常常使用具有丙烯酸类官能度的单体和聚合物。具有环氧基官能度的单体和聚合物可用于阳离子固化,而具有硫醇官能度的单体和聚合物也可用于辐射固化。然而,现有技术的聚合物仍然具有一些缺点,其中包括缺少可接受的抗老化性和抗 UV 光性。

[0019] 现已发现,本发明的新型嵌段共聚物组合物具有令人惊奇的性能优点,并在各种最终使用的用途中显示出有前景的实用效果。本发明克服了现有技术的数个限制,例如允许制备具有改进的内聚强度的接触粘合剂,和具有改进的韧度或挠性的涂层。本发明相对于过去的丙烯酸类粘合剂、密封剂和涂层有所改进,且此处要求保护的新型配方对低能且低极性的表面显示出优良的粘合性。

发明内容

[0020] 此处所使用的术语“混杂 (hybrid) 嵌段共聚物”是指嵌段共聚物组合物,它包括 (1) 聚合的共轭二烯烃 (或其氢化变体) 或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段,和含六元酸酐环 (或六元酸酐环与水的反应产物,以形成相应羧酸) 的重复单元的至少一个末端嵌段,和 (2) 将与酸酐和 / 或酸基反应的反应性单体或反应性树脂或反应性金属衍生物。此外,基础嵌段共聚物除了含有酸酐或开环羧酸以外,也可含有未反应的甲基丙烯酸酯重复部分。在优选的实施方案中,通过包括下述步骤的方法制备混杂嵌段共聚物:

[0021] (a) 阴离子聚合共轭二烯烃或烯基芳烃化合物,形成活性聚合物分子;

[0022] (b) 阴离子聚合带 (1-甲基-1-烷基) 烷酯的甲基丙烯酸类或丙烯酸类单体,在活性聚合物分子上形成酯的相邻单元;

[0023] (c) 回收聚合物分子；

[0024] (d) 加热聚合物分子,使至少一些相邻的酯基转化成酸酐环((c)的方法可提供充足的热量将酯基转化成酸酐);和

[0025] (e) 使所得聚合物与反应性单体或树脂或金属衍生物反应。

[0026] 此处所使用的术语“压敏粘合剂”是指在施加轻的压力下立即粘合到大多数基底上且保持永久粘性的粘弹性材料。若聚合物本身具有压敏粘合剂性能或者通过与增粘树脂、增塑剂或其他添加剂混合,充当压敏粘合剂,则该聚合物是在此处所使用的术语含义内的压敏粘合剂。此处所使用的术语“结构粘合剂”是指在被粘物之间转移负载所使用的粘团结剂。结构粘合剂可以是硬质或可挠性的且典型地具有高的强度、耐久性和耐热性。术语“密封剂”是指在填充两种基底之间间隙并得到致密和完美闭合防止液体,例如水或气体或蒸汽,如水蒸汽流过的材料。术语“涂层”是指在基底上铺开并粘合到基底上且对基底提供一些性能优点的材料。

[0027] 优选地,反应性树脂选自酚醛树脂、氨基树脂、环氧树脂和聚氨酯。优选地,反应性单体选自羟基官能的单体、羧基官能的单体、缩水甘油基官能的单体、丙烯酰胺官能的单体、胺官能的单体、环氧基官能的单体、异氰酸酯官能的单体及其混合物。优选地,金属衍生物选自氧化钙、氧化镁、氧化锌、硬脂酸钙、硬脂酸锌、乙酸锌及其混合物。

[0028] 本发明提供由一些丙烯酸类聚合物或丙烯酸类单体,和由具有酸酐和/或酸基的一些嵌段共聚物制备的具有特定官能化的嵌段共聚物制备的粘合剂、密封剂和涂层配方。

[0029] 这些各种配方是新的,且导致具有预料不到的性能优点的产品。例如,所得粘合剂配方具有突出的涂层特征,粘合到宽泛的各种基底,其中包括低能表面上,同时在其干燥状态下,在较高温度下维持这些使用性能。

[0030] 本发明要求保护各种新型的物质组合物,它包括:

[0031] (1) 含(i)和(ii)的反应产物的官能化嵌段共聚物,其中(i)是含聚合的共轭二烯烃和/或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和/或由这一环与水反应形成的相应羧酸的至少一个末端嵌段,和(ii)是至少一种反应性单体。在优选的实施方案中,反应性单体选自羟基官能的单体、羧基官能的单体、缩水甘油基官能的单体、丙烯酰胺官能的单体、胺官能的单体、环氧基官能的单体、异氰酸酯官能的单体及其混合物;

[0032] (2) 含(i)和(ii)的反应产物的官能化的嵌段共聚物,其中(i)是含聚合的共轭二烯烃和/或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和/或由这一环与水反应形成的相应羧酸的至少一个末端嵌段,和(ii)是含至少一个侧挂的反应性基团的至少一种丙烯酸类共聚物;

[0033] (3) 含(i)和(ii)的反应产物的官能化的嵌段共聚物,其中(i)是含聚合的共轭二烯烃和/或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和/或由这一环与水反应形成的相应羧酸的至少一个末端嵌段,和(ii)是选自酚醛树脂、氨基树脂、聚氨酯和环氧树脂中的至少一种反应性树脂;和

[0034] (4) 含与嵌段共聚物反应的丙烯酸类聚合物的丙烯酸类组合物,其中所述丙烯酸类共聚物的玻璃化转变温度低于0°C且含有带能与所述嵌段共聚物反应的侧挂的反应性基团的至少一个乙烯基共聚单体单元,和其中所述嵌段共聚物包括聚合的共轭二烯烃和/或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段和含六元酸酐环和/或酸的至少一个末端嵌段。

[0035] 在进一步优选的实施方案中,在加热形成酸酐环并与官能单体反应之前的混杂的嵌段共聚物包括 (a) 聚合的苯乙烯嵌段, (b) 具有至少一些 1,2- 连接 (enchainment) 的聚合的氢化丁二烯嵌段, 或者聚合的氢化异戊二烯嵌段, 或者聚合的氢化异戊二烯和丁二烯的嵌段, 和 (c) 通过其烯键式不饱和度聚合的聚合甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段, 其中该嵌段共聚物的化学式为:

[0036] $A-M, B-M, B-A-M, A-B-M$ 或 $A-B-A^{\prime}-M$

[0037] 其中 A 和 A' 是聚合的芳族苯乙烯的嵌段, B 是氢化的聚合的丁二烯、异戊二烯或丁二烯与异戊二烯的混合物的嵌段, 和 M 是聚合的甲基丙烯酸叔丁酯的末端嵌段, 和其中聚合的苯乙烯的每一嵌段的数均分子量为约 2000- 约 50,000, 氢化的聚合的二烯烃嵌段的数均分子量为约 20,000- 约 500,000, 和末端嵌段 M 的数均分子量为 500- 约 100,000。

[0038] 在本发明的一个方面中,我们已发现了新型的接触粘合剂组合物,所述接触粘合剂包括至少一个嵌段共聚物,反应性树脂,和溶剂。在优选的实施方案中,接触粘合剂包括 100 重量份至少一种基础嵌段共聚物,20-500 重量份热反应性酚醛树脂,1-10 重量份金属氧化物,例如氧化镁,和溶剂,例如甲苯或甲苯、己烷或庚烷和丙酮的溶剂共混物。

[0039] 在本发明的另一方面中,我们已发现,含 100 重量份至少一种混杂的嵌段共聚物,25-300 重量份至少一种增粘树脂,和 0-200 重量份增塑剂和溶剂或溶剂混合物的新型溶剂基粘合剂组合物。

[0040] 在本发明的另一方面中,我们已发现一种新型组合物,它包括通过使基础聚合物与含环氧基、异氰酸酯和胺官能团的单体和树脂反应制备的本发明的混杂嵌段共聚物。这些组合物包括新型的环氧基组合物,环境固化的聚氨酯组合物和烘烤固化的组合物。

[0041] 本发明的一个方面涉及丙烯酸类组合物,它包括 (a) 含侧挂的反应性基团的丙烯酸类聚合物,和 / 或 (b) 含侧挂的反应性基团的丙烯酸类单体,所述单体或聚合物与嵌段共聚物反应,其中所述嵌段共聚物包括聚合的共轭二烯烃和 / 或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和 / 或酸的至少一个末端嵌段。优选的丙烯酸类聚合物的玻璃化转变温度低于 0°C, 含有带侧挂的反应性基团的至少一个共聚单体单元,和优选的丙烯酸类单体包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯和甲基丙烯酸甲酯。

[0042] 本发明的另一方面涉及压敏粘合剂,它包括与嵌段共聚物共聚的丙烯酸类聚合物,其中所述丙烯酸类聚合物包括:(a) 烷基中含约 4- 约 18 个碳原子的至少一种丙烯酸烷酯单体, (b) 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯及其混合物中的至少一种单体;和 (c) 选自羟基官能的单体、羧基官能的单体、缩水甘油基官能的单体、丙烯酰胺官能的单体、胺官能的单体、环氧基官能的单体、异氰酸酯官能的单体及其混合物中的至少一种反应性单体,和其中所述嵌段共聚物包括聚合的共轭二烯烃和 / 或聚合的链烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和 / 或酸的至少一个末端嵌段。

[0043] 本发明的另一方面涉及压敏粘合剂,它包括与官能化嵌段共聚物共聚的丙烯酸类聚合物,其中所述丙烯酸类聚合物包括:(a) 烷基中含约 4- 约 18 个碳原子的至少一种丙烯酸烷酯单体,和 (b) 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯及其混合物中的至少一种单体,和其中所述官能化嵌段共聚物包括 (i) 和 (ii) 的反应产物,其中 (i) 是含聚合的共轭二烯烃和 / 或聚合的烯基芳烃的至少

一个嵌段以及含六元酸酐环和 / 或酸的至少一个末端嵌段, 和 (ii) 是至少一种反应性单体, 其选自羟基官能的单体、羧基官能的单体、缩水甘油基官能的单体、丙烯酰胺官能的单体、胺官能的单体、环氧基官能的单体、异氰酸酯官能的单体及其混合物。

[0044] 本发明再一方面涉及制备压敏粘合剂的方法, 该方法包括使 (a) 和 (b) 与 (c) 反应, 其中 (a) 是烷基中含约 4- 约 18 个碳原子的至少一种丙烯酸烷酯单体, (b) 是选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯及其混合物中的至少一种单体和单体的混合物, 和 (c) 是官能化的嵌段共聚物, 其中所述官能化的嵌段共聚物包括 (i) 和 (ii) 的反应产物, 其中 (i) 是含聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和 / 或酸的至少一个末端嵌段, 和 (ii) 是至少一种反应性单体, 其选自羟基官能的单体、羧基官能的单体、缩水甘油基官能的单体、丙烯酰胺官能的单体、胺官能的单体、环氧基官能的单体及其混合物。

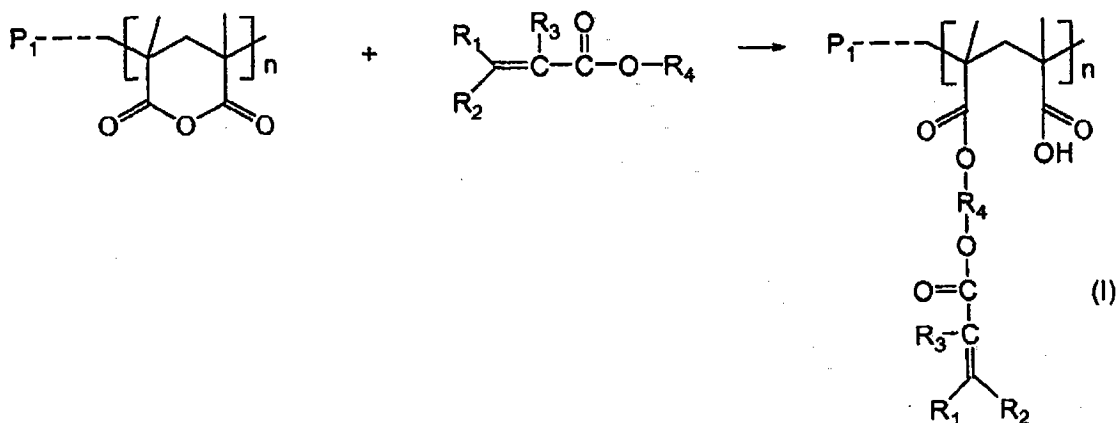
[0045] 本发明再一方面涉及粘合剂制品, 例如工业胶带、转移膜和类似物, 它包括压敏粘合剂混杂聚合物。在一个尤其优选的实施方案中, 该混杂聚合物包括与官能化嵌段共聚物共聚的丙烯酸类聚合物, 其中所述丙烯酸类聚合物包括: (a) 烷基中含约 4- 约 18 个碳原子的至少一种丙烯酸烷酯, 和 (b) 选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯、乙酸乙烯酯及其混合物中的至少一种单体, 和其中所述官能化的嵌段共聚物包括 (i) 和 (ii) 的反应产物, 其中 (i) 是含聚合的共轭二烯烃或聚合的烯基芳烃的至少一个嵌段以及含六元酸酐环和 / 或酸的至少一个末端嵌段, 和 (ii) 是选自羟基官能的单体、羧基官能的单体、缩水甘油基官能的单体、丙烯酰胺官能的单体、胺官能的单体、环氧基官能的单体及其混合物中的至少一种反应性单体。

[0046] 丙烯酸类粘合剂和密封剂的最大消耗是采用通过乳液聚合制备的丙烯酸类聚合物。乳液聚合丙烯酸类得到成本低且环境友好的丙烯酸类聚合物、粘合剂、密封剂和涂层制备工艺和最终使用者应用工艺。本发明公开了一种混杂橡胶 - 丙烯酸类聚合物, 它可在溶液中, 在单体混合物中, 在单体的乳液或悬浮液中或者在熔体中制备。

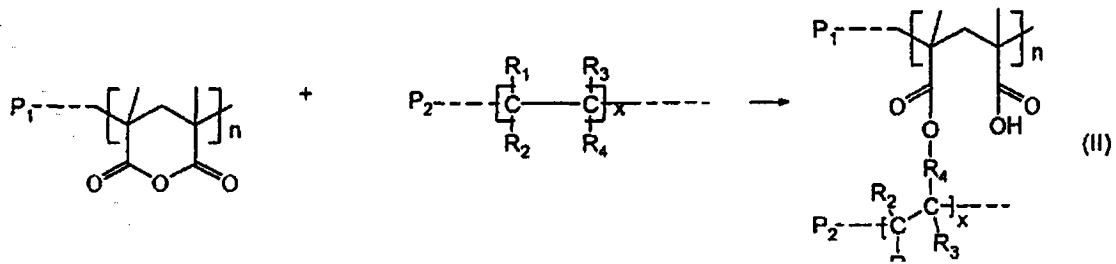
[0047] 在共聚过程中嵌段共聚物可与丙烯酸类单体反应 (“大分子” 工艺), 或者可通过丙烯酸类聚合物中的官能单体和含六元酸酐环或由这一环与水反应形成的酸的末端嵌段之间反应, 使嵌段共聚物与聚合的丙烯酸类聚合物反应 (后聚合反应工艺)。以下图示了这两种方法:

[0048] “大分子” 工艺

[0049]



- [0050] P₁ = 混杂的嵌段共聚物链 (i)
- [0051] R₁ = H、烷基
- [0052] R₂ = H、烷基
- [0053] R₃ = H、烷基
- [0054] R₄ = 所述的反应性官能团
- [0055] P₂ = 丙烯酸类共聚物链
- [0056] “丙烯酸类共聚物接枝反应”工艺
- [0057]



- [0058] P₁ = 混杂的嵌段共聚物链 (i)
- [0059] R₁ = H、烷基
- [0060] R₂ = H、烷基
- [0061] R₃ = H、烷基
- [0062] R₄ = 所述的反应性官能团
- [0063] P₂ = 丙烯酸类共聚物链

[0064] 本发明公开了用以上所述的嵌段共聚物接枝的丙烯酸类聚合物。因此,氢化的嵌段共聚物链段,尤其橡胶相,与现有技术一样赋予低能表面改进的粘合性,但与现有技术相比,在压敏粘合剂的情况下,在升高的温度下,得到改进的内聚强度和抗流动性,并且与现有技术相比,在结构粘合剂的情况下,得到改进的 uv 气候老化和热老化稳定性。

具体实施方式

[0065] 本发明的主要组分是以上定义的混杂嵌段共聚物组合物。在美国专利 No. 5218053 中公开且要求保护制备起始的基础嵌段共聚物的方法,其公开内容在此通过参考引入。

[0066] 在形成酸酐环之前,本发明的基础共聚物例举下述结构:

- [0067] A-M I
- [0068] B-M II
- [0069] B-M-B III
- [0070] M-B-M IV
- [0071] (B-M)_y-X V
- [0072] (M-B)_y-Z VI
- [0073] A-B-M VII
- [0074] B-A-M VIII
- [0075] A-B-A`-M IX
- [0076] M-A-B-A`-M X

- [0077] (A-B-M)_y-X XI
 [0078] (M-A-B)_y-Z XII
 [0079] (M-B-A)_y-Z XIII
 [0080] (A-M)_y-X XIV
 [0081] (M-A)_y-Z XV

[0082] 其中每一 A 和 A' 是主要含聚合的烯基芳族化合物的嵌段或链段, 每一 B 是主要含聚合的共轭二烯烃的嵌段或链段, 每一 M 是含聚合的(1-甲基-1-烷基)烷酯的至少两个相邻单元的链段或嵌段, y 是代表在星形结构内的多条臂的整数, X 是多官能偶联剂的残基, 和 Z 是多官能偶联剂或多官能聚合引发剂的交联芯。

[0083] 在上述结构中的一些中, 作为每一 A 和 A' 嵌段或链段使用的烯基芳族化合物是具有最多 18 个碳原子的烃化合物, 所述烃化合物具有连接到最多 2 个芳环的芳环碳原子上的最多 6 个碳原子的烯基。这种烯基芳族化合物例举有苯乙烯、2-丁烯基萘、4-叔丁氧基苯乙烯、3-异丙烯基联苯和异丙烯基萘。优选的烯基芳族化合物具有与苯环相连的最多 3 个碳原子的烯基, 作为例举有苯乙烯和苯乙烯同系物, 例如苯乙烯、α-甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯和 α, 4-二甲基苯乙烯。还包括例如 1,1-二苯基乙烯单体、1,2-二苯基乙烯单体及其混合物。苯乙烯和 α-甲基苯乙烯是尤其优选的烯基芳族化合物, 特别是苯乙烯。

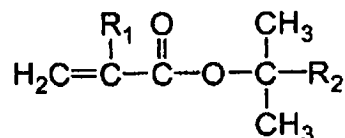
[0084] 聚合物中的每一 A 和 A' 嵌段或链段优选是至少 80wt% 的聚合的烯基芳族化合物, 和最优选是均聚物。在化学式 II-XIII 的结构内, 每一 B 嵌段或链段优选包括至少 90wt% 聚合的共轭二烯烃。最优选, B 链段或嵌段是一种或更多种共轭二烯烃的均聚物或共聚物。共轭二烯烃优选具有最多 8 个碳原子。这种共轭二烯烃的例举实例是 1,3-丁二烯(丁二烯)、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、1,3-戊二烯(戊间二烯)、1,3-辛二烯和 2-甲基-1,3-戊二烯。优选的共轭二烯烃是丁二烯和异戊二烯, 尤其丁二烯。在化学式 II-XIII 的聚合物中的优选聚二烯烃嵌段或链段内, 通过 1,4-聚合生产的单元百分数为至少约 5% 和优选至少约 20%。另外, 还包括共轭二烯烃和烯基芳烃的共聚物, 其中该结构可以是无规共聚物、递变(tapered)共聚物或控制分布的嵌段共聚物。在 US7169848 中公开了控制分布的嵌段共聚物, 其公开内容在此通过参考引入。

[0085] 每一 M 优选是含聚合的甲基丙烯酸(1-甲基-1-烷基)烷酯的至少两个相邻单元的甲基丙烯酸酯嵌段或链段。最优选甲基丙烯酸(1-甲基-1-烷基)烷酯的均聚的 M 链段或嵌段。

[0086] 烷酯具有下述结构:

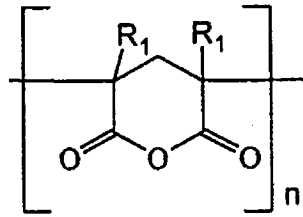
[0087] 单体:

[0088]



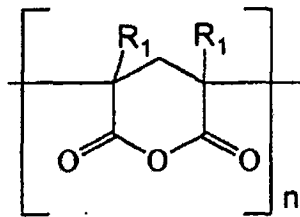
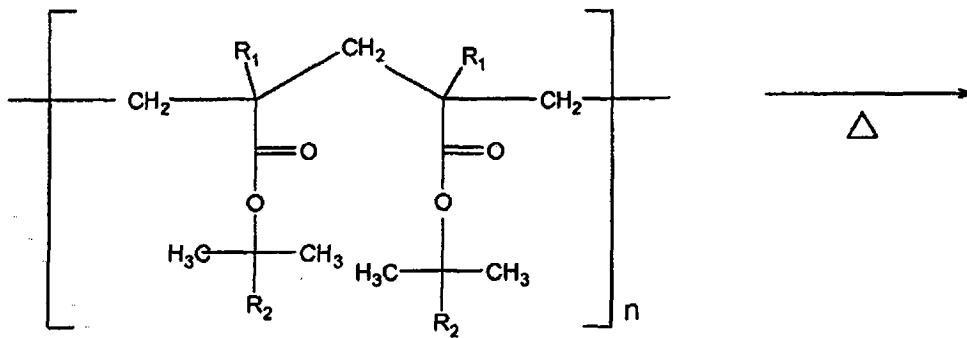
[0089] 酸酐环:

[0090]



[0091] 酯与酸酐的反应

[0092]



[0093] 其中 R_1 是氢或含 1-10 个碳原子的烷基或芳基, 和 R_2 是含 1-10 个碳原子的烷基。

[0094] 相邻的 (1-甲基-1-烷基) 烷酯基在反应之后, 热转化成具有六元的稳定的酸酐环。

[0095] (1-甲基-1-烷基) 烷酯的实例包括:

[0096] 丙烯酸 1,1-二甲基乙酯 (丙烯酸叔丁酯)

[0097] 丙烯酸 1,1-二甲基丙酯 (丙烯酸叔戊酯)

[0098] 1,1-二甲基乙基- α -丙基丙烯酸酯

[0099] 1-甲基-1-乙基丙基- α -丁基丙烯酸酯

[0100] 1,1-二甲基丁基- α -苯基丙烯酸酯

[0101] 1,1-二甲基丙基- α -苯基丙烯酸酯 (阿托酸叔戊酯)

[0102] 1,1-二甲基乙基- α -甲基丙烯酸酯 (丙烯酸叔丁基甲基酯), 和

[0103] 1,1-二甲基丙基- α -甲基丙烯酸酯 (甲基丙烯酸叔戊酯)

[0104] 最优选的烷酯是甲基丙烯酸叔丁酯, 其以高纯度商购于日本 Mitsubishi-Rayon。高纯度单体的另一来源可获自 BASF。若希望具有酯和酸酐官能团二者的 M 嵌段, 则可使用上述烷酯和不会热转化成酸酐基的其他酯 (优选丙烯酸异丁基甲基酯 (3-甲基丙基- α -甲基丙烯酸酯)) 的混合物。或者, 可降低酸酐反应温度和停留时间, 得到未反应的酯和六元酸酐的混合嵌段。

[0105] 生产式 I-XV 的聚合物的方法至少部分相当特殊,因为酯基倾向于经历与聚合物锂物种发生副反应。在生产更加常规的聚合物,例如苯乙烯和 1,3-丁二烯的嵌段聚合物的方法中,可获得各种工艺流程。这些工序包括通过阴离子聚合任何一类单体的活性聚合物,之后交叉聚合另一类单体生产。同样方便的是通过序列聚合或者通过使用偶联剂生产这种嵌段聚合物,获得支化或星形聚合物。在本发明聚合物的生产中,通过序列聚合生产脂族和芳族部分,然后以最终聚合步骤形式生产酯嵌段,之后封端或添加任何偶联剂。

[0106] 在形成式 I-XV 的聚合物的每一工序中,在金属烷基引发剂,优选碱金属烷基存在下,阴离子聚合单体。在阴离子聚合中使用的这种引发剂是公知且常规的。尤其优选的引发剂是仲丁基锂。

[0107] 在非极性烃溶剂,例如环己烷或者在混合的极性/非极性溶剂,例如环己烷和醚,例如四氢呋喃或二乙醚的混合物内,发生烯基芳族化合物的聚合。合适的反应温度为约 20°C - 约 80°C,和反应压力足以维持混合物在液相内。所得产物包括具有有机金属位点端基的活性聚(烯基芳族化合物)嵌段,以供用于进一步聚合。

[0108] 在为控制聚合模式而选择的溶剂中发生共轭二烯烃的聚合。当反应溶剂是非极性溶剂时,发生所需程度的 1,4-聚合,而在混合溶剂内存在极性物质会导致增加比例的 1,2-聚合。由约 6% - 约 95% 1,2-聚合得到的聚合物是尤其令人感兴趣的。在 1,4-聚合的情况下,在聚合物链内存在烯键式不饱和度导致顺式和反式结构。聚合得到顺式结构是主要的。

[0109] 在含聚合的共轭二烯烃的混合溶剂内,在约 -80°C 到约 100°C 的温度下,优选约 10°C 到约 50°C 下,发生酯的聚合。

[0110] 在生产丙烯酸类嵌段或链段之后,通过与质子材料,典型地烷醇,例如甲醇或乙醇反应,或者与偶联剂反应,终止聚合。各种偶联剂是本领域已知的且可在制备本发明的偶联的嵌段共聚物中使用。这些包括例如二卤代烷烃、卤化硅、硅氧烷类、多官能的环氧化物、二氧化硅化合物、一元醇与羧酸的酯(例如,甲基苯甲酸酯和己二酸二甲酯)和环氧化油。正如例如美国专利 Nos. 3985830、4391949 和 4444953 以及加拿大专利 No. 716645 中所公开的,用多烯基偶联剂制备星形聚合物,其中每一篇在此通过参考引入。合适的多烯基偶联剂包括二乙烯基苯,和优选间二乙烯基苯。优选四烷氧基硅烷,例如四甲氧基硅烷(TMOS)和四乙氧基硅烷(TEOS)、三烷氧基硅烷,例如甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、脂族二酯,例如己二酸二甲酯和己二酸二乙酯,和二缩水甘油基芳族环氧基化合物,例如衍生于双酚 A 和表氯醇反应的二缩水甘油基醚。与可聚合的单体,例如二乙烯基苯偶联不会终止聚合反应。在用二乙烯基苯偶联之后,优选终止,以除去锂,但视需要,在终止之前,可从锂位点处生长额外的臂。然后通过公知的工序,例如沉淀或除去溶剂,回收聚合物。

[0111] 在终止之前,通过上述工序生产的聚合物将通过在相邻的活性分子上的酯基经历一定的偶联,除非活性聚合物链首先用 1,1-二苯基乙烯或 α -甲基苯乙烯单元封端。在约 10-50% 的聚合物内发生酯的偶联,若保持未检测(unchecked)的话。这种偶联常常是可接受的,尤其在酯的聚合之后,当所需的聚合物结构要求偶联时。

[0112] 生产式 IV 和 X 的聚合物在工序上稍微不同,但工艺技术广义来说是旧的。在这一改性中,在双官能引发剂,例如 1,3-双(1-锂代-1,3-二甲基戊基)苯存在下,聚合共轭二烯烃,生产具有两个反应性有机金属位点的活性聚二烯烃物种。这一聚合物物种然后与残

留的单体反应,生产所述的结构。

[0113] 生产式 VI、XII 和 XIII 和 XV 的聚合物在工序上也是不同的,但工艺技术广义来说同样是旧的。在这一改性中,通过阴离子聚合小分子的活性聚苯乙烯或活性共轭二烯烃,并用二乙烯基苯偶联该小分子,提供许多供进一步聚合的有机金属位点,从而首先生产用 Z 表示的多官能的引发剂。

[0114] 在任何偶联之前,每一 B 链段或嵌段的分子量为 2000-500,000,优选 2000-200,000。在任何偶联之前,每一 A 嵌段的分子量为 500-30,000,优选 1000-20,000。在转化成酸酐之前,每一非偶联的 M 链段或嵌段的分子量为 200-100,000,优选 200-30,000。

[0115] 在本发明所使用的式 II-XIII 的基础聚合物的进一步改性中,选择氢化基础聚合物,降低聚合物中脂族部分的不饱和程度,且没有显著降低嵌段共聚物中任何芳族部分的芳族碳-碳不饱和度。然而,在一些情况下,氢化芳环是所需的。因此,选择性较小的催化剂将起作用。

[0116] 许多催化剂,尤其过渡金属催化剂能选择氢化烯基芳族化合物和共轭二烯烃的共聚物中的脂族不饱和度,但存在 M 链段或嵌段可使得选择氢化更加困难。为了选择氢化脂族不饱和度,优选使用由可溶的镍或钴化合物和三烷基铝形成的“均相”催化剂。环烷酸镍或辛酸镍是优选的镍盐。尽管这一催化剂体系是选择氢化不存在甲基丙烯酸烷基酯嵌段常规地使用的催化剂之一,但其他“常规”的催化剂不适合于选择氢化含酯的聚合物内的共轭二烯烃。

[0117] 在选择氢化工艺中,基础聚合物就地反应,或者若分离的话,则将其溶解在合适的溶剂,例如环己烷或环己烷-醚混合物内,并在均相镍或钴催化剂存在下,使所得溶液与氢气接触。在约 25°C - 约 150°C 的温度下发生氢化,和氢气压力为约 15psig- 约 1000psig。当至少约 90%,优选至少 98% 的基础聚合物中的脂族部分内的碳-碳不饱和度被饱和时,认为氢化完全,这可通过核磁共振光谱来测定。在选择氢化的条件下,不大于约 5%,和优选甚至更少的 A 和 A' 嵌段的单元经历与氢气的反应。通过常规工序,例如用含水酸洗涤,回收选择氢化嵌段聚合物,除去催化剂残渣,并通过蒸发或蒸馏,除去溶剂和其他挥发物。

[0118] 通过加热基础聚合物到超过 180°C,优选 220°C -260°C 的温度,生产在本发明聚合物内的酸酐基,优选在具有脱挥发部分的挤出机内进行加热,除去因两个相邻的酯基结合所形成的挥发性副产物,制备一个酸酐基。

[0119] 该聚合物在转化成酸酐之后,优选具有下述数均分子量,这通过凝胶渗透色谱法来测量。

[0120]	化学式	最小 MW _n	最大 MW _n	最小 MW _n	最大 MW _n
[0121]	I	1,000	500,000	1,000	100,000
[0122]	II	1,000	1,000,000	1,000	500,000
[0123]	III	1,000	2,000,000	1,000	500,000
[0124]	IV	1,000	2,000,000	1,000	500,000
[0125]	V	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000
[0126]	VI	1,000	2,000,000	1,000	500,000
[0127]	VII	1,000	2,000,000	20,000	1,000,000

[0129]	VIII	1,000	2,000,000	20,000	2,000,000
[0130]	IX	1,000	2,000,000	35,000	2,000,000
[0131]	X	1,000	2,000,000	1,000	650,000
[0132]	XI	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000
[0133]	XII	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000
[0134]	XIII	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000
[0135]	XIV	1,000	2,000,000	1,000	200,000
[0136]	XV	1,000	2,000,000	1,000	1,000,000

[0137] 通过以下实施例中所述的常规的 GPC, 测定绝对分子量和数均分子量。

[0138] 尽管可使用主要含酸酐基的混杂聚合物, 但一些酸酐基可能通过与水接触, 会转化成酸基。在许多情况下, 这是所需的方面, 例如在乳液中, 在聚合物或配方颗粒表面处的酸酐基与水接触并形成酸, 或者若添加碱, 例如氢氧化钠到水中, 则形成酸或酸式盐。由于酸或酸式盐形式的混杂聚合物作为表面活性剂是活性的, 它将有助于稳定乳液并在较低水平的低分子量表面活性剂下得到稳定性。在任何情况下, M 嵌段的含量范围可以变化, 正如下所示。酯、酸酐和酸形式之和等于 100wt%。

[0139]

	Wt%酯	Wt%酸酐	Wt%酸
[0140]			
宽范围	0 - 50%	0 - 100%	0 - 100%
优选范围	0 - 20%	50 - 100%	0 - 50%

[0141] 羧基官能的单体包括羧酸。这种羧酸优选含有约 3- 约 5 个碳原子, 且尤其包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和类似物。优选丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。羟基官能的单体的具体实例包括丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。缩水甘油基官能的单体的具体实例包括甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸缩水甘油酯。丙烯酰胺官能的单体的具体实例包括 N- 烷基 (甲基) 丙烯酰胺, 例如叔辛基丙烯酰胺、氰乙基丙烯酸酯和双丙酮丙烯酰胺。其他官能单体包括胺官能的单体, 环氧基官能的单体, 异氰酸酯官能的单体, 及其混合物。官能树脂的实例包括酚醛树脂、氨基树脂、聚氨酯和环氧树脂。金属衍生物的具体实例包括, 但不限于, 氧化钙、氧化镁、氧化锌、硬脂酸钙、硬脂酸锌、乙酸锌和类似物。金属衍生物必须能与基础聚合物上的酸酐或酸基或者与树脂上的酸或酐基形成离子键。

[0142] 将用量范围为约 1 官能单体 / 基础聚合物分子到约 1 官能单体 / 个在基础聚合物上的起始酸酐和酸基的官能单体加入到嵌段共聚物中。反应条件从室温变化到 350°C, 优选室温到 260°C。反应条件取决于具体的官能单体。例如, 含有羟基的单体可与基础聚合物在室温下反应, 但这一反应如此缓慢, 结果有利的是在较高温度下, 但不在引起基础聚合物降解的温度下进行。任选地, 可使用催化剂辅助这一反应。

[0143] 所得聚合物的表征取决于与基础聚合物反应的具体的官能单体、反应性树脂或金属衍生物。一般地, 可使用诸如 IR 和 NMR 之类的方法结合各种分离方法, 证明在基础聚合

物上的酸酐和酸基与反应性单体、树脂和金属衍生物之间发生了化学反应。若反应的结果是存在大的分子量变化,则 GPC 可用于表征。在得到固化体系的反应情况下,所得聚合物或配方可用不溶物(凝胶水平)或者通过机械和流变学性能来表征。

[0144] 接触粘合剂

[0145] 术语“接触粘合剂”是指在使用时,施加到待粘合表面上,且在表面结合在一起形成粘体之前允许干燥,优选干燥到基本上消粘或指触干的状态的粘合剂组合物。根据本发明,粘合两个表面在一起的方法包括施加此处定义的单份接触粘合剂组合物到待粘合的表面上,和在至少一些有机液体蒸发之后,使该表面彼此接触,

[0146] 优选地,本发明的粘合剂是在环境温度下,在静置状态下为非流体或凝胶状。然而,由于其触变性质,因此当例如通过搅动或振动搅拌时,变为流体。

[0147] 有机液体可以是溶解和/或分散混杂嵌段共聚物的任何有机液体。常常可以通过有机液体使混杂嵌段共聚物部分溶解和部分分散。溶剂包括便宜的脂族烃,例如己烷或庚烷或其异构体,芳烃溶剂,例如甲苯和二甲苯,和含氧溶剂,其中包括酮,例如丙酮和甲乙酮,醇,例如异丙醇,和酯,例如乙酸乙酯和乙酸叔丁酯。溶剂的选择影响粘合剂的数种性能,其中包括强度形成速度,开启时间(open time)、成本、粘度和可喷涂性。常常使用溶剂共混物,控制粘合剂的性能。

[0148] 可在组合物内包括其他成分,以赋予或改良性能。额外的成分的实例是填料、颜料、增强聚合物材料,例如氯化天然橡胶、烃基-酚类树脂,烃基-酚醛树脂-改性剂,氧化镁,氨基化合物与醛的树脂,聚苯乙烯嵌段相容树脂,和共轭二烯烃嵌段相容树脂。聚苯乙烯嵌段相容树脂可选自香豆酮-茛树脂、聚茛树脂、聚(甲基茛)树脂、聚苯乙烯树脂、乙炔基甲苯- α -甲基苯乙烯树脂、 α -甲基苯乙烯树脂和聚苯醚,尤其聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯醚)。这种树脂例如以商品名“HERCURES”、“ENDEX”、“KRISTALEX”、“NEVCHEM”和“PICCOTEX”销售。与氢化(共轭二烯烃)嵌段相容的树脂可选自相容的C₅烃树脂、氢化C₅烃树脂、苯乙烯化C₅树脂、C₅/C₉树脂、苯乙烯化萘烯树脂、完全氢化或部分氢化的C₉烃树脂,松香酯,松香衍生物及其混合物。这些树脂例如以商品名“REGALITE”、“REGALREZ”、“ESCOREZ”、“OPPERA”、“WINGTACK”和“ARKON”销售。

[0149] 若希望内聚强度、粘合性和上限使用温度(在室温以上,在负载下抗流动)方面的改进,特别是当待粘合的表面无孔时,常常优选在组合物内包括极性树脂,例如烃基-酚类和甲醛树脂,或为氨基化合物和醛的产物的树脂。烃基-酚类的实例是辛基、戊基和叔丁基苯酚与对甲酚。氨基化合物的实例是脲和三聚氰胺。醛的实例是甲醛。当使用热反应性烃基-酚树脂时,优选使用改性剂,例如氧化镁。所使用的氧化镁的用量可以是例如最多20重量份,和优选范围为1-10重量份/100重量份组合物内的混杂嵌段共聚物。氧化镁:树脂的重量比可合适地在1:100-50:100范围内,和优选在5:100-40:100范围内,特别是在5:100-25:100范围内。当基础嵌段共聚物和/或树脂可与本身或彼此反应时,获得内聚强度的较大改进。在施加粘合剂,改进溶剂基组合物的相容性和储存稳定性之前,可使混杂嵌段共聚物与树脂预反应。反应是指形成化学键。化学键包括,但不限于,共价键、离子键和氢键。例如,制备含氨基树脂和含酸酐基的基础聚合物的接触粘合剂,以便在树脂与聚合物之间形成酰胺或酰亚胺共价键。例如,制备含金属衍生物,例如金属氧化物或酸的金属盐,含酸和/或酸酐基的基础聚合物,和具有酸或酚基的树脂的接触粘合剂。金属衍生物

的实例包括,但不限于,氧化钙、氧化镁、氧化锌、硬脂酸钙、硬脂酸锌、乙酸锌、甲醇锂、甲醇钠和类似物。金属衍生物必须能与基础聚合物上的酸酐或酸基或者与树脂上的酸或酚基形成离子键。金属衍生物包括,但不限于,含元素周期表中第 IA、IB、IIA、IIB、IIIA、IIIB 和 VIII 的正价离子的化合物。这些金属离子可以络合或未络合,且可单独或以其任何的混合物形式使用。合适的单价金属离子尤其是 Na⁺、K⁺、Li⁺。合适的二价金属离子尤其是 Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Zn⁺⁺。合适的三价金属离子尤其是 Al⁺⁺⁺、Sc⁺⁺⁺。优选的化合物是以上提到的金属离子的氢氧化物、氧化物、醇盐、羧酸盐、甲酸盐、乙酸盐、甲醇盐、乙醇盐、硝酸盐、碳酸盐和碳酸氢盐。关于金属离子的更完全的列举,通常参见美国专利 No. 5516831 的第 6 栏第 8-22 行,其公开内容在此通过参考引入。

[0150] 接触粘合剂组合物可具有 10-70wt%, 优选 15-55wt% 和更优选 20-50wt% 的总固体含量(注意嵌段共聚物具有比氯丁橡胶低的粘度,以便可在较高固体量下使用)。

[0151] 溶剂基粘合剂、密封剂和涂层

[0152] 在本发明的一个方面中,我们已发现了含 100 重量份至少一种混杂嵌段共聚物, 25-300 重量份至少一种增粘树脂, 0-200 重量份增量油和溶剂或溶剂混合物的新型粘合剂组合物。

[0153] 在本发明的粘合剂和密封剂中所使用的组分之一是增粘树脂。增粘树脂包括聚苯乙烯嵌段相容的树脂和中嵌段相容树脂二者。聚苯乙烯嵌段相容树脂可选自香豆酮-茛树脂、聚茛树脂、聚(甲基茛)树脂、聚苯乙烯树脂、乙烯基甲苯 α -甲基苯乙烯树脂、 α -甲基苯乙烯树脂和聚苯醚,尤其聚(2,6-二甲基-1,4-亚苯醚)。这种树脂例如以商品名“HERCURES”、“ENDEX”、“KRISTALEX”、“NEVCHEM”和“PICCOTEX”销售。与氢化(中)嵌段相容的树脂可选自相容的 C₅ 烃树脂、氢化 C₅ 烃树脂、苯乙烯化 C₅ 树脂、C₅/C₉ 树脂、苯乙烯化萘烯树脂、完全氢化或部分氢化的 C₉ 烃树脂,松香酯,松香衍生物及其混合物。这些树脂例如以商品名“REGALITE”、“REGALREZ”、“ESCOREZ”、“WINGTACK”和“ARKON”销售。

[0154] 在本发明的粘合剂和密封剂中所使用的另一组份是聚合物增量油或增塑剂。特别优选与嵌段共聚物中的弹性链段可相容的那类油。尽管较高芳烃含量的油是满意的,但优选具有低的挥发性和小于 50% 芳烃含量的那些石油基白油。这种油包括,链烷属烃油和环烷油。这些油应当另外具有低的挥发性,优选起始沸点高于约 500° F。

[0155] 可在本发明中使用的替代的增塑剂的实例是无规或序列聚合的苯乙烯和共轭二烯烃的低聚物;共轭二烯烃,例如丁二烯或异戊二烯的低聚物,液体聚丁烯-1 和乙烯-丙烯-二烯橡胶,它们的重均分子量全部在 300-35,000 范围内,优选小于约 25,000 摩尔重量。

[0156] 所使用的油或增塑剂的用量从约 0 变化到约 300 重量份/100 重量份橡胶或嵌段共聚物,优选约 20-约 150 重量份。

[0157] 配制粘合剂,得到粘性、剥离、剪切和粘度的满意平衡。可在粘合剂配方内包括各类填料和颜料,使粘合剂着色并降低成本。合适的填料包括碳酸钙、粘土、滑石、二氧化硅、氧化锌、二氧化钛和类似物。基于不含溶剂的配方部分,填料的用量通常在 0-30wt% 范围内,这取决于所使用的填料类型和粘合剂打算的用途。特别优选的填料是二氧化钛。

[0158] 若从溶剂溶液中施加粘合剂,则配方中的有机部分将溶解在溶剂或溶剂的共混物内。芳烃溶剂,例如甲苯、二甲苯或 Shell Cyclo Sol53 是合适的。也可使用脂族烃溶剂,

例如己烷、石脑油或松香水。若需要时,可使用由烃溶剂与极性溶剂组成的溶剂共混物。合适的极性溶剂包括酯,例如乙酸异丙酯,酮,例如甲基异丁基酮,和醇,例如异丙醇。所使用的极性溶剂的用量取决于所选的特定的极性溶剂和配方内所使用的特定聚合物的结构。通常所使用的极性溶剂的用量为溶剂共混物内的 0-50%。

[0159] 在没有脱离本发明范围的情况下,可添加其他聚合物、油、填料、增强剂、抗氧化剂、稳定剂、阻燃剂、防粘连剂、润滑剂和其他橡胶和塑料配混成分,进一步改性本发明的组合物。在各种专利中公开了这种组分,其中包括美国专利 No. 3239478 和美国专利 No. 5777043,其公开内容在此通过参考引入。

[0160] 可针对宽泛范围的用途和应用设计本发明的组合物。它们可施加到纸张、纸板、木材、金属箔、聚烯烃膜、聚氯乙烯膜、赛璐玢、油毡、织造织物、非织造织物、玻璃等上,并用于将两种或更多种这样的材料粘结在一起。该粘合剂可用于压敏胶带,例如遮盖胶带、粘合剂片材、其他粘合剂用底漆、粘合剂胶带、修补胶带、电绝缘胶带、层压体、热熔粘合剂、胶泥、水泥(cement)、填缝料、基料、密封剂、延迟粘性粘合剂、粘合剂胶乳、地毯背衬、粘结剂(cement)等上。

[0161] 关于各种成分的相对用量,这部分取决于特定的最终用途和针对特定的最终用途而选择的特定嵌段共聚物。下表 A 示出了包括在本发明之内的一些值得注意的组合物。

[0162] 表 A :应用、组合物和范围

[0163]

应用	成分	组合物,重量份
粘合剂	混杂聚合物	100
	增粘树脂	25-300
	增量油	0-200
溶剂基粘合剂(不包括溶剂)	混杂聚合物	100
	增粘树脂	25-300
	油	0-100
结构粘合剂或密封剂	混杂聚合物	100
	增粘树脂	0-200
	封端树脂	0-200
	碳酸钙	0-800

[0164] 环氧树脂、聚氨酯和三聚氰胺树脂

[0165] 可通过使基础聚合物与含环氧基或异氰酸酯的官能团的单体和树脂或含活性羟甲基官能团的氨基树脂反应,制备本发明的混杂嵌段共聚物。例如,人们可制备含基础嵌段共聚物和环氧树脂,异氰酸酯或氨基树脂的粘合剂或涂料组合物,其中在所述环氧树脂、异氰酸酯或氨基树脂内,该树脂与基础聚合物中的酸酐和/或酸基已发生反应。认为与这些树脂发生反应的本发明的混杂嵌段共聚物可作为粘合剂或者作为保护和装饰涂层用于木材、混凝土、金属和塑料基底上。各种成分的相对用量取决于特定用途,但特别地,嵌段共聚物与树脂或单体之比从 1 : 20 变化到 20 : 1,和更优选 1 : 10-10 : 1。此外,可添加额

外的成分到配方中,其中包括在以上部分针对溶剂基粘合剂公开的增粘树脂、油、增塑剂、填料、增强剂、抗氧化剂、稳定剂、阻燃剂、抗粘连剂和润滑剂。

[0166] 丙烯酸类压敏粘合剂

[0167] 本发明的丙烯酸类压敏粘合剂聚合物是含用特定官能化嵌段共聚物接枝的丙烯酸类聚合物主链的橡胶-丙烯酸类聚合物。典型地通过溶液和乳液聚合制备压敏丙烯酸类粘合剂。更具体地,为在本发明实践中使用而加以考虑的丙烯酸类聚合物主链由一种或更多种低 T_g 的丙烯酸烷酯的丙烯酸酯单体形成。低玻璃化转变温度的单体是 T_g 小于约 0°C 的那些。在本发明的实践中可使用的优选的丙烯酸烷酯在烷基中具有最多约 18 个碳原子,优选在烷基中具有约 4- 约 10 个碳原子。在本发明中使用的丙烯酸烷酯包括丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯、丙烯酸己酯、丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸癸酯、丙烯酸十二烷酯、其异构体,和其结合物。在本发明实践中使用的优选的丙烯酸烷酯是丙烯酸 2- 乙基己酯。

[0168] 制备丙烯酸类主链聚合物所使用的单体体系可唯一地基于低 T_g 的丙烯酸烷酯单体,但优选通过包括高 T_g 单体和 / 或官能共聚单体,尤其含羧基的官能单体,和 / 或甚至更优选含羟基的官能单体得到改性。

[0169] 可存在,和在一些实施方案中优选存在的高 T_g 单体组分包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丁酯和 / 或乙酸乙烯酯。高 T_g 单体的存在总量为最多约 50wt%, 优选约 5- 约 50wt%, 甚至更优选约 10- 约 40wt%, 基于混杂聚合物的总重量。

[0170] 丙烯酸类主链聚合物也可包括一种或更多种官能单体。优选羧基和 / 或羟基官能单体。可将其加入到基础聚合物中,制备官能化的嵌段共聚物,或者可独立地添加基础聚合物,和官能单体与丙烯酸类单体一起添加。

[0171] 羧基官能的单体在混杂聚合物内的存在量典型地为最多约 7wt%, 更典型地约 1- 约 5wt%, 基于单体的总重量。有用的羧酸优选含有约 3- 约 5 个碳原子,且尤其包括丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸和类似物。优选丙烯酸、甲基丙烯酸及其混合物。

[0172] 在尤其优选的实施方案中,丙烯酸类主链包括羟基官能的单体,例如(甲基)丙烯酸羟烷酯,和形成本发明主链所使用的丙烯酸类聚合物优选是丙烯酸酯 / 羟基(甲基)烷基酯共聚物。羟基官能的单体的具体实例包括丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯。羟基官能的单体的使用量通常为约 1- 约 10%, 优选约 3- 约 7%。

[0173] 可使用其他共聚单体,改性丙烯酸类聚合物的 T_g , 进一步提高对各种表面的粘合性和 / 或进一步提高高温剪切性能。这种共聚单体包括 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、N- 烷基(甲基)丙烯酰胺,如叔辛基丙烯酰胺、丙烯酸氰基乙酯、双丙酮丙烯酰胺、N- 乙烯基乙酰胺、N- 乙烯基甲酰胺、缩水甘油基甲基丙烯酸酯和烯丙基缩水甘油基醚、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈和苯乙烯。

[0174] 调节丙烯酸类聚合物的单体比例,其方式使得主链聚合物的玻璃化转变温度小于约 -10°C , 优选为约 -20°C 到约 -60°C 。

[0175] 优选的压敏粘合剂组合物优选使用化学交联剂交联。尽管可使用铝和钛交联剂实践本发明,但已发现,使用含钛的金属醇盐交联剂对于高温性能来说是所需的,且对于(甲基)丙烯酸羟烷酯来说是优选的交联剂。使用钛交联剂赋予最终产品黄色色调,但对于许多应用来说,存在很少的担心。交联剂的添加量典型地为混杂聚合物重量的约 0.3% - 约

2wt%。

[0176] 优选增粘本发明的压敏粘合剂组合物。认为混杂聚合物中的丙烯酸类和橡胶组分在固态中形成微相分离的结构。支持其的理由来自于出现两个完全不同的玻璃化转变温度,这通过粘合剂组合物的动态机械分析来揭露。可用于这些组合物的增粘树脂与橡胶大分子相相容。毫无例外,与丙烯酸类相相容的增粘剂当然可与本发明丙烯酸类聚合物和混杂聚合物一起使用。然而,这种增粘剂典型地衍生于天然松香且与差的老化特征有关。本发明的目的是克服这些问题。因此,优选的增粘剂是衍生于石油的合成烃树脂。橡胶相有关的树脂的非限定性实例包括脂族烯烃衍生的树脂,例如以**Wingtack®**获自 Goodyear 和以**Escorez®** 1300 系列获自 Exxon 的那些。在这组内的常见的 C5 增粘树脂是软化点为约 95°C 的戊间二烯和 2-甲基-2-丁烯的二烯烃-烯烃共聚物。这一树脂以商品名 **Wingtack 95** 商购。该树脂通过 ASTM 方法 E28 测量的环球软化点通常为约 20°C -150°C。此外,有用的是以 **Escorez 2000** 系列获自 Exxon 的 C9 芳烃/脂族烯烃衍生的树脂。当要求长期抗氧化和紫外光暴露时,氢化烃树脂是特别有用的。这些氢化树脂包括诸如氢化脂环族树脂之类的树脂,例如获自 Exxon 的 **Escorez5000** 系列,氢化 C9 和 / 或 C5 树脂,例如 Arakawa Chemical 的**Arkon®** P 系列树脂,氢化芳烃树脂,例如获自 Hercules Specialty Chemicals 的**Regalrez®** 1018、1085 和**Regalite®R**系列树脂。其他有用的树脂包括氢化聚萘烯,例如获自日本 Yasuhara Yushi Kogyo Company 的**Clearon®** P-105、P-115 和 P-125。

[0177] 增粘树脂的存在量通常为粘合剂组合物的 5-50wt%,和优选含量为粘合剂组合物重量的约 10-40%。

[0178] 配制的粘合剂也可包括赋形剂、稀释剂、润湿剂、增塑剂、抗氧化剂、抗刺激剂、不透明剂、填料,例如粘土和二氧化硅,颜料及其混合物,防腐剂,以及其他组分或添加剂。

[0179] 本发明的压敏粘合剂可有利地用于制备粘合剂制品,其中包括,但不限于,工业胶带和转移膜。粘合剂制品可在宽泛的温度范围内使用,具有改进的抗 UV 性和对宽泛的各种基底粘合,其中包括低能表面,例如聚烯烃,例如聚乙烯和聚丙烯,聚氟乙烯,乙烯乙酸乙烯酯,缩醛,聚苯乙烯,粉末涂布的油漆,和类似物。本发明包括单一和双面胶带,以及承载和未承载的自立式膜。还有限制地包括标签、印花(decals)、名片、装饰和反射材料、可闭合的紧固件、防盗和防伪器件。

[0180] 在一个实施方案中,粘合剂制品包括在具有第一和第二主要表面的衬里的至少一个主要表面上涂布的粘合剂。有用的衬里基底包括,但不限于,泡沫体、金属、织物和各种聚合物膜,例如聚丙烯、聚酰胺和聚酯。粘合剂可存在于衬里的一个或两个表面上。当在衬里的两个表面上涂布粘合剂时,在每一个表面上的粘合剂可以相同或不同。

[0181] 结构丙烯酸类粘合剂

[0182] 结构丙烯酸类粘合剂公知用于粘结宽泛的各种基底。由于许多原因,其中包括成本、美学和噪音减少,它们用作机械连接方法的替代方案。所公开的结构粘合剂组合物包括至少两个组分。组合物中的第一或单体组分可具有数个子组分,其中包括甲基丙烯酸酯单体,额外的单体和至少一种弹性体材料。该单体组分也可尤其包括粘合促进剂、交联橡胶、叔胺引发剂、抑制剂、开启时间促进剂、触变剂、抗氧化剂、增塑剂、滑石和内聚破坏模式促进剂。组合物中的第二或催化剂组分包括聚合催化剂。

[0183] 甲基丙烯酸酯单体包括其中酯基的醇部分含有 1-8 个碳原子的那些。这种酯单体的实例是甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸环-10-己酯、甲基丙烯酸月桂酯及其混合物。甲基丙烯酸酯单体还包括较小挥发性的单官能甲基丙烯酸酯类,例如四氢糠酯和羟乙酯。优选的酯单体是 MMA、甲基丙烯酸四氢糠酯和甲基丙烯酸月桂酯。

[0184] 可与甲基丙烯酸酯单体结合使用的额外的单体是其中酯的醇部分含有 1-8 个碳原子的丙烯酸酯,其实例是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯。其他有用的单体是丙烯腈、甲基丙烯腈、苯乙烯、乙烯基甲苯和类似物。

[0185] 可与甲基丙烯酸酯单体结合使用的其他额外的单体是可聚合的烯键式不饱和或多羧酸。丙烯酸、甲基丙烯酸 (MAA)、间苯二甲酸 (EPA)、巴豆酸、马来酸和富马酸是这种酸的实例。优选的酸是 MAA 或 IPA。

[0186] 在这些结构粘合剂组合中使用的弹性体材料是本发明的混杂嵌段共聚物。优选地,该混杂嵌段共聚物是具有酸酐和酸基的基础嵌段共聚物与多官能单体的反应产物,所述多官能单体含有对基础聚合物中的酸酐或酸基反应的官能团和在自由基工艺中对结构粘合剂中的单体组分反应的官能团。后一官能团优选是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯双键。多官能单体的实例包括,但不限于,丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯。

[0187] 叔胺引发剂有助于加速甲基丙烯酸酯单体与聚合催化剂的反应,且选自 N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲苯胺 (DMT)、N,N-二乙基苯胺、N,N-二乙基甲苯胺、N,N-双[二羟基乙基]对甲苯胺、N,N-双{二羟基丙基}对甲苯胺和类似物。

[0188] 尽管可使用任何顺序添加单体组分中的子组分,但优选的顺序如下所述。向弹性体溶液中添加内聚破坏模式的促进剂溶液(若存在的话)。然后添加其余的纯甲基丙烯酸酯单体,接着添加增塑剂、粘合促进剂、开启时间促进剂、抗氧化剂、抑制剂、额外的单体和叔胺引发剂。所有子组分不一定包括在每一单体组分内。混合所包括的子组分。接下来,添加滑石和交联橡胶,同时缓慢地增加混合速度。接下来,添加触变剂并继续混合。终止混合机器,并允许混合物静置。为了确保触变剂合适地活化且确保交联橡胶充分地溶胀,可混合该混合物并允许反复静置。在允许静置之后,混合混合物,产生均匀的稠度。最后,在真空下混合该混合物,除去任何夹带的空气。一般地,可增加甲基丙烯酸酯单体的用量,以补偿因施加真空导致的损失。

[0189] 组合物中的催化剂组分是聚合催化剂。合适的催化剂包括自由基生成剂,它加速单体组分聚合。这种催化剂是过氧化物、氢过氧化物、过酯和过酸。这些催化剂的实例包括过氧化苯甲酰、氢过氧化枯烯、叔丁基氢过氧化物、二枯基过氧化物、叔丁基过氧乙酸酯、叔丁基过苯甲酸酯、二叔丁基偶氮二异丁腈和类似物。辐射能,例如紫外光和热量也可用作催化剂。优选的催化剂是 18wt% 无水过氧化苯甲酰的糊剂。

[0190] 总的弹性体含量为 5-50%,以确保韧度和挠性。可结合混杂聚合物与其他弹性体,构成总的弹性体含量。优选地,添加 5-20% 的混杂聚合物,以确保低粘度。

[0191] 丙烯酸类密封剂和涂层

[0192] 丙烯酸类密封剂和涂层包括本发明的弹性体嵌段共聚物,丙烯酸酯和得到挠性的单体。典型地,硬的丙烯酸酯,例如甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯和丙烯酸甲酯与得到挠性

的单体,其中包括丙烯酸丁酯和丙烯酸 2-乙基己酯结合使用。

[0193] 辐射固化的粘合剂、密封剂、涂层和印刷板

[0194] 可简单地通过与含有对基础聚合物中的酸酐或酸基反应的官能团和可辐射固化的官能团,例如丙烯酸、环氧基或硫醇部分的单体反应,将本发明的基础聚合物转化成可辐射固化的聚合物。这种单体的实例包括,但不限于,丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟乙酯。这些反应产物是可辐射固化的混杂嵌段聚合物,且可用于由溶液、热熔体和由水性分散体配制粘合剂、密封剂、涂层和印刷板。它们可用作配方内的主要成分,或者可在配方内用作添加剂。该配方类似于非辐射固化的粘合剂、密封剂和涂层,但例外的是,它们也可含有在辐照之后反应的引发剂,且也可含有通过辐射引发化学反应的其他单体、油、树脂和聚合物。

[0195] 在 UV 固化中,例如在配方内包括光引发剂。也可使用电子束固化。此外,多官能单体,例如二和三丙烯酸酯可加入到配方中,以改进并加速固化。例如,可混合具有丙烯酸官能度的混杂聚合物与丙烯酸类单体和引发剂,加工成粘合剂、密封剂、涂层或印刷板,然后通过辐射固化。结合混杂的辐射可固化的聚合物与在上述部分中针对溶剂基粘合剂公开的光引发剂,任选地多官能丙烯酸类单体,任选地其他辐射可固化的单体和聚合物,例如非氢化和选择氢化的苯乙烯类嵌段共聚物,任选地其他辐射可固化的增塑剂和树脂,例如液体聚丁二烯和聚异戊二烯油,和任选地其他配制成分,例如增粘树脂、油、增塑剂、填料、增强剂、抗氧化剂、稳定剂、阻燃剂、抗粘连剂和润滑剂。

[0196] 熔体工艺和水性工艺

[0197] 常常期望在熔体内进行加工,以便可避免昂贵的溶剂或除水步骤。本发明的混杂聚合物可根据本领域众所周知的方法,在溶剂、水性乳液和分散体与熔体工艺中制备。例如,在制备粘合剂、密封剂或涂层之前或之中,可在间歇混合器或挤出机内混合具有反应性官能团的丙烯酸类共聚物与具有酸或酸酐基的基础嵌段共聚物。可在混合工艺之中存在或添加其他配制成分。例如,在间歇混合器或挤出机内,丙烯酸类或环氧单体或三聚氰胺树脂或金属衍生物可与具有酸或酸酐基的基础嵌段共聚物反应。可在其中与反应性单体、树脂或金属衍生物发生反应的相同的熔体工艺步骤中,进行起始嵌段共聚物与 TBMA 末端嵌段反应形成具有酸或酸酐基的基础嵌段共聚物。

[0198] 水性工艺也是令人感兴趣的,因为对溶剂排放具有环境限制,且因为水性乳液和分散体具有低的粘度。具有酸或酸酐基的基础嵌段共聚物可加入到反应性单体或树脂或金属衍生物中,和在水中分散或乳化这一混合物,以便在水性体系内,或者在施加和进一步处理水性产品之后,形成混杂嵌段共聚物。或者,可制备混杂嵌段共聚物,然后配制,并可在水中分散或乳化这一配方。

[0199] 实施例

[0200] 提供下述实施例,阐述本发明。实施例不打算限制本发明的范围,和它们不应当如此解释。用量以重量份或重量百分数计,除非另有说明。

[0201] 实施例 1

[0202] 制备嵌段共聚物:聚合物 #1、聚合物 #2、聚合物 #3

[0203] 在含 90% 环己烷和 10% 二乙醚的溶剂混合物内聚合聚合物 #1。在步骤 I 的反应器中聚合苯乙烯,并将该活性聚合物转移到步骤 I I 的反应器中,以供序列聚合丁二烯接着

甲基丙烯酸叔丁酯 (TBMA)。用甲醇终止聚合,对于 4.3wt% 的目标聚合物 TBMA 含量来说,引入 1.61kgTBMA 和 37.5kg 全部单体。通过具有 UV 检测仪的 GPC,在每一步骤下表征以聚苯乙烯当量计的峰值分子量:在苯乙烯聚合之后 7054,在 BD 聚合之后 122,425,和在 TBMA 聚合之后,67% 分子量为 127,043 的材料和 33% 分子量为 250,264 的物种的混合物。在 TBMA 聚合之后,通过 NMR 分析反应混合物,并表明在检测极限内不含未反应的单体。用钴催化剂氢化聚合物,用稀磷酸处理,用氨水中和,和用 0.1% Irganox 1010 稳定。通过 NMR 分析氢化聚合物粘结剂 (cement)。氢化聚合物含有 9.5% 苯乙烯、0.12meq/gm 的残留不饱和度,和 39.6% 的 1,2-BD 含量。通过旋风分离器整理,回收 S-EB-TBMA 聚合物并在空气循环烘箱中干燥。

[0204] 在 90% 环己烷 /10% 二乙醚的溶剂内聚合聚合物 #2。在步骤 I 的反应器中聚合苯乙烯,并将该活性聚合物转移到步骤 II 的反应器中以供序列聚合丁二烯,接着为 TBMA。用甲醇终止聚合,对于 8.2wt% 的目标聚合物 TBMA 含量来说,引入 3.08kgTBMA 和 37.5kg 全部单体。通过具有 UV 检测仪的 GPC,在每一步骤下表征以聚苯乙烯当量计的峰值分子量:在苯乙烯聚合之后 7117,在 BD 聚合之后 127,360,和在 TBMA 聚合之后,66% 分子量为 130,562 的材料和 34% 分子量为 256,135 的物种的混合物。在 TBMA 聚合之后,通过 NMR 分析反应混合物,并表明在检测极限内不含未反应的单体。用钴催化剂氢化聚合物,用稀磷酸冲洗,用氨水中和,和用 0.1% Irganox 1010 稳定。通过 NMR 分析氢化聚合物粘结剂。氢化聚合物含有 9.2% 苯乙烯、0.20meq/gm 的残留不饱和度,和 39.5% 的 1,2-BD 含量。通过旋风分离器整理,回收 S-EB-TBMA 聚合物并在空气循环烘箱中干燥。

[0205] 在 90% 环己烷 /10% 二乙醚中序列聚合 30kg 丁二烯,接着 7.5kgTBMA,制备聚合物 #3。用甲醇终止聚合。目标聚合物的 TBMA 含量为 20%。通过具有折光率检测仪的 GPC,在每一步骤下表征以聚苯乙烯当量计的峰值分子量:在 BD 聚合之后 113,106,和在 TBMA 聚合之后,62% 分子量为 116,479 的材料和 38% 分子量为 226,980 的物种的混合物。用钴催化剂氢化聚合物,用稀磷酸冲洗,用氨水中和,和用 0.1% Irganox 1010 稳定。通过热水凝结,回收 EB-TBMA 聚合物。

[0206] 嵌段共聚物转化成酸酐形式

[0207] 通过采用 Berstoff 25mm 双螺杆同向旋转挤出机挤出,将聚合物转化成酸酐 / 酸形式。以下给出了两个实例:

[0208] 挤出机条件:

[0209]		聚合物 #1A	聚合物 #1B
[0210]	实际温度 °C		
[0211]	1 区	250	220
[0212]	2 区	250	220
[0213]	3 区	255	225
[0214]	4 区	255	225
[0215]	5 区	260	230
[0216]	6 区	260	230
[0217]	7 区	260	230
[0218]	挤出机速度 rpm	200	198

[0219] IR 光谱表明, S-EB-MAAn 聚合物基本上由 TBMA 酯转化成了 TBMA 酸酐形式。聚合物 #1 在约 1726cm^{-1} 处具有 IR 吸收峰, 这是酯基的特征。在挤出之后, 聚合物 #1A 和聚合物 #1B 在 1726cm^{-1} 处基本上不具有峰, 而是在约 1800cm^{-1} 和 1760cm^{-1} 处具有 IR 吸收峰。这些是酸酐基的特征峰。

[0220] 实施例 1a

[0221] 聚合物 #4 是聚苯乙烯嵌段分子量为 6695 的 S-EB-TBMA 三嵌段共聚物 (根据在实施例 1 中的方法测量分子量, 通过 GPC 表征的峰值分子量, 以聚苯乙烯当量计)。S-EB 嵌段的分子量为 99, 184 和具有 TBMA 的全分子的峰值分子量为 102, 800。TBMA 的含量为约 13wt%, 和聚苯乙烯含量为 9wt%。GPC 分析表明在 TBMA 聚合之后, 31% 分子量为 250, 264 的物种。

[0222] 预见性实施例 2

[0223] 增韧的环氧组合物

[0224] 在热板上, 在 400ml 烧杯内加热 270g 芳族环氧树脂, 即环氧当量为 190 的双酚 A 的二缩水甘油基醚 (获自 Hexion 的 Epon 828) 到 130°C 。使用 Silverson Model L2Air 高剪切混合器, 混合 30g S-EB-MAAn (挤出聚合物 #2)。在该聚合物混合到树脂内之后, 升高温度到 190°C 并继续混合 30 分钟。这一橡胶改性的环氧树脂在室温下是浑浊的粘稠液体。

[0225] 混合 90g 橡胶改性的环氧树脂与 10g 甲苯。将其与 130g 胺当量为 200 的脂族多胺加合物 (获自 Hexion 的 Curing Agent C111) 混合。在钢板上涂布该组合物。在室温下固化 1 周之后, 组合物为具有良好抗冲击性的涂层。

[0226] 预见性实施例 3

[0227] 环境固化聚氨酯组合物

[0228] 将 16.7g 酸当量为 1670 的 S-EB-MAA (挤出聚合物 #2+ 大气湿气) 溶解在 150g 甲苯 (10wt% 固体) 内。并添加 4.05g NCO 当量为 405 的芳族多异氰酸酯 (获自 Bayer 的 Mondur CB-60), 从而制备 1/1NCO/COOH 的组合物。在摇动器上混合 1 小时之后, 在钢板上涂布该组合物。在室温下固化 1 周之后, 组合物是聚氨酯涂层。

[0229] 将 16.7g 酸当量为 1670 的 S-EB-MAA (挤出聚合物 #2+ 大气湿气) 溶解在 150g 甲苯 (10wt% 固体) 内。添加 3.65g NCO 当量为 365 的脂族多异氰酸酯 (获自 Degussa 的 Vestanat T 1890L), 从而制备 1/1NCO/COOH 的组合物, 和添加 0.2g 二月桂酸二丁锡 (DBTDL)。在摇动器上混合 1 小时之后, 在钢板上涂布该组合物。在室温下固化 1 周之后, 组合物是聚氨酯涂层。

[0230] 将 16.7g 酸当量为 1670 的 S-EB-MAA (挤出聚合物 #2+ 大气湿气) 溶解在 150g 甲苯 (10wt% 固体) 内。添加 10.95g NCO 当量为 365 的脂族多异氰酸酯 (Vestanat T 1890L), 从而制备 3/1NCO/COOH 的组合物, 和添加 0.6g 二月桂酸二丁锡 (DBTDL)。在摇动器上混合 1 小时之后, 在钢板上涂布该组合物。在室温下固化 1 周之后, 组合物是聚氨酯 / 聚脲涂层。

[0231] 预见性实施例 4

[0232] 烘烤固化组合物

[0233] 将 16.7g 酸当量为 1670 的 S-EB-MAA (挤出聚合物 #2+ 大气湿气) 溶解在 150g 甲苯 (10wt% 固体) 内。添加 9.3g NCO 当量为 930 的封端的脂族多异氰酸酯 (获自 Bayer 的 Desmodur BL-1260A), 从而制备 1/1NCO/COOH 的组合物, 和添加 0.2g 二月桂酸二丁锡

(DBTDL)。在摇动器上混合 1 小时之后,在钢板上涂布该组合物。在 160℃ 下烘烤涂布的面板 20 分钟,得到组合物,它是聚氨酯涂层。

[0234] 将 9.0gS-EB-TBMA(聚合物 #2) 溶解在 90g 甲苯 (10wt% 固体) 内。添加 1.0g 六甲氧基三聚氰胺树脂 (获自 Cytec 的 Cymel 303), 并添加 0.02g 十二烷基苯磺酸 (获自 Cytec 的 Cycat 600)。在摇动器上混合 1 小时之后,在钢板上涂布该组合物。在 190℃ 下烘烤涂布的面板 10 分钟,得到组合物,它是三聚氰胺固化的涂层。

[0235] 预见性实施例 5

[0236] 接触粘合剂

[0237] 通过在实验室辊式混合器上,在罐内混合,将 100gS-EB-MAA(挤出聚合物 #1+ 大气湿气) 加入到下述配方中:

[0238]

组分	# 1	# 2	# 3	# 4	# 6
重量份					
挤出的 9207	100	100	100	100	100
Schenectady SP-154	40				40
氧化镁 (a)	10				
乙酰丙酮酸铝 (a)					10
Cymel 303		40			
Cycat 600		4			
Piccotac 5140			40		
SA 120M 低 mwt PPE				40	
Pentalyn HE			10	10	
Irg 1010 酚类 A0	2	2	2	2	2
溶剂共混物	608	584	608	608	608

[0239] (a) 将氧化镁和 AlAcAc 加入到母炼胶形式,即在甲苯内 10% 的固体量分散体形式的配方中。通过进一步均化含无机固体,例如氧化镁和 AlAcAc 的配方,获得最好结果。这可采用混合器,例如 Silverson Model L2Air 高剪切混合器、具有垂直与水平刮刀的混合器,例如由 Jiffy Mixer Co., 生产的那些混合器,和甚至均化油漆所使用的简单的推进器混合器来实现。

[0240] 此处, Schenectady SP-154 是由 SI Group 供应的熔点为约 80℃ 的混合烷基苯酚的热反应性树脂, Cymel 303 是由 Cytec 供应的六甲氧基三聚氰胺树脂, Cycat 600 是由 Cytec 供应的十二烷基苯磺酸。Picco 5140 是由 Eastman 供应的软化点为 141℃ 的芳烃树脂。PentalynHE 是由 Eastman 供应的氢化松香酯。SA 120M 是由 General Electric 供应的低分子量的聚苯醚。

[0241] 在约 2.5gm/ft² 的干燥涂层重量下,在刨花板和层压板的试验基底 (Formica) 上涂布这些组合物。它们也在具有两层涂层的帆布上涂布,以便产生均匀的涂层。允许涂布的基底和帆布干燥 24 小时,之后粘结到帆布上或者在帆布上布置第二涂层。在涂布的基底和帆布干燥之后,用 Carver 压机,在 35psi 和 160°C 下,将它们挤压在一起,形成 180 度剥离样品 (帆布对刨花板) 和刨花板对层压板的搭接剪切强度样品。这些溶剂基接触粘合剂配方显示出低的粘度,对各种基底良好的粘合性,和在升高的温度下良好的内聚强度。

[0242] 预见性实施例 6- 制备大分子单体

[0243] 在配有电动搅拌器、水冷凝器和氮气入口 / 出口与滴液漏斗的三颈 1 升玻璃圆底烧瓶内进行反应。将事先定量地转化成酸酐 / 酸形式的 S-EB-TBMA 量 (参见实施例 1) 溶解在甲苯内,得到 10wt% 溶液。向这一聚合物溶液中添加甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 和三异丁基胺作为催化剂。除去起始样品以供 NMR 分析。

[0244] 然后加热反应混合物到回流 (约 100°C) 并在氮气流下搅拌 1 小时。在冷却到环境温度之后,除去第二样品以供 NMR 分析。未反应的环氧基与开环的环氧基之比用作反应产率的量度。使用质子 NMR 测定产率。可从任何未反应的 GMA 中分离并纯化大分子单体。然而,未纯化的大分子单体可直接使用以供与其他丙烯酸类单体共聚,形成混杂粘合剂。任何未反应的 GMA 将共聚,正如实施例 7 中的下一步所概述。

[0245] 预见性实施例 7- 借助大分子单体与丙烯酸类单体共聚,制备混杂的丙烯酸类压敏粘合剂

[0246] 在含有以上实施例 6 所述的大分子单体的相同的三颈 1 升玻璃圆底烧瓶内进行反应。将丙烯酸 2- 乙基己酯、乙酸乙酯和己烷加入到预先存在的大分子单体 / 甲苯溶液中。然后添加在己烷内溶解的 2,2'- 偶氮二异丁腈 (AIBN)。缓慢地加热反应混合物至回流,并搅拌 2 小时。在冷却之后,在甲醇内沉淀反应混合物,辅助除去任何未反应的单体。所得固体共聚物为粘性白色固体。

[0247] 操作例 6a- 制备大分子单体

[0248] 在配有电动搅拌器、水冷凝器、氮气入口 / 出口和滴液漏斗的三颈 1 升玻璃圆底烧瓶内进行反应。在室温下结合并搅拌 1.0g 嵌段共聚物聚合物 #4 (酸酐形式,在挤出机内转化)、3.0g 丙烯酸 2- 羟乙酯、11.0g 环己烷和 3.0g 乙酸乙酯,使该嵌段共聚物溶解。升高温度到约 80°C (回流点),并搅拌反应混合物 4 小时。FT-IR 证明加成了一些 2HEA 单体,这通过在 1705cm⁻¹ 处羧酸谱带的生长来佐证。

[0249] 操作例 7a- 借助大分子单体与丙烯酸类单体共聚,制备混杂丙烯酸类压敏粘合剂

[0250] 向实施例 6 的冷却的反应混合物中添加 17g 丙烯酸正丁酯和 0.05g AIBN 引发剂。再次回流混合物 2 小时以供自由基共聚。本体大分子单体溶液冷却到室温并添加 1g Regalrez 1018、2g Regalrez1085、0.5g Drakeol 34 和 54g 甲苯和搅拌,制备均匀溶液。这一混合物直接用于 180 度剥离试验。

[0251] 粘合数据

[0252] 实施例 7 的配制的大分子单体基粘合剂对聚乙烯面板具有改进的剥离值: 1.1pli。

[0253] 本领域的技术人员知道,可以考虑这一大分子单体方法的许多变化。例如,官能丙烯酸类单体可含有能与戊二酸酐反应的许多其他反应性部分,例如环氧化物 (丙烯酸缩水

甘油酯)、异氰酸酯和 / 或羧酸 (与酸酐形成氢键的丙烯酸或甲基丙烯酸)。

[0254] 预见性实施例 8- 对比的对照样品的制备

[0255] 在这一实施例中,在没有使用大分子单体的情况下,制备丙烯酸 2- 乙基己酯均聚物。在配有电动搅拌器、水冷凝器和氮气入口 / 出口与滴液漏斗的三颈 1 升玻璃圆底烧瓶内进行反应。向烧瓶中添加丙烯酸正丁酯、乙酸乙酯和己烷。然后添加在己烷内溶解的 AIBN。缓慢地加热反应混合物到回流并搅拌 2 小时。反应混合物的粘度明显增加。在冷却之后,在甲醇中沉淀反应混合物,以辅助除去任何未反应的单体。

[0256] 操作例 8a- 对比的对照样品的制备

[0257] 在这一实施例中,在没有使用大分子单体的情况下,制备丙烯酸正丁酯均聚物,并作为实施例 7 所示的 180 度剥离试验的对照。在配有电动搅拌器、水冷凝器和氮气入口 / 出口与滴液漏斗的三颈 1 升玻璃圆底烧瓶内进行反应。向烧瓶中添加 30g 丙烯酸正丁酯、乙酸乙酯和己烷。然后添加在己烷内溶解的 25g AIBN。缓慢地加热反应混合物到回流并搅拌 5 小时。反应混合物的粘度明显增加。在冷却之后,在甲醇中沉淀反应混合物,以辅助除去任何未反应的单体。分离的聚合物是发粘的白色固体。

[0258] 粘合数据

[0259] 测量未改性的聚(丙烯酸正丁酯)对聚乙烯的对照剥离值,为 0.46pli。

[0260] 预见性实施例 9- 对比的对照样品的制备

[0261] 在这一实施例中,使用甲苯作为溶剂,物理混合丙烯酸乙基己酯的均聚物与聚合物聚合物 #1。使用这一物理共混物,以证明该共混物与其中大分子单体与丙烯酸类单体共聚形成混杂粘合剂情况下的差别。

[0262] 预见性实施例 10- 制备含反应性共聚单体的官能丙烯酸类共聚物

[0263] 在配有电动搅拌器、水冷凝器和氮气入口 / 出口与滴液漏斗的三颈 1 升玻璃圆底烧瓶内进行反应。将丙烯酸 2- 乙基己酯、丙烯酸 2- 羟乙酯、乙酸乙酯和己烷加入到烧瓶中,然后添加溶解在己烷内的 A I BN。缓慢地加热反应混合物至回流并搅拌 2 小时。预期反应混合物的粘度增加。在冷却之后,在甲醇内沉淀反应混合物,以辅助除去任何未反应的单体。认为质子 NMR 证明其为在共聚物内含有丙烯酸 2- 羟乙酯的共聚物。

[0264] 操作例 10a- 制备含反应性共聚单体的官能丙烯酸类共聚物

[0265] 通过在乙酸乙酯溶剂内自由基聚合 20g 丙烯酸正丁酯和 5g 丙烯酸 2- 羟乙酯,制备丙烯酸正丁酯 (NBA) 和丙烯酸 2- 羟乙酯 (2HEA) 的共聚物。将 A I BN (25mg) 加入到反应器中并升高温度,直到溶剂在约 66°C 下回流。允许反应在回流下搅拌 4 小时。通过在甲醇 / 水 (90/10v/v) 中沉淀,分离丙烯酸类共聚物。沉淀溶剂含有 0.1wt% Irganox 1010 稳定剂。在真空烘箱内在 50°C 下干燥共聚物 24 小时。

[0266] 质子 NMR 证明共聚物含有 21.6wt% 2HEA 重复单元。GPC 表明峰值分子量 (相对于聚苯乙烯标准物) 为 50,300g/mol 的非常宽的分子量分布。丙烯酸类共聚物是发粘的白色固体。

[0267] 预见性实施例 11- 通过使酸酐官能的嵌段共聚物和羟基官能的丙烯酸类共聚物反应,制备混杂丙烯酸类压敏粘合剂

[0268] 这一实施例表明通过采用实施例 10 的羟基官能的丙烯酸类共聚物,并允许这些羟基借助醇解反应与官能嵌段共聚物中的酸酐环反应,制备混杂 PSA 的替代合成方法。

[0269] 将实施例 10 的羟基官能的丙烯酸类共聚物溶解在甲苯内。摇动甲苯和酸酐 / 酸官能化嵌段共聚物 (S-EB-MAA) 的单独的溶液, 直到充分溶解。一起混合这两种聚合物溶液, 并在已经描述过的反应装置内加热到回流 4 小时。使用 NMR 测量羟基 (2HEA 单元) 的消失作为监控反应程度的方式。

[0270] 操作例 11- 通过使酸酐官能的嵌段共聚物与羟基官能的丙烯酸类共聚物反应, 制备混杂的丙烯酸类压敏粘合剂

[0271] 这一实施例表明通过采用实施例 10 的羟基官能的丙烯酸类共聚物, 并允许这些羟基借助醇解反应与官能嵌段共聚物中的酸酐环反应, 制备混杂 PSA 的替代合成方法。

[0272] 配方 A

[0273] 100phr 聚合物 #1 (戊二酸酐形式)

[0274] 200phr Regalrez 1085 树脂 (Eastman Chemical Co.)

[0275] 100phr Regalrez 1018 液体树脂 (Eastman Chemical Co.)

[0276] 50phr Drakeo 34 矿物油 (Penreco)

[0277] 3phr Irganox 1010 抗氧化剂 (Ciba Chemical Co.)

[0278] 将这一配方溶解在 80/20 的甲苯 / 乙酸乙酯的混合物内, 得到 20wt% 溶液。

[0279] 在单独的反应器中, 制备丙烯酸类共聚物的下述混合物:

[0280] 丙烯酸类共聚物溶液 B:

[0281] 20g 丙烯酸正丁酯 - 共 - 丙烯酸 2- 羟乙酯共聚物 (来自实施例 #10)

[0282] 80g 甲苯

[0283] 20g 乙酸乙酯

[0284] 0.2g Irganox 1010

[0285] 在配有电动搅拌器、水冷凝器、氮气入口 / 出口与滴液漏斗的三颈 1 升玻璃圆底烧瓶内一起混合这两种配方。结合该混合物, 以便结合 1g 配方 A 与 20g 丙烯酸类共聚物溶液 B。经 1 小时加热混合物到回流 (约 85°C)。这一反应混合物直接用于对聚乙烯面板的 180 度剥离测量。

[0286] 粘合结果:

[0287] 180 度剥离 (pli) 不锈钢 :1.93pli

[0288] 180 度剥离 (pli) 聚乙烯 :1.43pli

[0289] 相对于来自操作例 10a 的对照物 (单独的丙烯酸类共聚物, 它对聚乙烯的平均 180 度剥离为 0.70pli), 观察改进的粘合性。

[0290] 预见性实施例 12- 热熔制备生产混杂 PSA

[0291] 采用本发明的嵌段共聚物生产新型混杂丙烯酸类压敏粘合剂的方法不限于溶剂基化学。可混合官能丙烯酸类共聚物和含酸酐的嵌段共聚物二者, 并在固态下反应, 形成基本上相当于溶剂基实施例的有用的组合物。可在挤出机、开炼机或高剪切混合器内实现混合。

[0292] 在这一实施例中, 通过在乙酸乙酯溶剂内自由基聚合 20g 丙烯酸正丁酯和 5g 丙烯酸 2- 羟乙酯, 制备丙烯酸正丁酯 (NBA) 和丙烯酸 2- 羟乙酯 (2HEA) 的共聚物。将 AIBN (25mg) 加入到反应器中, 并升高温度, 直到溶剂在约 66°C 下回流。允许反应在搅拌下回流 4 小时。通过在甲醇 / 水 (90/10v/v) 内沉淀, 分离丙烯酸类共聚物。沉淀溶剂含有 0.1wt% Irganox

1010 稳定剂。在真空烘箱内,在约 50°C 下干燥共聚物。

[0293] 质子 NMR 证明该共聚物含有约 21.6wt% 2HEA 重复单元。GPC 表明峰值分子量(相对于聚苯乙烯标准物)为 50,300g/mol 的非常宽的分子量分布。该丙烯酸类共聚物是发粘的白色固体。

[0294] 将混杂嵌段共聚物聚合物 #1 (1g) 和 NBA-HEA 丙烯酸类共聚物 (1g) 的酸酐形式溶解在甲苯/乙酸乙酯 (90/10v/v) 内。在具有剥离涂层的铝片上浇铸膜。这一聚合物混合物的干燥膜轻微不透明,这表明两种聚合物组分在此相分离。然后在温度为 150°C 的 Carver Press 装置内挤压并加热这一膜 10 分钟,诱导在丙烯酸类共聚物中的羟基 (2HEA 单元) 和聚合物 #1 的嵌段共聚物中的戊二酸酐之间的醇解反应。所得聚合物产物是具有适中拉伸强度的发粘的橡胶状固体。该产物可溶于 THF 中,浇铸膜透明,这表明发生了反应,丙烯酸类共聚物连接到了该嵌段共聚物上。

[0295] 一经确定可在官能化丙烯酸类共聚物和含酸酐的嵌段共聚物之间制备混杂或接枝共聚物,则使用这一热熔方法制备较大的样品。而且,添加氢化增粘树脂,降低 EB 橡胶相的模量。

[0296] 测量对聚乙烯膜(它是一种公知的低表面能基底)的 180 度剥离。与未改性的丙烯酸类共聚物相比,该混杂接枝聚合物 (S-EB-MAA-g-NBA-2HEA) 对 LSE 基底具有提高的粘合性。这一实施例还表明可作为溶剂基体系或者作为热熔体系制备该混杂粘合剂。

[0297]

	NBA-2HEA 共聚物	混杂实施例 #
对聚乙烯的 180 度剥离 - 基底 (pli)		

[0298] 操作例 12a- 通过使酸酐官能的嵌段共聚物与羟基官能的丙烯酸类共聚物反应,制备混杂丙烯酸类压敏粘合剂

[0299] 这一实施例不同于实施例 11 在于,使用另一混杂的嵌段共聚物结构,二嵌段共聚物聚合物 #3。这一聚合物具有约 60,000g/mol 的 EB 橡胶嵌段和约 15,000g/mol 的 TBMA 聚合物嵌段。在挤出机内转化这一种二嵌段共聚物,生产戊二酸酐嵌段。这一混杂嵌段共聚物不含额外的玻璃状聚苯乙烯嵌段。如下所述制备改性的丙烯酸类粘合剂:

[0300] 配方 A

[0301] 100phr 聚合物 #3

[0302] 120phr Regalrez 1085 树脂

[0303] 5phr Drakeol 34

[0304] 1phr Irganox 1010

[0305] 以在 80/20 甲苯/乙酸乙酯内的 20wt% 溶液形式制备这一配方。

[0306] 丙烯酸类共聚物溶液

[0307] 在 10g 甲苯和 2g 乙酸乙酯内制备 NBA-共-2HEA 共聚物的 20wt% 溶液(实施例 #10)。

[0308] 改性丙烯酸类压敏粘合剂

[0309] 混合 3.0g 配方 A 与 10g 丙烯酸类共聚物溶液并经加热回流 4 小时。观察反应混合物的粘度增加但没有胶凝。所得接枝产物直接用于涂布基底以供粘合性测试。

[0310] 粘合结果：

[0311] 180 度剥离 (pli) 不锈钢 :2.5pli

[0312] 180 度剥离 (pli) 聚乙烯 :2.5pli

[0313] 相对于来自操作例 10a 的对照物 (未改性的丙烯酸类共聚物, 其对聚乙烯的平均 180 度剥离为 0.70pli), 观察到改进的粘合性。

[0314] 预见性实施例 13- 混杂压敏粘合剂的低表面能 (LSE) 性能

[0315] 在这些实施例中, 使用标准 ASTM 试验, 测量对聚乙烯膜的 180 度剥离。通过制备 10wt% 混杂共聚物和氢化增粘树脂的溶液, 制备混杂粘合剂。制备粘合剂 / 树脂溶液, 在 Mylar 胶带上涂布该粘合剂。在测试之前, 在真空烘箱内除去溶剂。

[0316] 预见性实施例 14- 结构丙烯酸类粘合剂

[0317] 使用实施例 6 的大分子单体, 通过 US6989416 中所述的方法, 制备并测试结构丙烯酸类粘合剂。催化剂组分是 18% 的过氧化苯甲酰糊剂。使用 10 : 1 的比值 (单体组分 : 催化剂组分)。

[0318] 为了使用结构粘合剂, 结合该单体组分与催化剂组分并施加到工件上, 然后粘在一起。根据 ASTM D638-95 中列出的工序, 测量所得组合物的拉伸强度、伸长率和模量, 同时根据 ASTM D1002-94, 测量搭接剪切强度。通过基于组合物的模量, 生成强度对应力的曲线, 计算组合物的弹性恢复。该曲线的线性部分对应于组合物的弹性恢复。

[0319] 制备在甲基丙烯酸甲酯内 35% 的实施例 6 大分子单体的溶液, 并制备在甲基丙烯酸甲酯内 1% 的萘醌溶液。另外, 制备在二甲苯内 10% 的 IGI 1977 (蜡) 溶液。向该大分子单体溶液中添加其余的甲基丙烯酸甲酯。接下来, 按顺序任选地添加 IGI 1977 (蜡) 溶液、萘醌溶液、甲基丙烯酸、和 DMT (叔胺促进剂)。这些子组分在约 800rpm 下混合 10 分钟。下面任选地添加 Zealloy 1422 (腈橡胶), 同时缓慢地增加混合速度到约 900rpm, 速度在此保持约 15 分钟。允许混合物静置至少 3 小时, 之后在约 1200rpm 下混合该混合物 20 分钟, 产生均匀的稠度。接下来在约 50rpm 下混合该混合物, 同时施加真空, 从混合物中除去任何夹带的空气。

[0320] 测试这些配方, 并认为显示出强度、伸长率、劲度和弹性恢复的优良平衡。此外, 认为甚至在升高的温度下, 长期老化, 例如在机动车内或者靠近发动机或消声器或者在炎热的气候中出现的情况之后, 该配方仍显示出优良的性能。

[0321] 用作结构粘合剂的组合物包括含混杂嵌段共聚物的弹性组分, 任选地其他弹性体材料, 以及甲基丙烯酸酯单体, 任选地酸单体, 任选地磷酸酯, 任选地交联橡胶、叔胺引发剂、抑制剂和触变剂; 和催化剂组分。该混杂聚合物组分的使用量为 5-50% 和最优选用量为 5-20%。

[0322] 预见性实施例 15- 辐射固化的粘合剂

[0323] 使用实施例 6 的大分子单体, 通过 US 4556464 中所述的方法, 制备并测试辐射固化的粘合剂。混合 10-100 份实施例 6 的大分子单体与 0-100 份苯乙烯类嵌段共聚物、25-300 份与混杂嵌段共聚物内的氢化丁二烯嵌段相容的增粘树脂, 例如 Regalrez 1126 (获自 Eastman 的玻璃化转变温度为 72°C 的氢化纯单体树脂) 以及任选地 0-300 份与混杂嵌段共聚物内的氢化丁二烯嵌段相容的增塑剂, 例如 Drakeo17 (获自 Penreco 的矿物油) 和任选地以辐射引发固化化学发生反应的引发剂, 例如 UV 光引发剂 Irgacure

651(Ciba Geigy) 和任选地可在自由基为基础的固化中反应的交联剂,例如双官能或多官能丙烯酸酯,如己二醇二丙烯酸酯。通过在西格马型浆式混合器内共混和通过在实验室辊压机上在甲苯内溶液共混,制备粘合剂。它们在迈拉聚酯薄膜(Mylar)上浇铸,当从溶液中浇铸时干燥,用UV光固化并测试粘合性能。认为该粘合剂显示出粘性和高温内聚强度,例如剪切强度的良好平衡。

[0324] 实施例 16- 印刷板(预见性实施例)

[0325] 在甲苯内,在 20wt% 的总固体水平下制备印刷板配方,并在辊压机上在瓶子(用箔包裹,防止曝光)内混合。将溶液倾倒在 Mylar 舟皿上并在通风橱内干燥 25 天。在干燥过程中,膜被覆盖,防止曝光。干燥 0.08 英寸厚的膜,然后在具有 5 盏 8W 365nm UVA 灯泡的 UVP CL 1000 试验腔室内,在每一侧上辐照 20 分钟。通过从甲苯中溶液浇铸 89% 实施例 6 的大分子单体、10% 己二醇二丙烯酸酯和 1% Irgacure 651 的配方,制备印刷板。与第一印刷板一样制备第二印刷板,所不同的是大分子单体被实施例 8 的大分子单体和 Kraton D1161P(具有异戊二烯中间嵌段的苯乙烯类嵌段共聚物)的 1 : 1 混合物替代。与第一印刷板一样制备第三印刷板,所不同的是大分子单体被实施例 6 的大分子单体和 Kraton D1102K(具有丁二烯中间嵌段的苯乙烯类嵌段共聚物)的 1 : 1 混合物替代。认为与现有技术的印刷板相比,含该混杂嵌段共聚物的印刷板显示出改进的抗臭氧性。